

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE SUPERFÍCIE PARA DETECÇÃO
DE HIDROCARBONETOS LEVES EM MATERIAIS
INCONSOLIDADOS**

Jorge Luiz Rangel Cordeiro

CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

2007



UFRJ

**APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE SUPERFÍCIE PARA DETECÇÃO DE
HIDROCARBONETOS LEVES EM MATERIAIS INCONSOLIDADOS**

Jorge Luiz Rangel Cordeiro

Monografia submetida ao Curso de Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadora:

Helena Polivanov

Rio de Janeiro
Janeiro de 2007

APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE SUPERFÍCIE PARA DETECÇÃO DE
HIDROCARBONETOS LEVES EM MATERIAIS INCONSOLIDADOS

Jorge Luiz Rangel Cordeiro

Orientadora: Helena Polivanov

Monografia submetida ao Curso de Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Aprovada por:

Presidente: HELENA POLIVANOV, UFRJ

EMÍLIO VELLOSO BARROSO, UFRJ

CARLOS SIQUEIRA BANDEIRA DE MELLO, CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro
Janeiro de 2007

Cordeiro, Jorge Luiz Rangel.

Aplicação da geoquímica de superfície para a detecção de hidrocarbonetos leves em materiais inconsolidados. [Rio de Janeiro] 2007.

xx, 121p.:il.

Monografia (Bacharelado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Geociências – Departamento de Geologia, 2007.

Orientadora: Helena Polivanov (UFRJ)

1. Geoquímica de superfície. 2. Hidrocarboneto. 3. Bentonita 4. Caulinita.

- Monografia. I. Polivanov, H. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Geociências. Departamento de Geologia. II. Título.

Dedico esse trabalho à minha mãe, esposa e ao pequeno João Pedro, meu filho, pois sem eles minha caminhada seria muito mais difícil.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus por estar sempre ao meu lado, dando força e perseverança para superar as adversidades da vida.

À minha mãe, Maria Auxiliadora Rangel Cordeiro, maior incentivadora para que desse continuidade aos meus estudos, mesmo nas horas mais difíceis, quando pensava em abandonar tudo.

À minha esposa, Claudia dos Santos Alves Cordeiro, e meu filho, João Pedro dos Santos Alves Cordeiro, pela compreensão nas horas de convívio que lhes foram furtadas.

À professora Helena Polivanov, minha orientadora pela confiança em mim depositada para a realização deste trabalho.

Ao professor e amigo Emílio Velloso Barroso, por toda contribuição e paciência, nos momentos requisitados para o esclarecimento de dúvidas.

Aos amigos da Petrobras: geólogos Carlos Siqueira Bandeira de Mello e Dennis James Miller pelos esclarecimentos durante a realização deste trabalho, assim como ao técnico em exploração Ronaldo de Carmo Silva Gonçalves pelo auxílio nos procedimentos experimentais.

Aos companheiros de laboratório: “Vitão”, Leandro, “Reka”, Edwardo, “Macaé”, Tais, Antônio e Aline, pelos momentos de alegria e descontração vividos nesta “Grande Família”.

Finalmente, agradeço a todos os amigos que direta ou indiretamente tiveram participação para a conclusão deste trabalho. Os kviras: Julio Kosaka, Carlos Biavati e Daniel Conceição, Hugo Polo, ao casal Roberto e Ana Paula, além de Samir Nassif e Arão Dias Tisser.

RESUMO

APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE SUPERFÍCIE PARA DETECÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES EM MATERIAIS INCONSOLIDADOS

Jorge Luiz Rangel Cordeiro

Orientadora: Helena Polivanov

Resumo da Monografia submetida ao Curso de Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

A geoquímica de superfície aplicada à exploração de petróleo baseia-se na detecção e análise de exsudações de hidrocarbonetos em superfície ou próximo a ela. A interpretação dos dados obtidos depende do conhecimento sobre a origem do gás e como ele se relaciona com o meio amostrado.

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento de hidrocarbonetos leves, sob forma gasosa, induzidos em recipientes portadores de argilas com diferentes capacidades de adsorção e com isso, obter resultados para auxiliar na interpretação dos dados obtidos em geoquímica exploratória de superfície através de amostragem de materiais inconsolidados. A viabilidade para a pesquisa se deu por uma parceria entre a Petrobrás e UFRJ, através do Cenpes e do Departamento de Geologia.

Para alcançar este objetivo é necessário cumprir algumas metas, que incluem: a adequação do laboratório de química dos solos do Departamento de Geologia da UFRJ para a realização dos experimentos, a confecção de um cilindro de vidro, onde são realizados os ensaios, caracterização das argilas para conhecer suas propriedades e, por fim, preparação de uma mistura gasosa de hidrocarbonetos de composição e concentração conhecidas.

Os ensaios experimentais são feitos utilizando argilas dos tipos bentonita (uma variedade de argila esmectita), e caulinita. Os teores de umidade, variável principal a ser analisada, para bentonita foram 11,6% e 13,2% e para caulinita 1,5% e 8,2%.

As amostras de argila e gás são coletadas com o objetivo de analisar o comportamento dos gases livres, oclusos e adsorvidos, através de ferramentas de análise do tipo *probe* e *headspace*, para gases livres, *blender*, para gases oclusos, e extração ácida para os gases adsorvidos.

Os resultados obtidos mostram que para as análises tipo *probe* as concentrações dos hidrocarbonetos injetados aumenta, ao longo dos intervalos amostrados no cilindro, com o tempo de injeção. Para as análises dos tipos: *headspace*, *blender*, e adsorvidos o tempo de realização dos ensaios não foi suficiente para comprovar anomalias geoquímicas significativas nas amostras analisadas.

Palavras-chave: geoquímica de superfície, hidrocarboneto, bentonita, caulinita.

Rio de Janeiro
Janeiro de 2007

ABSTRACT

APPLICATION OF SURFACE GEOCHEMISTRY FOR DETECTING LIGHT HYDROCARBONS IN UNCONSOLIDATED MATERIALS

Jorge Luiz Rangel Cordeiro

Advisor: Helena Polivanov

Abstract of monograph submitted to the undergraduate course of Geology, Geosciences Institute, of Federal University of Rio de Janeiro – UFRJ, as mandatory requirement in order to obtain Geology Bachelors degree.

Surface geochemistry applied to petroleum exploration is based on the detection and analysis of hydrocarbon seepage on surface and near-surface. The data obtained interpretation depends of the knowledge about gas origin and how it behaves with the sampled environment.

The main goal is to study the behavior of light gaseous hydrocarbons, induced in recipients carrying clays with different adsorption properties, and the results would help to interpret data from exploratory surface geochemistry coming from unconsolidated materials samples. This research viability is provided by a collaboration of Cenpes/Petrobras and the Department of Geology at UFRJ.

This task is accomplished in some stages, which include: adapting the soil chemistry laboratory of the Geology Department to make the experiments, manufacturing of a glass cylinder for tests, characterization of clays to determine physical properties, and finally preparing of gaseous mixtures of hydrocarbons with specific compositions and concentrations.

The experimental samples are made of two types of clay, bentonite (a variety of smectite clay) and kaolinite. The principal feature to analyze is humidity contents that for bentonite and kaolinite are 11.6% - 13.2%, and 1.5% - 8.2%, respectively.

The clay and gas samples are collected for analyzing the behavior of occluded, sorbed and free gases throughout studies of probe and headspace, for free gases, analysis of blender for occluded gases, and acid extraction for sorbed gases.

The obtained results show that, for probe type analysis, injected hydrocarbon concentrations increase with time injection through cylinder intervals sampled. For headspace, blender and sorbed type analysis, the realization time assays are not enough in order to confirm significant geochemistry anomalies in the analyzed samples.

Key-words: surface geochemistry, hydrocarbon, bentonite, kaolinite.

Rio de Janeiro
Janeiro de 2007

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE GRÁFICOS.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xix
1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Objetivo.....	2
1.1.1 – Metas para alcançar o objetivo.....	2
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – O conceito de adsorção e seus fatores de influência.....	3
2.2 – Materiais utilizados e a relação com hidrocarbonetos.....	4
2.3 – Ocorrência de hidrocarbonetos gasosos em superfície.....	6
2.4 – Mecanismos de migração próximos à superfície.....	6
2.5 – Uso da Geoquímica de Superfície para exploração de petróleo.....	8
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
3.1 – Descrição dos materiais empregados.....	10
3.1.1 – Cilindro de vidro.....	10
3.1.2 – Microesferas de vidro.....	13
3.1.3 – Argilas.....	15
3.1.3.1 – Caulinita.....	15
3.1.3.2 – Bentonita.....	16
3.1.3.3 – Caracterização das argilas.....	18
3.1.4 – Mistura gasosa de hidrocarbonetos.....	23
3.2 – Procedimentos experimentais.....	24
3.2.1 – Montagem do cilindro de vidro.....	24
3.2.2 – Preenchimento do cilindro com os sedimentos.....	25
3.2.3 – Injeção da mistura gasosa.....	29
3.2.4 – Coleta das amostras.....	32
3.2.5 – Primeira parte do experimento: a fase com umidade natural.....	41
3.2.5.1 – Experimento com a bentonita.....	41
3.2.5.2 – Experimento com a caulinita.....	47

3.2.6 – Segunda parte do experimento: a fase úmida.....	50
3.2.6.1 – Experimento das argilas com umidade alta.....	52
3.2.6.2 – Experimento com a caulinita úmida.....	60
3.2.6.3.– Experimento com a bentonita úmida.....	63
4 – RESULTADOS.....	66
4.1 – Resultados das análises para as amostras tipo <i>probe</i>	66
4.2 – Resultados das análises para as amostras tipo <i>headspace</i> e <i>blender</i>	91
4.3 – Resultados das análises para as amostras tipo adsorvidos.....	97
5 – DISCUSSÃO.....	111
5.1 – Amostras tipo <i>probe</i>	111
5.2 – Amostras tipo <i>headspace</i> e <i>blender</i>	113
5.3 – Amostras tipo adsorvidos.....	115
6 – CONCLUSÕES.....	116
7 – RECOMENDAÇÕES	119
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cilindro de vidro contendo esmectita preparada para receber os gases de hidrocarbonetos que foram injetados na base do conjunto.....	11
Figura 2 – Detalhe da câmara de injeção de gás do cilindro, vendo-se o suporte de polietileno.....	11
Figura 3 – Detalhe do apêndice de vidro que recebe os gases de hidrocarbonetos.....	12
Figura 4 – Detalhe da porção superior do cilindro de vidro.....	12
Figura 5 – Saco de polietileno destinado à amostragem de gases no tubo de purga do cilindro.....	13
Figura 6 – Detalhe das microesferas de vidro.....	14
Figura 7 – Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita.	15
Figura 8 – Estruturas presentes na esmectita (Amorim et al, 2006).	16
Figura 9 – Comportamento de dois tipos de esmectita com relação à expansão de volume devido à adsorção de água (Amorim et al, 2006).....	17
Figura 10 – Comportamento dos diferentes tipos de bentonita em meio aquoso (Amorim et al, 2006).....	18
Figura 11 – Cilindro de vidro após montagem, pronto para receber os sedimentos.....	24
Figura 12 – Início do preenchimento do cilindro com as microesferas de vidro.	25
Figura 13 – Camada de microesferas de vidro com a finalidade de prevenir entupimentos na tela de aço sobre a câmara de injeção.....	26
Figura 14 – (a) Funil acoplado a mangueira, utilizados para o transporte dos sedimentos até o nível inferior do cilindro. (b) Detalhe do conjunto acoplado.	27
Figura 15 – Etapa de preenchimento: colocação da primeira camada de argila no cilindro.	28
Figura 16 – Etapa de preenchimento: colocação da segunda camada de microesferas de vidro no cilindro.....	28
Figura 17 – Etapa de preenchimento: cilindro preenchido com os sedimentos.	29
Figura 18 – Conjunto rotâmetro (esquerda) e regulador de pressão (direita).	30
Figura 19 – Detalhe do rotâmetro operando com vazão no valor 10 equivalente a 2 ml/min.	32
Figura 20 – Início do desmonte do cilindro para coleta da argila.	33
Figura 21 – Material utilizado para a coleta de amostras tipo probe.	34
Figura 22 – Procedimento para a coleta de amostra tipo probe.	35
Figura 23 – Técnica do Headspace, Mello (2001).....	36
Figura 24 – Coleta da argila para amostra tipo headspace.	36
Figura 25 – Preparação de amostra do tipo headspace. A direita observa-se frasco com o bactericida.....	37
Figura 26 – Recipiente onde são preparadas as amostras do tipo Blender.	38
Figura 27 – Configuração da amostra após ser desagregada.....	38

Figura 28 – Coleta dos gases para análise em amostras do tipo Blender.....	39
Figura 29 – Amostras coletadas para análise de adsorvidos.....	40
Figura 30 – Modelo de tabela usada para registro de coleta de amostras....	40
Figura 31 – Vazamento dos sedimentos para a câmara de Injeção.....	42
Figura 32 – Após substituição do anel de vedação não houve vazamentos.	42
Figura 33 – Detalhe do aparelho usado para verificar escapamentos dos gases. ...	44
Figura 34 – Teste para verificar escapamentos dos gases.....	45
Figura 35 – Ensaio de preparação de mistura água/bentonita na razão 4:1.	51
Figura 36 – Ensaio de preparação de mistura água/caulinita na razão 1:2.	51
Figura 37 – Observa-se a dificuldade de preencher o cilindro de modo a não permitir a presença de volumes de vazio.....	52
Figura 38 – Coqueteleira utilizada para preparação de mistura homogênea água/argila.....	53
Figura 39 – Ensaio de preparação de mistura água/bentonita na razão 3:1.	54
Figura 40 – Etapa de preenchimento do cilindro para injeção dos gases, na fase saturada.....	54
Figura 41 – Extravasamento da mistura pela junção das seções do cilindro.	55
Figura 42 – Detalhe da desestruturação da mistura na parte interna do cilindro.. ...	56
Figura 43 – Detalhe do fenômeno responsável pelo extravasamento da mistura. ...	56
Figura 44 – Mesmo com o uso de microesferas de vidro na proporção 1:3:4 o conjunto se elevou.....	57
Figura 45 – Mesmo com o uso de microesferas de vidro na proporção 1:9:4 o conjunto se elevou.....	57
Figura 46 – Ensaio para verificar comportamento da caulinita saturada durante injeção dos gases.....	58
Figura 47 – Comportamento da caulinita durante injeção dos gases, similar a bentonita.....	59
Figura 48 – Mesmo com o uso de microesferas de vidro o conjunto se elevou.	59
Figura 49 – Mistura resultante da junção de caulinita, microesferas de vidro e água.	60
Figura 50 – Etapa intermediária do preenchimento do cilindro para caulinita fase úmida (umidade 8,2%).....	61
Figura 51 – Processo de mistura entre bentonita, microesferas de vidro e água. Pode-se observar à esquerda parte mais úmida, dada por coloração mais escura..	63
Figura 52 – Detalhe da estrutura da mistura preparada para bentonita fase úmida (umidade 13,2%).....	64

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Curva granulométrica do material caulinitico.....	19
Gráfico 2 – Curva granulométrica do material bentonítico.....	20
Gráfico 3 – Variação das concentrações do metano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	70
Gráfico 4 – Variação das concentrações do etano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	70
Gráfico 5 – Variação das concentrações do eteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	71
Gráfico 6 – Variação das concentrações do propano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	71
Gráfico 7 – Variação das concentrações do propeno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	71
Gráfico 8 – Variação das concentrações do iso-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	72
Gráfico 9 – Variação das concentrações do n-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	72
Gráfico 10 – Variação das concentrações do 1-buteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	72
Gráfico 11 – Variação das concentrações do n-pentano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	73
Gráfico 12 – Variação das concentrações do metano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	73
Gráfico 13 – Variação das concentrações do etano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	73
Gráfico 14 – Variação das concentrações do eteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	74
Gráfico 15 – Variação das concentrações do propano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	74
Gráfico 16 – Variação das concentrações do propeno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	74

Gráfico 17 – Variação das concentrações do iso-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	75
Gráfico 18 – Variação das concentrações do n-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	75
Gráfico 19 – Variação das concentrações do 1-buteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	75
Gráfico 20 – Variação das concentrações do n-pentano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	76
Gráfico 21 – Variação das concentrações do metano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	76
Gráfico 22 – Variação das concentrações do etano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	77
Gráfico 23 – Variação das concentrações do eteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	77
Gráfico 24 – Variação das concentrações do propano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	77
Gráfico 25 – Variação das concentrações do propeno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	78
Gráfico 26 – Variação das concentrações do iso-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	78
Gráfico 27 – Variação das concentrações do n-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	78
Gráfico 28 – Variação das concentrações do 1-buteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	79
Gráfico 29 – Variação das concentrações do n-pentano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	79
Gráfico 30 – Variação das concentrações do metano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	80
Gráfico 31 – Variação das concentrações do etano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	80

Gráfico 32 – Variação das concentrações do eteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	80
Gráfico 33 – Variação das concentrações do propano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	81
Gráfico 34 – Variação das concentrações do propeno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	81
Gráfico 35 – Variação das concentrações do iso-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	81
Gráfico 36 – Variação das concentrações do n-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	82
Gráfico 37 – Variação das concentrações do 1-buteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	82
Gráfico 38 – Variação das concentrações do n-pentano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	82
Gráfico 39 – Comparação do comportamento de metano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	83
Gráfico 40 – Comparação do comportamento de etano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	83
Gráfico 41 – Comparação do comportamento de eteno para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	84
Gráfico 42 – Comparação do comportamento de propano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	84
Gráfico 43 – Comparação do comportamento de propeno para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	85
Gráfico 44 – Comparação do comportamento de iso-butano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	85
Gráfico 45 – Comparação do comportamento de N-butano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	86
Gráfico 46 – Comparação do comportamento de 1-buteno para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	86
Gráfico 47 – Comparação do comportamento de N-pentano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	87
Gráfico 48 – Comparação do comportamento de metano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	87
Gráfico 49 – Comparação do comportamento de etano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	88

Gráfico 50 – Comparação do comportamento de eteno para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	88
Gráfico 51 – Comparação do comportamento de propano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	89
Gráfico 52 – Comparação do comportamento de propeno para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	89
Gráfico 53 – Comparação do comportamento de iso-butano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	90
Gráfico 54 – Comparação do comportamento de N-butano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	90
Gráfico 55 – Comparação do comportamento de 1-buteno para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	91
Gráfico 56 – Comparação do comportamento de N-pentano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	91
Gráfico 57 – Resultados de headspace obtidos na bentonita umidade natural, amostra coletada 726 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos. Designou-se bentonita seca a referente à umidade natural (umidade 11,6%).....	93
Gráfico 58 – Resultados de headspace obtidos na caulinita umidade natural, amostra coletada 743 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos. Designou-se caulinita seca a referente à umidade natural (umidade 1,5%).....	94
Gráfico 59 – Resultados de headspace obtidos na caulinita úmida (umidade 8,2%), amostra coletada 222 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos.....	94
Gráfico 60 – Resultados de headspace obtidos na bentonita úmida (umidade 13,2%), amostra coletada 216 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos.....	95
Gráfico 61 – Resultados de blender obtidos na bentonita umidade natural, amostra coletada 702 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos. Designou-se bentonita seca a referente à umidade natural (umidade 11,6%).....	95
Gráfico 62 – Resultados de blender obtidos na caulinita umidade natural, amostra coletada 743 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos. Designou-se caulinita seca a referente à umidade natural (umidade 1,5%).....	96
Gráfico 63 – Resultados de blender obtidos na caulinita úmida (umidade 8,2%), amostra coletada 222 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos.....	96
Gráfico 64 – Resultados de blender obtidos na bentonita úmida (umidade 13,2%), amostra coletada 216 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos.....	97

Gráfico 65 – Comparação das concentrações de metano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	98
Gráfico 66 – Comparação das concentrações de etano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	99
Gráfico 67 – Comparação das concentrações de etileno adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	99
Gráfico 68 – Comparação das concentrações de propano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	99
Gráfico 69 – Comparação das concentrações de isobutano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	100
Gráfico 70 – Comparação das concentrações de butano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	100
Gráfico 71 – Comparação das concentrações de butano - sum adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	100
Gráfico 72 – Comparação das concentrações de pentano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).....	101
Gráfico 73 – Comparação das concentrações de metano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	101
Gráfico 74 – Comparação das concentrações de etano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	102
Gráfico 75 – Comparação das concentrações de etileno adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	102
Gráfico 76 – Comparação das concentrações de propano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	102
Gráfico 77 – Comparação das concentrações de isobutano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	103
Gráfico 78 – Comparação das concentrações de butano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	103
Gráfico 79 – Comparação das concentrações de butano - sum adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%)..	103
Gráfico 80 – Comparação das concentrações de pentano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).....	104
Gráfico 81 – Comparação das concentrações de metano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).....	104
Gráfico 82 – Comparação das concentrações de etano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).....	105
Gráfico 83 – Comparação das concentrações de etileno adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).....	105
Gráfico 84 – Comparação das concentrações de propano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).....	105

Gráfico 85 – Comparação das concentrações de isobutano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).....	106
Gráfico 86 – Comparação das concentrações de butano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).....	106
Gráfico 87 – Comparação das concentrações de butano - sum adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).....	106
Gráfico 88 – Comparação das concentrações de pentano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).....	107
Gráfico 89 – Comparação das concentrações de metano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).....	107
Gráfico 90 – Comparação das concentrações de etano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).....	108
Gráfico 91 – Comparação das concentrações de etileno adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas(umidades 8,2% e 13,2%).....	108
Gráfico 92 – Comparação das concentrações de propano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).....	108
Gráfico 93 – Comparação das concentrações de isobutano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).....	109
Gráfico 94 – Comparação das concentrações de butano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).....	109
Gráfico 95 – Comparação das concentrações de butano - sum adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).....	109
Gráfico 96 – Comparação das concentrações de pentano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado da análise granulométrica da caulinita.....	19
Tabela 2 – Resultado da análise granulométrica da esmectita.....	20
Tabela 3 – Resultado referente à mineralogia total.....	22
Tabela 4 – Resultado da análise química referente aos argilominerais.....	22
Tabela 5 – Escala de conversão do rotâmetro dada pelo fabricante.....	31
Tabela 6 – Cronograma de injeção dos gases para bentonita com umidade natural (umidade 11,6%).....	43
Tabela 7 – Registro de coleta de amostras para bentonita com umidade natural (umidade 11,6%).....	46
Tabela 8 – Cronograma de injeção dos gases para caulinita com umidade natural (umidade 1,5%).....	48
Tabela 9 – Registro de coleta de amostras para caulinita com umidade natural (umidade 1,5%).....	49
Tabela 10 – Cronograma de injeção dos gases para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	61
Tabela 11 – Registro de coleta de amostras para caulinita úmida (umidade 8,2%)..	62
Tabela 12 – Cronograma de injeção dos gases para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	64
Tabela 13 – Registro de coleta de amostras para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	65
Tabela 14 – Resultado das análises das amostras tipo probe para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	66
Tabela 15 – Resultado das análises das amostras tipo probe para caulinita umidade natural (Umidade 1,5%).....	67
Tabela 16 – Resultado das análises das amostras tipo probe para caulinita úmida (umidade 8,2%). Nota: n/a= não analisado.....	68
Tabela 17 – Resultado das análises das amostras tipo probe para bentonita úmida (umidade 13,2%). Nota: n/a= não analisado.....	69
Tabela 18 – Resultado das análises das amostras tipo headspace para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	92
Tabela 19 – Resultado das análises das amostras tipo headspace para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	92
Tabela 20 – Resultado das análises das amostras tipo headspace para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	92
Tabela 21 – Resultado das análises das amostras tipo headspace para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	92
Tabela 22 – Resultado das análises das amostras tipo blender para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	92
Tabela 23 – Resultado das análises das amostras tipo blender para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	93

Tabela 24 – Resultado das análises das amostras tipo blender para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	93
Tabela 25 –Resultado das análises das amostras tipo blender para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	93
Tabela 26 – Resultado das análises das amostras tipo adsorvidos para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).....	97
Tabela 27 – Resultado das análises das amostras tipo adsorvidos para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).....	97
Tabela 28 – Resultado das análises das amostras tipo adsorvidos para caulinita úmida (umidade 8,2%).....	98
Tabela 29 – Resultado das análises das amostras tipo adsorvidos para bentonita úmida (umidade 13,2%).....	98
Tabela 30 – Baixos valores na razão máxima de adsorção.....	110

1 – INTRODUÇÃO

Há longos anos a indústria de petróleo vem utilizando, com sucesso, técnicas de geoquímica de superfície na busca de novos campos petrolíferos, Rocha (2005). Em geral as técnicas de coleta de amostras estão baseadas em ferramentas específicas que retiram gases contidos no solo, seja sob a forma livre, oclusa ou adsorvida no particulado.

A confiabilidade da interpretação dos resultados, obtidos a partir destes solos, depende, sobretudo, do conhecimento a respeito da origem do gás e da maneira como ele se relaciona com o meio amostrado. Os hidrocarbonetos gasosos despreendidos de zonas profundas a partir de um campo de petróleo, em seu caminho até a superfície, passam por modificações que dependem do meio por onde circularam, Abrams *et al.* (2004). Tais modificações são acarretadas por variáveis de origem química, biológica e bacteriológica e costumam interferir em maior ou menor grau modificando os hidrocarbonetos e, por vezes, dificultando a interpretação dos teores e dos tipos de hidrocarbonetos detectados em superfície. Além dessas variáveis, outros fatores tais como grau de umidade do terreno, quantidade de matéria orgânica, tipos diferentes de argilas, Cheng *et al.* (2004), temperatura, variação de Eh e pH, também podem interferir nos resultados dos hidrocarbonetos colhidos em superfície. Diversos estudos vêm sendo realizados no mundo no sentido de quantificar os citados fatores de modo a aumentar a precisão e a interpretação dos resultados Abrams *et al.* (2004).

Este trabalho está voltado para contribuir para a elucidação do relacionamento entre os hidrocarbonetos gasosos e o particulado de solos. É de vital importância para a geoquímica de superfície, que é uma ferramenta comumente utilizada em avaliações pioneiras de zonas promissoras de óleo e gás. O real entendimento deste relacionamento é uma meta importante para a busca de óleo pela indústria de petróleo e pode implicar numa maior seletividade das pesquisas e conseqüentemente em redução de riscos exploratórios, custos e tempo além do incremento do índice de sucesso da empresa.

1.1 – Objetivo

Como objetivo visou-se avaliar o comportamento de hidrocarbonetos pré-selecionados a partir da indução deles sob forma gasosa em cilindros de vidro contendo argilas com diferentes capacidades de adsorção e teores de umidade. Através do experimento em laboratório pretende-se obter uma idéia geral dos fenômenos naturais que ocorrem na superfície a partir de hidrocarbonetos gasosos oriundos de uma fonte geradora. Esses resultados serão importantes para auxiliar na interpretação dos dados obtidos em geoquímica de superfície através de amostragem de solos.

1.1.1 – Metas para alcançar os objetivos

As metas estabelecidas para alcançar o objetivo são:

- Adequação do Laboratório de Química de Solos por Via Úmida do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ visando à efetivação do experimento em que se destaca construção de uma capela com exaustão padrão e compartimento externo para armazenamento de cilindro de gás e respectivas tubulações padrões ligando este compartimento ao interior do citado laboratório.
- Elaboração no Cenpes de um módulo experimental, consistindo de um cilindro de vidro com saídas munidas de septos de cromatógrafo para obtenção de amostras de gases e respectivas seções adequadas ao processo de amostras.
- Quantificação dos hidrocarbonetos gasosos que permaneceram de forma livre nas argilas através das análises de *headspace* e *probe*.
- Determinação da quantidade do gás induzido que foi incorporado nas argilas na forma oclusa e adsorvida, ou seja: respectivamente como vem sendo obtido através das ferramentas do tipo *blender* e da extração ácida, apropriada para medir adsorção de hidrocarbonetos.
- Obtenção de parâmetros a respeito da proporcionalidade entre os teores de hidrocarbonetos gasosos injetados no cilindro e o total retido sob as formas livre, oclusa e adsorvida.

- Avaliação da propagação dos gases nas argilas, contidas no interior do cilindro, em intervalos distintos de tempo, por intermédio da amostragem nos diferentes segmentos ao longo do cilindro.
- Determinação da representatividade da amostragem em sedimentos com umidades diferentes de modo que possa colaborar na avaliação de seus respectivos significados em áreas prospectáveis sujeitas a diferentes graus de umidade.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O conceito de adsorção e seus fatores de influência

Para Marvin & Keeley (1990), sorção pode ser definida como a interação de poluentes com o sólido. O termo pode ser dividido em adsorção e absorção. Adsorção significa uma concentração de poluentes em excesso na superfície de um sólido, enquanto que a absorção significa uma maior ou menor penetração uniforme em um sólido pelo contaminante. Existem alguns fatores que controlam a interação de um contaminante e a superfície do solo ou substância aquosa. Estes incluem características físicas e químicas do contaminante e composição da superfície do sólido. As propriedades de um poluente têm um profundo impacto na ação de sorção como: solubilidade em água, característica polar e iônica, coeficiente de partição água-octanol, acidez e basicidade, e potencial de oxidação e redução.

As mais importantes características do solo que interferem na ação de sorção da superfície dos materiais incluem: mineralogia, permeabilidade/porosidade, textura, homogeneidade, conteúdo de carbono orgânico e área superficial. Na maioria dos casos de contaminação o principal fluido de transporte é a água. Uma das mais importantes propriedades deste solvente é o pH, pois ele impõe a forma química e, portanto, a mobilidade de todos os poluentes suscetíveis à perda e ganho de um próton.

Para fazer a primeira estimativa da importância da capacidade de sorção, é necessário que seja determinada a natureza polar ou apolar dos materiais, os quais os poluentes terão contato. Isso é normalmente feito através da medida da capacidade de troca de cátion e do conteúdo de carbono orgânico natural, respectivamente.

Segundo Altin *et al.*, (1999) a adsorção e as propriedades de troca de íons dos argilominerais dependem de muitos parâmetros. Um grupo de parâmetros representa as propriedades da solução em contato com a superfície da argila, tipo de íon trocável, suas concentrações, pH e a presença de outros íons. Outro grupo inclui as propriedades de superfície da argila como a carga superficial, área superficial, estrutura de poro, e conteúdo de matéria orgânica. A concentração de eletrólitos e o pH são interativos, as quais sugerem a possível presença de cargas superficiais e expansão das camadas de montemorilonita. Juntamente com a

concentração de eletrólitos, o pH controla a expansão dos argilominerais. Os valores de área superficial são menores em pH baixo, isto porque os íons K^+ são substituídos pelos íons H^+ , assim as forças repulsivas são completamente removidas. Portanto, a substituição de cátions por íons H^+ decresce a área superficial em regiões de baixo pH.

2.2 – Materiais utilizados e a relação com hidrocarbonetos

Ramos & Formoso (1975) definem que a determinação quantitativa de argilominerais por difração de raios-X depende de alguns fatores como o tipo de matriz, composição dos argilominerais, grau de cristalinidade e outros fatores. As caulinitas nas rochas sedimentares podem ser de origem detríticas ou de neoformações. São produtos de alteração em ambientes lixivantes como solos bem drenados, em climas úmidos. As esmectitas nos ambientes sedimentares podem ter diversas origens. Podem formar-se por alteração direta de material vulcânico nos solos em ambientes não lixivantes ou em lagos básicos onde a sedimentação química supera a deposição detrítica. Áreas de rochas vulcânicas, principalmente de natureza básica, constituem, em geral, área fonte de esmectita.

A relação dos argilominerais com compostos orgânicos, quer pelo efeito catalítico que exerce sobre eles quer pela sua capacidade de adsorção, é provavelmente devido à substituição de certos íons presentes na estrutura dos argilominerais e à própria natureza de suas superfícies. Esta relação varia de acordo com o tipo de mineral, sendo maior entre as esmectitas do que entre as caulinitas, e maior entre minerais interestratificados com camadas expansivas do que entre minerais não expansivos. As rochas que contêm maior quantidade de esmectita e minerais interestratificados produzem mais óleo. Os argilominerais desempenham importante papel na formação de depósitos de óleo e gás, pois estão diretamente relacionados com processo de formação de betume. Minerais expansivos como esmectita, interestratificados exibem atividade catalítica no processo de formação de óleo e adsorvem hidrocarbonetos.

Cheng & Huang (2004) descrevem a utilização de um método analítico que calcula a adsorção seletiva de gases de hidrocarbonetos em argilas e matéria orgânica presentes nos solos. O experimento mostra que a matéria orgânica com menor área superficial adsorve muito mais gases de hidrocarbonetos do que as

argilas que apresentam maior área superficial, sugerindo o indício de outro método de retenção, como a absorção ou preenchimentos de poros. Os gases de hidrocarbonetos são adsorvidos inesperadamente em baixos níveis pela montemorilonita, somente levemente mais alto do que pela caulinita, apresentando então, uma diferença menor do que a esperada devido a grande diferença na área superficial externa destas duas argilas. Este resultado sugere que a área superficial externa não aumenta significativamente a capacidade de adsorção das argilas. O estudo mostra também a caulinita adsorve menos gases totais, mas adsorve mais metano do que a montemorilonita.

Extensa seletividade na adsorção das moléculas dos gases de hidrocarbonetos foi observada. Sendo que os gases de hidrocarbonetos de maior peso molecular foram preferencialmente adsorvidos.

2.3 – Ocorrência de hidrocarbonetos gasosos em superfície

Segundo Babinski (1986) a presença dos hidrocarbonetos da faixa $C_2 - C_8$ na superfície somente pode ser derivada de acumulações de petróleo e gás em subsuperfície. Os processos que os conduziram à superfície são os mesmos que atuam na formação das acumulações. São considerados principais, os processos físicos de difusão, causados pela diferença de concentração, e de efusão, decorrente da diferença de pressão. O metano é o maior componente percentual das acumulações de gás e geralmente está também presente nas acumulações de óleo. Pode ainda ser produzido por processos bioquímicos, dificultando assim o processo exploratório e interpretativo. Os hidrocarbonetos gasosos ($C_2 - C_4$) estão sempre presentes nas acumulações de óleo e geralmente nas acumulações de gás. Durante a decomposição da matéria orgânica, sua formação é desprezível. Nos sedimentos recentes, os hidrocarbonetos da faixa $C_2 - C_4$ estão praticamente ausentes, o que os torna bons indicadores de emanações de superfície.

2.4 – Mecanismos de migração próximos à superfície

De acordo com Rice & Belt (2002), o entendimento dos mecanismos de transporte de massa, ou como os hidrocarbonetos migram da formação do reservatório até a superfície é essencial para que se obtenha a integração dos

dados de hidrocarbonetos próximos à superfície, com dados sísmicos, informações geológicas de subsuperfície e dados geomorfológicos.

Os trabalhos referentes aos mecanismos de migração vertical, realizados durante as últimas décadas, têm propiciado o aumento do conhecimento da maneira como os hidrocarbonetos podem ser transportados dos reservatórios até a superfície. Muito embora os modelos da corrente de migração vertical utilizem os hidrocarbonetos de baixo peso molecular, os hidrocarbonetos de peso molecular médio a alto também são encontrados em superfície. Alguns não são suficientemente voláteis para que quantidades significativas sejam transportadas na fase gasosa, sugerindo que os hidrocarbonetos leves e pesados possivelmente migrem até a superfície por intermédio de diferentes fases de migração.

A outra fase em que pode ocorrer migração vertical, possivelmente, é a líquida. Os hidrocarbonetos líquidos têm sido documentados na zona *offshore* e menos freqüente em terra.

A migração na fase gasosa processa-se com hidrocarbonetos, de baixo peso molecular, denominados parafinas. As parafinas são compostas por hidrocarbonetos de cadeias retas, parafinas normais, ou hidrocarbonetos de cadeia ramificada, isoparafinas. Dentre os hidrocarbonetos quantitativamente presentes no petróleo, as parafinas só perdem para as cicloparafinas. As parafinas de baixo peso molecular podem migrar, verticalmente, através de microfaturas ou macrofaturas. Deste modo, os dados dos mapas de isópacas sísmicas indicam que os *trends* e as extensões das formações petrolíferas podem ser integrados com os mapas de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

A migração na fase líquida inclui os hidrocarbonetos de médio a alto peso molecular tais como os aromáticos, os policíclicos aromáticos e as cicloparafinas. As cicloparafinas, que são os hidrocarbonetos mais abundantes no petróleo, estão presentes somente como ciclopentanos e ciclohexanos. Os dados atuais indicam que, em termos de migração, os hidrocarbonetos de médio a alto peso molecular requerem grandes condutos, ou macrofaturas, na forma de falhas ou juntas. O mapeamento das concentrações anômalas indica que as locações próximas da superfície situam-se em fraturas com exsudações. Assim sendo, os estudos de dados sísmicos, os mapas geológicos de subsuperfície e os dados geomorfológicos de modelos de drenagens podem ser corretamente interpretados para ajudar na confirmação e na locação destes caminhos de migração em subsuperfície.

Segundo Schumacher (2002), as concentrações de hidrocarbonetos próximos à superfície podem variar significativamente com o tempo. As exsudações de hidrocarbonetos superficiais e as anomalias geoquímicas em solos têm mostrado que aparecem e desaparecem num tempo relativamente curto que pode variar de semanas a meses e anos. Em estudos de casos foi demonstrada a rápida variação do fluxo gasoso associada com a mudança da pressão de gás estocados em cavernas e outros reservatórios. Baseado nestes tipos de estudos estima-se que a razão de migração e microexsudações de hidrocarbonetos variam de menos de um metro a dezenas de metros por dia. Os dados referentes à natureza dinâmica da migração de hidrocarbonetos não é limitada as microexsudações.

2.5 – Uso da Geoquímica de Superfície para exploração de petróleo

Bjoroy & Ferriday (2002) referem-se a trabalhos realizados, em bacias *offshore*, cujas técnicas vão desde a observação de exsudações de óleo em superfície até a detecção de microexsudações, em sedimentos próximos a superfície, usando técnicas analíticas sensitivas.

Uma vez que a maioria dos tipos rochosos não é totalmente impermeável aos hidrocarbonetos, tanto os leves como os mais pesados podem migrar para cima a partir das suas rochas fontes maduras ou de reservatório, até os sedimentos próximos a superfície. Uma vez que a metodologia para os trabalhos de geoquímica de superfície é objeto de contínuo desenvolvimento, a técnica mais prática é a detecção dos possíveis caminhos de migração desde a profundidade até a superfície com a ajuda de dados sísmicos, juntamente com os dados de sensoriamento remoto. Já a expressão de tais caminhos até a superfície é o foco das malhas de prospecção de geoquímica de superfície.

Ultimamente as empresas de petróleo vêm reconsiderando as técnicas de análise de gás adsorvido por digestão com análise por cromatografia gasosa. Vários estudos foram apresentados com resultados comparativos a outras análises de gases incluindo *headspace* e oclusos (*blender* – gás liberado mecanicamente) através de análises por cromatografia gasosa. A comparação mostra a importância da análise dos gases adsorvidos, quando comparados aos dados de subsuperfície.

As extrações com solvente junto com Fluorescência Total e análise de cromatografia gasosa de extratos foram introduzidas no final da década de 80

Whiticar (2002) faz considerações avançadas a respeito dos aspectos analíticos e interpretativos dos métodos de gás sorvido. Embora o fenômeno do conhecimento da sorção gasosa tenha evoluído muito ultimamente, algumas questões relativas às razões de trocas gasosas entre as diferentes fases permanecem incertas. Contudo as evidências indicam que a interação entre os gases dissolvidos e sorvidos é severamente restrita. Existem diversos aspectos encontrados em trabalhos anteriores que fazem dos gases sorvidos uma alternativa atrativa para as perspectiva exploratória. Por exemplo, os gases sorvidos carreiam as assinaturas moleculares e de isótopos estáveis dos hidrocarbonetos em profundidade, não realizam troca com os gases livres nos espaços intersticiais, são protegidos por ataques microbianos, migram verticalmente ao longo da superfície do grão e águas ordenadas formam uma regra chave no isolamento dos gases sorvidos dos gases livres. As teorias emergentes que atentam para a restrição das interações das trocas gasosas entre os gases sorvidos e dissolvidos pela presença da água ordenada pode ser uma chave para o entendimento das contradições aparentes de gases geneticamente diferentes justapostos na mesma amostra.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Descrição dos materiais empregados

3.1.1 – Cilindro de vidro.

Inicialmente pensou-se em efetuar os experimentos em um recipiente de vidro retangular, do tipo aquário, onde o ensaio pudesse ser monitorado tanto de forma física e química, como visual. Não obstante esbarrou-se num impedimento relacionado principalmente a junção das partes retilíneas de vidro tanto pelo fato de facilitar eventuais vazamentos de gases como por requerer o uso de cola geralmente formada por hidrocarbonetos de petróleo e que poderiam acarretar contaminações e pontos de vazamentos.

A opção por um cilindro de vidro foi feita levando-se em conta os seguintes argumentos:

1. Adotou-se a configuração de uma coluna, pois o interesse geral da pesquisa é avaliar a distribuição vertical das concentrações de hidrocarbonetos, o que caracteriza um problema a 1-D. O aquário seria mais adequado para estudos a 2-D.

2. A construção de uma coluna torna desnecessária a utilização de cola, o que evita eventuais degradações da cola pelos gases de hidrocarbonetos.

3. Uma vez feita a opção pela coluna, o experimento necessita de um volume menor de gases, reduzindo custos de operação do experimento.

O cilindro de vidro (figuras 1 a 5) foi projetado em três partes, unidas por intermédio de abraçadeiras, e possuindo um anel de vedação em cada junção. Nas partes laterais existem septos, ao longo dos quais foram colocados filtros para a coleta dos gases de hidrocarbonetos em amostragens do tipo *probe*. Na porção inferior está localizada a câmara de injeção gasosa, composta por: apêndice de vidro que recebe os gases oriundos do cilindro e por um suporte de polietileno e uma tela de aço, que juntos sustentam o peso da coluna de sedimentos e individualizam a câmara de injeção dentro do cilindro. Na porção superior foi utilizada uma tampa de teflon, presa por intermédio de abraçadeiras, e que possui um respirador, utilizado para a coleta dos gases que saem para a atmosfera após terem percolado todo o cilindro. Com o intuito de garantir a segurança do conjunto durante o manuseio, foi utilizado um suporte com haste metálica e base revestida de borracha.

CILINDRO DE VIDRO CONTENDO ARGILA PARA EXPERIMENTO DE GASES DE HIDROCARBONETOS

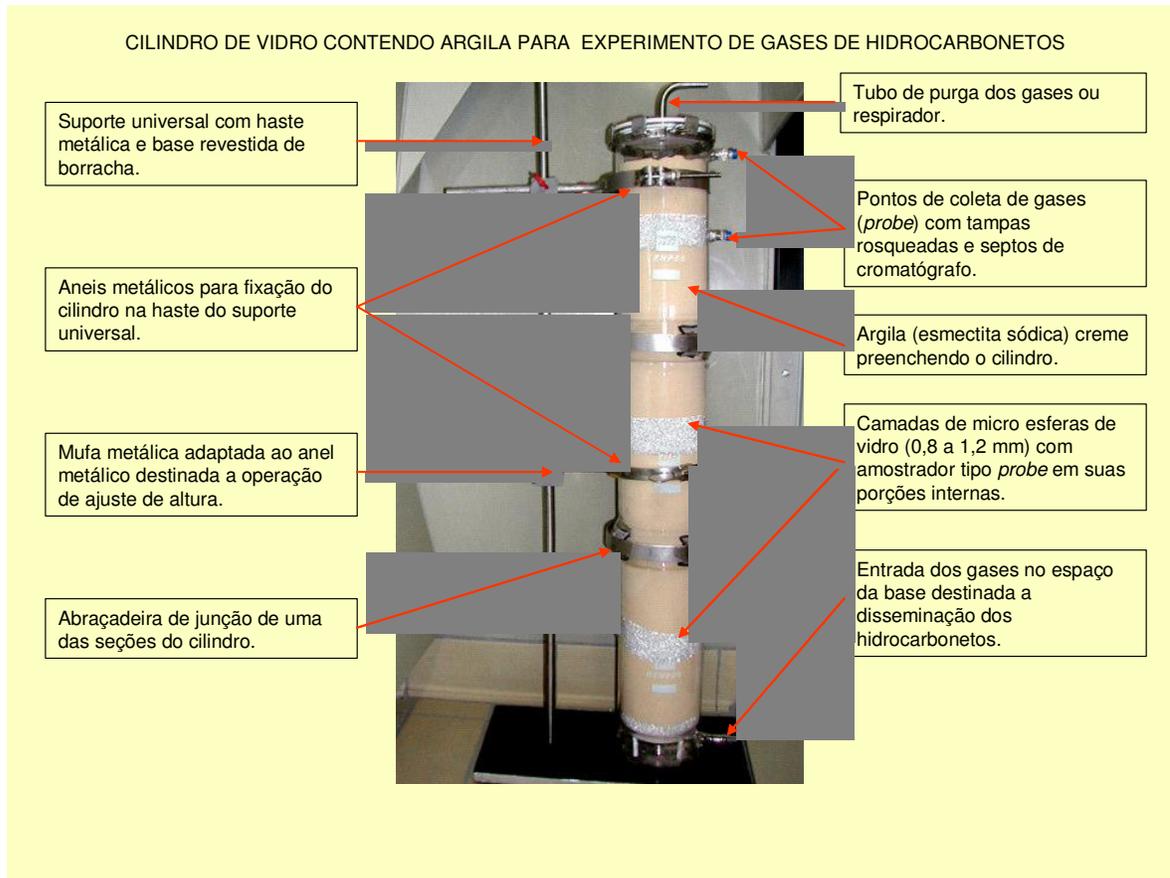


Figura 1 – Cilindro de vidro contendo esmectita preparada para receber os gases de hidrocarbonetos que foram injetados na base do conjunto.

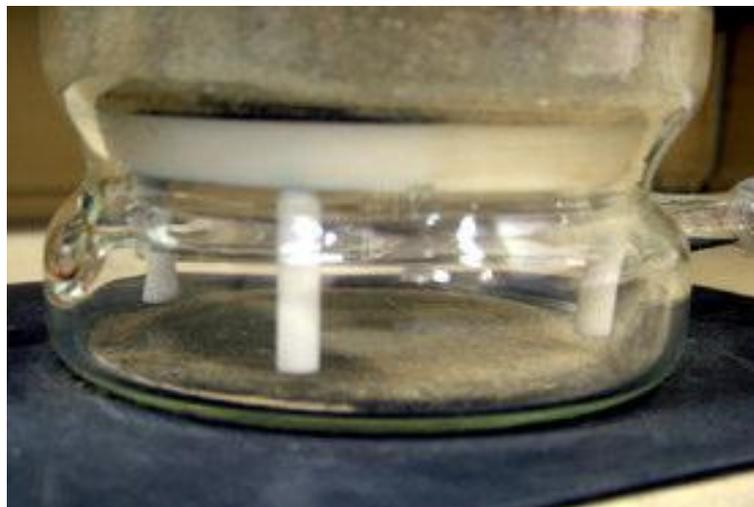


Figura 2 – Detalhe da câmara de injeção de gás do cilindro, destacando-se o suporte de polietileno.



Figura 3 – Detalhe do apêndice de vidro que recebe os gases de hidrocarbonetos.

PORÇÃO SUPERIOR DO CILINDRO DE VIDRO CONTENDO ARGILA PARA EXPERIMENTO DE GASES DE HIDROCARBONETOS

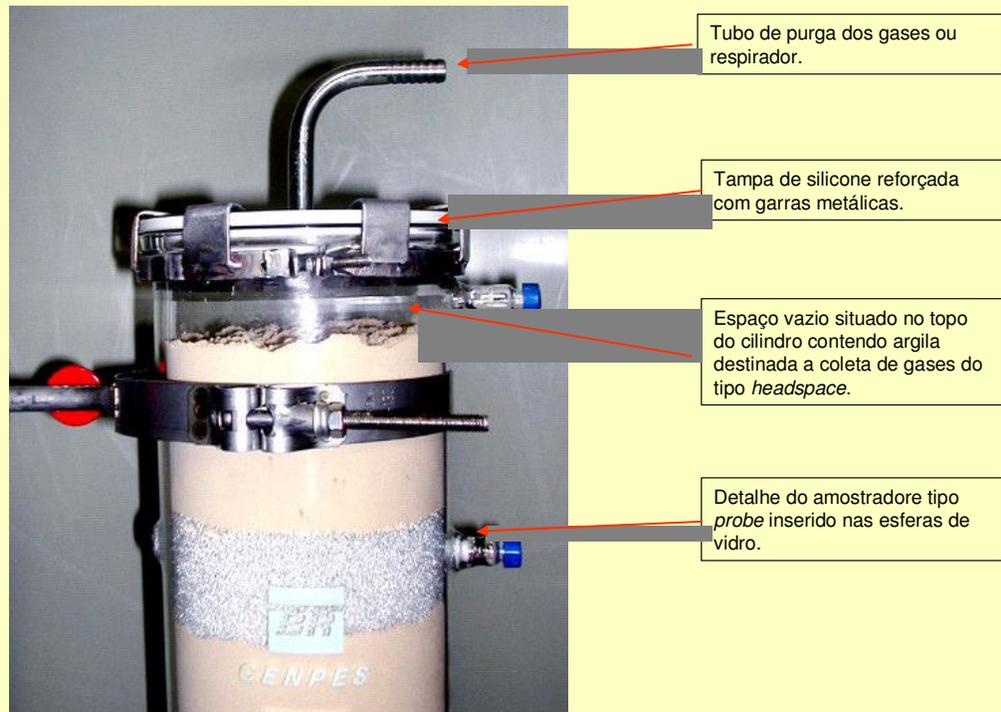


Figura 4 – Detalhe da porção superior do cilindro de vidro.



Figura 5 – Saco de polietileno destinado à amostragem de gases no tubo de purga do cilindro.

3.1.2 – Microesferas de vidro

Com a finalidade de proteger o conjunto de filtros, assim como a tela de aço existente na câmara de injeção dos gases, foram usadas microesferas de vidro (figura 6), quimicamente inertes.



Figura 6 – Detalhe das microesferas de vidro.

Esse material foi adquirido na indústria, e possui algumas características citadas abaixo pelo fabricante:

- Código do produto – A – 090
- Faixa de diâmetros – 1,0 a 0,8mm
- Esfericidade mínima – 80%
- Propriedades Físicas
 1. densidade aparente (g/cm^3) – 1,5
 2. densidade de massa (g/cm^3) – 2,5
 3. índice da refração – 1,5 – 1,52
 4. resistência à compressão (psi) – 14000 a 36000
 5. dureza MOHS – 5 – 6
 6. dureza Knoop 100g de carga – 515 Kg/mm^2
 7. coeficiente estático de fricção - 0,9 – 1,0
- Propriedades químicas
 1. composição – vidro tipo soda-cal
 2. sílica livre – nenhuma

3.1.3 – Argilas

Para o experimento foram utilizados dois tipos de materiais, com características físico-químicas distintas: um com composição predominantemente caulinitica e outro bentonítica (esmectita sódica). A seguir serão descritas suas definições, assim como alguns ensaios para caracterização destes materiais.

3.1.3.1 – Caulinita

De acordo com Santos (1975) “a palavra caulinita deriva de caulim, corruptela da palavra chinesa kauling significando colina alta, ou seja, o nome de uma colina próximo de Jauhu Fa, onde se obteve esse tipo de argila.

É geralmente encontrada em associação com os feldspatos nas rochas que estão sofrendo alteração e em alguns lugares, formam depósitos inteiros de caulim, nas regiões onde essa alteração prosseguiu até completar-se. Por ser um dos produtos comuns da decomposição de rochas quartzo-feldspáticas, encontra-se abundantemente nos solos.

O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de uma folha de tetraedro de SiO_2 e uma folha de octaedro de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, sendo comumente designada de 1:1, e são ligadas entre si formando uma única camada, através de oxigênio em comum dando uma estrutura fortemente polar (figura 7).

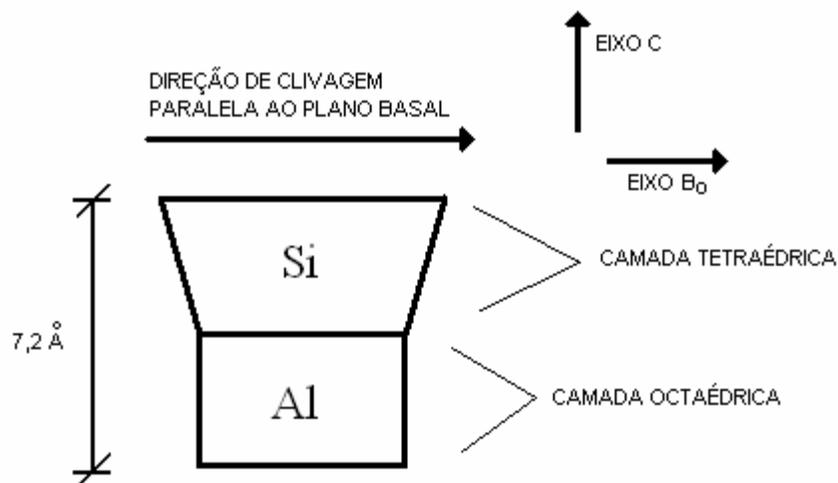


Figura 7 – Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita, Santos (1975).

A fórmula estrutural da cela unitária de caulinita é $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, ou seja, um silicato de alumínio hidratado. Sua composição percentual é: Al_2O_3 (39,50%), SiO_2 (46,54%) e H_2O (13,96%).

Praticamente não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, que é eletricamente neutra; os íons de alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas para neutralizar as cargas residuais dos silicatos. As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b* e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico *c*.”

3.1.3.2 – Bentonita

Segundo Amorim *et al.* (2006), “as argilas bentoníticas são conhecidas há centenas de anos e receberam esta denominação graças à localização do primeiro depósito comercial em Fort Benton, Estado de Wyoming, Estados Unidos. É um argilomineral do grupo da esmectita cujas propriedades são estabelecidas por este argilomineral, e por isso serão descritos seus atributos.

A esmectita (figura 8), cuja fórmula estrutural da cela unitária é $\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, é constituída por camadas compostas de duas folhas de tetraedros de sílica, com uma folha central, octaédrica, de alumina. No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ entre outros. Se o cátion predominante é o Ca^{2+} , a esmectita é denominada de esmectita cálcica e se o cátion é o Na^+ , recebe a denominação de esmectita sódica (bentonita). Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo denominado de bentonitas policatiônicas, nas quais estão presentes os três cátions supracitados.

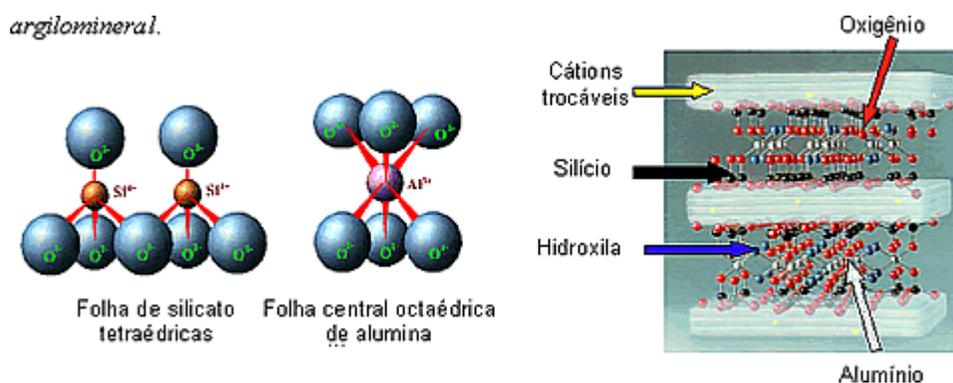


Figura 8 – Estruturas presentes na esmectita, Amorim *et al.* (2006).

As argilas que possuem o Na^+ como cátion predominante, apresentam a propriedade de grande expansão na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente,

separando as partículas de argila umas das outras. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (figura 9). Esta diferença pode ser observada quando as argilas: sódica, cálcica e policatiônica estão em meio aquoso (figura 10). Após agitação e repouso, as sódicas apresentam-se em um sistema homogêneo, com todas as partículas dispersas no meio líquido (defloculado), enquanto que as cálcicas apresentam-se floculadas, com uma camada de água límpida sobre a camada de argila depositada no fundo do recipiente. As bentonitas possuem ampla aplicação industrial, sendo utilizadas na confecção de materiais de alto valor agregado, como cosméticos e fármacos, em tintas, vernizes, fertilizantes de solos, descoramento de óleos e graxas, como aglomerantes para areias de fundição, como agente catalítico de craqueamento, entre outros. Contudo, as bentonitas sódicas destacam-se pela sua importância na indústria de exploração de petróleo e de poços tubulares, para produção de água, como constituinte dos fluidos de perfuração.”

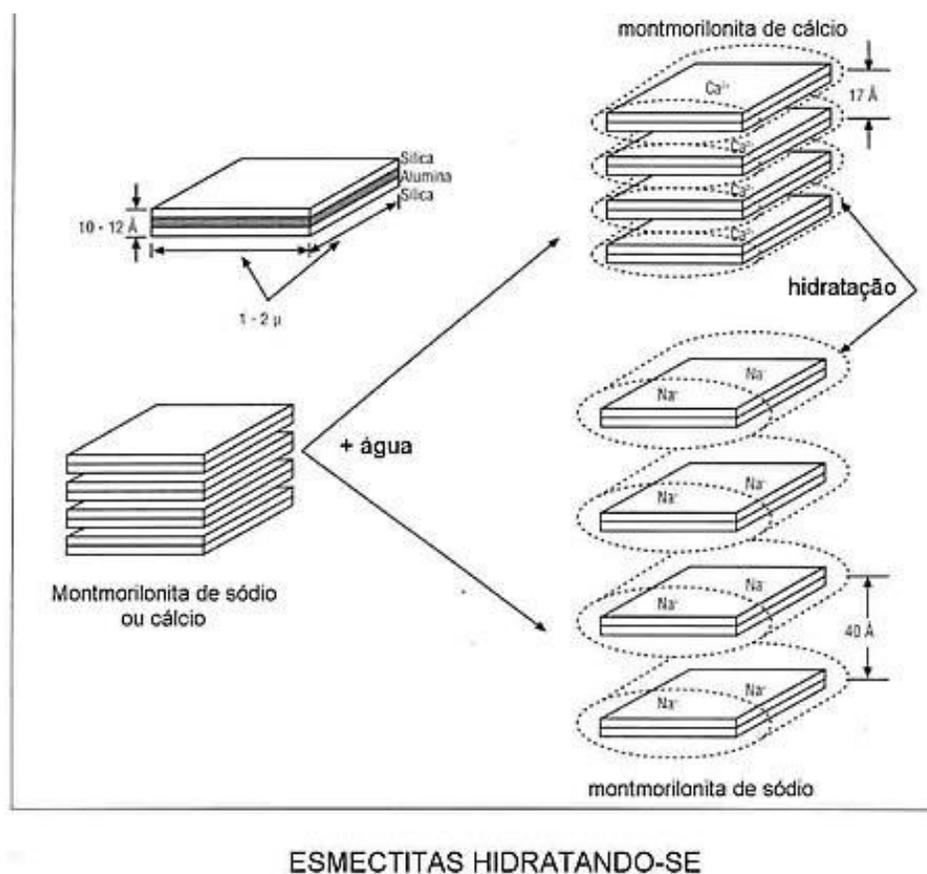


Figura 9 – Comportamento de dois tipos de esmectita com relação à expansão de volume devido à adsorção de água, Amorim et al. (2006).



Bentonita na forma seca e em meio aquoso.

Figura 10 – Comportamento dos diferentes tipos de bentonita em meio aquoso (Amorim et al., 2006).

3.1.3.3 – Caracterização das argilas

Para caracterização das argilas foram realizados, nos laboratórios do Cenpes-Petrobras, ensaios de: análise granulométrica, análise mineralógica, determinação da superfície específica e carbono orgânico total. Estes ensaios serão descritos a seguir:

1. Análise granulométrica:

Para esta análise as amostras foram submetidas ao analisador de partículas da marca SEDIGRAPH , modelo 5120, para obtenção das frações de 70 μm até 0,10 μm . Estas frações finas são analisadas em meio líquido constituído de água destilada com antifloculante (pirofosfato de sódio) com concentração de 2g/l, para evitar a floculação das argilas.

Os resultados são apresentados tabelas (1 e 2) individuais para cada amostra, onde para cada intervalo granulométrico (Diâmetro Maior/Diâmetro Menor) são mostrados o diâmetro em μm , o percentual de massa acumulada menor que o intervalo designado e o percentual de massa no intervalo.

Os gráficos (1 e 2) representam as curvas granulométricas, respectivamente para os materiais caulínico e bentonítico, mostrando que o material caulínico, segundo Wentworth (1922), é composto por: 59,2% na fração silte e 40,8% na fração argila; já o material bentonítico: 10,3% está na fração silte e 89,7% está na fração argila.

Diâmetro Máximo (μm)	Diâmetro Mínimo (μm)	Percentual de massa menor que o intervalo	Percentual de massa no intervalo
70	60	100,1	0,8
60	50	98,7	1,3
50	40	96,4	2,3
40	30	91,6	4,9
30	20	80,4	11,2
20	10	59,8	20,6
10	9	57,1	2,6
9	8	54,4	2,7
8	7	51,5	2,9
7	6	48,5	3
6	5	45,1	3,4
5	4	41	4,1
4	3	36,1	4,9
3	2	30,2	5,8
2	1	22,9	7,4
1	0,9	21,9	1
0,9	0,8	20,7	1,1
0,8	0,7	19,4	1,3
0,7	0,6	17,9	1,5
0,6	0,5	16	1,8
0,5	0,4	13,7	2,3
0,4	0,3	11,2	2,5
0,3	0,2	9,7	1,6
0,2	0,1	8,9	0,7

Tabela 1 – Resultado da análise granulométrica da caulinita.

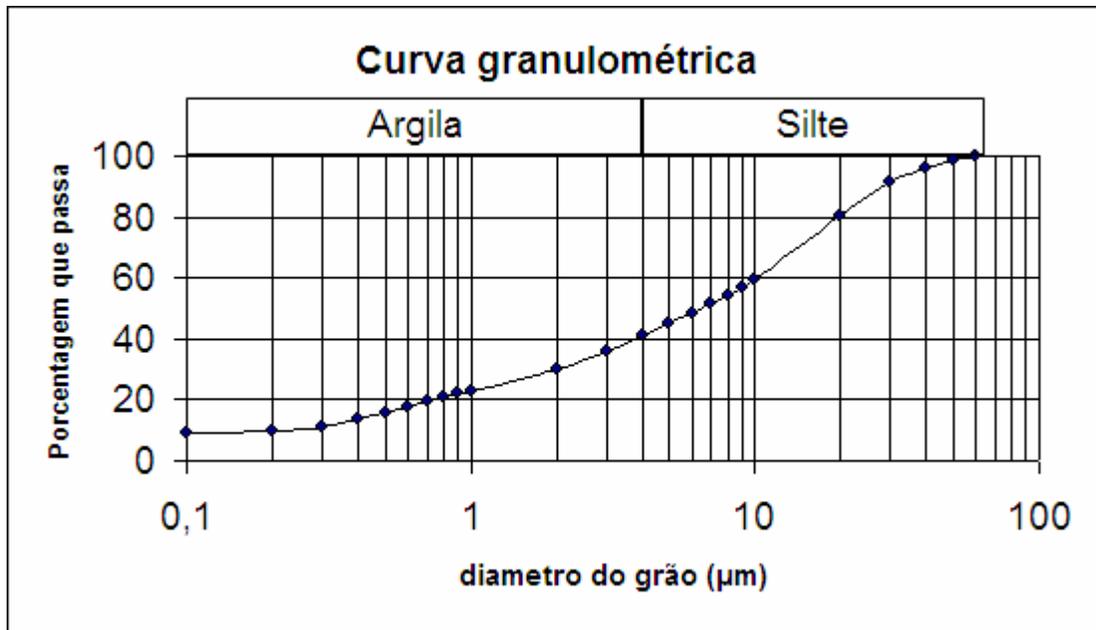


Gráfico 1 – Curva granulométrica do material caulinitico.

Diâmetro Máximo (μm)	Diâmetro Mínimo (μm)	Percentual de massa menor que o intervalo	Percentual de massa no intervalo
70	60	99,8	0,1
60	50	99,4	0,4
50	40	98,6	0,8
40	30	97	1,5
30	20	95	2,1
20	10	93,2	1,7
10	9	93	0,2
9	8	92,7	0,3
8	7	92,3	0,4
7	6	91,8	0,6
6	5	90,9	0,9
5	4	89,6	1,3
4	3	88	1,6
3	2	86	2
2	1	82	4
1	0,9	81,5	0,5
0,9	0,8	80,9	0,6
0,8	0,7	80,2	0,7
0,7	0,6	79,4	0,8
0,6	0,5	78,6	0,9
0,5	0,4	77,6	1
0,4	0,3	76,5	1,1
0,3	0,2	75,1	1,4
0,2	0,1	70,1	5

Tabela 2 – Resultado da análise granulométrica da esmectita.

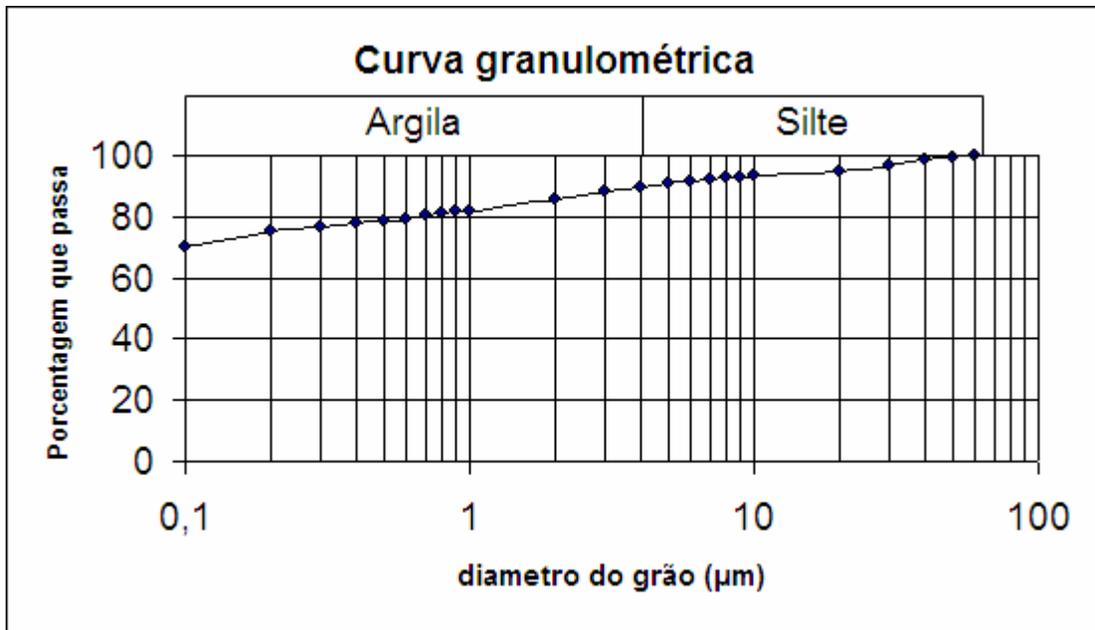


Gráfico 2 – Curva granulométrica do material bentonítico.

2. Análise mineralógica:

A análise mineralógica, obtida pela difração de raios-X, foi realizada na amostra total pelo método do pó, Stout & Jensen (1978) e na fração argila, diâmetro menor que 2 μ m pelo método do esfregaço, Theisen & Harward (1962).

Na preparação das amostras para caracterização da amostra total, foi empregado o moinho McCURONE. As amostras pulverizadas foram prensadas de modo a terem suas partículas isentas de orientação, em um suporte específico, para serem analisadas no difratômetro de raios-X.

Para a análise da fração argila, as amostras foram imersas em água destilada e desagregadas por ultra-som de ponta (Branson *cell disruptor* - modelo 350) por cerca de 3 minutos. Na amostra de caulinita foi necessário utilizar o pirofosfato de sódio a 2%, para evitar a floculação. Em seguida, retirou-se por centrifugação (700rpm por 6 minutos, centrífuga IEC CENTRA-8) o material contido na fração granulométrica inferior a 2 μ m da suspensão estável obtida. Este material foi concentrado por centrifugação (5000rpm por 30 minutos, centrífuga BECKMAN, modelo J2 - HC) e da pasta resultante prepararam-se lâminas orientadas pelo método do esfregaço. Estas lâminas foram, em seguida, tratadas com etilenoglicol e aquecidas a 490°C a fim de se identificar os argilominerais.

As difrações de raios X foram realizadas no difratômetro RIGAKU D/MAX – 2200/PC, utilizando-se para isto radiação k-alfa do cobre nas condições de 40Kv e 40mA de corrente de filamento e fendas de 2mm; 2mm; 0,3mm e 0,6mm. A velocidade de varredura do goniômetro foi de 6 graus por minuto. A interpretação dos difratogramas foi obtida por comparação com os padrões disponíveis na literatura científica. Estimaram-se os valores semiquantitativos dos argilominerais e da mineralogia total presentes a partir da medida da altura dos picos principais.

Na mineralogia total (tabela 3), as amostras referentes à bentonita e a caulinita apresentaram reflexões difratométricas atribuídas basicamente a argilominerais e como mineral primário quartzo, no caso da caulinita não foi quantificado o percentual presente, apenas identificada à presença de argilominerais e quartzo.

Composição da mineralogia total (% relativa).		
identificação	argila	quartzo
Bentonita	75	25
Caulinita	Presente	presente

Tabela 3 – Resultado referente à mineralogia total.

Na mineralogia da fração argila da amostra referente a bentonita foram identificados os argilominerais, illita, caulinita e illita-esmectita, nas proporções de 5%, 5% e 90%, respectivamente (tabela 4).

Na mineralogia da fração argila da amostra referente a caulinita foi identificado o argilomineral, caulinita, na proporção de 100 % (tabela 4). Nesta análise, na amostra de caulinita, o aparecimento da reflexão a cerca de 4,85Å sugere a presença do mineral gibbsita. No entanto, sua identificação não foi possível de ser confirmada devido à baixa intensidade de suas reflexões e a superposição intensa com as reflexões relativas aos outros minerais, principalmente, dos argilominerais que se encontram presentes em quantidade significativa na amostra.

Composição dos argilominerais (% relativa) da fração <2µm.			
identificação	Illita	Caulinita	Illita-Esmectita
Bentonita	5	5	90
Caulinita	0	100	0

Tabela 4 – Resultado da análise química referente aos argilominerais.

3. Determinação da superfície específica:

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) consiste na fisissorção (adsorção física) de um gás inerte a baixas temperaturas. Desse modo, obtém-se, através da isoterma de BET, a área superficial específica do sólido, Borges & Jordão (2005).

Os valores de área superficial específica para as argilas foram determinados a partir de um analisador BET, modelo ASAP 2010 da Micromeritics. A técnica consiste em adicionar N₂ a um tubo padrão e a outro tubo de mesmo volume, contendo a amostra, até ambos atingirem a mesma pressão relativa, durante um intervalo de 10s. Sabe-se que no tubo padrão não ocorre adsorção,

enquanto que a amostra adsorve N_2 . As medidas de adsorção foram realizadas a uma temperatura de 77°K e a dessorção foi realizada à temperatura ambiente.

Os resultados encontrados foram: Caulinita ($5.78 \text{ m}^2/\text{g}$) e Bentonita ($63.55 \text{ m}^2/\text{g}$); estes resultados são coerentes com a análise granulométrica, que já dava indícios de que a superfície específica para bentonita seria maior, devido ao tamanho dos grãos.

4. Determinação do carbono orgânico total (COT):

A determinação do carbono orgânico total (COT) foi realizada utilizando um aparelho da marca LECO, modelo SC-444, que determina os valores de carbono orgânico e enxofre. O detector utilizado foi de infravermelho e a temperatura de combustão foi de 1350°C.

Os resultados encontrados foram: Caulinita – 0,2530g de amostra (0,0335%COT), bentonita - 0.2520g de amostra (0.0463%COT).

3.1.4 – Mistura gasosa de hidrocarbonetos

Para a realização do experimento foi utilizada uma mistura gasosa de hidrocarbonetos composta por: metano ($7615 \text{ } \mu\text{mol/mol}$), etano ($2072 \text{ } \mu\text{mol/mol}$), etileno ($50,500 \text{ } \mu\text{mol/mol}$), propano ($150,600 \text{ } \mu\text{mol/mol}$), propileno ($50,500 \text{ } \mu\text{mol/mol}$), n-butano ($100,600 \text{ } \mu\text{mol/mol}$), iso-butano ($50,500 \text{ } \mu\text{mol/mol}$), 1-buteno ($50,500 \text{ } \mu\text{mol/mol}$) e N-pentano ($49,500 \text{ } \mu\text{mol/mol}$). O balanço para essa mistura foi nitrogênio. Essa é a composição dos gases (C_1 a C_5) analisados em geoquímica de superfície, Rocha (2005). No que diz respeito às concentrações, inicialmente pensou-se em trabalhar com teores mais baixos, similares aos encontrados nas bacias sedimentares brasileiras com o intuito de reproduzir em laboratório as condições de campo, mas possivelmente, estes baixos teores não apresentariam contraste suficiente para análise dos experimentos, então se optou por trabalhar com os teores mais elevados, acima citados, para testar os resultados.

3.2 – Procedimentos experimentais

3.2.1 – Montagem do cilindro de vidro

Inicialmente, o cilindro de vidro tripartido (figura 11) foi montado fixando a base de sustentação da tela de aço, que separa a câmara de injeção da mistura gasosa, da parte que receberá o solo. Em seguida foram acopladas as partes do cilindro e fixadas por intermédio de abraçadeiras; em cada junção há um anel de vedação, que é responsável pelo isolamento do sistema.



Figura 11 – Cilindro de vidro após montagem, pronto para receber os sedimentos.

Para fechar o conjunto foi utilizada uma tampa de teflon presa por intermédio de abraçadeiras e a seguir o cilindro foi preso ao suporte metálico e colocado dentro da capela.

Com o intuito de verificar se o sistema estava hermeticamente fechado, todo o conjunto foi submetido a uma bomba de vácuo, sendo constatada a necessidade da substituição de um dos septos laterais que impediam o isolamento do sistema.

3.2.2 – Preenchimento do cilindro com os sedimentos

Após esses procedimentos iniciais, a próxima etapa consistiu em preencher o cilindro com os sedimentos. Para avaliar o efeito do teor de umidade dos solos estudados nesta pesquisa, decidiu-se dividir os procedimentos experimentais em duas etapas: a primeira consistiu na realização dos ensaios com as argilas em seu estado de umidade natural, ou seja, a umidade inerente a sua estocagem em laboratório (1,5 % para a caulinita e 11,6% para a bentonita); e a segunda etapa consistiu na realização dos ensaios com as argilas com um teor de umidade mais elevado (8,2% para a caulinita e 13,2% para a bentonita).

Para evitar o entupimento com a argila na tela de aço e nos filtros existentes ao longo do cilindro, colocou-se camadas de microesferas de vidro (figuras 12 e 13) nestes intervalos de modo a impedir o contato dessas partes com a argila.



Figura 12 – Início do preenchimento do cilindro com as microesferas de vidro.

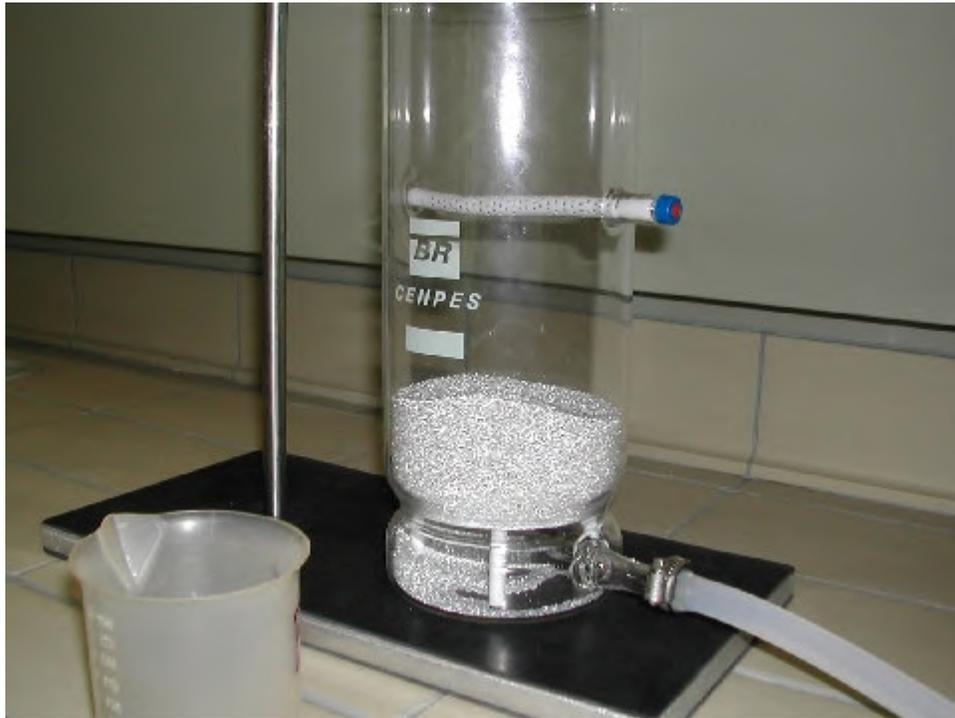


Figura 13 – Camada de microesferas de vidro com a finalidade de prevenir entupimentos na tela de aço sobre a câmara de injeção.

Para o preenchimento do cilindro foi utilizado um funil acoplado a uma mangueira de teflon (figura 14 (a) e (b)), que impediram que os sedimentos fossem lançados da parte superior até atingir a parte inferior do cilindro, e à medida que o nível de preenchimento aumentava, a mangueira era substituída por outra de menor comprimento, dessa forma as argilas foram adicionadas no cilindro de baixo para cima evitando criar superfícies de descontinuidades e induzir diferentes estados de compactação no solo.



Figura 14 – (a) Funil acoplado a mangueira, utilizados para o transporte dos sedimentos até o nível inferior do cilindro. (b) Detalhe do conjunto acoplado.

Uma camada de microesferas de vidro foi colocada na base, logo acima da tela de aço, em seguida uma camada de argila foi posta até atingir 1 cm abaixo da marcação do primeiro sistema de filtros, então, novamente foram colocadas as microesferas de vidro, de modo que elas cobrissem todo o filtro. Estes procedimentos foram repetidos até atingir o terceiro filtro do sistema. A partir desse momento foi adicionada argila até que se faltasse aproximadamente um centímetro para atingir o quarto e último septo existente no cilindro, deixando um volume vazio para a coleta de amostras do tipo *headspace* (figuras 15 a 17). Na tampa foi acoplado um respirador com a finalidade de anexar um coletor de amostra do tipo *Quality Sample Bag*.

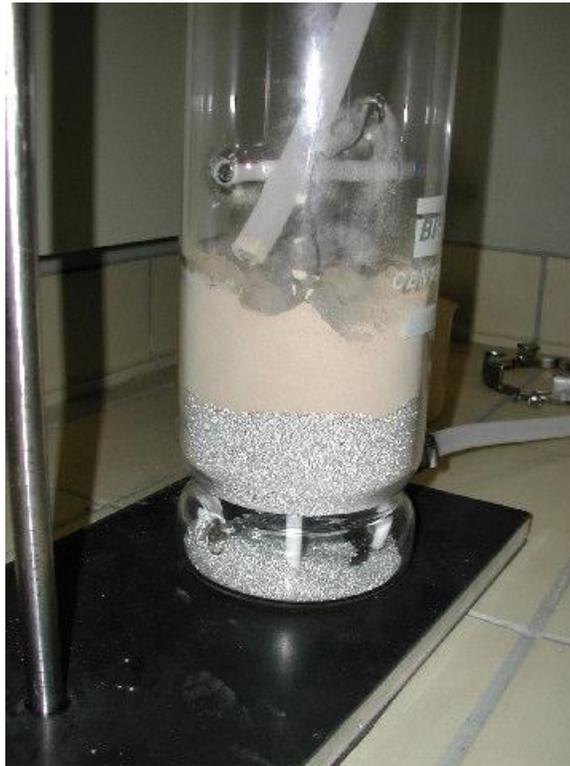


Figura 15 – Etapa de preenchimento: colocação da primeira camada de argila no cilindro.



Figura 16 – Etapa de preenchimento: colocação da segunda camada de microesferas de vidro no cilindro.



Figura 17 – Etapa de preenchimento: cilindro preenchido com os sedimentos.

3.2.3 – Injeção da mistura gasosa

Com o cilindro preenchido, a próxima etapa do experimento inicia-se com a injeção da mistura gasosa. Inicialmente o gás foi injetado com a vazão mínima permitida pelo rotâmetro, medidor de fluxo (figuras 18 e 19). Utilizou-se o valor dez, que equivale a dois mililitros por minuto, segundo escala de conversão do fabricante (tabela 5). Foi escolhido iniciar pela vazão mínima para observar a percolação dos gases nos sedimentos, investigando se ocorreria uma direção preferencial de percolação, que poderia ser, por exemplo, a interface argila/parede do cilindro.



Figura 18 – Conjunto rotâmetro (esquerda) e regulador de pressão (direita).

032-41

FLOWMETER CALIBRATION DATA

SCOTT & BOWDEN

Table Number : 032-41(01,02,03,04)
 Date : 03/05/04

Measuring Temperature : 70 deg F
 Measuring Pressure : 14.70 psia

Flow Conditions : 2.0000 g to 200.00 g
 Accuracy : of Standard

SCALE READINGS AT CENTER OF ROTAR

Flow Standard	Scale 01	Scale 02	Scale 03	Scale 04	Scale 05	Scale 06	Scale 07	Scale 08	Scale 09	Scale 10	Scale 11	Scale 12	Scale 13	Scale 14	Scale 15	Scale 16	Scale 17	Scale 18	Scale 19	Scale 20
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40
2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80
3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20
3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60
4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40
4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20
5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60
6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40
6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80
7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20	7.20
7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60
8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40
8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80	8.80
9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20	9.20
9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60
10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

ALLIANCE INSTRUMENTS & CONTROLS, INC

20 Corporate Drive, Orono, Maine 04469
 Phone: +1 (845) 770-3000 or Toll-Free 1-800-888-2607 • FAX: +1 (845) 770-3010

Tabela 5 – Escala de conversão do rotâmetro dada pelo fabricante.



Figura 19 – Detalhe do rotâmetro operando com vazão no valor 10 equivalente a 2 ml/min.

A programação para a injeção dos gases foi de oito horas diárias, com o início pela manhã e o fechamento na parte da tarde.

3.2.4 – Coleta das amostras

As amostras foram coletadas com o objetivo de analisar o comportamento dos gases livres, oclusos e adsorvidos, através de ferramentas de análise do tipo *probe* e *headspace*, para gases livres, *blender*, para gases oclusos, e extração ácida para os gases adsorvidos. Essas técnicas de análise são usadas comumente em geoquímica de superfície para amostragem de gás no solo e exsudações na água, Rocha (2005).

Os gases livres e oclusos são incluídos na categoria de gases intersticiais, pois estão presentes nos interstícios dos sedimentos. A diferença entre estas duas ocorrências diz respeito aos seus métodos de extração. Para os gases livres não há necessidade de usar processos mecânicos para desagregar a amostra, pois os gases possuem grande mobilidade dentro do sedimento, enquanto os gases oclusos são liberados somente após uso de processos mecânicos que desagregam a

amostra. Os gases adsorvidos são incluídos na categoria de gases de contato, pois estão aderidos quimicamente aos minerais ou superfícies orgânicas, Abrams *et al.* (2004).

As amostras para *probe* foram coletadas ao longo dos experimentos durante a injeção dos gases e antes de desmontar o cilindro, enquanto as amostras para *headspace*, *blender* e adsorvidos foram coletadas somente no final de cada etapa dos experimentos, após o desmonte do cilindro (figura 20) em três partes.



Figura 20 – Início do desmonte do cilindro para coleta da argila.

A forma de ocorrência dos gases de hidrocarbonetos e os métodos de amostragem podem ser descritos brevemente a seguir:

- Gases Livres:
 - *Probe*: corresponde a uma leitura direta de gases livres, Rocha (2005). As amostras de *probe* foram coletadas nas três porções do cilindro onde se encontram os quatro septos que permitem a coleta dos gases. O procedimento para a sua obtenção consiste em introduzir, nos septos laterais do cilindro, uma seringa acoplada a um *vacutainer* (figuras 21 e 22) para

capturar os gases livres presentes nos sedimentos. Em seguida o material é levado ao laboratório para análise de cromatografia gasosa, onde são analisados os hidrocarbonetos.



Figura 21 – Material utilizado para a coleta de amostras tipo probe.



Figura 22 – Procedimento para a coleta de amostra tipo probe.

- *Headspace*: Técnica de amostragem empregada em geoquímica de superfície para a coleta de hidrocarbonetos leves tanto sob a forma gasosa (faixa de metano – C₁ a butano – C₄) como de vapor (pentano ou C₅), Mello (2001), (figura 23). A seqüência de amostragem consiste nas seguintes ações: inicialmente uma amostra de solo é introduzida num recipiente ocupando aproximadamente 1/3 de seu volume. A seguir, acrescenta-se água destilada ou deionizada com um determinado bactericida para evitar a proliferação de micro organismos (figuras 24 e 25). Opcionalmente o bactericida pode ser substituído por uma solução contendo entre 25 a 33% de cloreto de sódio, considerado como agente atenuador da proliferação de bactérias. A solução deve ultrapassar o nível de solos de modo a completar outro terço do recipiente. O terço final situado na parte mais alta do recipiente deve ser reservado a retenção de gases e vapores de hidrocarbonetos.

Em laboratório, o recipiente é submetido a aquecimento e vibração para facilitar a subida dos hidrocarbonetos livres contidos no solo para a porção vazia do *headspace*. Após um determinado tempo pré-estabelecido, com o auxílio de um septo de cromatógrafo, existente na parte superior do recipiente, retira-se com uma seringa, uma parte do material contido no

headspace que, a seguir, é introduzida no cromatógrafo gasoso para análise de hidrocarbonetos geralmente na faixa de metano (C₁) a pentano (C₅).



Figura 23 – Técnica do Headspace, Mello (2001).



Figura 24 – Coleta da argila para amostra tipo headspace.



Figura 25 – Preparação de amostra do tipo headspace. A direita observa-se frasco com o bactericida.

- Gases Oclusos:
 - *Blender*: Técnica de amostragem empregada em geoquímica de superfície para analisar os gases oclusos nos sedimentos, Abrams *et al.* (2004). A seqüência de amostragem consiste nas seguintes ações: inicialmente um volume de solo é colocado num recipiente projetado com lâminas de aço (figura 26). A seguir, acrescenta-se água destilada ou deionizada, fecha-se o conjunto e com o auxílio de um agitador industrial, agita-se o conjunto por três minutos com o intuito de desagregar toda a amostra, liberando os gases oclusos presente nos sedimentos (figura 27).
Na parte superior do recipiente existe um septo de cromatógrafo para a coleta dos gases, retirados com o auxílio de uma seringa (figura 28), que serão analisados por cromatografia gasosa.



Figura 26 – Recipiente onde são preparadas as amostras do tipo Blender.



Figura 27 – Configuração da amostra após ser desagregada.



Figura 28 – Coleta dos gases para análise em amostras do tipo Blender.

- Gases Adsorvidos:
 - Extração ácida: Técnica de análise empregada em geoquímica de superfície para analisar os gases adsorvidos. Para isto, foi utilizado o método de gás adsorvido em sedimento (SSG) desenvolvido por Horvitz (1985) e mais tarde modificado pela Companhia de Petróleo Phillips. O método SSG analisa hidrocarbonetos leves (C1 – C5+), usando extração direta de ácidos de solos ou sedimentos próximos à costa ou em alto-mar. É também conhecido na indústria como gás adsorvido, gás adsorvido de Horvitz, gás de ácido extraído ou gás vinculado.
- Os sedimentos foram coletados em sacos de amostras esterelizados e enviados ao Cenpes (figura 29), onde ficaram armazenados em um freezer até serem remetidos ao laboratório especializado para esta análise.



Figura 29 – Amostras coletadas para análise de adsorvidos.

Com o intuito de se obter uma padronização na identificação das amostras, criou-se uma codificação:

- As duas primeiras letras (em maiúsculas) identificam o tipo de amostra coletada:
Probe – PB, *headspace* – HD, *blender* – BL, adsorvido – AD.
- A letra seguinte identifica a porção amostrada no cilindro, a saber:
Inferior – I, Média – M, Superior – S, *Headspace* – H e ainda Tampo – T (essa última amostra é coletada com um saco *SKC* ou *Quality Sample Bag* acoplada na tampa do cilindro e destina-se, a saber, quanto do gás e o que saiu após ter passado por toda a argila – que também será do tipo *probe*).
- A seguir foi escrito o número da ordem de amostragem.

As seqüências das amostras coletadas foram devidamente preenchidas conforme tabela da figura 30, com os seguintes dados:

AMOSTRA	COLETA			Observações
	Data	Hora	Tipo	

Figura 30 – Modelo de tabela usada para registro de coleta de amostras.

As análises de *probe*, *headspace* e *blender* foram feitas no laboratório de cromatografia gasosa do Cenpes – Petrobrás enquanto as análises de gases adsorvidos foram feitas pela HRT & Petroleum Ltda e sua parceira GMT nos EUA.

3.2.5 – Primeira parte do experimento: a fase com umidade natural

Como já mencionado anteriormente, decidiu-se avaliar o teor de umidade como variável principal na interação entre as argilas e a mistura gasosa de hidrocarbonetos. Na primeira fase fez-se o experimento utilizando as argilas em seu estado natural, ou seja, somente com a sua umidade natural. Optou-se primeiro realizar os experimentos com a bentonita e posteriormente com a caulinita.

3.2.5.1 – Experimento com a bentonita

Inicialmente determinou-se o teor de umidade da bentonita. Este ensaio foi realizado no Cenpes, utilizando o método da determinação de umidade por infravermelho – balança termogravimétrica, obtendo-se o valor de 11,6%.

Após a montagem do cilindro e a colocação da camada de microesferas de vidro, introduziu-se a bentonita seguindo os procedimentos já descritos anteriormente. Durante o preenchimento do cilindro foi observado que havia vazamento dos sedimentos para a câmara de injeção dos gases (figura 31), através da base de sustentação da tela de aço, sendo necessário o desmonte do conjunto para trocar o anel de vedação.



Figura 31 – Vazamento dos sedimentos para a câmara de Injeção.

Com a substituição realizada (figura 32), o cilindro foi totalmente preenchido e deu-se início à injeção dos gases.



Figura 32 – Após substituição do anel de vedação não houve vazamentos.

A injeção dos gases foi feita por duas semanas consecutivas, sendo realizada em um período de oito horas diárias, na terceira semana não houve injeção, quando o conjunto permaneceu em repouso com o intuito de estabilização dos gases. Após o período de estabilização foram coletadas amostras do tipo *headspace*, *blender* e adsorvido. As amostras tipo “Tampo” foram coletadas sempre que a *Quality Sample Bag* era preenchida.

Na tabela 6 apresenta-se os dados referentes ao cronograma de injeção dos gases para bentonita com umidade natural.

DIA	ABERTURA	FECHAMENTO
10/1/2006	08:47	16:51
11/1/2006	08:23	16:26
12/1/2006	08:18	16:15
13/1/2006	08:22	16:21
16/1/2006	08:23	16:25
17/1/2006	08:20	16:50
18/1/2006	08:53	16:49
19/1/2006	08:44	16:25

Tabela 6 – Cronograma de injeção dos gases para bentonita com umidade natural (umidade 11,6%).

O cronograma para coleta de amostras tipo *probe* em relação ao tempo de injeção dos gases foi o seguinte:

- 00 h, 02hs, 04hs, 08hs, 16hs, 32hs

Ao longo das semanas de injeção, foram feitas algumas observações de relevância significativa, que são brevemente listadas a seguir:

- Para verificar se não havia escape dos gases na mangueira de conexão do rotâmetro/cilindro, ao longo das junções do cilindro, nos septos laterais de amostragem, além de constatar a percolação dos gases da base até o topo do cilindro e mensurar o valor de *background* de metano no laboratório e na capela, foi usado o equipamento Metrex 2 (figura 33), de propriedade do Cenpes/Petrobras. Esse aparelho nos fornece a medida instantânea dos valores de metano em ppm, sua escala de medição é dada em valores múltiplos de 5, sendo que a partir de 50 ppm ele emite um alarme sonoro. Com o uso desse aparelho foi constatado que não havia nenhum vazamento dos gases nos locais já citados; o *background* do laboratório e do interior da capela oscilou de 5 a 10 ppm, e também foi constatada a percolação dos gases ao longo do cilindro (figura 34). Para isso, foi retirado o *Quality Sample Bag* e mediu-se diretamente na conexão o valor de 300 ppm de metano.



Figura 33 –Detalhe do aparelho usado para verificar escapamentos dos gases.



Figura 34 – Teste para verificar escapamentos dos gases.

- Devido aos problemas com o material, as amostras “tampo” foram abandonadas, pois alguns *Quality Sample Bag* apresentaram vazamento na válvula de conexão, sendo constatado pelo Metrex 2.

Após o tempo de estabilização foram coletadas as amostras do tipo *headspace*, *blender* e adsorvido. Antes de desmontar o cilindro para estas amostragens foram coletadas amostras tipo *probe*.

Para identificar as amostras, o cilindro foi dividido em quatro partes, sendo a camada de microesferas de vidro o critério de definição dos intervalos de amostragem, ficando os intervalos divididos em: superior 1 (S1), superior (S), médio (M), inferior (I).

Do intervalo S1 foi coletada amostra somente para a análise de adsorvido, devido a quantidade limitada de sedimento, dos demais intervalos foram coletadas

amostras para todos os tipos de análise. A tabela 7, com os dados sobre a coleta de amostras, pode ser vista a seguir:

AMOSTRA	COLETA			OBSERVAÇÕES
	DATA	HORA	TIPO	
PBH01	10/1/2006	08:45	PROBE	LOTE 01
PBS01	10/1/2006	08:45	PROBE	LOTE 01
PBM01	10/1/2006	08:46	PROBE	LOTE 01
PBI01	10/1/2006	08:46	PROBE	LOTE 01
PBB01	10/1/2006	08:46	PROBE	LOTE 01
PBH02	10/1/2006	10:47	PROBE	LOTE 02
PBS02	10/1/2006	10:47	PROBE	LOTE 02
PBM02	10/1/2006	10:48	PROBE	LOTE 02
PBI02	10/1/2006	10:48	PROBE	LOTE 02
PBB02	10/1/2006	10:49	PROBE	LOTE 02
PBH03	10/1/2006	12:47	PROBE	LOTE 03
PBS03	10/1/2006	12:47	PROBE	LOTE 03
PBM03	10/1/2006	12:48	PROBE	LOTE 03
PBI03	10/1/2006	12:48	PROBE	LOTE 03
PBB03	10/1/2006	12:48	PROBE	LOTE 03
PBH04	10/1/2006	16:47	PROBE	LOTE 04
PBS04	10/1/2006	16:47	PROBE	LOTE 04
PBM04	10/1/2006	16:48	PROBE	LOTE 04
PBI04	10/1/2006	16:48	PROBE	LOTE 04
PBB04	10/1/2006	16:49	PROBE	LOTE 04
PBH05	11/1/2006	16:23	PROBE	LOTE 05
PBS05	11/1/2006	16:23	PROBE	LOTE 05
PBM05	11/1/2006	16:24	PROBE	LOTE 05
PBI05	11/1/2006	16:24	PROBE	LOTE 05
PBB05	11/1/2006	16:24	PROBE	LOTE 05
PBT01	12/1/2006	16:10	PROBE	LOTE 06
PBT02	13/1/2006	13:18	PROBE	LOTE 07
PBH06	13/1/2006	16:18	PROBE	LOTE 08
PBS06	13/1/2006	16:18	PROBE	LOTE 08
PBM06	13/1/2006	16:18	PROBE	LOTE 08
PBI06	13/1/2006	16:19	PROBE	LOTE 08
PBB06	13/1/2006	16:19	PROBE	LOTE 08
PBR01	16/1/2006	15:07	PROBE	LOTE 09
PBR02	16/1/2006	15:07	PROBE	LOTE 09
PBR03	16/1/2006	15:08	PROBE	LOTE 09
PBH07	8/2/2006	14:14	PROBE	LOTE 10
PBS07	8/2/2006	14:14	PROBE	LOTE 10
PBM07	8/2/2006	14:15	PROBE	LOTE 10
PBI07	8/2/2006	14:15	PROBE	LOTE 10
PBB07	8/2/2006	14:16	PROBE	LOTE 10
PBT07	8/2/2006	14:19	PROBE	LOTE 10
HDS101	8/2/2006	14:32	HEADSPACE	ANULADA
ADS101	8/2/2006	14:37	ADSORVIDO	LOTE 10
HDS01	8/2/2006	14:43	HEADSPACE	ANULADA
ADS01	8/2/2006	14:55	ADSORVIDO	LOTE 10
BI S01	8/2/2006	15:02	BI ENDER	LOTE 10
HDM01	8/2/2006	15:07	HEADSPACE	LOTE 10
ADM01	8/2/2006	15:18	ADSORVIDO	LOTE 10
BI M01	8/2/2006	15:26	BI ENDER	LOTE 10
HDI01	8/2/2006	15:34	HEADSPACE	LOTE 10
ADI01	8/2/2006	15:48	ADSORVIDO	LOTE 10
BI I01	8/2/2006	15:55	BI ENDER	LOTE 10
HDB01	8/2/2006	16:01	HEADSPACE	LOTE 10
ADB01	8/2/2006	16:12	ADSORVIDO	LOTE 10
BI B01	8/2/2006	16:18	BI ENDER	LOTE 10
BI I01	9/2/2006	11:06	BI ENDER	LOTE 10
BI M01	9/2/2006	11:14	BI ENDER	LOTE 10
BI S01	9/2/2006	11:33	BI ENDER	LOTE 10
BI B01	9/2/2006	11:25	BI ENDER	LOTE 10
HDS01	9/2/2006	11:28	HEADSPACE	LOTE 10

Tabela 7 – Registro de coleta de amostras para bentonita com umidade natural (umidade 11,6%).

Faz-se necessário relatar algumas observações feitas durante a coleta dos sedimentos, que são:

- O motivo do cancelamento das amostras HDS101 / HDS01 foi a impossibilidade de realizar a análise de *headspace* devido a expansividade da bentonita. Inicialmente foram usadas as quantidades indicadas no amostrador para sedimento e água, mas essa quantidade de água não permitiu que a argila fosse completamente saturada ficando uma grande quantidade de material seco. Então foram realizados ensaios expeditos para achar as proporções ideais, suficientes para aumentar o grau de umidade da argila e ainda permitir a presença de uma lâmina d'água, chegando-se à proporção de seis partes de água, para uma parte de argila.
- Como se pode observar existem registros duplos de material coletado para análise do tipo *blender* (BL). As amostras datadas dia 8/2/2006 são referentes a retirada do material cilindro, realizada no laboratório de via úmida do setor de geologia de engenharia e ambiental, enquanto que as amostras datadas do dia 9/2/2006 são referentes a coleta dos gases, após tratamento laboratorial, realizado no setor de geoquímica do Cenpes.
- As proporções de água e bentonita usadas para o *blender* foram as mesmas usadas para o *headspace*, ou seja, 6:1.
- Como houve sobra do material coletado para *blender* (BL) da parte superior (S) do cilindro, a amostra para análise tipo *headspace* do intervalo superior (HDS01) pode ser refeita.

3.2.5.2 – Experimento com a caulinita

A exemplo do que foi feito com a bentonita, também foi medida a umidade da caulinita, encontrando-se o valor de 1,5%, neste caso a norma usada para determinar a umidade foi NBR 7182 (ABNT, 1986). Este ensaio foi realizado no laboratório de via úmida, do setor de geologia de engenharia e ambiental da UFRJ. Os cuidados para o preenchimento do cilindro foram os mesmos usados no experimento anterior.

A injeção dos gases foi feita por duas semanas consecutivas, sendo realizada em um período de oito horas diárias, na terceira semana não houve injeção, o conjunto permaneceu em repouso com o intuito de estabilização dos gases,

somente depois desse período de estabilização foram coletadas amostras do tipo *headspace*, *blender* e adsorvido.

Na tabela 8 apresenta-se os dados referentes ao cronograma de injeção dos gases para caulinita com umidade natural.

DIA	ABERTURA	FECHAMENTO
13/2/2006	09:03	17:04
14/2/2006	08:53	17:01
15/2/2006	09:30	17:00
16/2/2006	08:25	16:56
17/2/2006	08:28	16:28
20/2/2006	09:11	17:12
21/2/2006	08:40	16:44
22/2/2006	08:30	16:40
23/2/2006	08:35	16:45

Tabela 8 – Cronograma de injeção dos gases para caulinita com umidade natural (umidade 1,5%).

O cronograma para coleta de amostras tipo *probe* em relação ao tempo de injeção dos gases foi o seguinte:

- 00 h, 02hs, 04hs, 08hs, 16hs, 32hs, 48hs, 64hs, 72hs

Após o tempo de estabilização foram coletadas as amostras do tipo *headspace*, *blender* e adsorvido. Antes de desmontar o cilindro para estas amostragens foram coletadas amostras tipo *probe*. Os procedimentos seguidos foram os mesmos adotados para o experimento com a bentonita.

Na tabela 9 apresenta-se os dados referentes a coleta de amostras para análise da caulinita com umidade natural:

AMOSTRA	COLETA			OBSERVAÇÕES
	DATA	HORA	TIPO	
PBH08	13/2/2006	09:00	PROBE	LOTE 12
PBS08	13/2/2006	09:01	PROBE	LOTE 12
PBM08	13/2/2006	09:01	PROBE	LOTE 12
PBI08	13/2/2006	09:02	PROBE	LOTE 12
PBR08	13/2/2006	09:02	PROBE	LOTE 12
PBH09	13/2/2006	11:02	PROBE	LOTE 13
PBS09	13/2/2006	11:02	PROBE	LOTE 13
PBM09	13/2/2006	11:02	PROBE	LOTE 13
PBI09	13/2/2006	11:03	PROBE	LOTE 13
PBR09	13/2/2006	11:03	PROBE	LOTE 13
PBH10	13/2/2006	13:00	PROBE	LOTE 14
PBS10	13/2/2006	13:00	PROBE	LOTE 14
PBM10	13/2/2006	13:00	PROBE	LOTE 14
PBI10	13/2/2006	13:01	PROBE	LOTE 14
PBR10	13/2/2006	13:01	PROBE	LOTE 14
PBH11	13/2/2006	17:00	PROBE	LOTE 15
PBS11	13/2/2006	17:00	PROBE	LOTE 15
PBM11	13/2/2006	17:01	PROBE	LOTE 15
PBI11	13/2/2006	17:01	PROBE	LOTE 15
PBR11	13/2/2006	17:02	PROBE	LOTE 15
PBH12	14/2/2006	16:58	PROBE	LOTE 16
PBS12	14/2/2006	16:59	PROBE	LOTE 16
PBM12	14/2/2006	17:00	PROBE	LOTE 16
PBI12	14/2/2006	17:00	PROBE	LOTE 16
PBR12	14/2/2006	17:01	PROBE	LOTE 16
PBH13	16/2/2006	16:54	PROBE	LOTE 17
PBS13	16/2/2006	16:55	PROBE	LOTE 17
PBM13	16/2/2006	16:55	PROBE	LOTE 17
PBI13	16/2/2006	16:55	PROBE	LOTE 17
PBR13	16/2/2006	16:56	PROBE	LOTE 17
PBH14	20/2/2006	17:11	PROBE	LOTE 18
PBS14	20/2/2006	17:11	PROBE	LOTE 18
PBM14	20/2/2006	17:11	PROBE	LOTE 18
PBI14	20/2/2006	17:12	PROBE	LOTE 18
PBR14	20/2/2006	17:12	PROBE	LOTE 18
PBH15	22/2/2006	16:38	PROBE	LOTE 19
PBS15	22/2/2006	16:39	PROBE	LOTE 19
PBM15	22/2/2006	16:39	PROBE	LOTE 19
PBI15	22/2/2006	16:39	PROBE	LOTE 19
PBR15	22/2/2006	16:40	PROBE	LOTE 19
PBH16	23/2/2006	16:45	PROBE	LOTE 20
PBS16	23/2/2006	16:45	PROBE	LOTE 20
PBM16	23/2/2006	16:46	PROBE	LOTE 20
PBI16	23/2/2006	16:46	PROBE	LOTE 20
PBR16	23/2/2006	16:46	PROBE	LOTE 20
PBC01	10/3/2006	09:57	PROBE	LOTE 21
PBC02	10/3/2006	09:57	PROBE	LOTE 21
PBC03	10/3/2006	09:57	PROBE	LOTE 21
PBH17	16/3/2006	15:10	PROBE	LOTE 22
PBS17	16/3/2006	15:10	PROBE	LOTE 22
PBM17	16/3/2006	15:10	PROBE	LOTE 22
PBI17	16/3/2006	15:10	PROBE	LOTE 22
PBR17	16/3/2006	15:11	PROBE	LOTE 22
PBT17	16/3/2006	15:12	PROBE	LOTE 22
HDB02	16/3/2006	15:29	HEADSPACE	LOTE 22
BLB02	16/3/2006	15:36	BLENDER	LOTE 22
ADB02	16/3/2006	15:42	ADSORVIDO	LOTE 22
AD102	16/3/2006	15:50	ADSORVIDO	LOTE 22
HDS02	16/3/2006	15:54	HEADSPACE	LOTE 22
BLS02	16/3/2006	15:58	BLENDER	LOTE 22
ADS02	16/3/2006	16:00	ADSORVIDO	LOTE 22
HDM02	16/3/2006	16:04	HEADSPACE	LOTE 22
BLM02	16/3/2006	16:06	BLENDER	LOTE 22
ADM02	16/3/2006	16:10	ADSORVIDO	LOTE 22
HDI02	16/3/2006	16:18	HEADSPACE	LOTE 22
BLI02	16/3/2006	16:20	BLENDER	LOTE 22
ADI02	16/3/2006	16:25	ADSORVIDO	LOTE 22
BLI02	17/3/2006	09:45	BLENDER	LOTE 23
BLM02	17/3/2006	09:55	BLENDER	LOTE 23
BLB02	17/3/2006	10:05	BLENDER	LOTE 23
BLS02	17/3/2006	10:15	BLENDER	LOTE 23

Tabela 9 – Registro de coleta de amostras para caulinita com umidade natural (umidade 1,5%).

Faz-se necessário relatar algumas observações feitas durante a coleta dos sedimentos, que são:

- Para a análise de *headspace* foi colocado no *Isojar* um volume de 100 ml de caulinita e posteriormente, completou-se com água até o nível indicado no recipiente.
- Novamente se pode observar que existem registros duplos de material coletado para análise do tipo *blender* (BL). As amostras datadas do dia 16/3/2006 são referentes a retirada do material do cilindro ainda no laboratório da UFRJ, enquanto que as amostras datadas do dia 17/3/2006 são referentes a coleta dos gases, após tratamento laboratorial, realizado no setor de geoquímica do Cenpes.
- As proporções de água e caulinita usadas para o *blender* foram: cinco partes de água para três partes de argila.

3.2.6 – Segunda parte do experimento: a fase úmida

O grande desafio nessa próxima fase foi determinar a umidade ideal para obter-se um comportamento satisfatório na relação dos gases com as argilas. Inicialmente pensou-se em trabalhar nas argilas com um teor de umidade bem maior do que o encontrado em seu estado natural. Para isso foram realizados testes no laboratório para achar a proporção ideal entre água/bentonita (figura 35) e água/caulinita (figura 36). Outro problema a ser encarado é como conseguir moldar a mistura dentro do cilindro, de modo a preenchê-lo, não permitindo a presença de vazios (figura 37). Todos esses aspectos serão discutidos a seguir.



Figura 35 – Ensaio de preparação de mistura água/bentonita na razão 4:1.

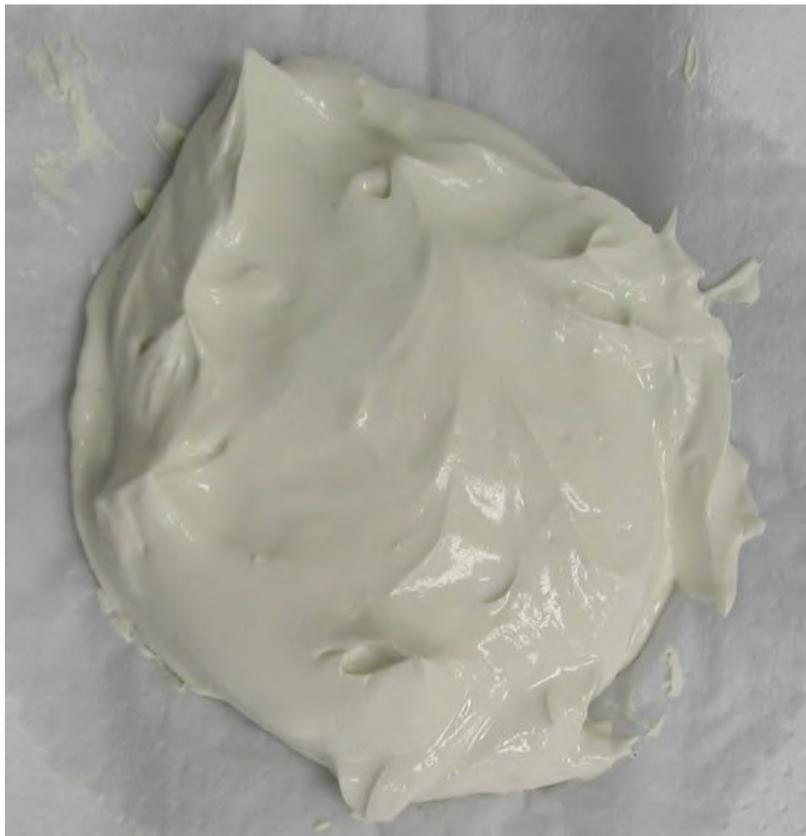


Figura 36 – Ensaio de preparação de mistura água/caulinita na razão 1:2.



Figura 37 – Observa-se a dificuldade de preencher o cilindro de modo a não permitir a presença de volumes de vazio.

3.2.6.1 – Experimento das argilas com umidade alta

Para a realização do experimento com a bentonita umidade alta foram feitos procedimentos em laboratório com a finalidade de aumentar muito seu teor de umidade e conseguir uma mistura com plasticidade suficiente para se moldar no cilindro sem permitir a existência de volume de vazios preenchidos por ar.

O ensaio foi feito misturando-se proporções de bentonita e água que foram agitadas em uma coqueteleira industrial para obter uma homogeneização da mistura (figura 38).



Figura 38 – Coqueteleira utilizada para preparação de mistura homogênea água/argila.

A bentonita tem a característica de absorver muita água, por isso a razão inicial da mistura foi de três partes de água para uma parte de bentonita, com isso, obteve-se uma mistura pastosa, mas com baixa plasticidade (figura 39) o que tornou impossível a moldagem no cilindro. Na próxima tentativa, foi acrescentada uma parte de água, tornando a proporção 4:1, dessa forma obteve-se uma mistura com plasticidade mais alta e a princípio considerada ideal.



Figura 39 – Ensaio de preparação de mistura água/bentonita na razão 3:1.

O próximo passo consistiu no preenchimento do cilindro (figura 40), que foi realizado seguindo os métodos adotados nos experimentos anteriores. Com o cilindro preenchido iniciou-se a injeção dos gases.



Figura 40 – Etapa de preenchimento do cilindro para injeção dos gases, na fase saturada.

Passadas poucas horas do início da injeção, foi observado que a mistura havia extravasado pelas junções do cilindro (figuras 41 e 42). Esse comportamento foi atribuído ao fato do gás não ter conseguido percolar através da mistura, que se tornou uma barreira praticamente impermeável, aumentando a pressão dos gases na câmara de injeção, localizada na base do cilindro. Quando a pressão dos gases tornou-se maior que a pressão de carga exercida pela coluna de sedimentos, a mistura foi elevada (figura 43) e sendo comprimida no topo do cilindro, extravasando pela zona de fraqueza representada pelas junções.



Figura 41 – Extravasamento da mistura pela junção das seções do cilindro.



Figura 42 – Detalhe da desestruturação da mistura na parte interna do cilindro.



Figura 43 – Detalhe do fenômeno responsável pelo extravasamento da mistura.

Para contornar este fato foi acrescentado microesferas de vidro na mistura, para simular o efeito do aumento da permeabilidade. Foram tentadas algumas proporções entre bentonita, microesferas de vidro e água (1:1:4; 1:3:4; 1:9:4), em todas o efeito foi o mesmo, a mistura se elevou (figuras 44 e 45).

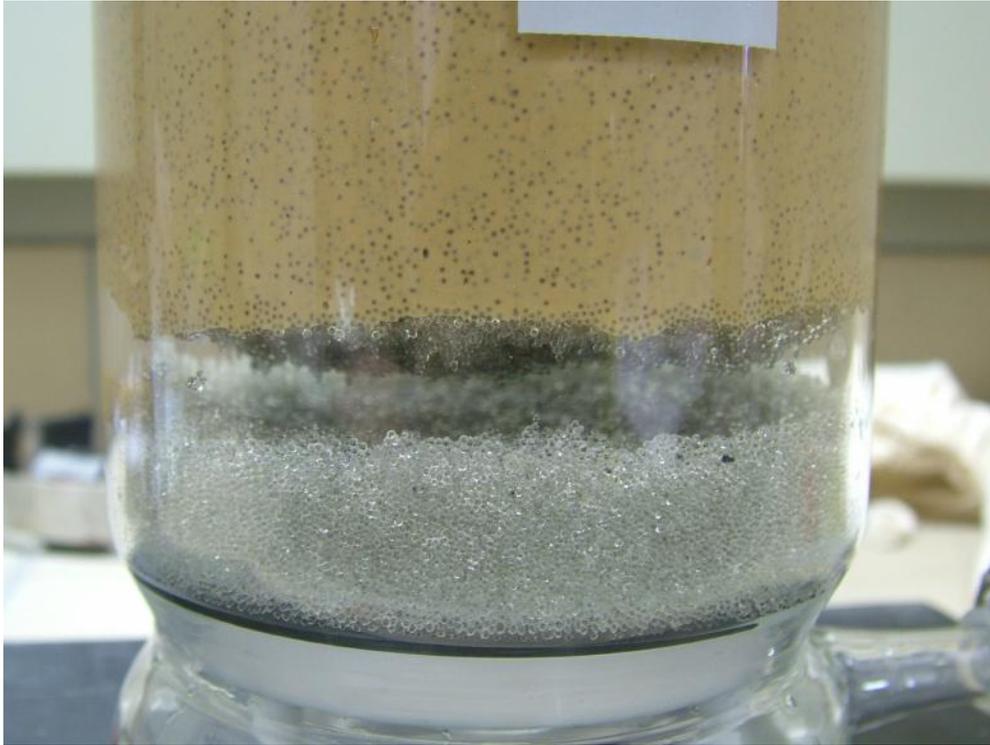


Figura 44 – Mesmo com o uso de microesferas de vidro na proporção 1:3:4 o conjunto se elevou.

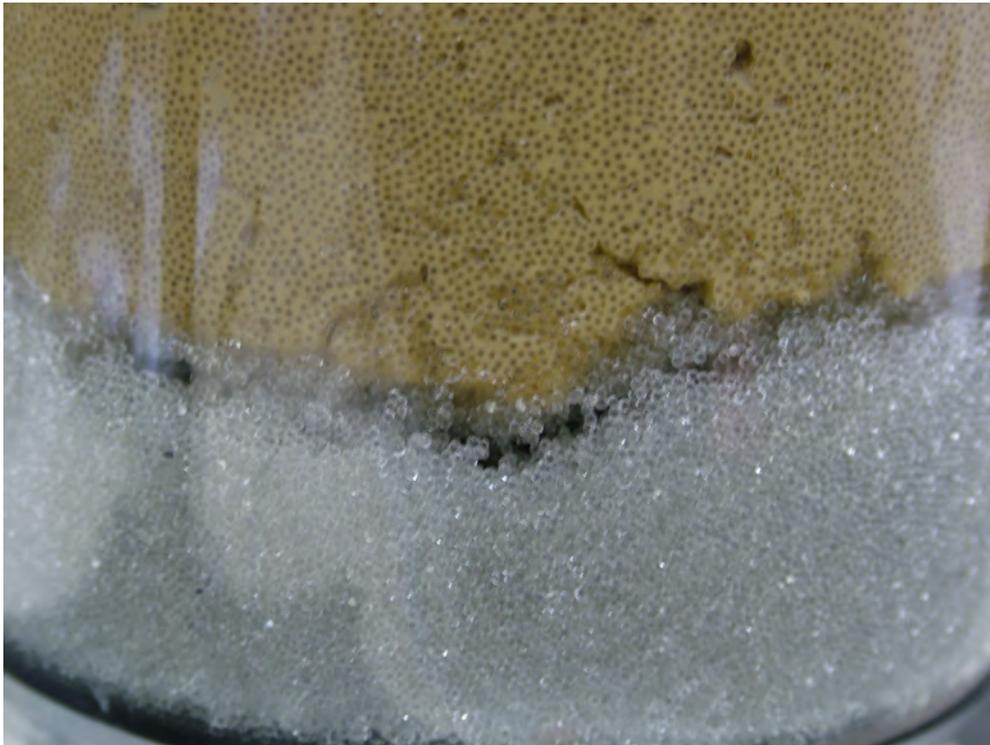


Figura 45 – Mesmo com o uso de microesferas de vidro na proporção 1:9:4 o conjunto se elevou.

Para a realização do experimento com a caulinita umidade alta, foram seguidos os mesmos ensaios de laboratório, adotando-se os mesmos procedimentos usados com a bentonita.

A caulinita absorve uma quantidade bem menor de água, por isso a razão inicial da mistura foi de uma parte de água para duas partes de caulinita, com isso, obteve-se uma mistura com plasticidade alta e a princípio considerada ideal.

Feito isto, mediante os problemas apresentados pela bentonita foi feito um ensaio preenchendo parcialmente o cilindro e injetando os gases para observar o comportamento (figura 46). Foi constatado que assim como na bentonita o conjunto se elevou (figura 47), então se tentou adicionar as microesferas de vidro, para simular o efeito do aumento da permeabilidade, e o resultado foi o mesmo, o conjunto se elevou (figura 48).



Figura 46 – Ensaio para verificar comportamento da caulinita saturada durante injeção dos gases.



Figura 47 – Comportamento da caulinita durante injeção dos gases, similar a bentonita.



Figura 48 – Mesmo com o uso de microesferas de vidro o conjunto se elevou.

Mediante esses resultados, os ensaios nas argilas com umidade alta foi descartado, e decidiu-se preparar amostras com umidade diferente de seu estado natural.

3.2.6.2 – Experimento com a caulinita úmida

Nesta etapa, decidiu-se trabalhar inicialmente com a caulinita, principalmente devido aos problemas de excessiva absorção de água pela bentonita e a necessidade de se fazer ensaios preliminares com esta argila, a fim de obter a mistura ideal.

Uma outra característica dessa fase do experimento foi o uso de microesferas de vidro associadas às argilas em proporções volumétricas iguais, ou seja, misturou-se a mesma quantidade de microesferas de vidro e argila e acrescentou-se aos poucos uma quantidade de água (figura 49), expressa pelo teor de umidade. O valor encontrado para a umidade foi de 8,2% determinado segundo norma NBR 7182 (ABNT,1986).



Figura 49 – Mistura resultante da junção de caulinita, microesferas de vidro e água.

Os métodos para o preenchimento do cilindro (figura 50) foram os mesmos usados nos experimentos anteriores.



Figura 50 – Etapa intermediária do preenchimento do cilindro para caulinita fase úmida (umidade 8,2%).

A injeção dos gases foi feita por um período de três dias consecutivos, depois houve um período sem a injeção dos gases, para estabilização e somente depois deste período, foram coletadas amostras do tipo *headspace*, *blender* e adsorvido. O cronograma de injeção encontra-se na tabela 10.

DIA	ABERTURA	FECHAMENTO
10/4/2006	08:21	16:24
11/4/2006	09:32	#####
12/4/2006	#####	17:34

Tabela 10 – Cronograma de injeção dos gases para caulinita úmida (umidade 8,2%).

O cronograma para coleta de amostras tipo *probe* em relação ao tempo de injeção dos gases foi o seguinte:

- 00h, 02hs, 04hs, 08hs, 16hs, 32hs, 40hs

Após o tempo de estabilização foram coletadas amostras tipo *probe*. A seguir o cilindro foi desmontado e procedeu-se a coleta das amostras do tipo *headspace*, *blender* e adsorvido. Os procedimentos seguidos foram os mesmos adotados para o experimento com a bentonita.

Na tabela 11 apresenta-se os dados da coleta de amostras.

AMOSTRA	COLETA			OBSERVAÇÕES
	DATA	HORA	TIPO	
PBH 18	10/4/2006	08:19	PROBE	LOTE 24
PBS18	10/4/2006	08:19	PROBE	LOTE 24
PBM18	10/4/2006	08:20	PROBE	LOTE 24
PBI18	10/4/2006	08:20	PROBE	LOTE 24
PBB18	10/4/2006	08:20	PROBE	LOTE 24
PBH19	10/4/2006	10:19	PROBE	LOTE 25
PBS19	10/4/2006	10:19	PROBE	LOTE 25
PBM19	10/4/2006	10:19	PROBE	LOTE 25
PBI19	10/4/2006	10:20	PROBE	LOTE 25
PBB19	10/4/2006	10:20	PROBE	LOTE 25
PBH20	10/4/2006	12:14	PROBE	LOTE 26
PBS20	10/4/2006	12:14	PROBE	LOTE 26
PBM20	10/4/2006	12:14	PROBE	LOTE 26
PBI20	10/4/2006	12:15	PROBE	LOTE 26
PBB20	10/4/2006	12:15	PROBE	LOTE 26
PBH21	10/4/2006	16:21	PROBE	LOTE 27
PBS21	10/4/2006	16:21	PROBE	LOTE 27
PBM21	10/4/2006	16:22	PROBE	LOTE 27
PBI21	10/4/2006	16:22	PROBE	LOTE 27
PBB21	10/4/2006	16:22	PROBE	LOTE 27
PBH22	11/4/2006	17:31	PROBE	LOTE 28
PBS22	11/4/2006	17:31	PROBE	LOTE 28
PBM22	11/4/2006	17:32	PROBE	LOTE 28
PBI22	11/4/2006	17:32	PROBE	LOTE 28
PBB22	11/4/2006	17:33	PROBE	LOTE 28
PBH23	12/4/2006	09:33	PROBE	LOTE 29
PBS23	12/4/2006	09:33	PROBE	LOTE 29
PBM23	12/4/2006	09:34	PROBE	LOTE 29
PBI23	12/4/2006	09:34	PROBE	LOTE 29
PBB23	12/4/2006	09:34	PROBE	LOTE 29
PBH24	12/4/2006	17:31	PROBE	LOTE 30
PBS24	12/4/2006	17:31	PROBE	LOTE 30
PBM24	12/4/2006	17:32	PROBE	LOTE 30
PBI24	12/4/2006	17:32	PROBE	LOTE 30
PBB24	12/4/2006	17:32	PROBE	LOTE 30
PBH25	19/4/2006	14:12	PROBE	LOTE 31
PBS25	19/4/2006	14:13	PROBE	LOTE 31
PBM25	19/4/2006	14:13	PROBE	LOTE 31
PBI25	19/4/2006	14:14	PROBE	LOTE 31
PBB25	19/4/2006	14:14	PROBE	LOTE 31
ADS103	19/4/2006	14:30	ADSORVIDO	LOTE 32
ADS03	19/6/2006	14:34	ADSORVIDO	LOTE 32
HDS03	19/4/2006	14:41	HEADSPACE	LOTE 32
BI S03	19/4/2006	14:54	BI ENDER	LOTE 32
ADM03	19/4/2006	15:00	ADSORVIDO	LOTE 32
HDM03	19/4/2006	15:05	HEADSPACE	LOTE 32
BI M03	19/4/2006	15:12	BI ENDER	LOTE 32
ADI03	19/4/2006	15:23	ADSORVIDO	LOTE 32
HDI03	19/4/2006	15:27	HEADSPACE	LOTE 32
BI I03	19/4/2006	15:32	BI ENDER	LOTE 32

Tabela 11 – Registro de coleta de amostras para caulinita úmida (umidade 8,2%).

Faz-se necessário relatar algumas observações feitas durante a coleta dos sedimentos, que são:

- Para a análise de *headspace* foi colocado no *Isojar* um volume de 200 ml da mistura e posteriormente, completou-se com água até o nível indicado no recipiente.
- Não houve registros duplos de material coletado para análise do tipo *blender* (BL). Isto se deve ao fato de que foi cedido por empréstimo, ao laboratório da UFRJ, por parte do setor de geoquímica do Cenpes, os equipamentos necessários para tratamento laboratorial e coleta de gases.
- As proporções de água e mistura usadas para o *blender* foram: quatro partes de água para três partes de argila.

3.2.6.3 – Experimento com a bentonita úmida

Conforme já citado anteriormente, foi preparada a mistura de bentonita, microesferas de vidro e água (figura 51). Em seguida foi medido o teor de umidade deste material, conforme norma NBR 7182 (ABNT,1986) obtendo-se o valor de 13,2%.

Os métodos para o preenchimento do cilindro (figura 52) foram os mesmos usados nos experimentos anteriores.



Figura 51 – Processo de mistura entre bentonita, microesferas de vidro e água. Pode-se observar à esquerda parte mais úmida, dada por coloração mais escura.



Figura 52 – Detalhe da estrutura da mistura preparada para bentonita fase úmida (umidade 13,2%).

A injeção dos gases foi feita por um período de três dias consecutivos, depois houve um período sem a injeção dos gases, para estabilização, somente depois deste período, foram coletadas amostras do tipo *headspace*, *blender* e adsorvido. O cronograma de injeção dos gases encontra-se na tabela 12.

DIA	ABERTURA	FECHAMENTO
26/4/2006	08:58	16:56
27/4/2006	07:49	#####
28/4/2006	#####	15:53

Tabela 12 – Cronograma de injeção dos gases para bentonita úmida (umidade 13,2%).

O cronograma para coleta de amostras tipo *probe* em relação ao tempo de injeção dos gases foi o seguinte:

- 00h, 02hs, 04hs, 08hs, 16hs, 32hs, 40hs

Após o tempo de estabilização foram coletadas amostras tipo *probe*. A seguir o cilindro foi desmontado e procedeu-se a coleta das amostras do tipo *headspace*, *blender* e adsorvido. Os procedimentos seguidos foram os mesmos adotados para o experimento com a bentonita.

Na tabela 13 apresentam-se os dados sobre a coleta de amostras.

AMOSTRA	COLETA			OBSERVAÇÕES
	DATA	HORA	TIPO	
PBH26	26/4/2006	08:55	PROBE	LOTE 33
PBS26	26/4/2006	08:56	PROBE	LOTE 33
PBM26	26/4/2006	08:56	PROBE	LOTE 33
PBI26	26/4/2006	08:56	PROBE	LOTE 33
PBB26	26/4/2006	08:57	PROBE	LOTE 33
PBH27	26/4/2006	10:57	PROBE	LOTE 34
PBS27	26/4/2006	10:58	PROBE	LOTE 34
PBM27	26/4/2006	10:58	PROBE	LOTE 34
PBI27	26/4/2006	10:59	PROBE	LOTE 34
PBB27	26/4/2006	10:59	PROBE	LOTE 34
PBH28	26/4/2006	12:55	PROBE	LOTE 35
PBS28	26/4/2006	12:55	PROBE	LOTE 35
PBM28	26/4/2006	12:56	PROBE	LOTE 35
PBI28	26/4/2006	12:56	PROBE	LOTE 35
PBB28	26/4/2006	12:56	PROBE	LOTE 35
PBH29	26/4/2006	16:53	PROBE	LOTE 36
PBS29	26/4/2006	16:53	PROBE	LOTE 36
PBM29	26/4/2006	16:54	PROBE	LOTE 36
PBI29	26/4/2006	16:54	PROBE	LOTE 36
PBB29	26/4/2006	16:54	PROBE	LOTE 36
PBH30	27/4/2006	15:49	PROBE	LOTE 37
PBS30	27/4/2006	15:49	PROBE	LOTE 37
PBM30	27/4/2006	15:49	PROBE	LOTE 37
PBI30	27/4/2006	15:50	PROBE	LOTE 37
PBB30	27/4/2006	15:50	PROBE	LOTE 37
PBH31	28/4/2006	08:10	PROBE	LOTE 38
PBS31	28/4/2006	08:10	PROBE	LOTE 38
PBM31	28/4/2006	08:10	PROBE	LOTE 38
PBI31	28/4/2006	08:11	PROBE	LOTE 38
PBB31	28/4/2006	08:11	PROBE	LOTE 38
PBH32	28/4/2006	15:48	PROBE	LOTE 39
PBS32	28/4/2006	15:49	PROBE	LOTE 39
PBM32	28/4/2006	15:49	PROBE	LOTE 39
PBI32	28/4/2006	15:49	PROBE	LOTE 39
PBB32	28/4/2006	15:50	PROBE	LOTE 39
PBH33	5/5/2006	10:06	PROBE	LOTE 40
PBS33	5/5/2006	10:06	PROBE	LOTE 40
PBM33	5/5/2006	10:06	PROBE	LOTE 40
PBI33	5/5/2006	10:07	PROBE	LOTE 40
PBB33	5/5/2006	10:07	PROBE	LOTE 40
ADS104	5/5/2006	10:31	ADSORVIDO	LOTE 41
ADS04	5/5/2006	10:36	ADSORVIDO	LOTE 41
HDS04	5/5/2006	10:43	HEADSPACE	LOTE 41
BLS04	5/5/2006	10:54	BLENDER	LOTE 41
ADM04	5/5/2006	11:01	ADSORVIDO	LOTE 41
HDM04	5/5/2006	11:05	HEADSPACE	LOTE 41
BLM04	5/5/2006	11:15	BLENDER	LOTE 41
ADI04	5/5/2006	11:26	ADSORVIDO	LOTE 41
HDI04	5/5/2006	11:29	HEADSPACE	LOTE 41
BLI04	5/5/2006	11:36	BLENDER	LOTE 41

Tabela 13 – Registro de coleta de amostras para bentonita úmida (umidade 13,2%).

Faz-se necessário relatar a única observação feita durante a coleta dos sedimentos, que é:

- As proporções de água e mistura, usadas para o *headspace* foram as mesmas usadas para o *blender*: cinco partes de água para uma parte de mistura.

4 – RESULTADOS

Neste item serão apresentados, sob a forma de gráficos e tabelas, todos os resultados das análises determinadas no experimento.

4.1 – Resultados das análises para as amostras tipo *probe*

Na tabelas 14 a 17 apresenta-se os resultados das análises de amostras tipo *probe*, durante a injeção dos gases, em cada experimento.

AMOSTRA	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
PBH01	7,02	0,31	0,08	0,19	0,41	0,23	0,29	0,14	0,35
PBS01	6,47	0,30	0,06	0,19	0,39	0,23	0,26	0,14	0,32
PBM01	7,36	0,35	0,09	0,21	0,46	0,27	0,31	0,15	0,37
PBI01	6,98	0,32	0,07	0,20	0,40	0,24	0,30	0,14	0,37
PBB01	7,18	0,33	0,06	0,21	0,50	0,26	0,30	0,14	0,37
PBH02	527,41	52,47	1,65	1,04	0,63	0,28	0,32	0,15	0,38
PBS02	660,46	80,97	2,41	1,94	0,86	0,34	0,36	0,17	0,40
PBM02	1535,82	305,39	8,20	11,82	3,36	1,37	0,86	0,35	0,39
PBI02	3151,79	808,98	20,90	45,06	12,65	7,74	5,64	2,70	0,39
PBB02	8,94	0,68	0,08	0,23	0,43	0,27	0,32	0,15	0,37
PBH03	2204,57	416,66	11,22	16,46	4,56	1,79	1,30	0,47	0,38
PBS03	1780,05	353,28	9,41	15,22	4,22	1,85	1,39	0,51	0,30
PBM03	3268,45	803,48	20,66	45,37	12,40	7,70	6,62	2,79	0,37
PBI03	4696,78	1278,38	32,57	84,13	23,50	18,28	18,47	8,90	0,79
PBB03	10,12	1,01	0,09	0,31	0,53	0,33	0,39	0,19	0,45
PBH04	3099,45	767,64	20,00	44,25	12,05	3,89	15,71	0,03	0,15
PBS04	3006,92	756,12	19,70	44,77	12,18	4,11	16,87	0,04	0,15
PBM04	3604,71	946,54	24,48	60,08	0,06	6,41	27,73	0,05	0,18
PBI04	4175,21	1130,31	29,33	75,17	21,28	8,81	40,42	0,06	0,17
PBB04	9,00	1,01	0,12	0,24	0,47	0,11	0,59	0,02	0,19
PBH05	3821,70	1022,29	26,59	64,84	18,29	6,79	28,96	0,05	0,17
PBS05	3764,81	1007,29	26,24	64,27	18,26	6,79	29,14	0,05	0,16
PBM05	4195,48	1138,51	29,62	74,78	21,13	8,37	37,10	0,07	0,17
PBI05	4714,99	1285,13	33,49	86,30	24,77	10,21	47,84	0,07	0,16
PBB05	4696,78	1278,38	32,57	84,13	23,50	0,34	0,36	0,17	0,40
PBH06	5060,00	1359,32	34,98	91,38	26,22	21,51	23,89	12,09	2,09
PBS06	5392,62	1450,63	37,37	97,70	28,02	23,03	25,59	12,94	2,17
PBM06	5415,61	1468,82	37,79	100,46	28,81	24,30	27,30	13,70	2,17
PBI06	6035,51	1623,82	41,89	111,95	32,24	27,88	32,55	16,41	3,12
PBB06	10,08	1,08	0,09	0,27	0,53	0,30	0,36	0,17	0,37
PBH07	8,73	0,51	0,08	0,23	0,51	0,37	0,46	0,22	0,56
PBS07	8,82	0,53	0,08	0,24	0,48	0,37	0,45	0,22	0,57
PBM07	10,30	0,54	0,07	0,24	0,49	0,37	0,46	0,22	0,56
PBI07	9,59	0,55	0,09	0,24	0,53	0,38	0,45	0,22	0,56
PBB07	4,99	0,11	0,02	0,08	0,16	0,16	0,25	0,11	0,44

Tabela 14 – Resultado das análises das amostras tipo *probe* para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

AMOSTRA	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
PBH08	11,84	1,09	0,16	0,72	3,09	1,73	1,39	0,03	0,71
PBS08	7,70	0,27	0,08	0,21	0,97	0,65	0,58	0,24	0,79
PBM08	11,62	1,13	0,17	0,73	2,52	1,72	1,36	0,62	0,70
PBI08	13,48	1,09	0,15	0,69	2,93	1,64	1,29	0,57	0,68
PBB08	10,23	0,24	0,07	0,25	1,09	0,77	0,66	0,29	0,98
PBH09	540,50	58,44	1,79	1,11	0,52	0,28	0,37	0,15	0,57
PBS09	694,02	92,34	2,80	2,45	1,40	0,85	0,85	0,04	0,90
PBM09	1637,35	350,71	9,35	13,83	4,69	2,69	1,91	0,82	0,93
PBI09	3344,97	929,72	23,32	49,95	15,22	11,94	9,52	4,34	0,89
PBB09	10,65	0,16	0,03	0,11	0,20	0,24	0,36	0,16	0,64
PBH10	2341,90	469,10	12,48	18,10	5,39	2,88	2,36	0,90	0,63
PBS10	2525,67	535,49	14,14	22,67	7,13	4,25	3,58	1,43	0,82
PBM10	3243,62	841,11	21,23	45,58	13,75	11,06	10,50	4,51	0,96
PBI10	5031,43	1468,57	36,30	91,45	27,31	26,48	28,49	12,97	1,73
PBB10	16,49	1,53	0,14	0,42	0,73	0,59	0,70	0,32	0,84
PBH11	4954,38	1286,46	32,50	71,93	21,54	18,29	19,83	8,24	1,40
PBS11	5241,89	1375,00	34,70	78,15	23,36	20,45	22,31	9,33	1,59
PBM11	5830,73	1608,19	40,22	98,42	29,39	29,04	33,40	14,57	2,87
PBI11	4976,43	1330,68	35,05	86,31	30,31	29,78	32,77	14,87	4,09
PBB11	13,19	1,35	0,10	0,27	0,41	0,33	0,43	0,20	0,56
PBH12	5889,07	1648,11	41,14	99,74	29,58	28,79	32,04	14,38	2,55
PBS12	5192,90	1453,17	36,36	88,18	26,23	25,65	28,49	12,79	2,31
PBM12	6368,98	1801,87	44,97	111,64	33,18	33,70	38,18	17,23	3,10
PBI12	7075,37	2014,01	50,20	127,21	38,02	39,95	47,02	21,53	4,66
PBB12	13,83	1,36	0,11	0,27	0,43	0,33	0,43	0,20	0,56
PBH13	4457,48	1388,03	36,25	80,04	25,21	23,59	25,73	12,31	1,95
PBS13	4282,52	1338,74	35,00	77,57	24,36	23,03	25,29	12,08	1,95
PBM13	4699,69	1467,45	38,49	85,32	26,91	25,98	28,81	13,81	2,39
PBI13	5100,77	1588,62	41,63	94,03	29,66	29,52	34,36	16,54	3,42
PBB13	10,28	1,43	0,12	0,34	0,64	0,50	0,60	0,28	0,66
PBH14	3546,85	1085,33	28,37	61,47	19,16	18,06	19,11	9,10	1,70
PBS14	3446,78	1059,83	27,61	60,76	18,80	17,99	19,41	9,14	1,69
PBM14	4007,75	1262,34	32,77	74,28	22,88	22,73	25,19	11,86	2,14
PBI14	4032,39	1241,25	32,13	71,67	21,87	22,28	23,97	11,32	2,01
PBB14	8,16	0,70	0,17	0,40	0,85	0,73	0,73	0,33	0,64
PBH15	4268,39	1286,14	33,54	71,93	22,03	21,16	22,10	10,49	1,64
PBS15	4349,42	1308,46	34,12	73,24	22,43	21,60	22,60	10,72	1,68
PBM15	3988,71	1203,46	31,34	68,17	20,96	20,67	22,12	10,45	1,81
PBI15	4947,76	1490,62	38,91	85,35	26,26	26,44	29,17	13,88	2,64
PBB15	9,51	1,37	0,11	0,32	0,78	0,47	0,52	0,24	0,50
PBH16	4331,44	1307,69	34,14	73,55	22,63	21,78	23,01	10,95	1,78
PBS16	4402,50	1330,41	34,69	74,95	23,00	22,25	23,60	11,17	1,79
PBM16	4433,00	1340,68	34,98	76,46	23,63	23,25	25,33	12,05	2,09
PBI16	3447,35	1043,54	27,20	60,05	18,66	18,74	20,90	9,97	2,11
PBB16	8,43	0,72	0,13	0,29	0,57	0,48	0,52	0,24	0,51
PBH17	7,13	0,80	0,60	0,56	1,05	0,99	1,40	0,52	1,54
PBS17	7,05	0,69	0,39	0,49	1,00	0,86	1,25	0,48	1,47
PBM17	7,47	0,72	0,43	0,50	1,21	0,91	1,32	0,50	1,52
PBI17	6,78	0,69	0,36	0,46	0,93	0,85	1,24	0,46	1,47
PBB17	6,28	0,65	0,39	0,44	0,88	0,77	1,16	0,43	1,39

Tabela 15 – Resultado das análises das amostras tipo probe para caulinita umidade natural (Umidade 1,5%).

AMOSTRA	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
PBH18	8,15	0,67	0,20	0,39	0,67	0,68	0,75	0,39	0,36
PBS18	8,35	0,75	0,17	0,42	0,63	0,71	0,79	0,42	0,37
PBM18	7,15	0,68	0,16	0,38	0,63	0,68	0,74	0,38	0,36
PBI18	9,06	0,76	0,21	0,41	0,71	0,70	0,77	0,41	0,36
PBB18	9,44	0,73	0,19	0,42	0,61	0,73	0,78	0,40	0,36
PBH19	657,83	100,66	3,18	2,87	1,68	0,81	0,86	0,45	0,46
PBS19	787,46	143,25	4,30	4,65	2,18	1,12	1,02	0,53	0,46
PBM19	1695,71	423,06	11,65	17,59	6,08	3,83	2,60	1,35	0,35
PBI19	2482,83	655,20	20,10	34,22	13,61	9,85	0,01	0,10	0,80
PBB19	9,01	1,25	0,20	0,43	0,77	0,54	0,74	0,01	0,36
PBH20	2304,22	588,20	15,98	27,18	8,86	6,43	5,17	20,65	0,34
PBS20	2116,06	510,69	16,34	26,37	12,15	7,88	6,38	61,68	0,78
PBM20	3315,35	979,15	25,76	53,28	16,52	14,63	13,06	21,85	0,35
PBI20	4168,01	1255,30	32,93	71,18	21,99	20,65	20,09	17,82	0,29
PBB20	9,01	1,35	0,16	0,36	0,82	0,41	0,63	16,82	0,27
PBH21	3890,83	1180,58	30,80	67,29	20,68	20,48	21,37	10,17	1,40
PBS21	3740,18	1140,95	29,70	65,42	20,05	20,10	21,15	10,02	1,45
PBM21	4448,85	1355,85	35,51	77,66	23,95	24,35	25,64	12,20	1,94
PBI21	5084,11	1522,22	39,94	86,82	26,60	27,13	29,59	13,99	2,52
PBB21	10,53	1,61	0,20	0,36	0,71	0,41	0,61	0,32	0,43
PBH22	3955,70	1209,85	31,61	68,69	21,15	20,80	21,37	10,26	1,37
PBS22	4012,88	1231,66	32,15	70,28	21,59	21,48	22,23	10,65	1,50
PBM22	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
PBI22	5124,21	1504,46	39,99	85,08	26,31	26,44	28,05	13,41	2,24
PBB22	9,32	1,48	0,17	0,38	0,73	0,42	0,63	0,33	0,44
PBH23	4471,19	1345,12	35,48	77,90	23,76	24,85	26,84	12,65	2,63
PBS23	4492,47	1351,33	35,53	78,06	23,42	24,73	26,65	12,54	2,48
PBM23	5343,03	1590,29	42,07	91,53	27,96	29,12	31,53	14,82	3,07
PBI23	5369,40	1558,94	41,48	88,45	27,05	27,87	30,16	14,21	2,93
PBB23	14,63	1,65	0,20	0,40	0,73	0,45	0,67	0,34	0,48
PBH24	4444,60	1331,55	35,19	76,72	23,51	24,42	26,23	12,37	2,57
PBS24	4651,44	1393,99	36,84	80,50	24,63	25,58	27,64	13,03	2,70
PBM24	4927,80	1464,77	38,77	84,07	25,75	26,56	28,68	13,57	2,74
PBI24	5840,88	1693,79	45,15	95,86	29,51	29,97	32,46	15,42	3,08
PBB24	12,10	1,65	0,19	0,38	0,71	0,40	0,61	0,31	0,43
PBH25	14,08	4,72	0,25	1,00	0,72	0,77	0,94	0,43	0,42
PBS25	9,98	4,45	0,18	0,93	0,69	0,72	0,88	0,40	0,40
PBM25	17,01	4,98	0,30	1,05	0,77	0,81	0,97	0,45	0,41
PBI25	7,53	5,07	0,22	1,10	0,86	0,90	1,09	0,51	0,50
PBB25	7,56	0,56	0,14	0,30	0,67	0,38	0,58	0,29	0,42

Tabela 16 – Resultado das análises das amostras tipo probe para caulinita úmida (umidade 8,2%). Nota: n/a= não analisado.

AMOSTRA	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
PBH 26	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
PBS 26	9,53	0,65	0,18	0,31	0,79	0,41	0,59	0,30	0,42
PBM 26	9,22	0,62	0,16	0,31	0,68	0,41	0,59	0,31	0,43
PBI 26	7,92	0,56	0,17	0,30	0,66	0,38	0,57	0,29	0,41
PBB 26	9,15	0,62	0,18	0,33	0,66	0,44	0,59	0,30	0,44
PBH 27	164,85	17,56	0,76	0,60	0,73	0,40	0,58	0,29	0,42
PBS 27	315,54	50,10	1,66	1,55	1,05	0,49	0,59	0,31	0,41
PBM 27	160,51	40,69	1,14	1,77	0,75	0,52	0,42	0,20	0,71
PBI 27	2679,64	800,42	20,93	40,68	12,74	10,17	7,99	4,00	0,43
PBB 27	8,07	0,92	0,16	0,30	0,67	0,35	0,52	0,00	0,41
PBH 28	465,62	94,73	2,96	3,75	1,91	1,03	1,11	0,57	0,44
PBS 28	731,04	180,98	5,14	8,15	3,24	2,11	2,01	1,02	0,45
PBM 28	1900,04	612,65	15,70	34,60	10,77	9,83	9,10	4,43	0,56
PBI 28	3257,94	1039,03	26,75	59,49	18,20	17,48	17,10	8,29	0,86
PBB 28	10,94	1,46	0,20	0,38	0,70	0,45	0,62	0,36	0,26
PBH 29	298,38	50,86	1,73	2,01	1,20	0,69	0,90	0,46	0,42
PBS 29	594,76	144,40	4,11	6,90	2,76	1,99	2,23	1,11	0,46
PBM 29	1839,27	627,52	15,90	38,69	11,77	12,79	13,25	6,22	1,10
PBI 29	3509,63	1156,45	29,60	69,20	20,94	22,35	23,46	11,06	1,86
PBB 29	8,19	1,27	0,16	0,35	0,69	0,46	0,67	0,01	0,41
PBH 30	1027,01	325,49	8,59	19,18	6,28	6,04	6,75	3,21	0,78
PBS 30	1358,95	469,31	12,03	29,24	9,24	9,59	10,76	5,09	1,08
PBM 30	2499,78	882,33	22,16	55,86	16,87	18,64	20,83	9,80	1,92
PBI 30	3973,02	1311,27	33,90	78,83	24,19	25,40	28,35	13,42	2,66
PBB 30	8,08	1,26	0,17	0,32	0,58	0,38	0,57	0,29	0,27
PBH 31	863,40	247,90	6,79	13,38	4,59	4,05	4,57	2,20	0,71
PBS 31	1279,36	420,35	10,94	24,86	7,98	7,98	8,92	4,26	1,10
PBM 31	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
PBI 31	3975,43	1306,03	33,82	77,64	23,72	25,05	27,13	12,78	2,70
PBB 31	6,24	0,51	0,15	0,30	0,55	0,36	0,54	0,29	0,27
PBH 32	124,85	17,55	0,80	0,83	0,82	0,46	0,66	0,34	0,41
PBS 32	419,86	109,30	3,04	5,79	2,36	1,89	2,23	1,10	0,54
PBM 32	1844,04	658,38	16,78	41,93	12,77	14,27	15,60	7,24	1,80
PBI 32	3649,55	1222,39	31,48	73,81	22,48	24,12	26,38	12,37	2,74
PBB 32	6,98	1,09	0,15	0,27	0,53	0,31	0,46	0,00	0,24
PBH 33	8,16	0,62	0,35	0,27	0,61	0,35	0,54	0,26	0,43
PBS 33	10,61	0,70	0,19	0,34	0,74	0,43	0,66	0,35	0,54
PBM 33	8,35	0,61	0,16	0,26	0,53	0,33	0,51	0,25	0,41
PBI 33	8,63	0,54	0,13	0,26	0,51	0,32	0,49	0,25	0,40
PBB 33	8,23	0,57	0,16	0,26	0,64	0,34	0,51	0,01	0,25

Tabela 17 – Resultado das análises das amostras tipo probe para bentonita úmida (umidade 13,2%). Nota: n/a= não analisado.

Nos gráficos 3 a 38 apresenta-se o percentual da concentração de cada hidrocarboneto injetado, referente aos dados apresentados nas tabelas acima, nos segmentos *headspace*, superior e médio, normalizado para os valores do segmento inferior, individualizados em relação ao tempo de injeção. O objetivo destes gráficos é saber quanto tempo levou para se igualar as concentrações dos gases injetados nos demais segmentos, quando comparados ao segmento inferior. Para a confecção destes gráficos foi utilizada a fórmula:

$\Delta C = \left(\frac{C_i - C_j}{C_i} \times 100\% \right)$, onde C_i representa a concentração do hidrocarboneto analisado na porção inferior do cilindro e C_j representa a concentração do hidrocarboneto analisado nas porções *headspace*, superior e médio, calculada para cada um destes segmentos. A saber, valores positivos indicam que não se alcançou o equilíbrio, ou seja, a concentração no segmento de normalização é maior que nos demais; valores negativos também indicam condições de desequilíbrio, só que nesse caso a concentração no segmento de normalização é menor que nos demais; e, por fim, valores iguais a zero indicam condições de equilíbrio, ou seja, as concentrações no segmento de normalização e nos demais são iguais.

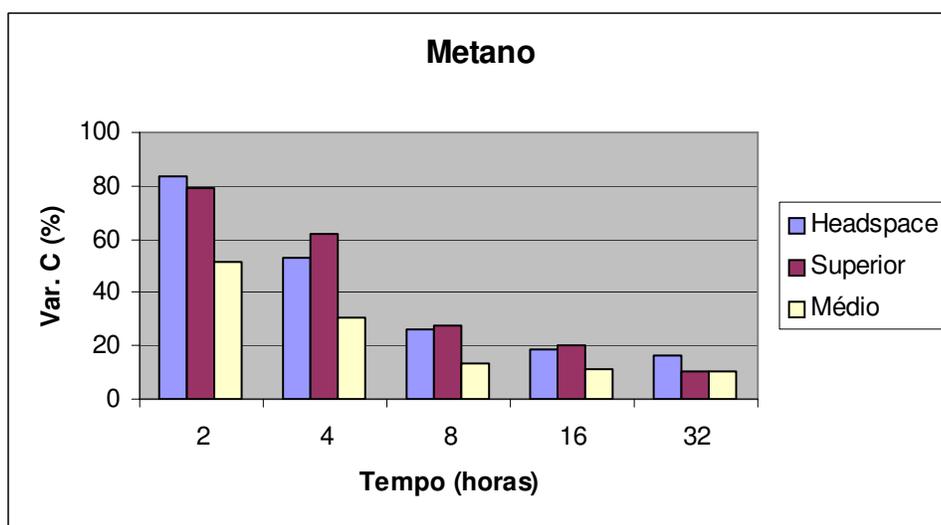


Gráfico 3 – Variação das concentrações do metano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

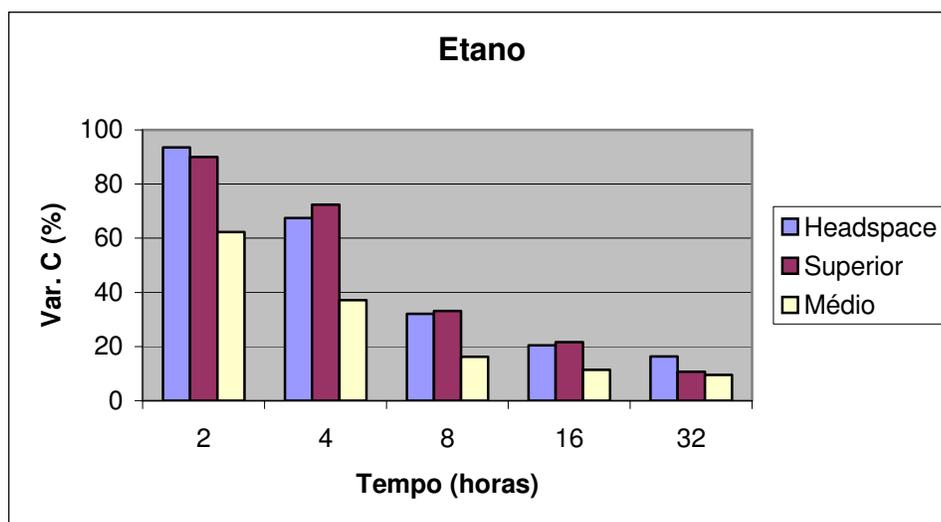


Gráfico 4 – Variação das concentrações do etano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

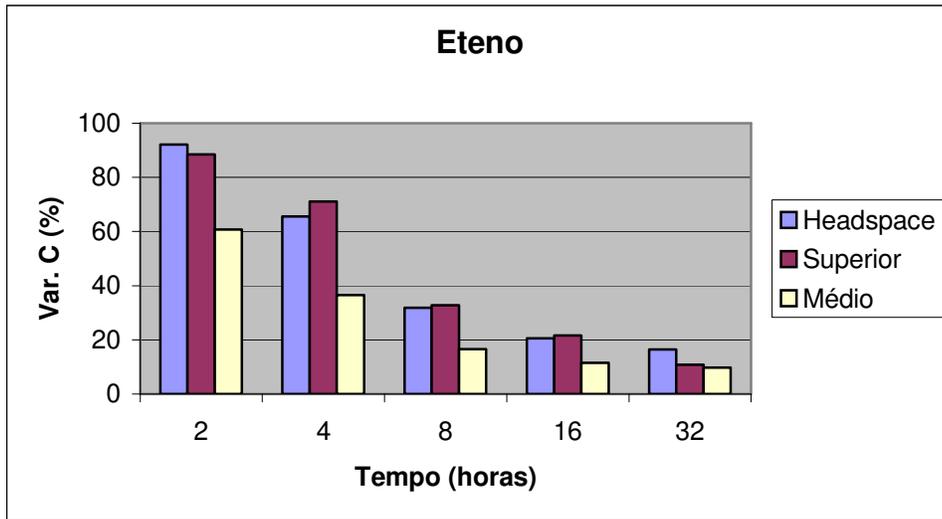


Gráfico 5 – Variação das concentrações do eteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

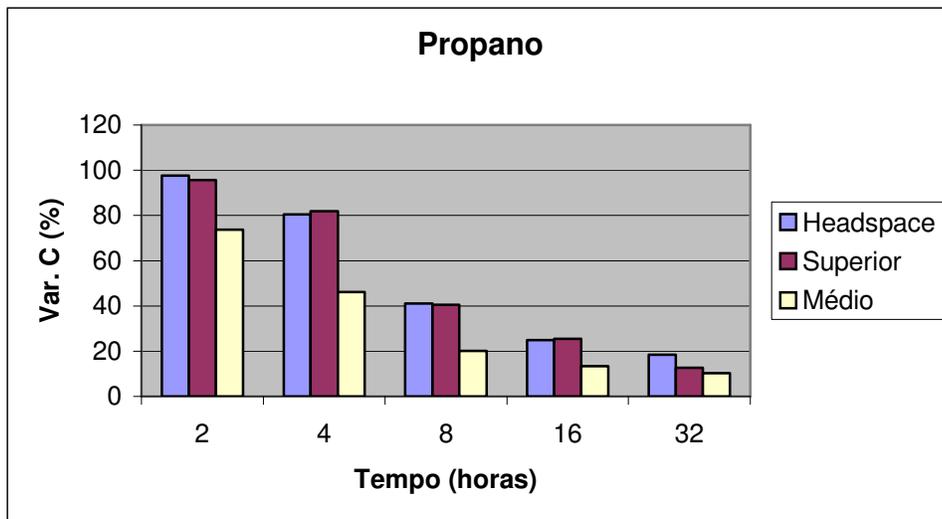


Gráfico 6 – Variação das concentrações do propano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

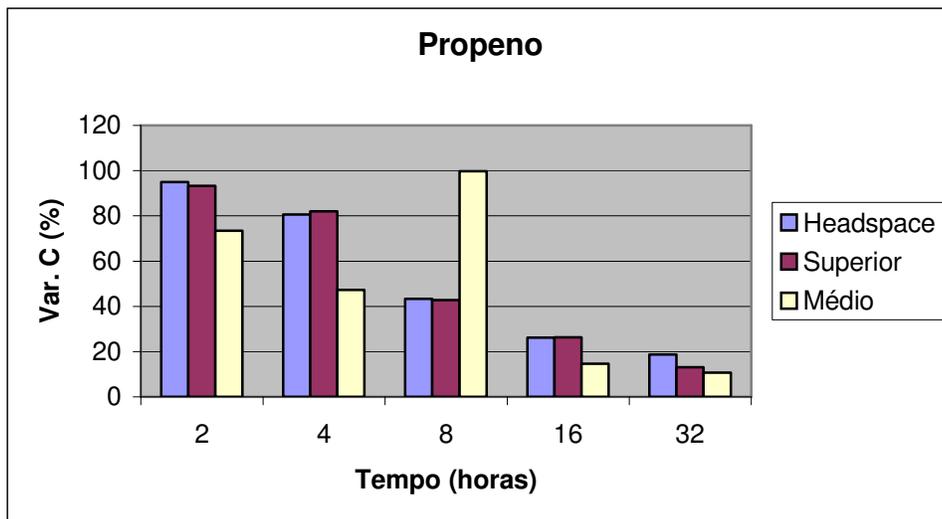


Gráfico 7 – Variação das concentrações do propeno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

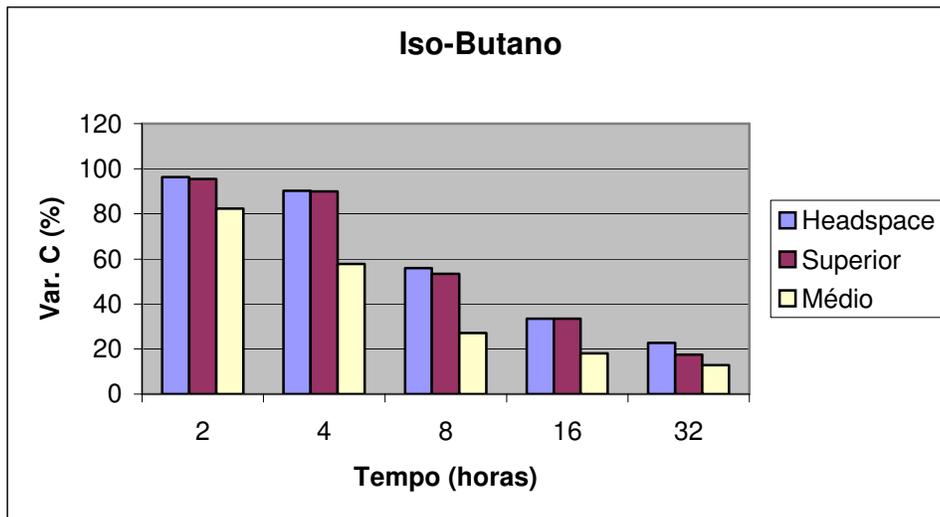


Gráfico 8 – Variação das concentrações do iso-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

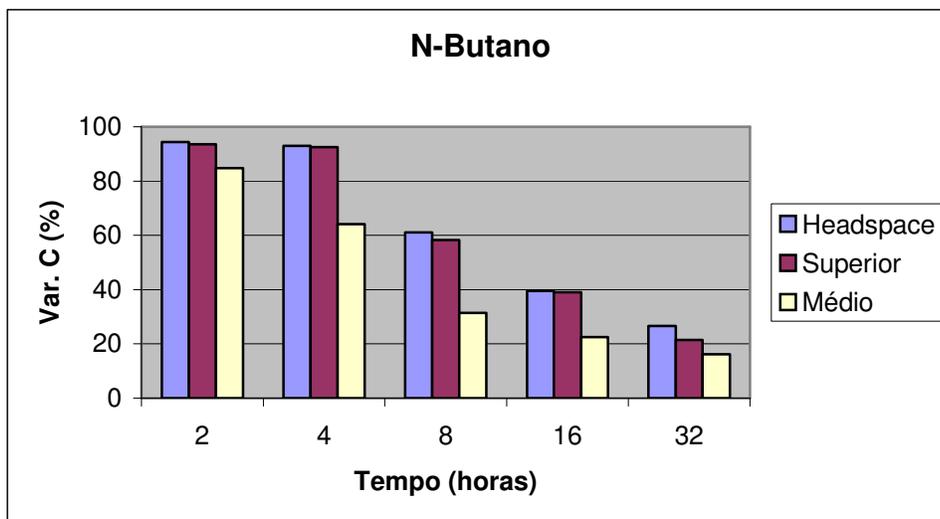


Gráfico 9 – Variação das concentrações do n-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

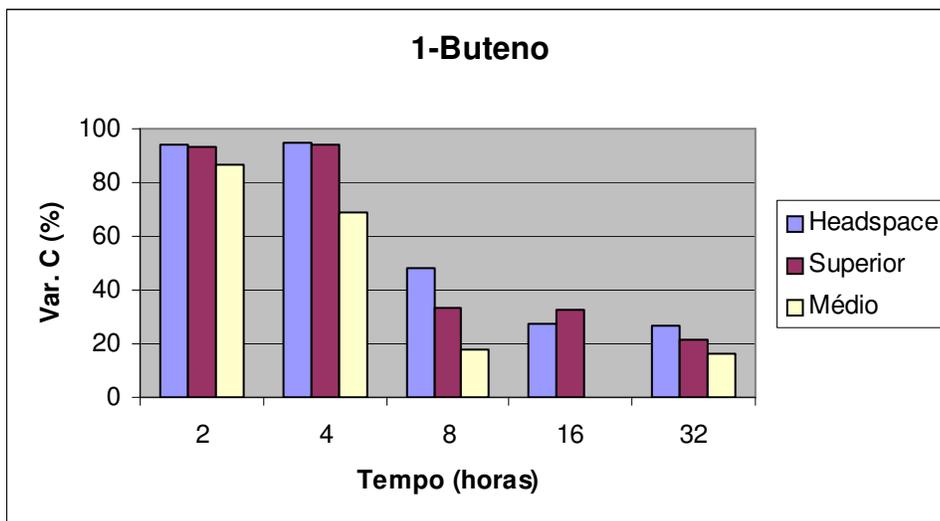


Gráfico 10 – Variação das concentrações do 1-buteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

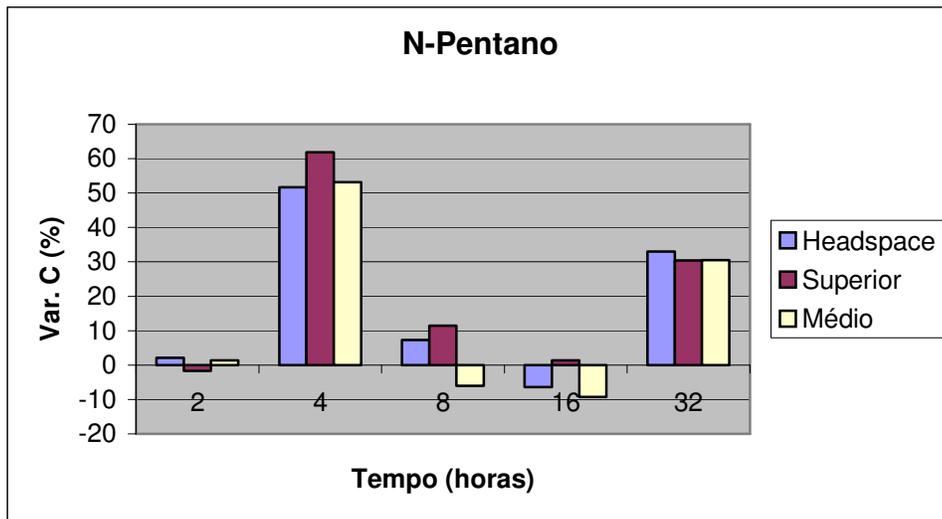


Gráfico 11 – Variação das concentrações do n-pentano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

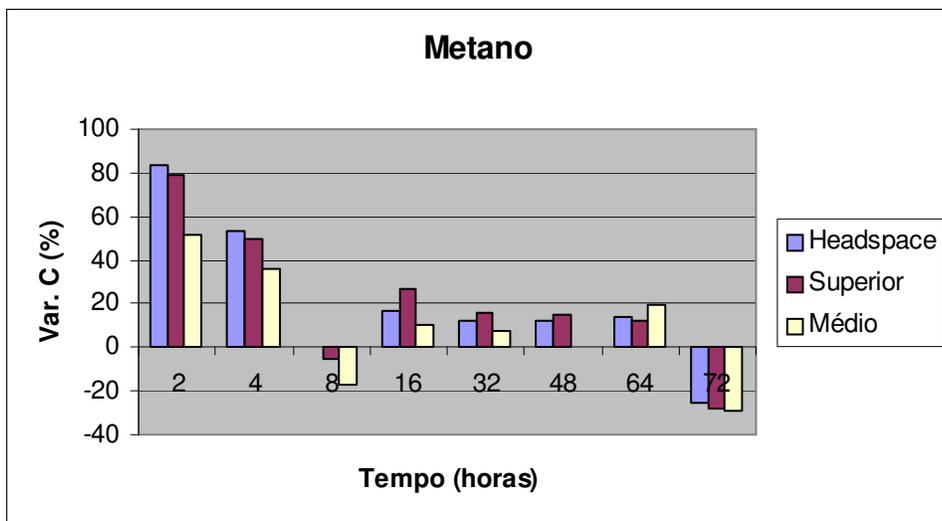


Gráfico 12 – Variação das concentrações do metano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).

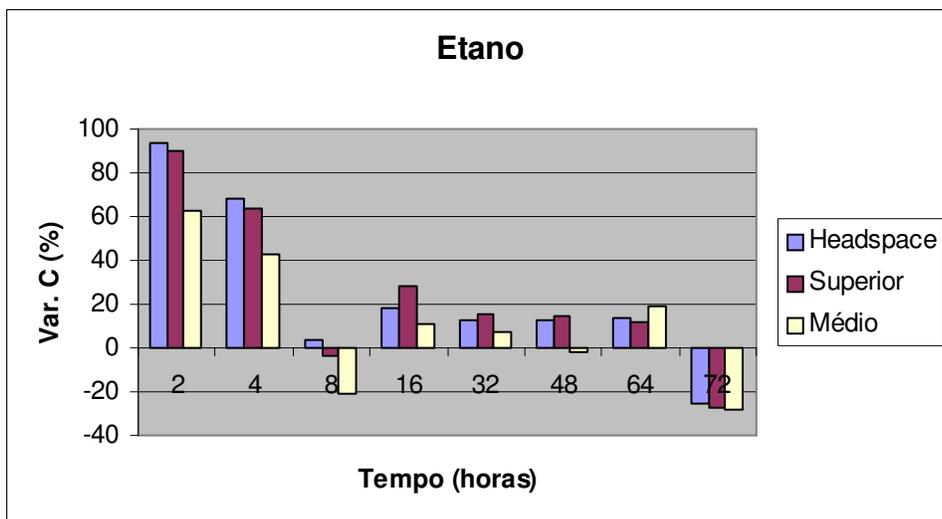


Gráfico 13 – Variação das concentrações do etano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).

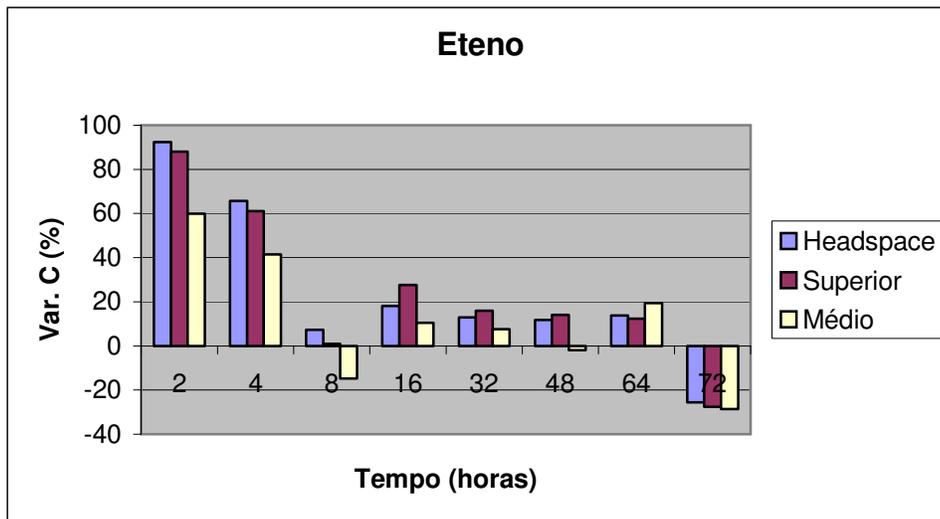


Gráfico 14 – Variação das concentrações do eteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).

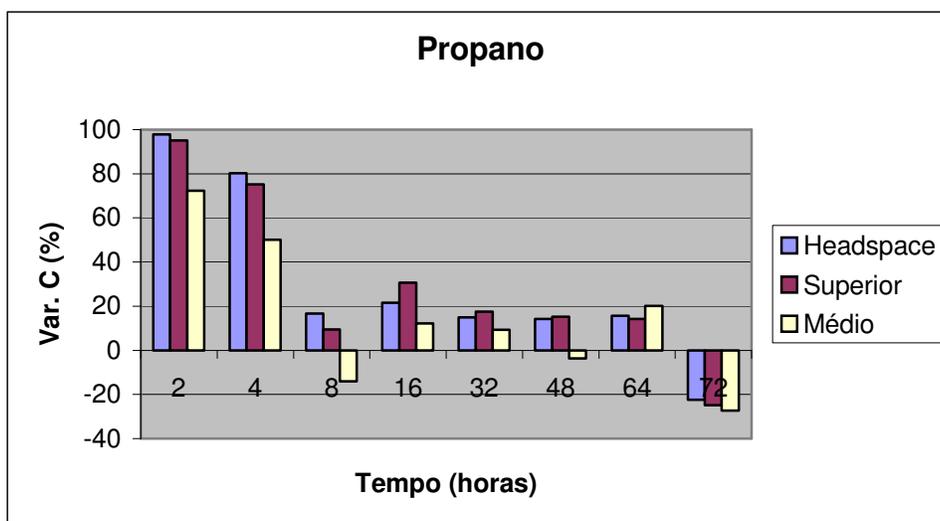


Gráfico 15 – Variação das concentrações do propano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).

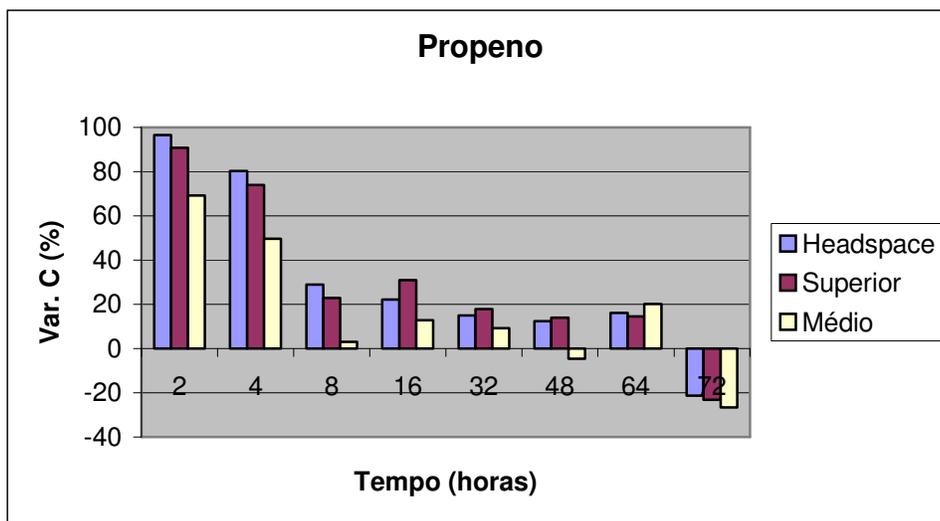


Gráfico 16 – Variação das concentrações do propeno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).

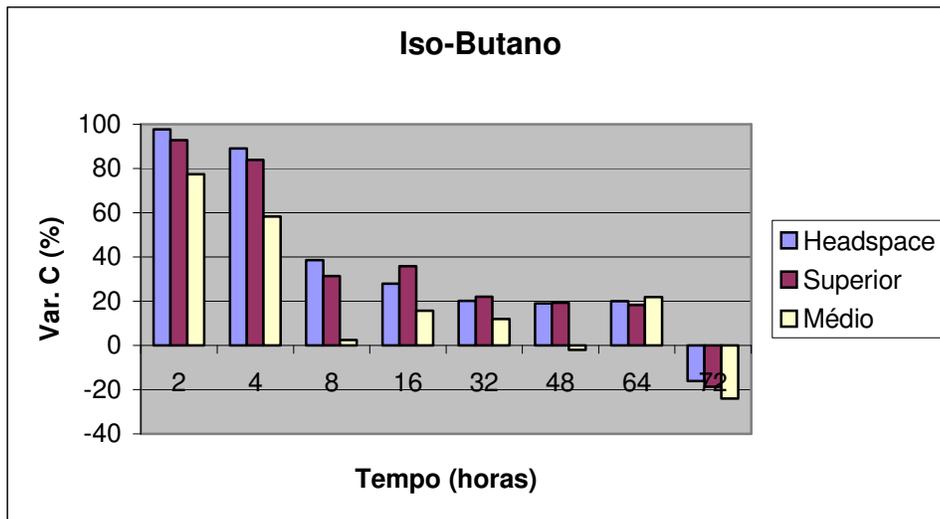


Gráfico 17 – *Varição das concentrações do iso-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).*

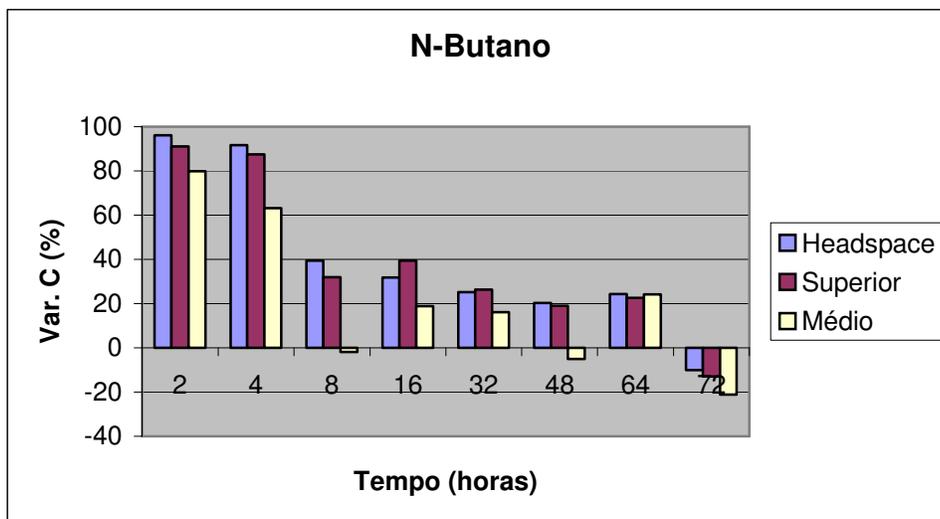


Gráfico 18 – *Varição das concentrações do n-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).*

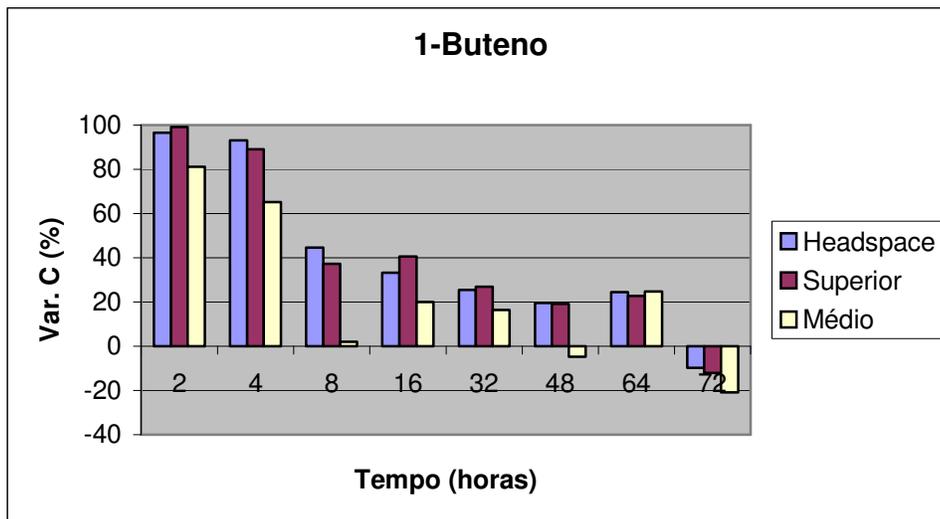


Gráfico 19 – *Varição das concentrações do 1-buteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).*

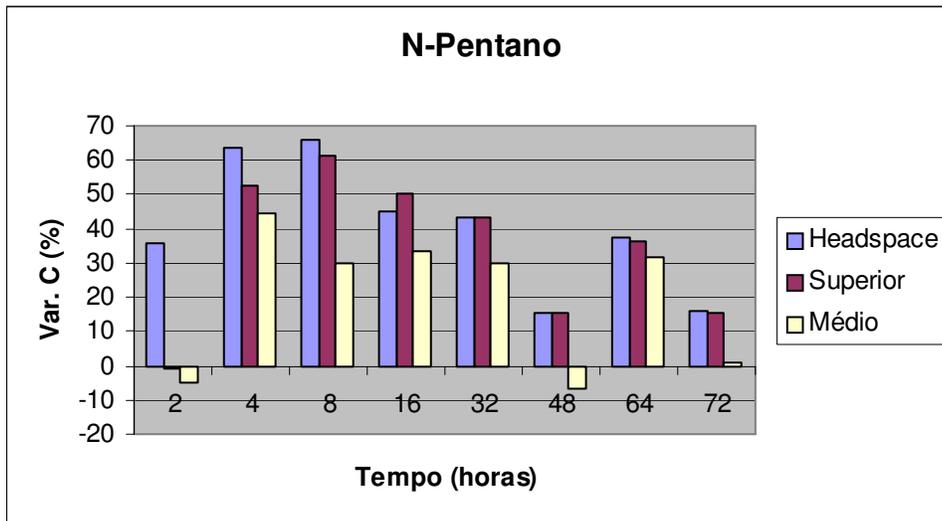


Gráfico 20 – Variação das concentrações do n-pentano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).

Nos gráficos 21 a 29 em função da amostra PBM22 não ter sido analisada, a coluna do intervalo médio, referente a 16hs de injeção não foi plotada, pois representaria um pico anômalo de 100%.

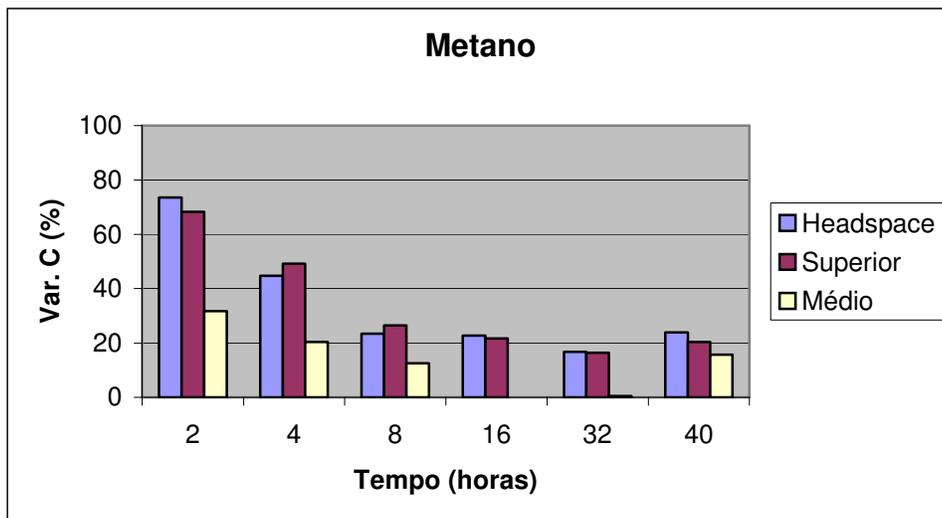


Gráfico 21 – Variação das concentrações do metano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).

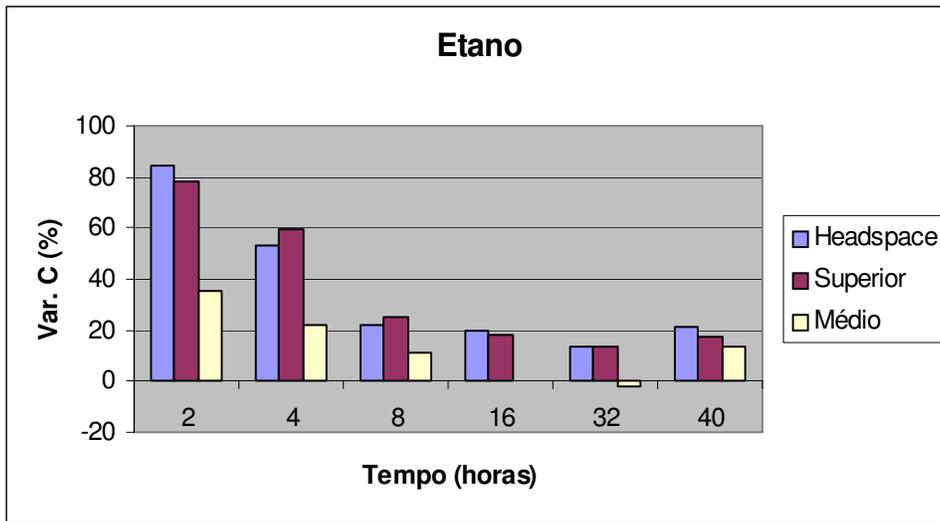


Gráfico 22 – Variação das concentrações do etano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).

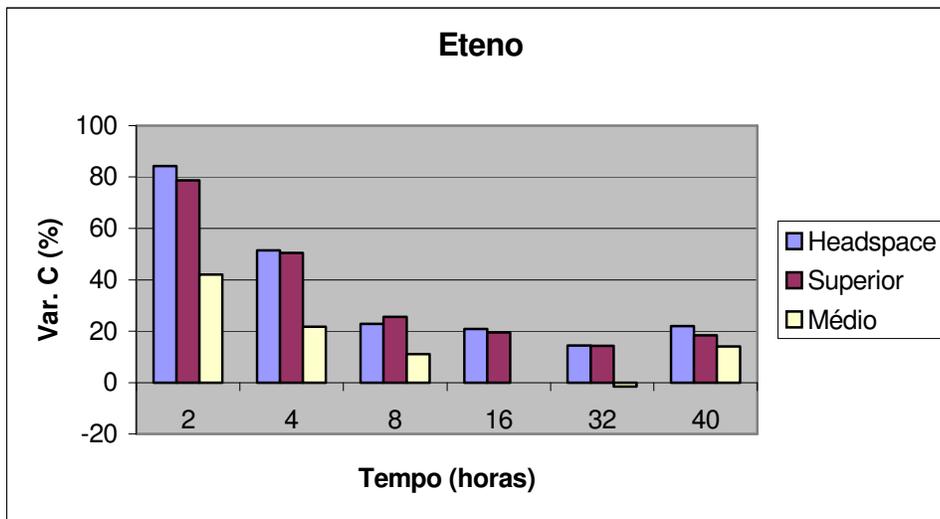


Gráfico 23 – Variação das concentrações do eteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).

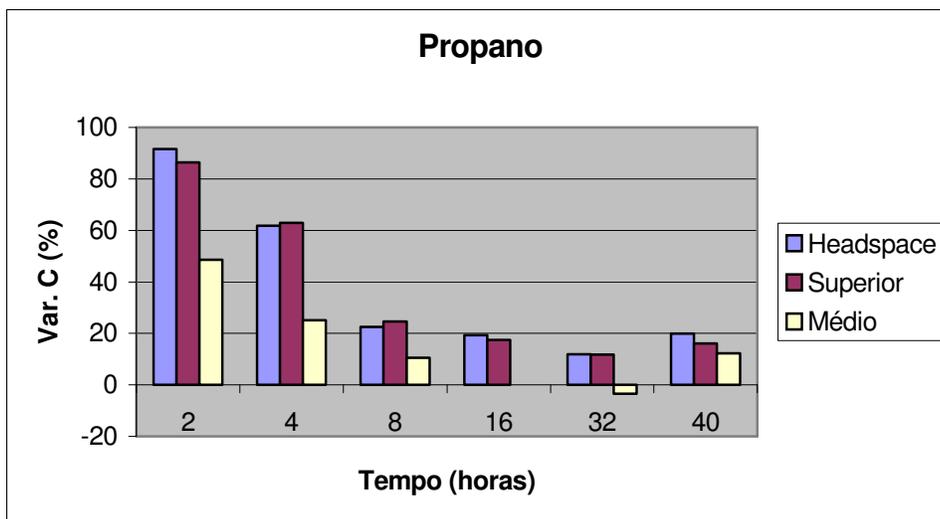


Gráfico 24 – Variação das concentrações do propano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).

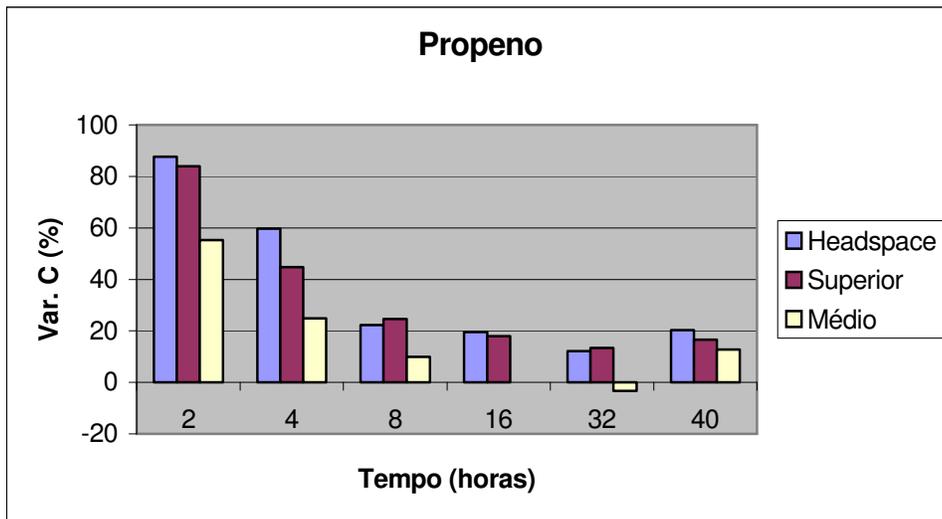


Gráfico 25 – Variação das concentrações do propeno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).

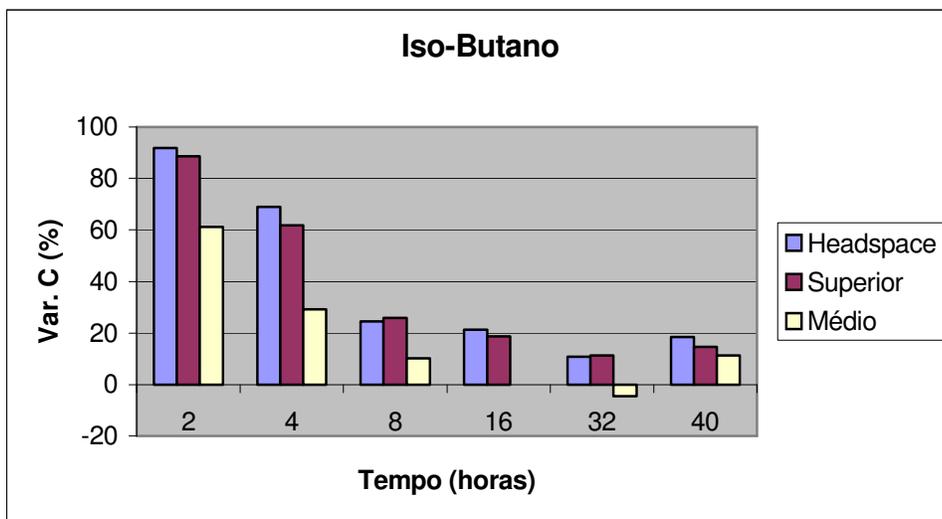


Gráfico 26 – Variação das concentrações do iso-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).

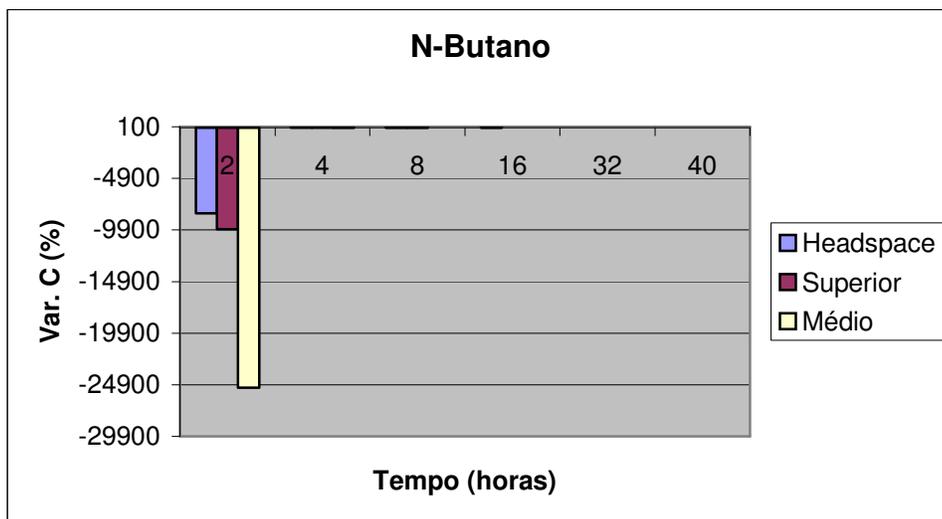


Gráfico 27 – Variação das concentrações do n-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).

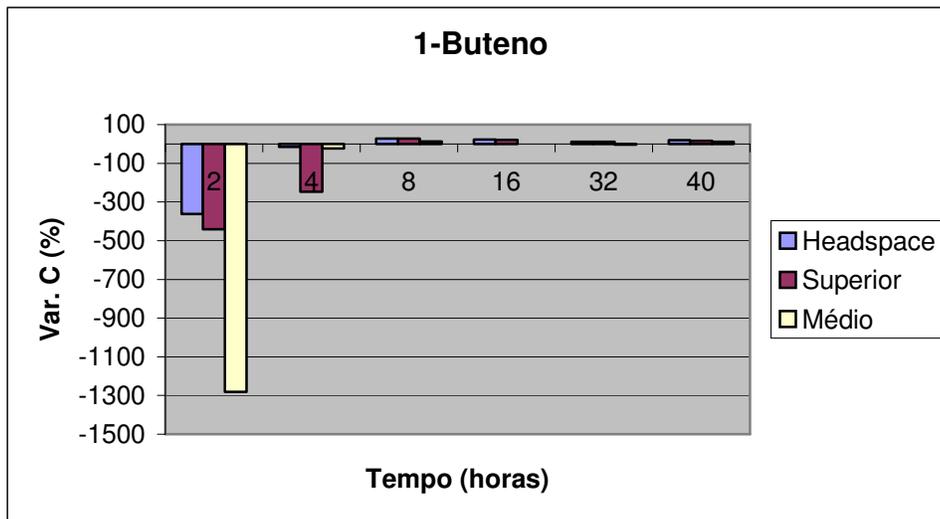


Gráfico 28 – Variação das concentrações do 1-buteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).

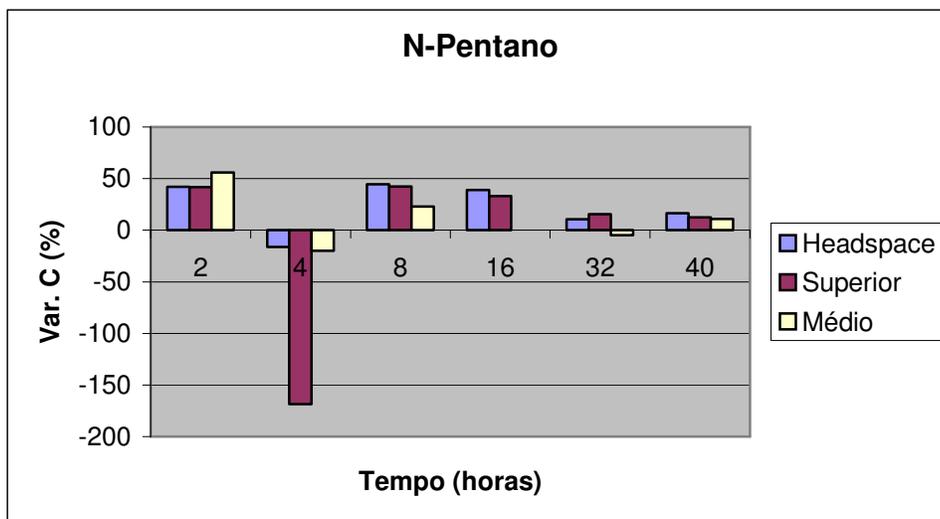


Gráfico 29 – Variação das concentrações do n-pentano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para caulinita úmida (umidade 8,2%).

Nos gráficos 30 a 38 em função da amostra PBM31 não ter sido analisada, a coluna do intervalo médio, referente a 32hs de injeção não foi plotada, pois representaria um pico anômalo de 100%.

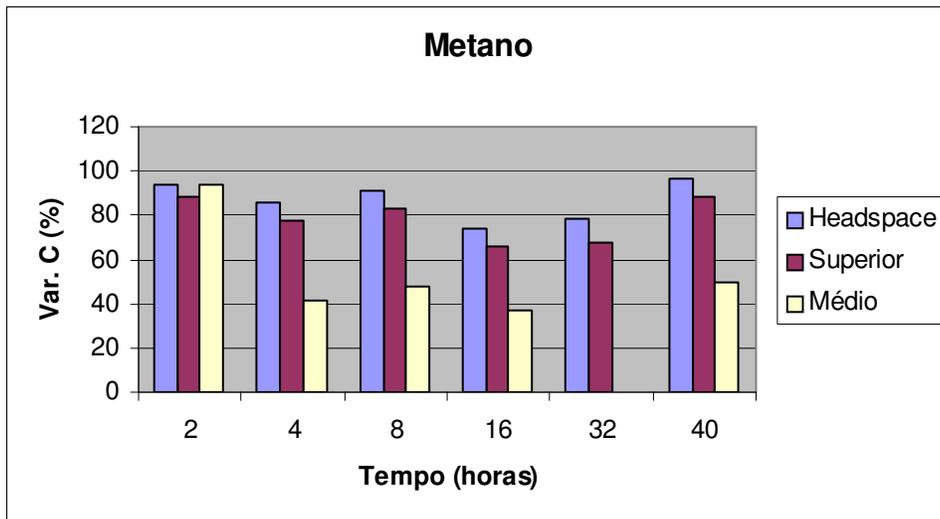


Gráfico 30 – Variação das concentrações do metano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).

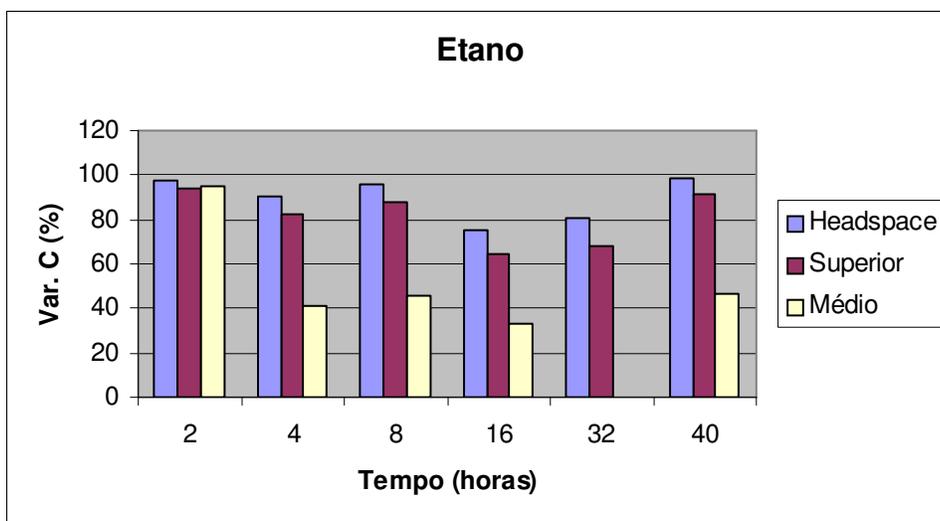


Gráfico 31 – Variação das concentrações do etano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).

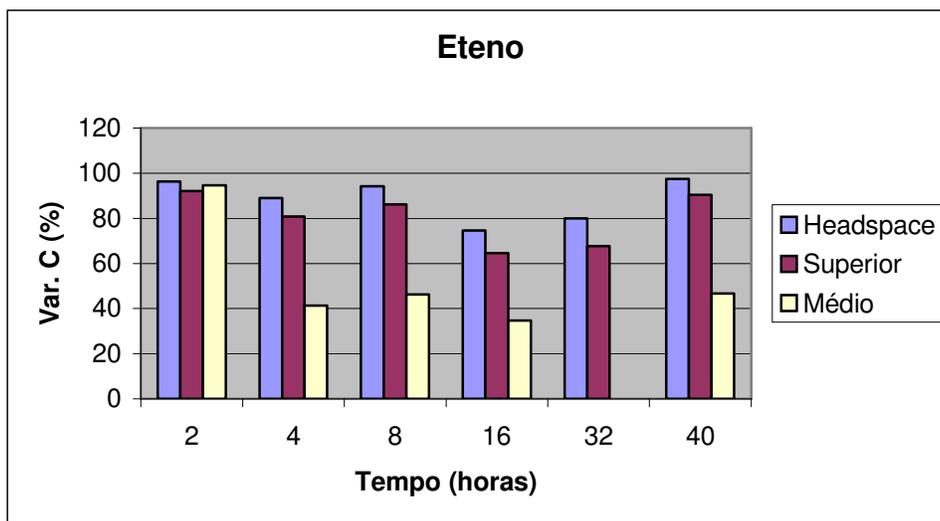


Gráfico 32 – Variação das concentrações do eteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).

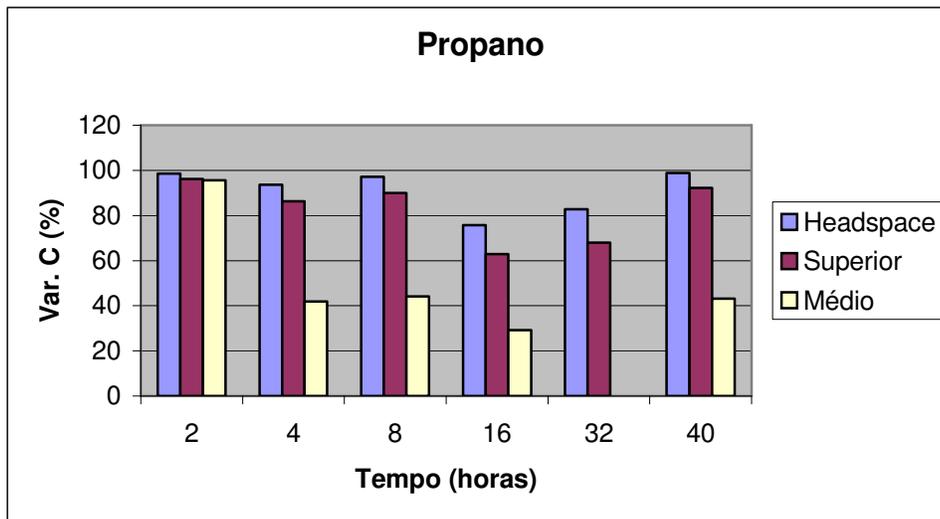


Gráfico 33 – Variação das concentrações do propano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).

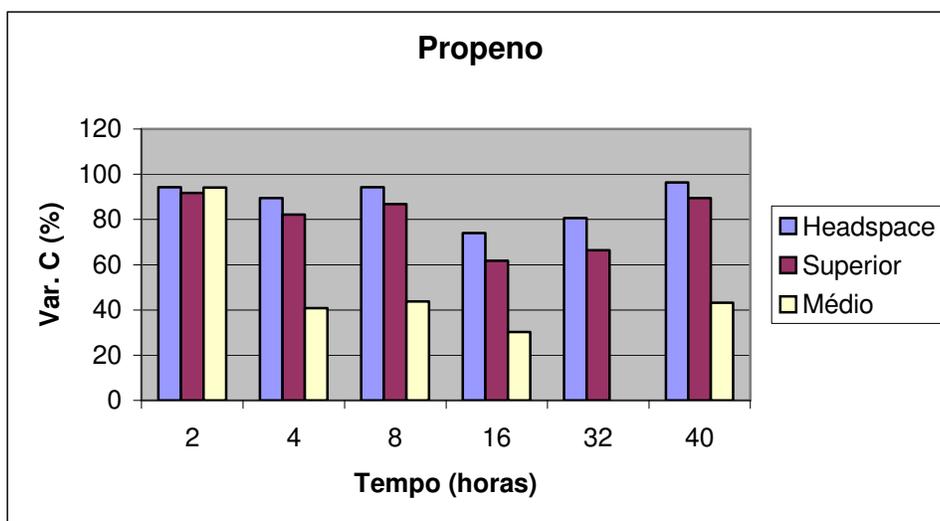


Gráfico 34 – Variação das concentrações do propeno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).

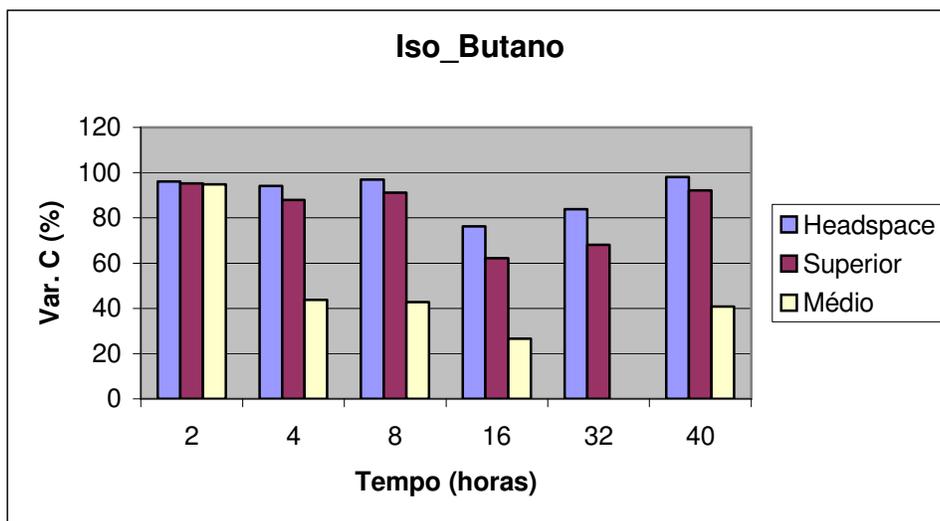


Gráfico 35 – Variação das concentrações do iso-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).

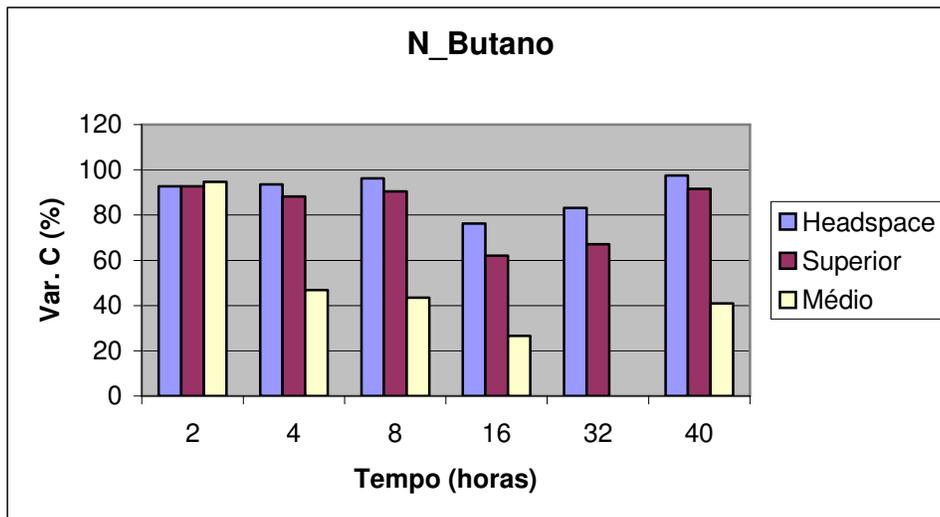


Gráfico 36 – Variação das concentrações do n-butano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).

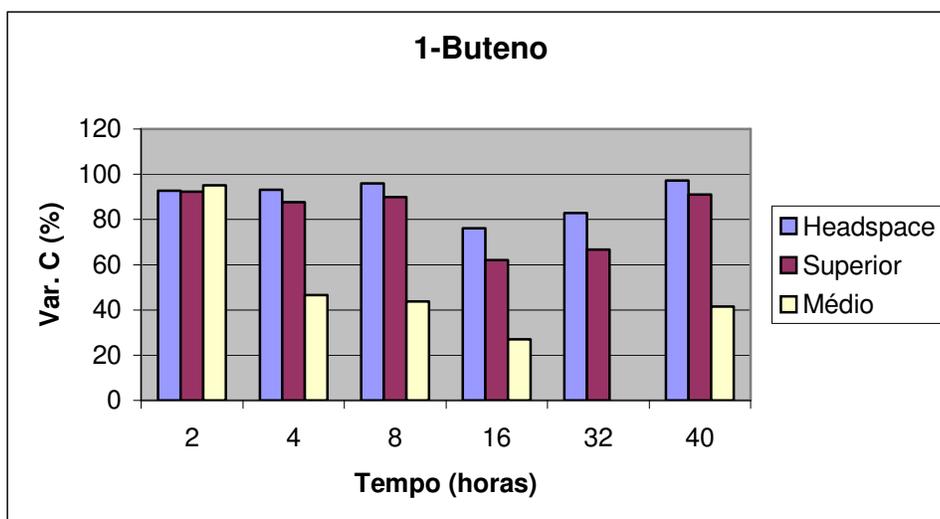


Gráfico 37 – Variação das concentrações do 1-buteno nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).

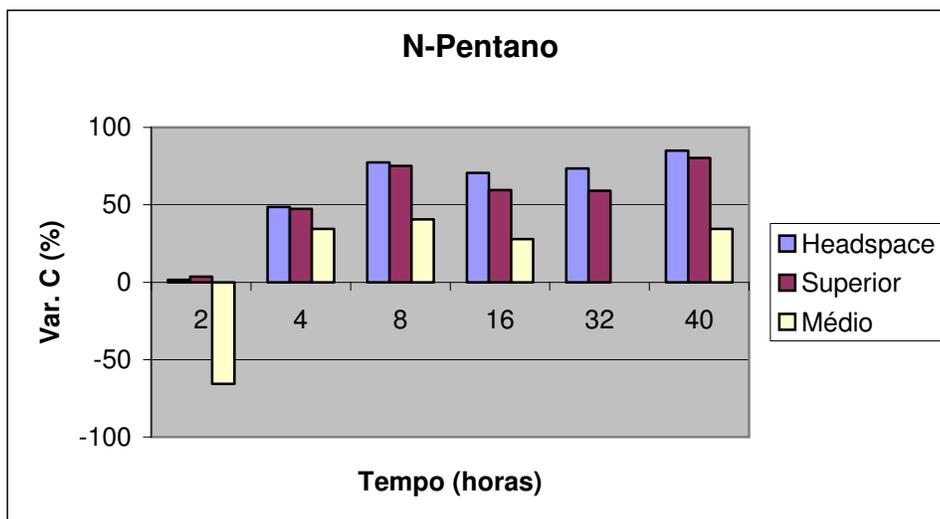


Gráfico 38 – Variação das concentrações do n-pentano nos segmentos de amostragem do cilindro em relação ao tempo para bentonita úmida (umidade 13,2%).

Nos gráficos 39 a 56 é feita a comparação do comportamento entre as argilas em estado de umidade natural e úmida (bentonita 11,6% e 13,2%; caulinita 1,5% e 8,2%), referente aos gráficos anteriores.

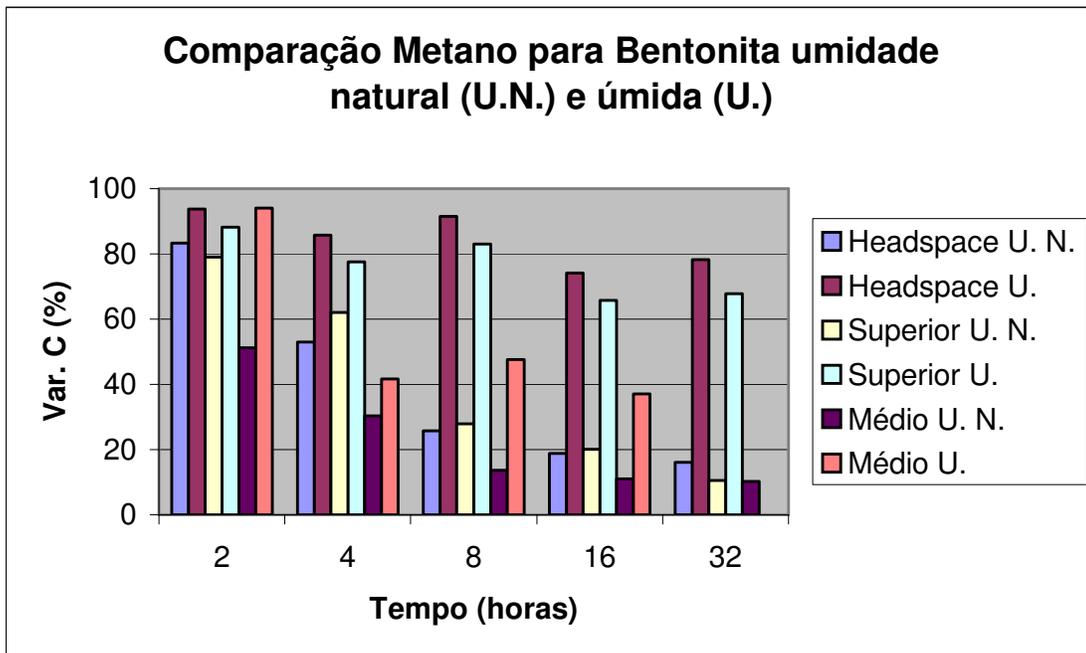


Gráfico 39 – Comparação do comportamento de metano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

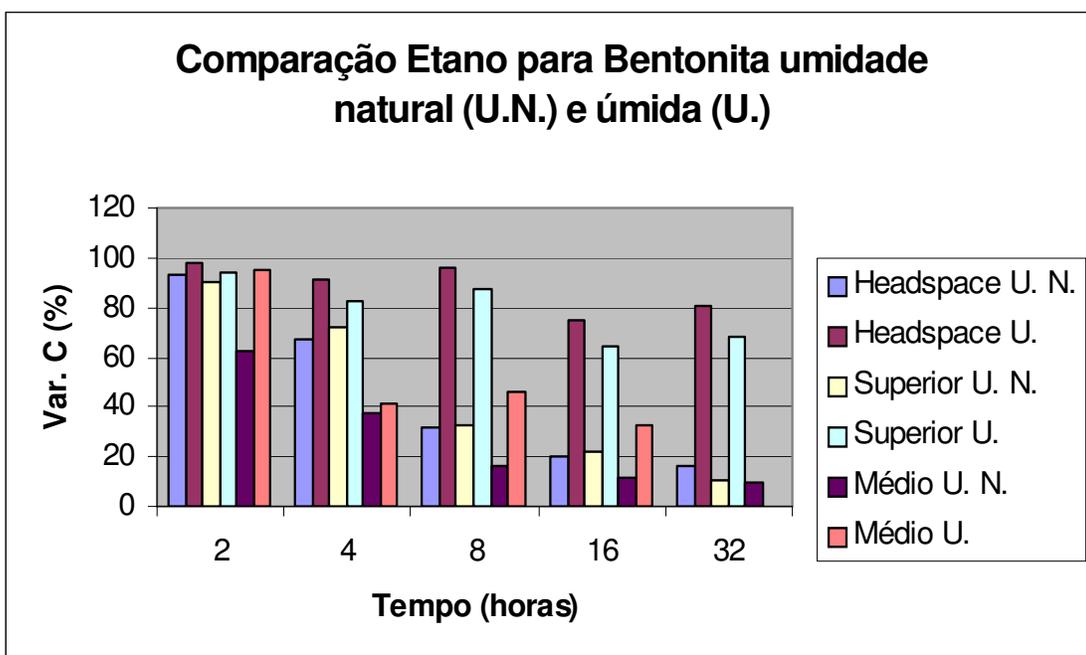


Gráfico 40 – Comparação do comportamento de etano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

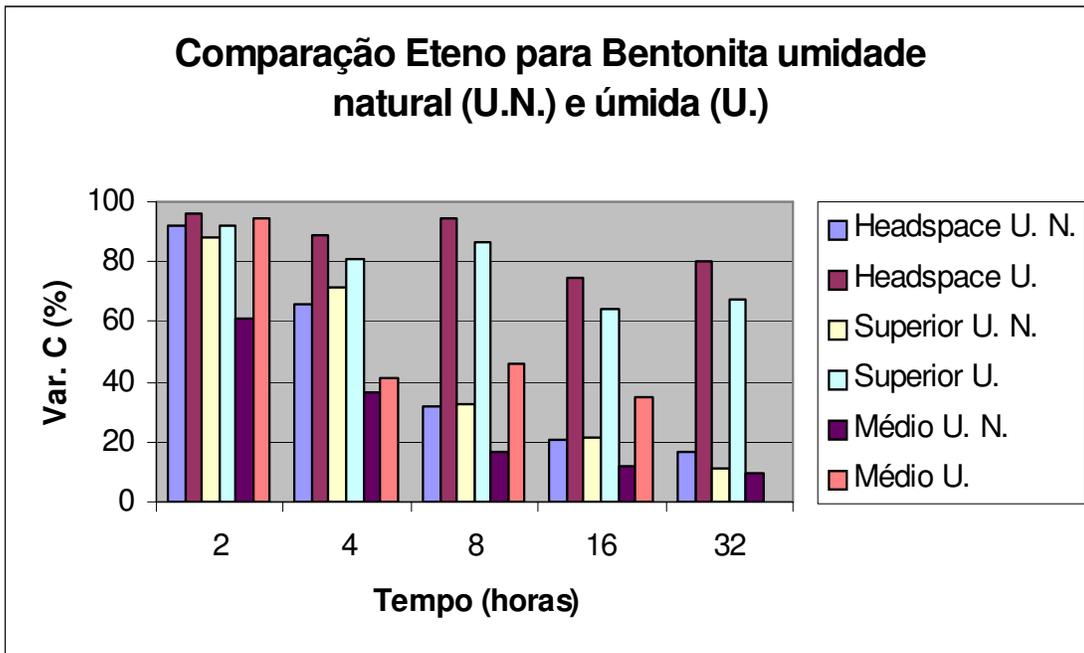


Gráfico 41 – Comparação do comportamento de eteno para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

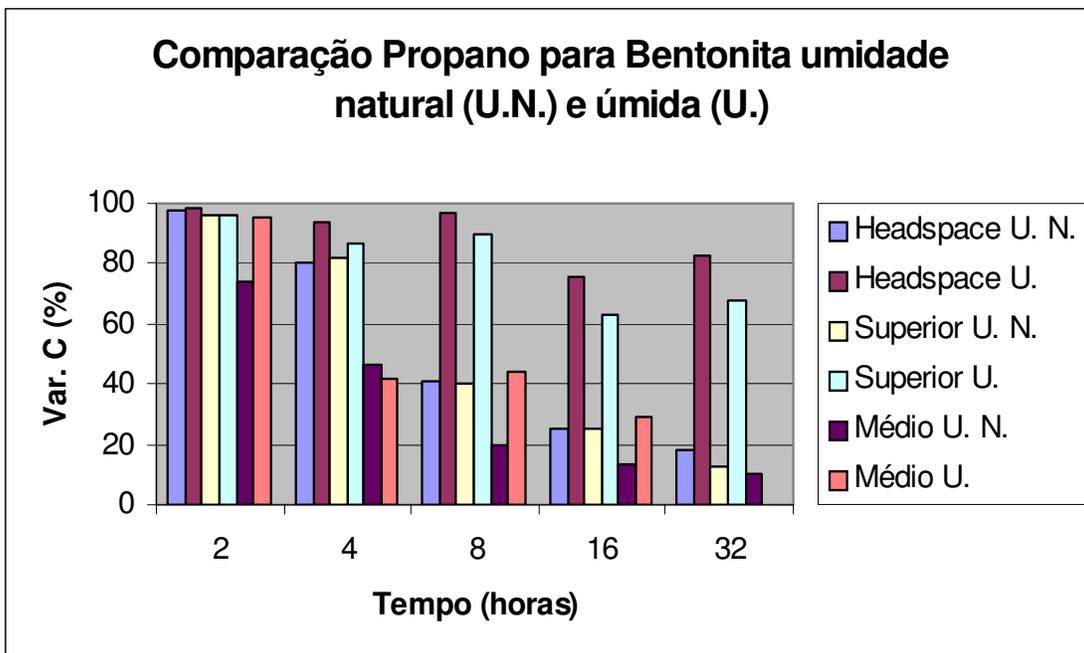


Gráfico 42 – Comparação do comportamento de propano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

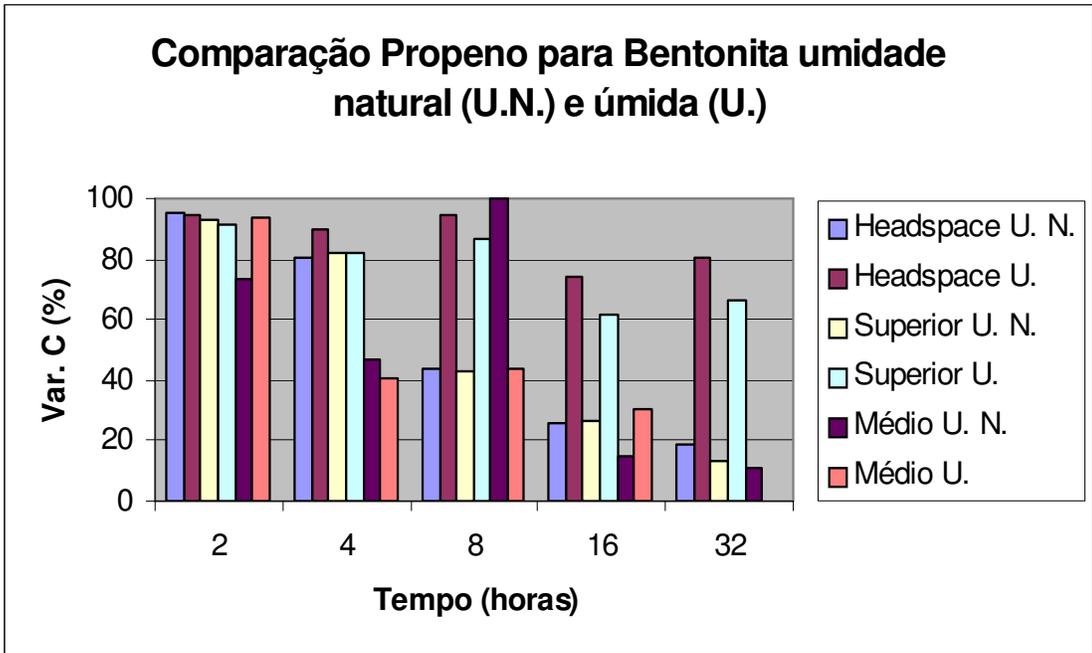


Gráfico 43 – Comparação do comportamento de propeno para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

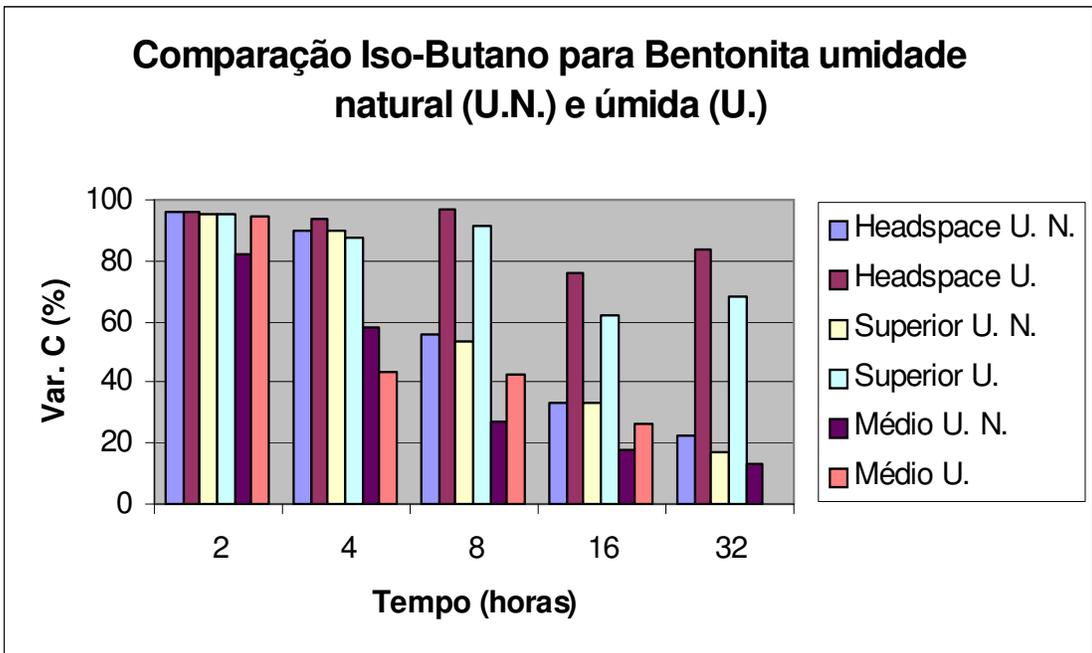


Gráfico 44 – Comparação do comportamento de iso-butano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

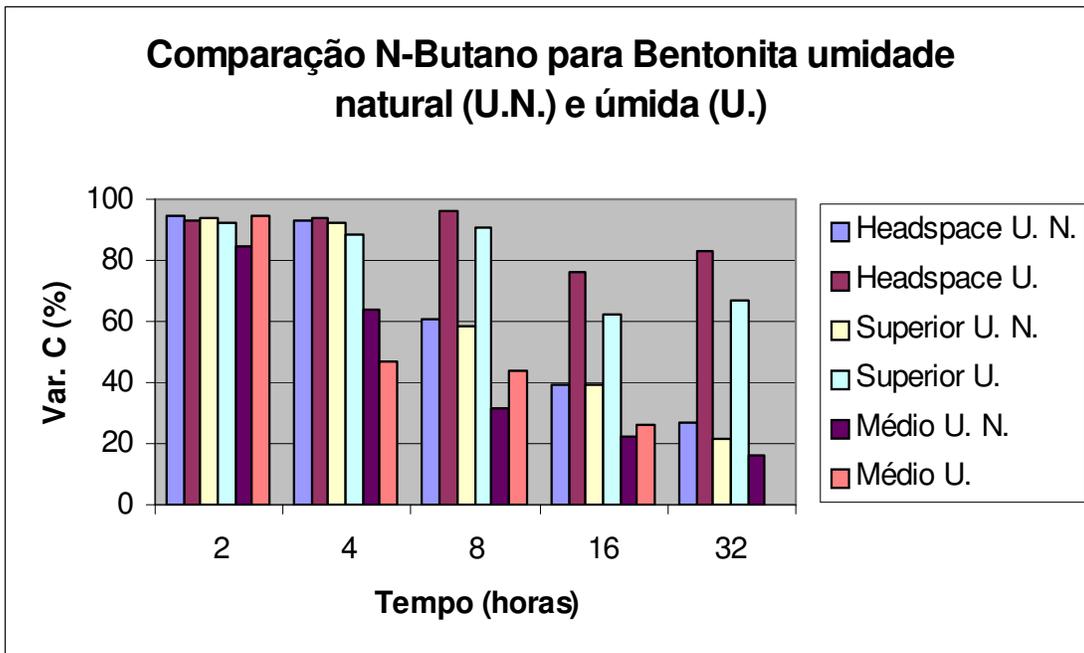


Gráfico 45 – Comparação do comportamento de N-butano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

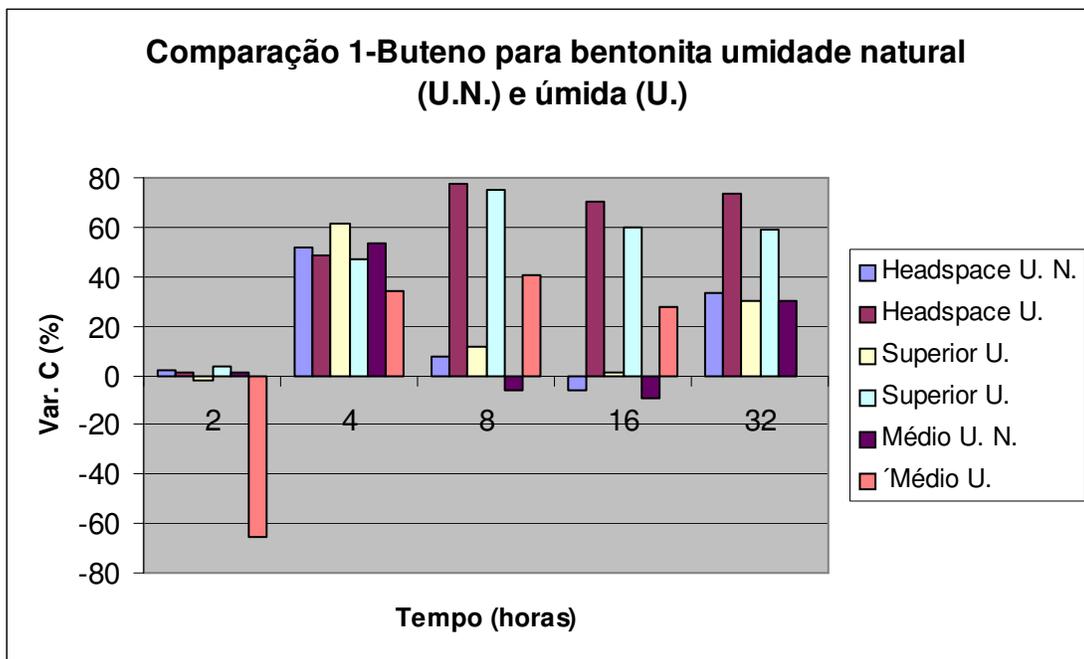


Gráfico 46 – Comparação do comportamento de 1-buteno para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

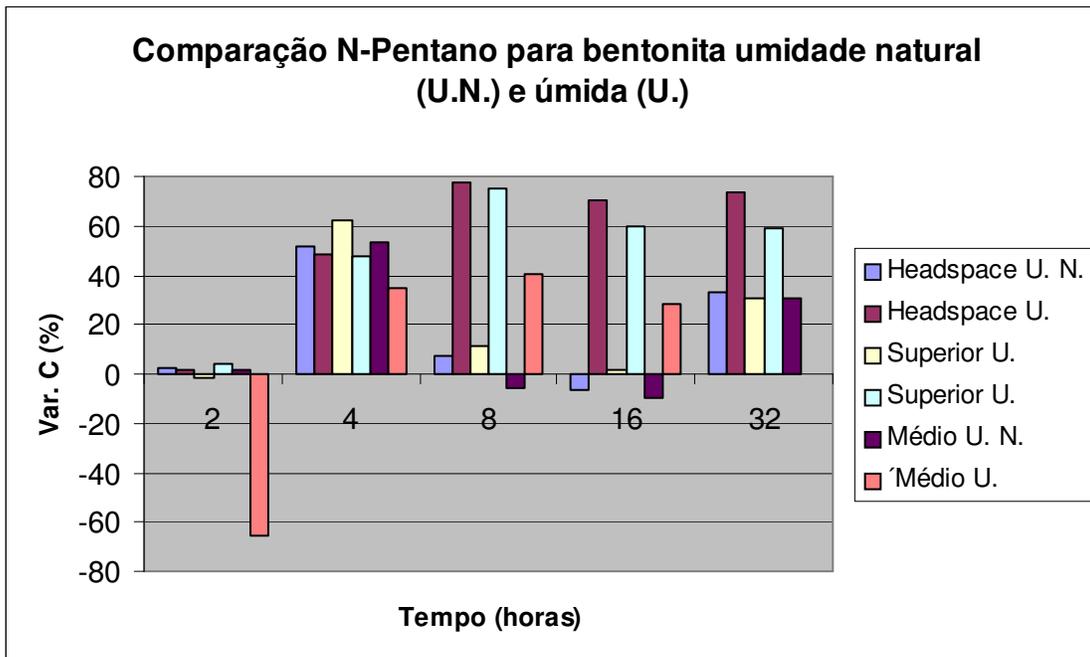


Gráfico 47 – Comparação do comportamento de N-pentano para bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

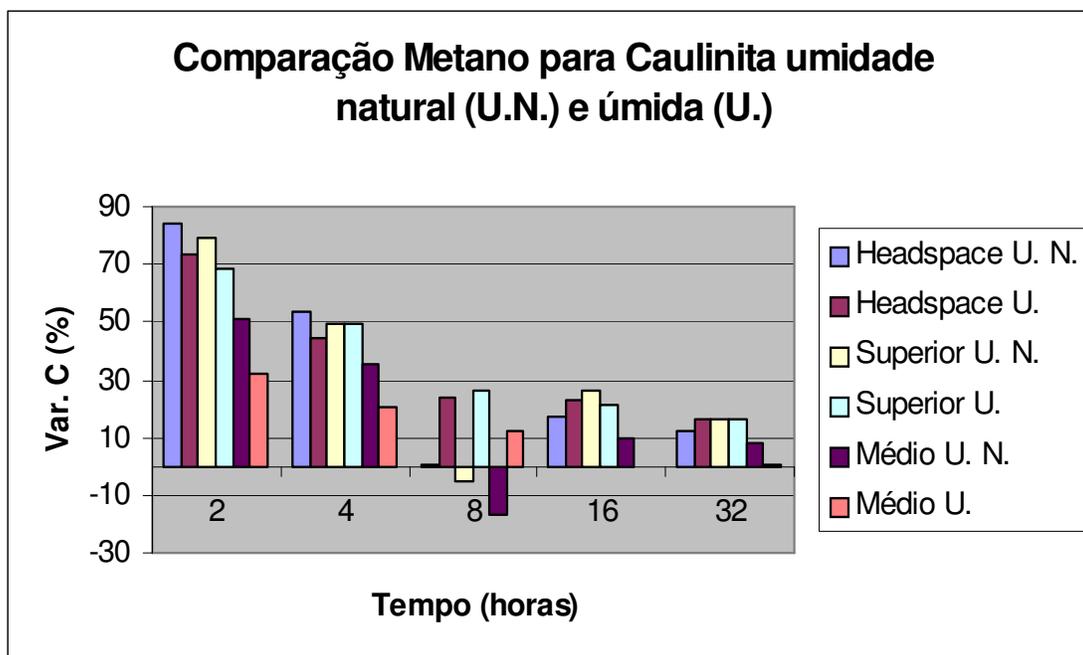


Gráfico 48 – Comparação do comportamento de metano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

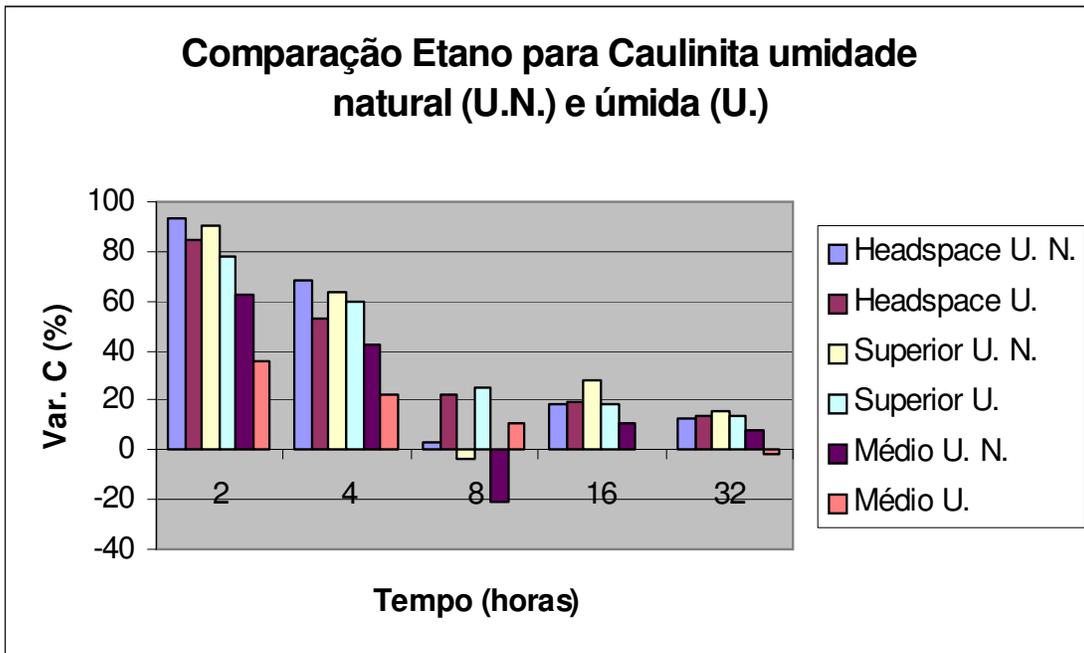


Gráfico 49 – Comparação do comportamento de etano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

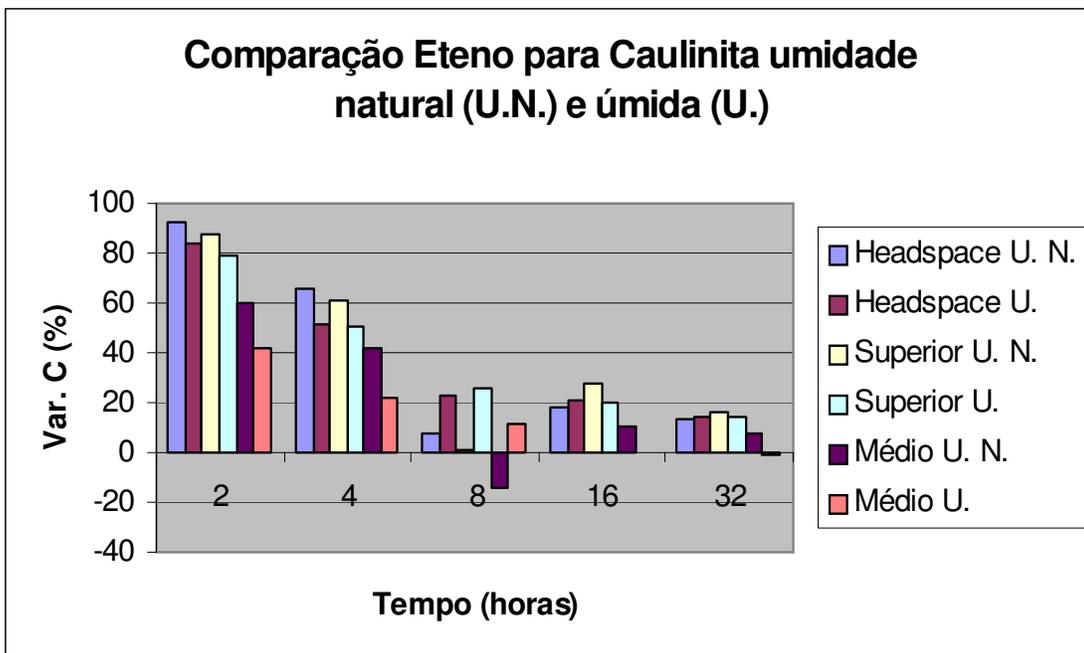


Gráfico 50 – Comparação do comportamento de etano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

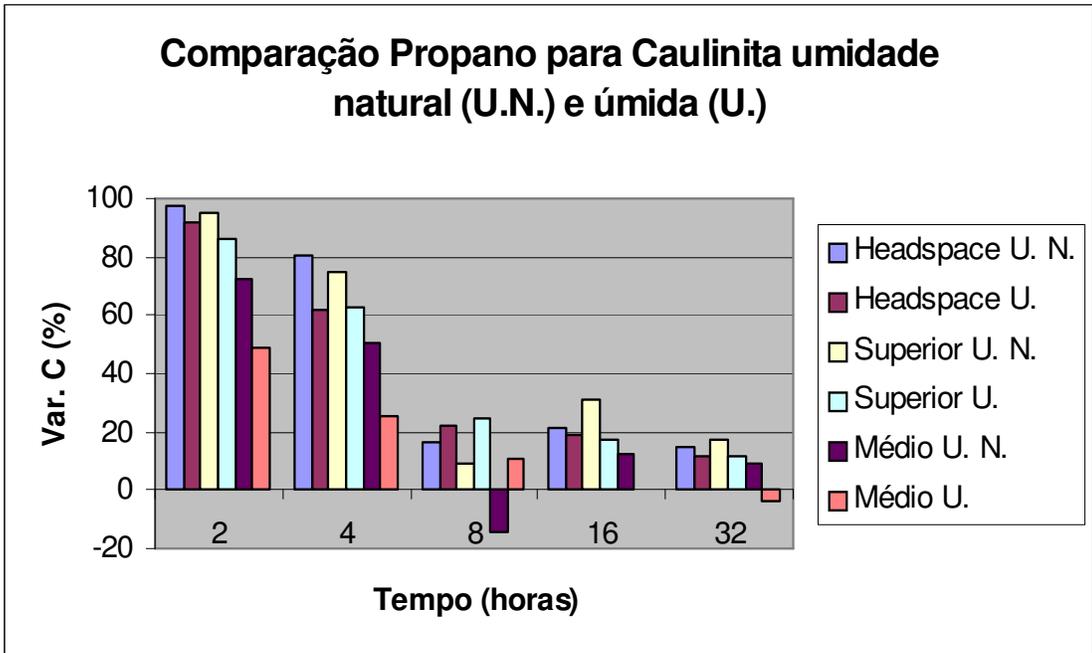


Gráfico 51 – Comparação do comportamento de propano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

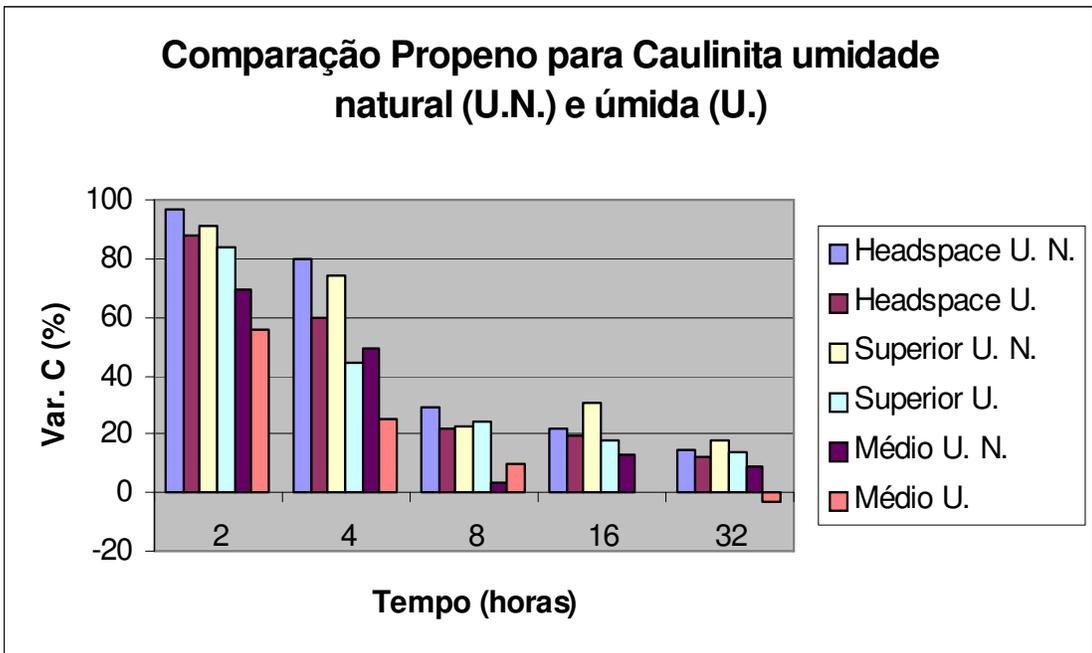


Gráfico 52 – Comparação do comportamento de propeno para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

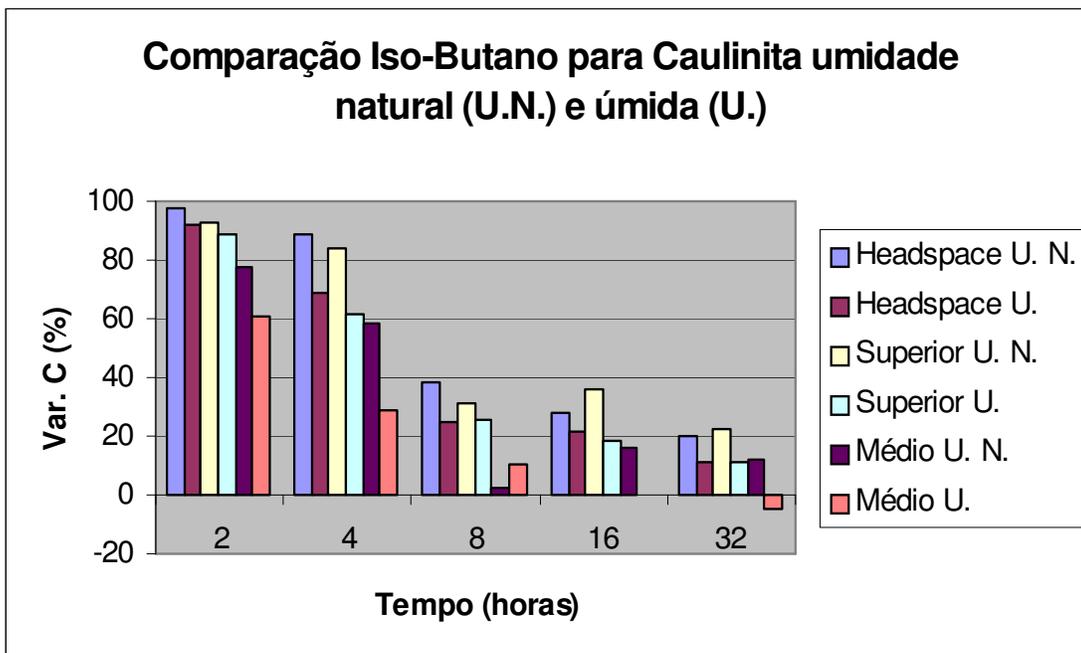


Gráfico 53 – Comparação do comportamento de iso-butano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

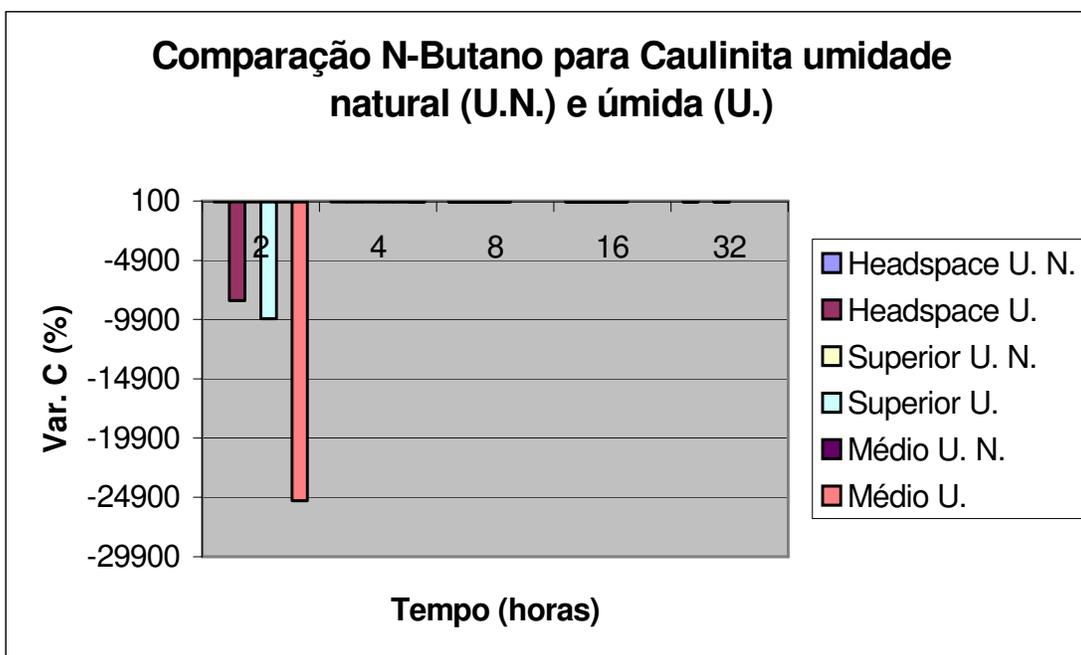


Gráfico 54 – Comparação do comportamento de N-butano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

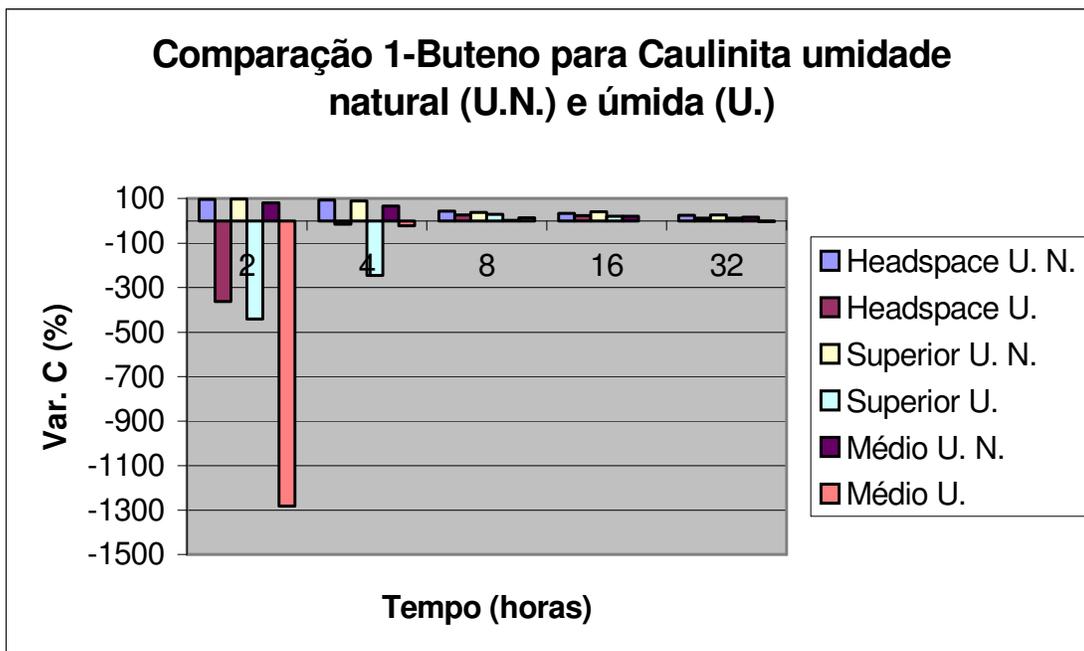


Gráfico 55 – Comparação do comportamento de 1-buteno para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

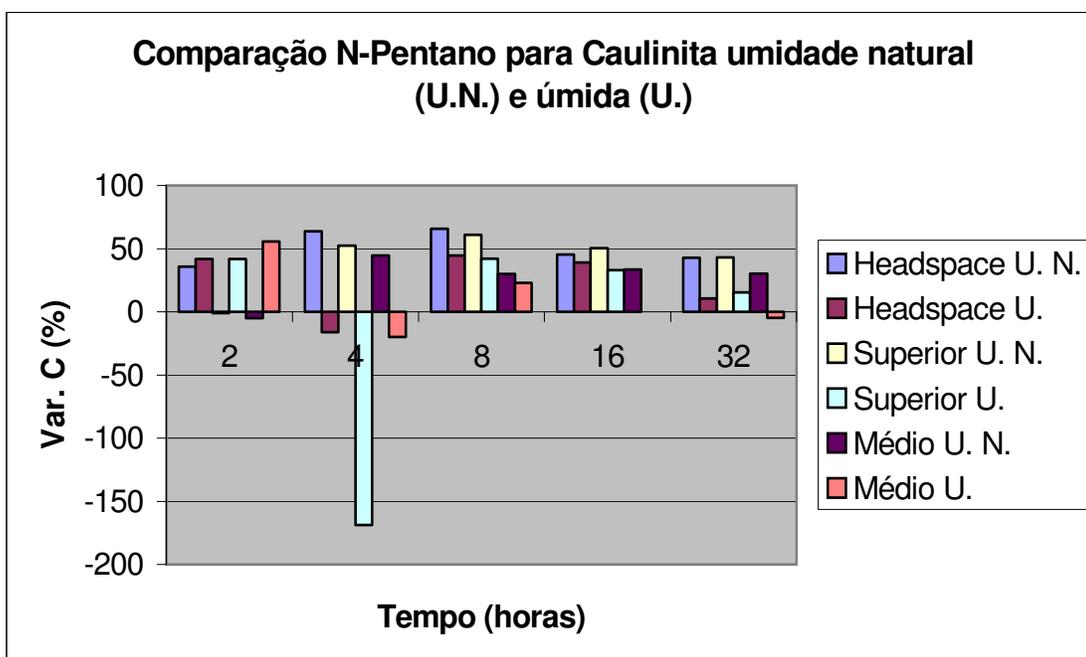


Gráfico 56 – Comparação do comportamento de N-pentano para caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

4.2 – Resultados das análises para as amostras tipo *headspace* e *blender*

Na tabelas 18 a 25 apresenta-se os resultados das análises de amostras tipo *headspace* e *blender*, durante a injeção dos gases, em cada experimento.

Amostra	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
HDS01	6,13	0,02	0,09	0,05	0,02	0,02	0,10	0,02	0,01
HDM01	4,04	0,03	0,06	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
HDI01	3,53	0,01	0,08	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,77
HDB01	5,40	0,02	0,10	0,02	0,04	0,02	0,01	0,02	0,02

Tabela 18 – Resultado das análises das amostras tipo headspace para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

Amostra	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
HDS02	4,88	0,06	0,16	0,06	0,04	0,02	0,06	0,02	0,05
HDM02	3,93	0,04	0,17	0,05	0,04	0,01	0,04	0,00	0,04
HDI02	4,98	0,07	0,19	0,04	0,04	0,02	0,05	0,04	0,05
HDB02	3,79	0,04	0,21	0,04	0,05	0,02	0,05	0,02	0,03

Tabela 19 – Resultado das análises das amostras tipo headspace para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).

Amostra	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
HDS03	4,26	0,05	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
HDM03	4,80	0,05	0,13	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
HDI03	4,43	0,05	0,13	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela 20–Resultado das análises das amostras tipo headspace para caulinita úmida (umidade 8,2%).

Amostra	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
HDS04	2,23	0,01	0,09	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
HDM04	2,61	0,05	0,12	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
HDI04	2,59	0,01	0,07	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01

Tabela 21–Resultado das análises das amostras tipo headspace para bentonita úmida (umidade 13,2%).

Amostra	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
BLS01	10,19	0,50	0,24	0,25	0,58	0,37	0,46	0,19	0,61
BLM01	15,61	0,48	0,09	0,24	0,45	0,36	0,43	0,19	0,56
BLI01	14,02	0,50	0,10	0,23	0,50	0,34	0,41	0,18	0,53
BLB01	11,62	0,45	0,08	0,23	0,48	0,35	0,41	0,18	0,53

Tabela 22–Resultado das análises das amostras tipo blender para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

Amostra	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
BLS02	16,92	0,95	0,18	0,70	1,27	0,98	1,51	0,68	1,70
BLM02	12,45	0,82	0,17	0,53	1,19	0,92	1,34	0,65	1,59
BLI02	65,01	2,63	0,33	1,80	1,41	1,13	2,27	0,73	2,10
BLB02	12,29	0,71	0,16	0,52	1,29	0,93	1,36	0,66	1,66

Tabela 23–Resultado das análises das amostras tipo blender para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).

Amostra	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
BLS03	10,94	0,56	0,18	0,24	0,55	0,28	0,44	0,24	0,34
BLM03	9,76	0,58	0,14	0,24	0,45	0,26	0,44	0,22	0,35
BLI03	14,73	0,70	0,22	0,28	0,61	0,32	0,48	0,25	0,36

Tabela 24–Resultado das análises das amostras tipo blender para caulinita úmida (umidade 8,2%).

Amostra	Metano (ppm)	Etano (ppm)	Eteno (ppm)	Propano (ppm)	Propeno (ppm)	Iso_Butano (ppm)	N_Butano (ppm)	1-Buteno (ppm)	N_Pentano (ppm)
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	50,5	50,5	49,5
BLS 04	8,27	0,55	0,18	0,27	0,32	0,56	0,50	0,27	0,40
BLM 04	7,27	0,53	0,19	0,26	0,30	0,61	0,49	0,26	0,38
BLI 04	9,12	0,53	0,19	0,27	0,30	0,62	0,48	0,26	0,41

Tabela 25–Resultado das análises das amostras tipo blender para bentonita úmida (umidade 13,2%).

Nos gráficos 57 a 60 será apresentada a seqüência temporal dos hidrocarbonetos para os experimentos através de *headspace*.

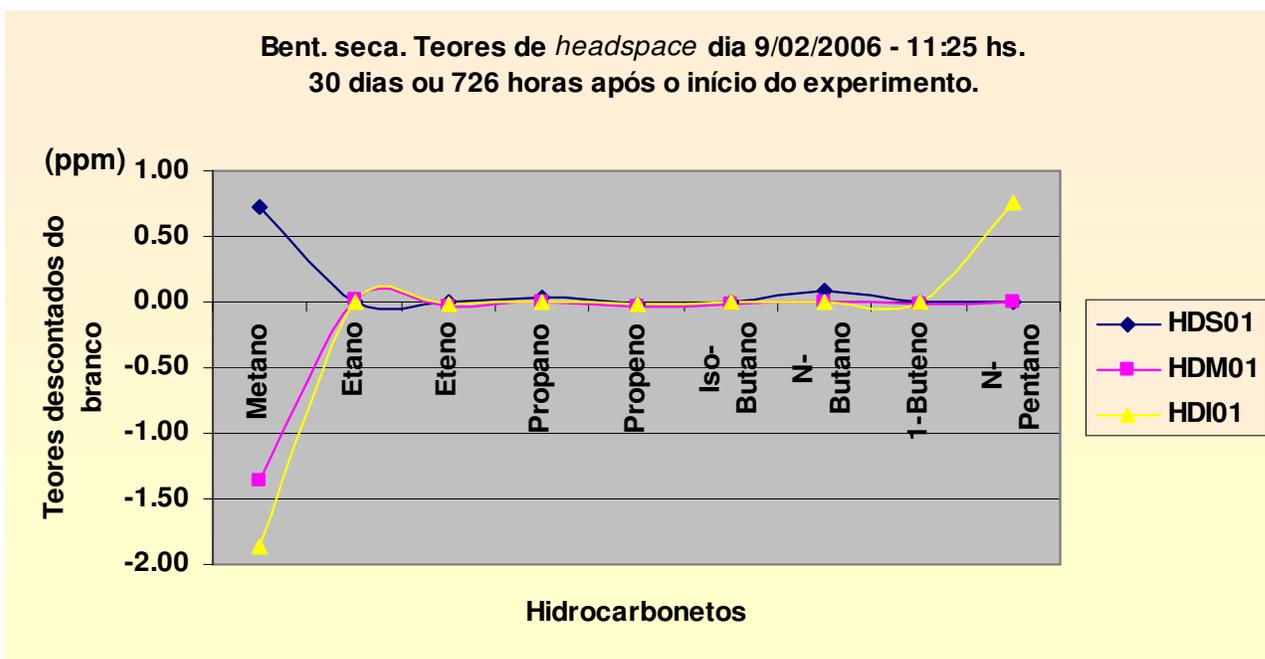


Gráfico 57 – Resultados de *headspace* obtidos na bentonita umidade natural, amostra coletada 726 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos. Designou-se bentonita seca a referente à umidade natural (umidade 11,6%).

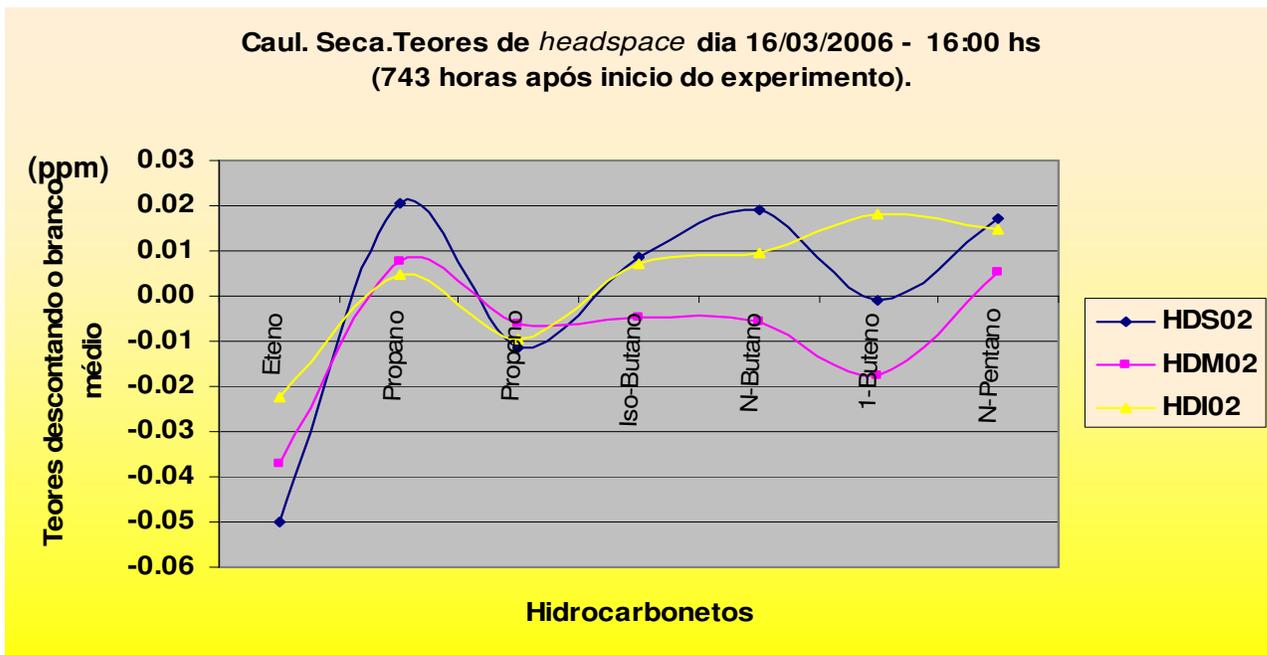


Gráfico 58 – Resultados de headspace obtidos na caulinita umidade natural, amostra coletada 743 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos. Designou-se caulinita seca a referente à umidade natural (umidade 1,5%).

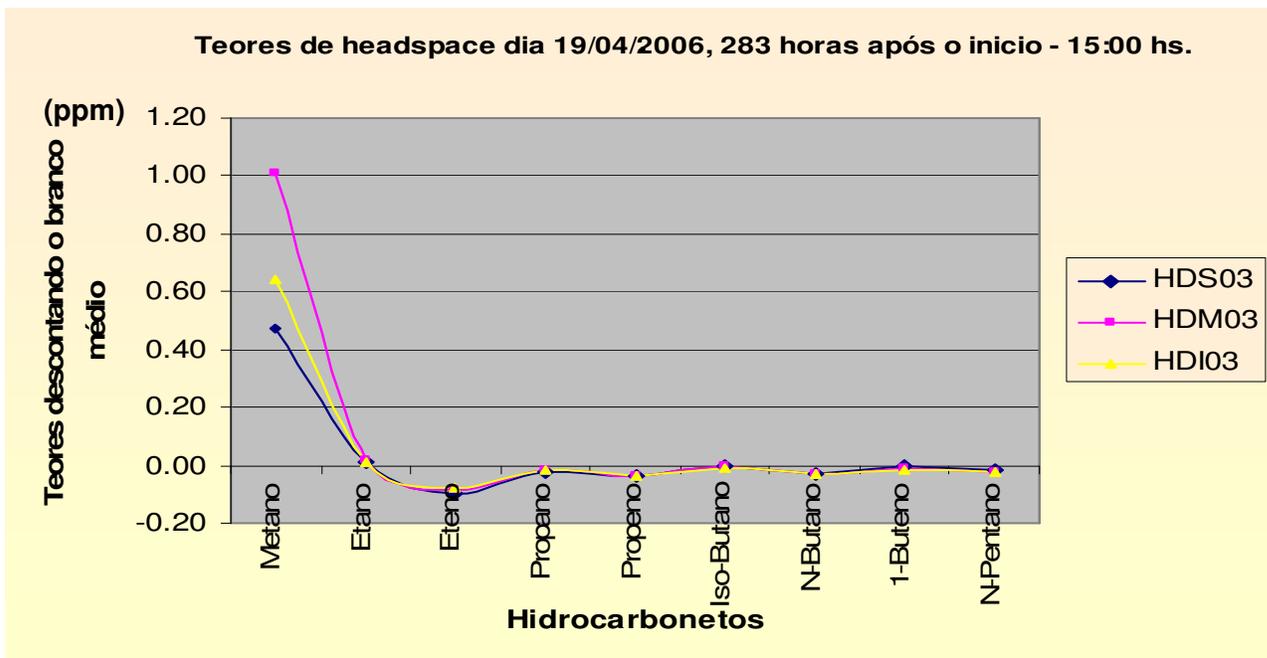


Gráfico 59 – Resultados de headspace obtidos na caulinita úmida (umidade 8,2%), amostra coletada 222 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos.

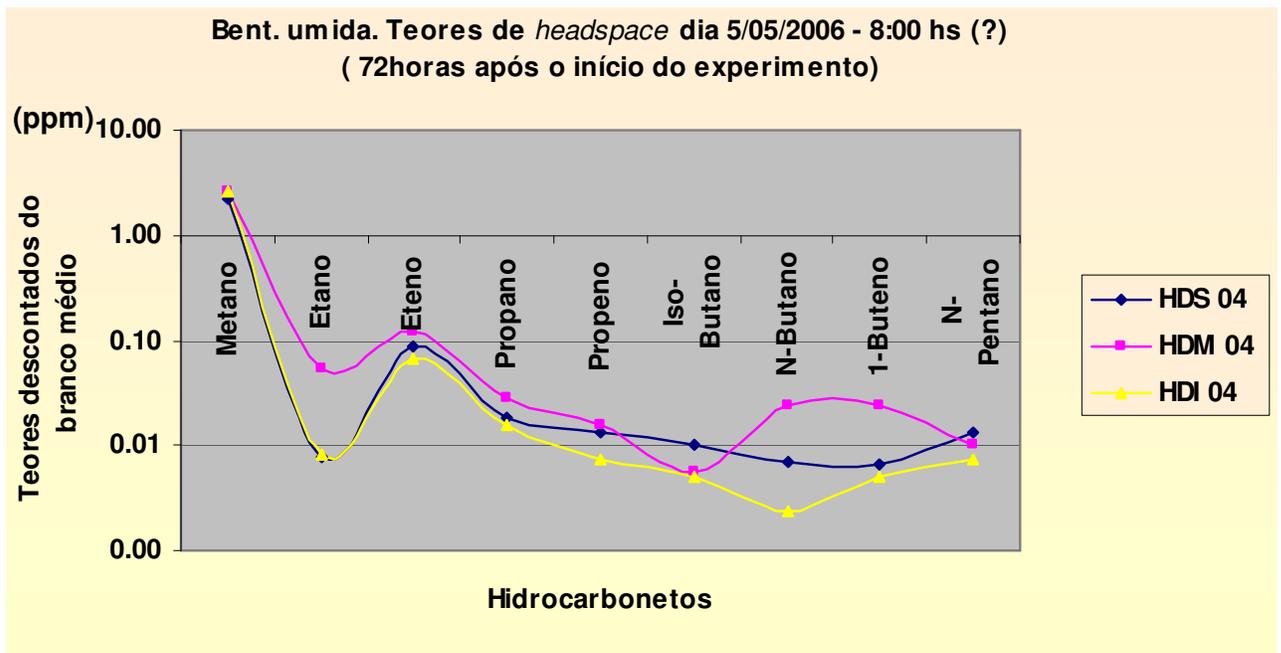


Gráfico 60 – Resultados de headspace obtidos na bentonita úmida (umidade 13,2%), amostra coletada 216 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos.

Nos gráficos 61 a 64 será apresentada a seqüência temporal dos hidrocarbonetos para os experimentos através de *blender*.

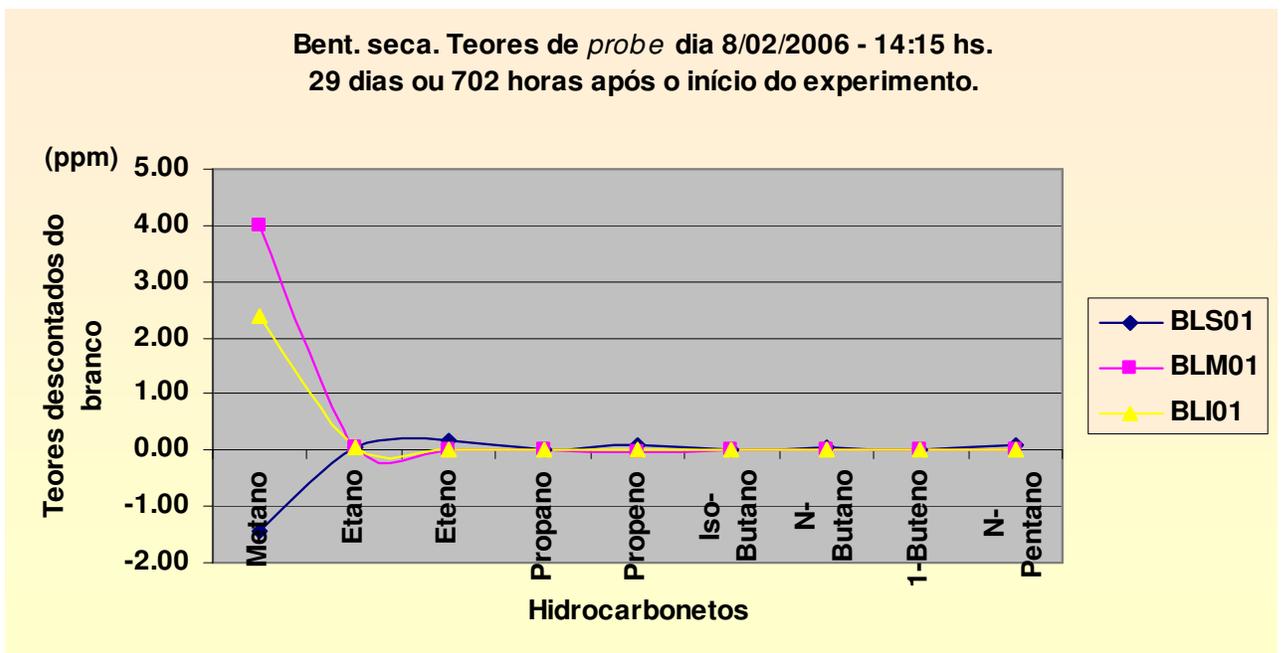


Gráfico 61 – Resultados de blender obtidos na bentonita umidade natural, amostra coletada 702 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos. Designou-se bentonita seca a referente à umidade natural (umidade 11,6%).

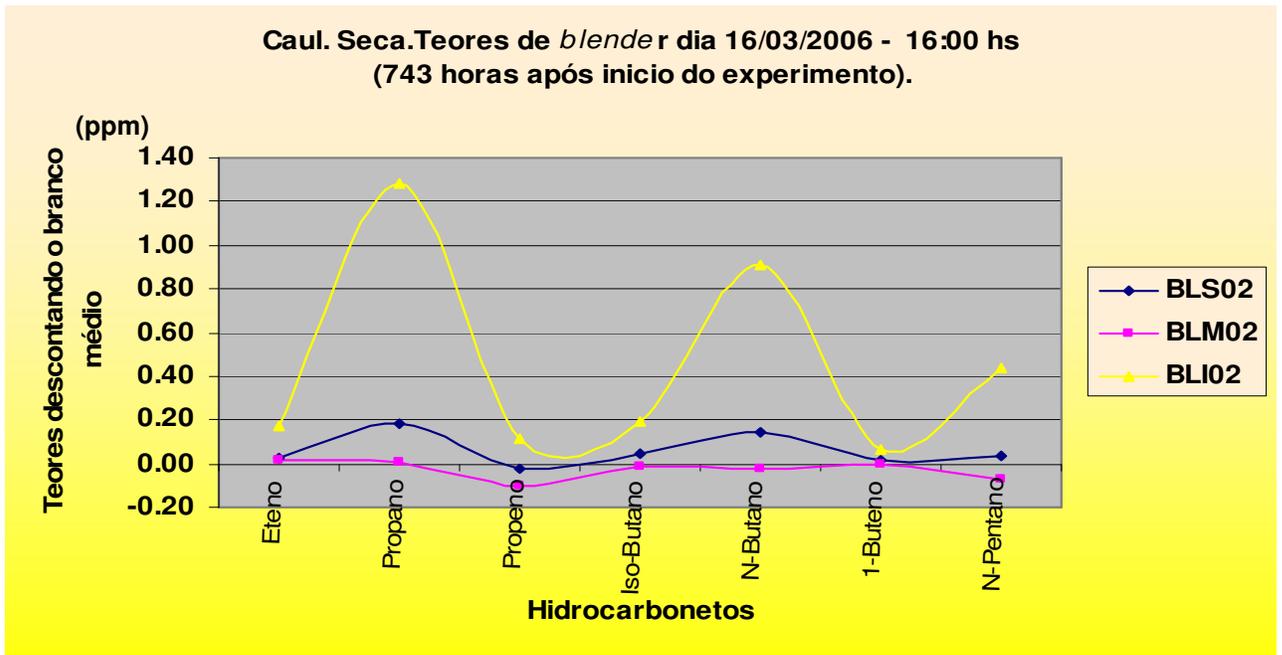


Gráfico 62 – Resultados de blender obtidos na caulinita umidade natural, amostra coletada 743 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos. Designou-se caulinita seca a referente à umidade natural (umidade 1,5%).

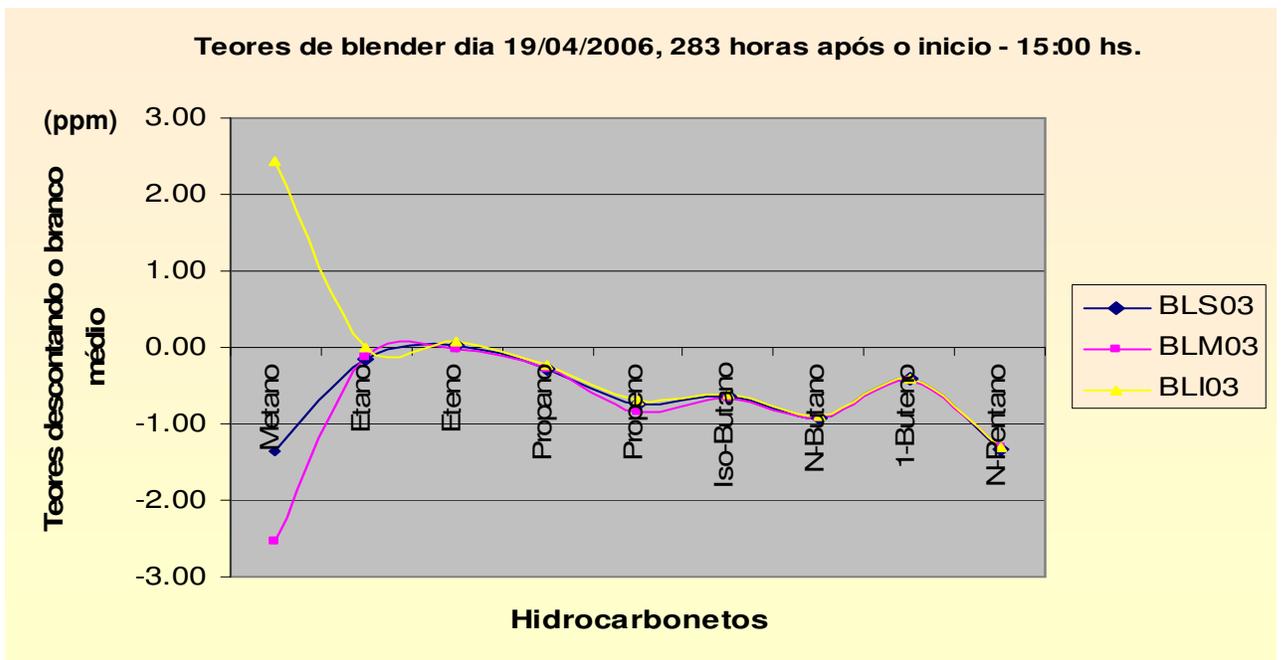


Gráfico 63 – Resultados de blender obtidos na caulinita úmida (umidade 8,2%), amostra coletada 222 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos.

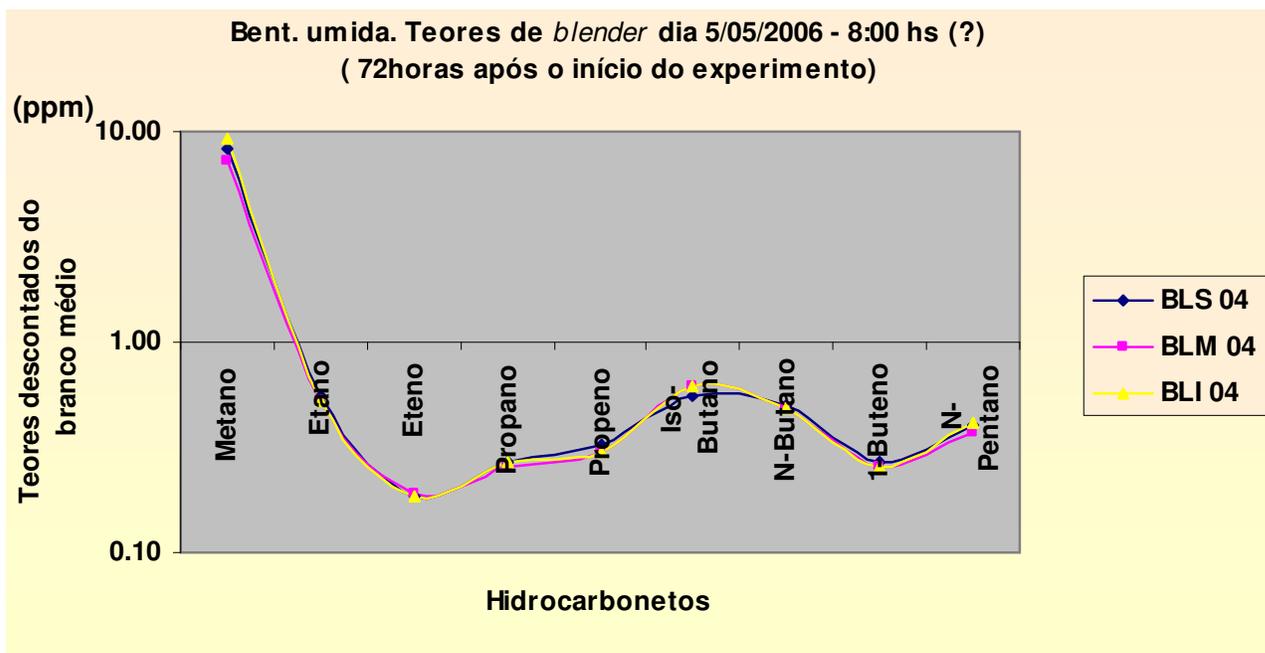


Gráfico 64 – Resultados de blender obtidos na bentonita úmida (umidade 13,2%), amostra coletada 216 horas após início do experimento, teores em valores normais obtidos por diferença com os brancos.

4.3 – Resultados das análises para as amostras tipo adsorvidos.

Na tabelas 26 a 29 apresenta-se os resultados das análises de amostras tipo adsorvidos, durante a injeção dos gases, em cada experimento.

Amostra	metano	etano	etileno	propano	isobutano	n-butano	butano total	pentano
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	151,1	49,5
ADB01	4,88	0,93	1,10	0,64	0,46	0,31	0,77	3,08
ADI01	5,18	0,87	1,09	0,61	0,42	0,26	0,68	2,56
ADM01	4,89	0,85	0,88	0,61	0,29	0,26	0,54	1,90
ADS01	4,66	0,82	1,13	0,59	0,47	0,27	0,73	4,60
ADS101	2,90	0,36	0,48	0,25	0,22	0,06	0,28	1,52

Tabela 26–Resultado das análises das amostras tipo adsorvidos para bentonita umidade natural (umidade 11,6%).

Amostra	metano	etano	etileno	propano	isobutano	n-butano	butano total	pentano
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	151,1	49,5
ADB02	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60
ADI02	10,05	0,30	0,09	0,06	0,09	0,08	0,17	18,10
ADM02	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,77
ADS02	0,78	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,82
ADS102	2,68	0,05	0,03	0,04	0,00	0,06	0,06	1,46

Tabela 27–Resultado das análises das amostras tipo adsorvidos para caulinita umidade natural (umidade 1,5%).

Amostra	metano	etano	etileno	propano	isobutano	n-butano	butano total	pentano
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	151,1	49,5
ADI03	0,70	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27
ADM03	2,72	0,40	0,34	0,09	0,15	0,00	0,15	0,92
ADS03	0,83	0,04	0,03	0,03	0,12	0,00	0,12	1,20
ADS103	5,24	0,74	0,47	0,34	0,00	0,00	0,00	1,47

Tabela 28–Resultado das análises das amostras tipo adsorvidos para caulinita úmida (umidade 8,2%).

Amostra	metano	etano	etileno	propano	isobutano	n-butano	butano total	pentano
Injetado	7615	2072	50,5	150,6	50,5	100,6	151,1	49,5
ADI04	4,79	0,54	0,40	0,34	0,34	0,00	0,34	1,16
ADM04	2,74	0,38	0,43	0,23	0,21	0,09	0,30	1,03
ADS04	3,28	0,51	0,59	0,32	0,26	0,10	0,37	1,43
ADS104	2,77	0,36	0,45	0,28	0,22	0,11	0,33	1,06

Tabela 29–Resultado das análises das amostras tipo adsorvidos para bentonita úmida (umidade 13,2%).

Nos gráficos 65 a 72 apresenta-se o resultado comparativo entre bentonita umidade natural e bentonita úmida em análises de adsorvidos, para cada tipo de hidrocarboneto gasoso.

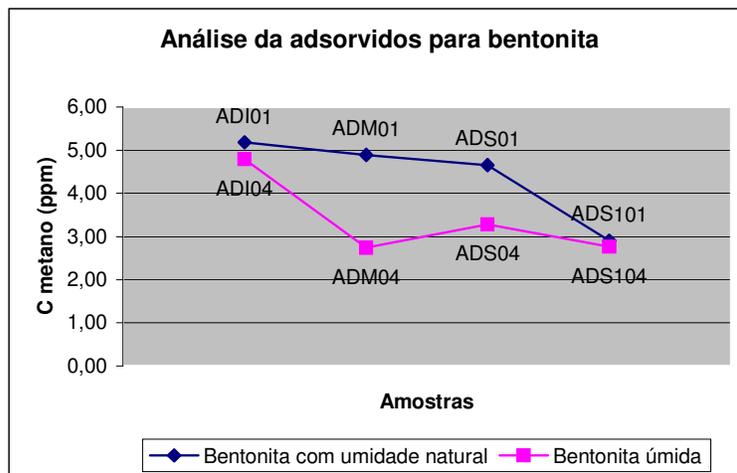


Gráfico 65 – Comparação das concentrações de metano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

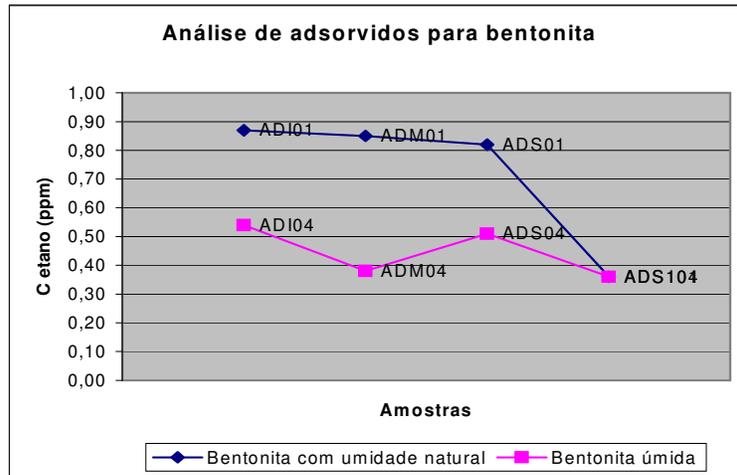


Gráfico 66 – Comparação das concentrações de etano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

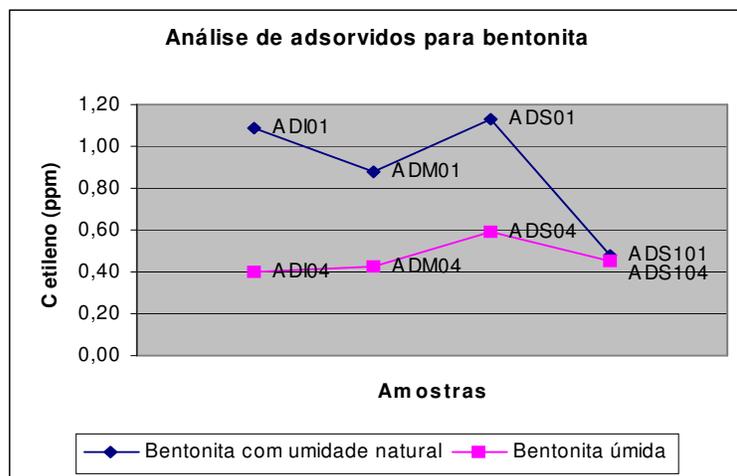


Gráfico 67 – Comparação das concentrações de etileno adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

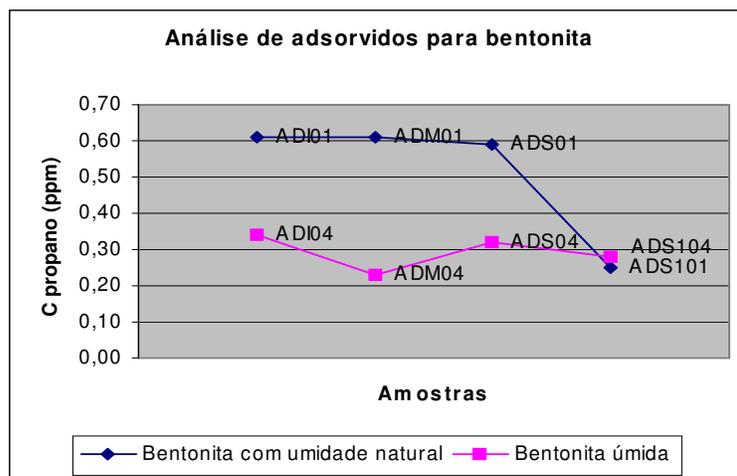


Gráfico 68 – Comparação das concentrações de propano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

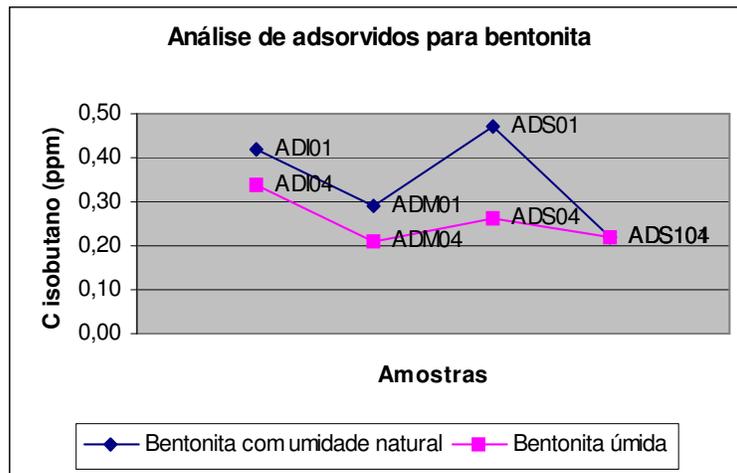


Gráfico 69 – Comparação das concentrações de isobutano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

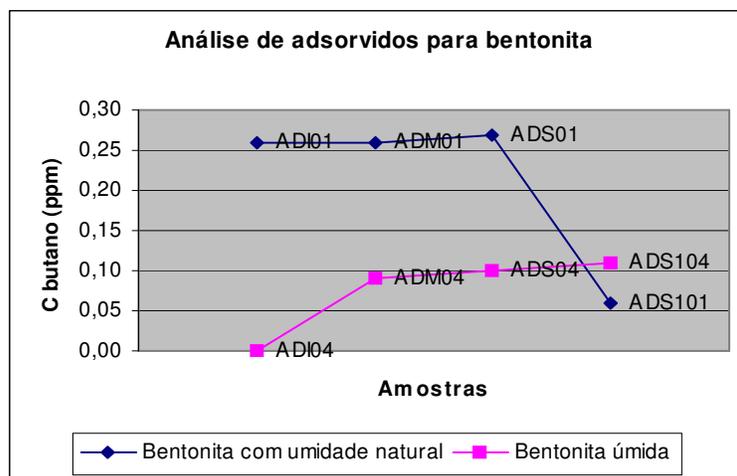


Gráfico 70 – Comparação das concentrações de butano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

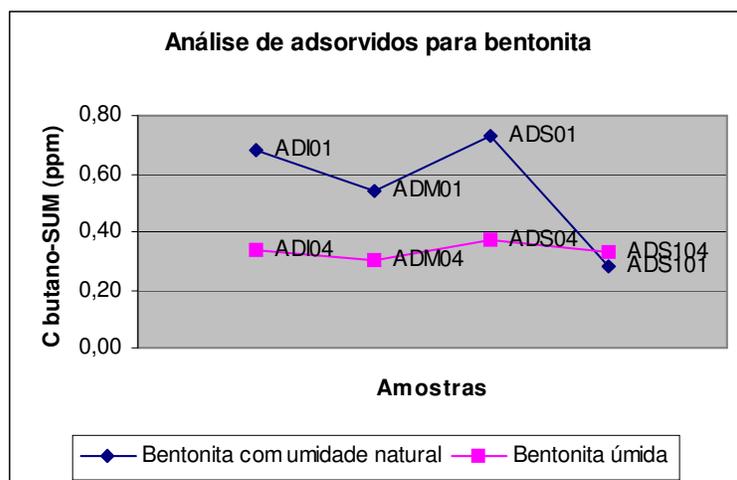


Gráfico 71 – Comparação das concentrações de butano - sum adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

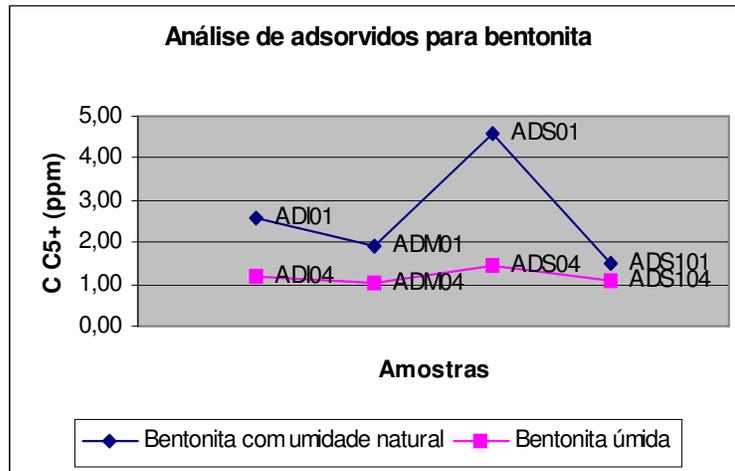


Gráfico 72 – Comparação das concentrações de pentano adsorvido nas amostras de bentonita umidade natural (umidade 11,6%) e úmida (umidade 13,2%).

Nos gráficos 73 a 80 apresenta-se o resultado comparativo entre caulinita umidade natural e caulinita úmida em análises de adsorvidos, para cada tipo de hidrocarboneto gasoso.

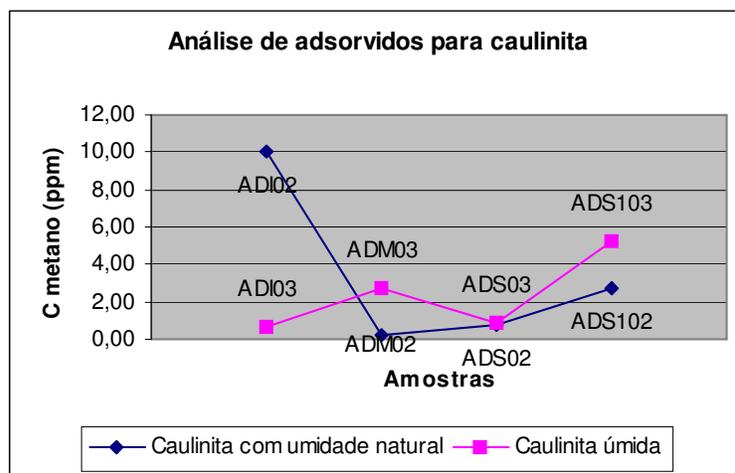


Gráfico 73 – Comparação das concentrações de metano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

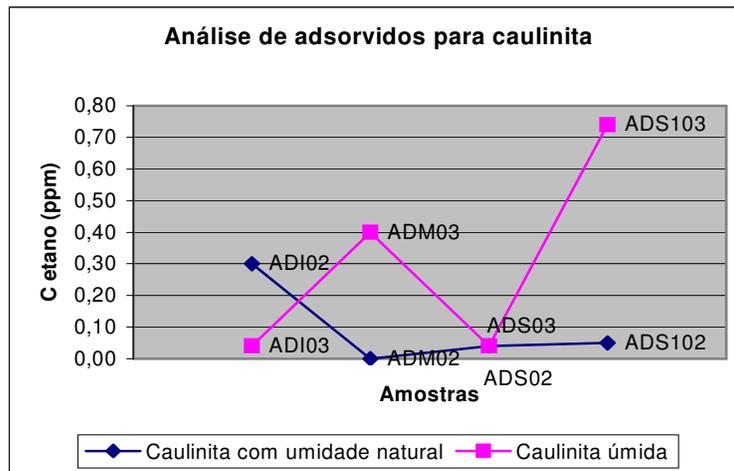


Gráfico 74 – Comparação das concentrações de etano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

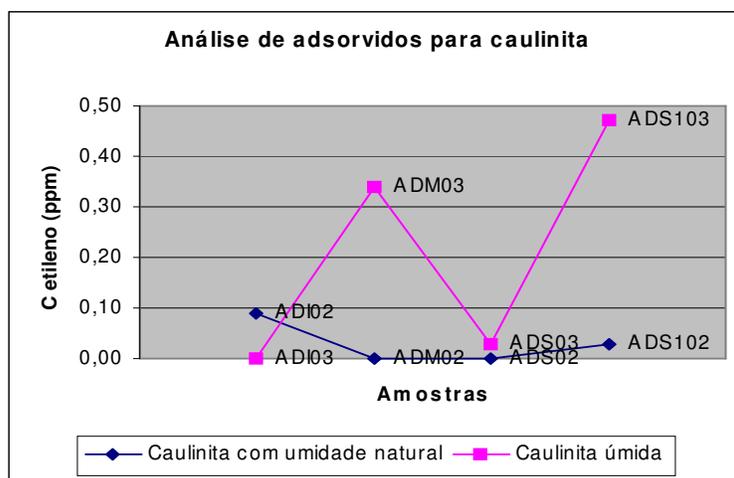


Gráfico 75 – Comparação das concentrações de etileno adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

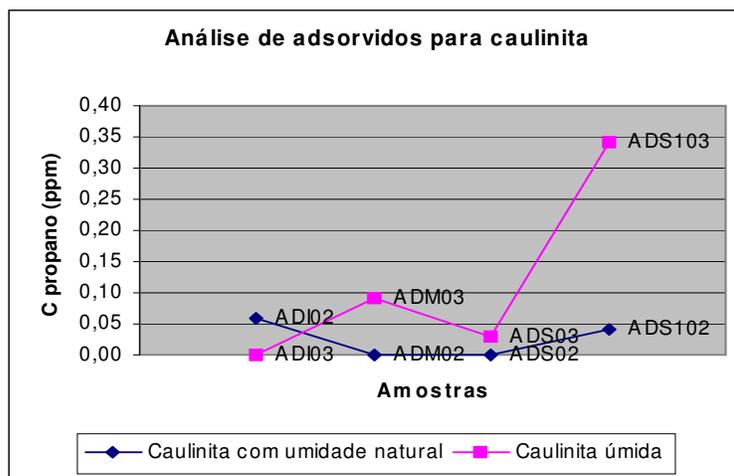


Gráfico 76 – Comparação das concentrações de propano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

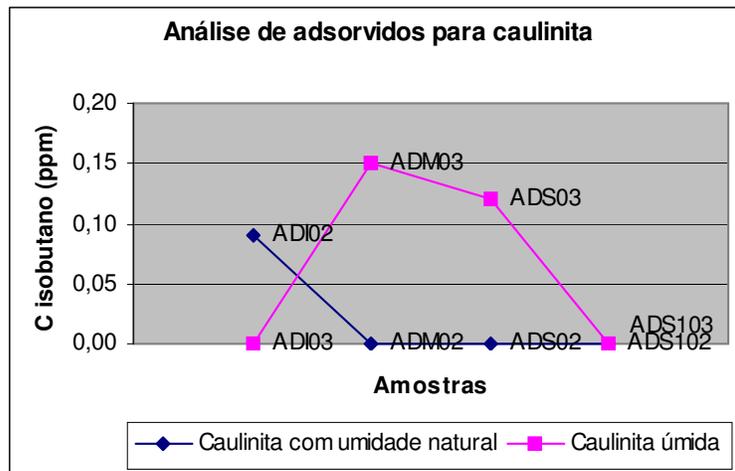


Gráfico 77 – Comparação das concentrações de isobutano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

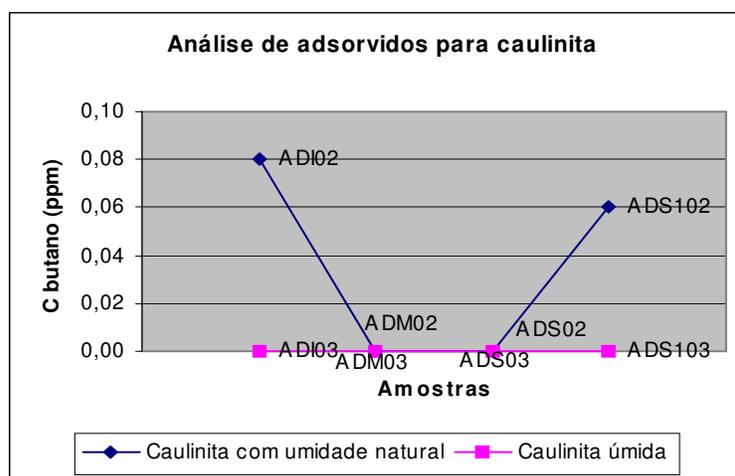


Gráfico 78 – Comparação das concentrações de butano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

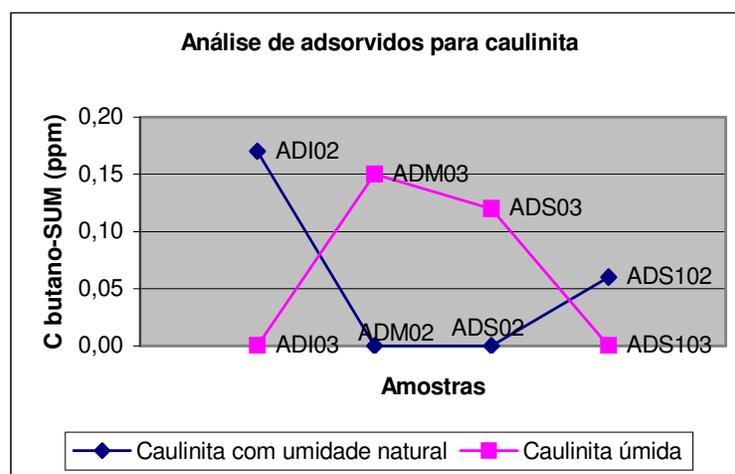


Gráfico 79 – Comparação das concentrações de butano - sum adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

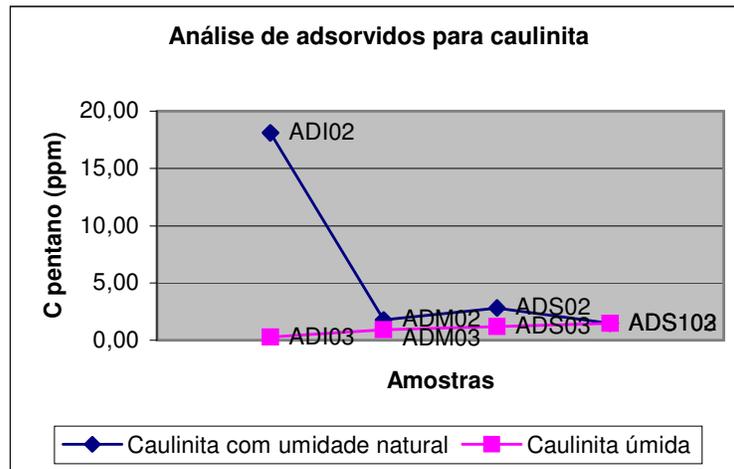


Gráfico 80 – Comparação das concentrações de pentano adsorvido nas amostras de caulinita umidade natural (umidade 1,5%) e úmida (umidade 8,2%).

Nos gráficos 81 a 88 apresenta-se o resultado comparativo entre caulinita e bentonita com umidade natural em análises de adsorvidos, para cada tipo de hidrocarboneto gasoso.

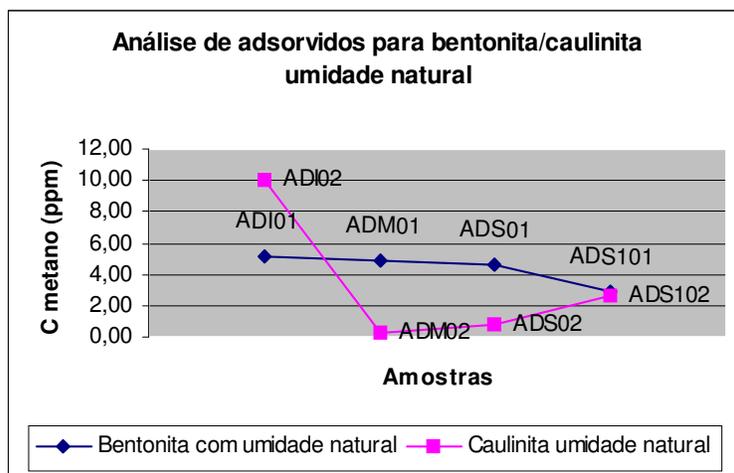


Gráfico 81 – Comparação das concentrações de metano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).

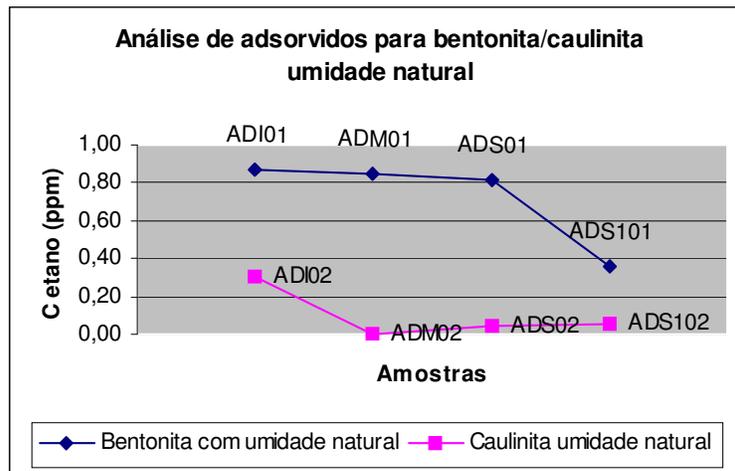


Gráfico 82 – Comparação das concentrações de etano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).

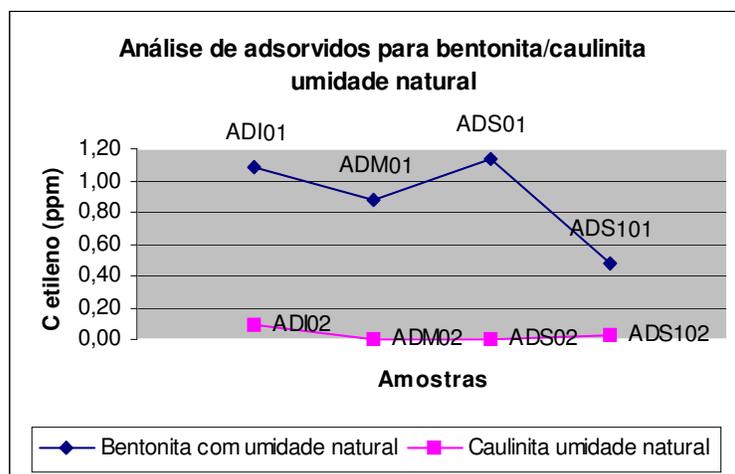


Gráfico 83 – Comparação das concentrações de etileno adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).

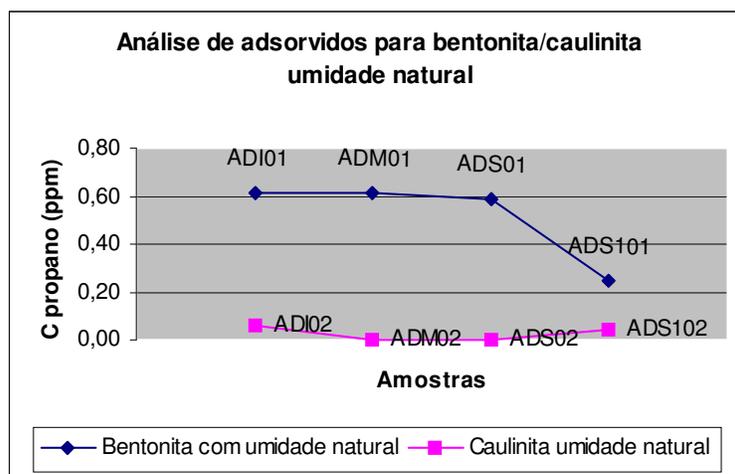


Gráfico 84 – Comparação das concentrações de propano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).

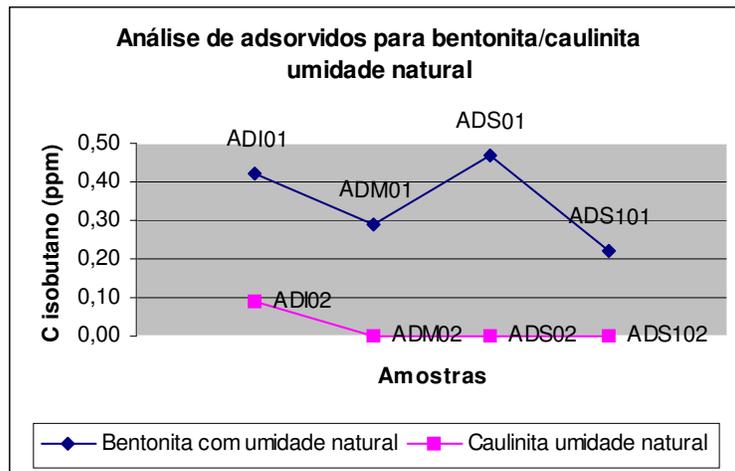


Gráfico 85 – Comparação das concentrações de isobutano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).

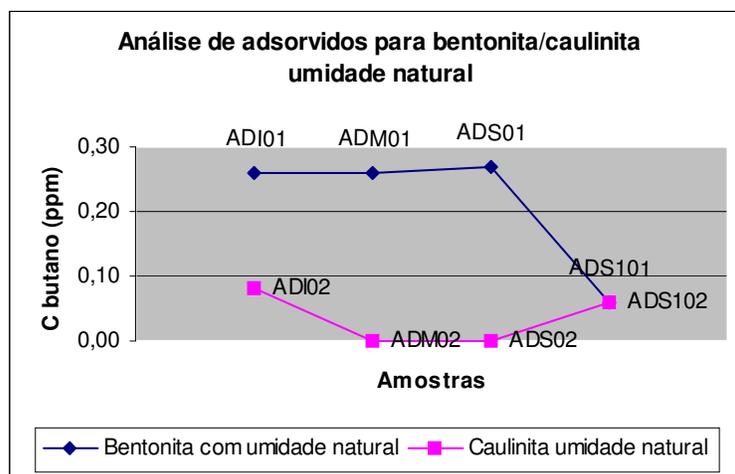


Gráfico 86 – Comparação das concentrações de butano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).

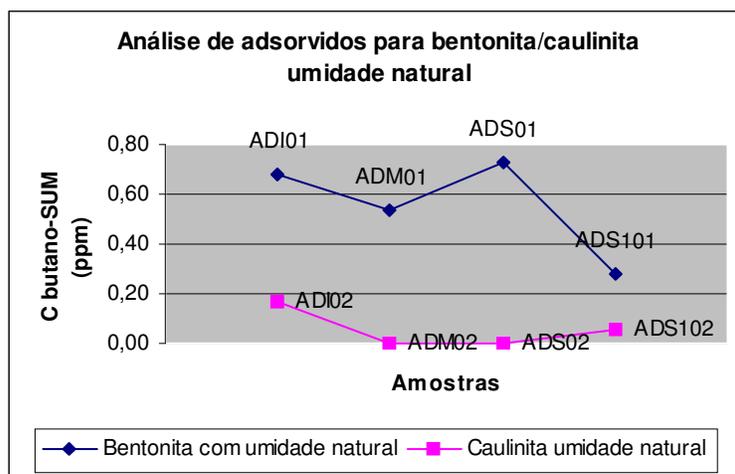


Gráfico 87 – Comparação das concentrações de butano - sum adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).

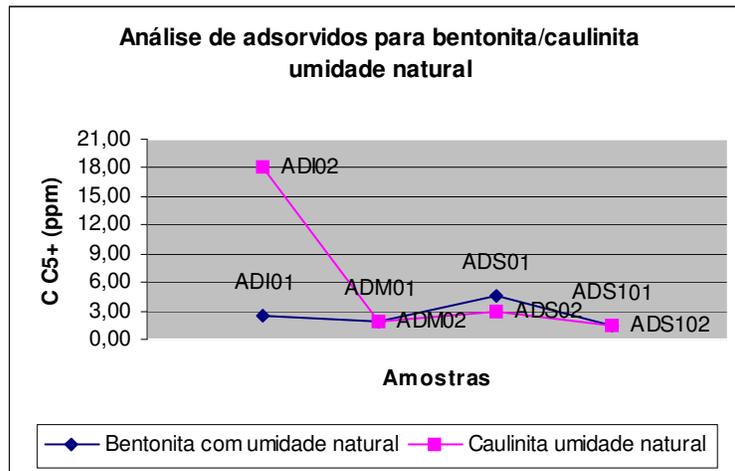


Gráfico 88 – Comparação das concentrações de pentano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita com umidade natural (umidades 1,5% e 11,6%).

Nos gráficos 89 a 96 apresenta-se o resultado comparativo entre caulinita e bentonita úmidas em análises de adsorvidos, para cada tipo de hidrocarboneto gasoso.

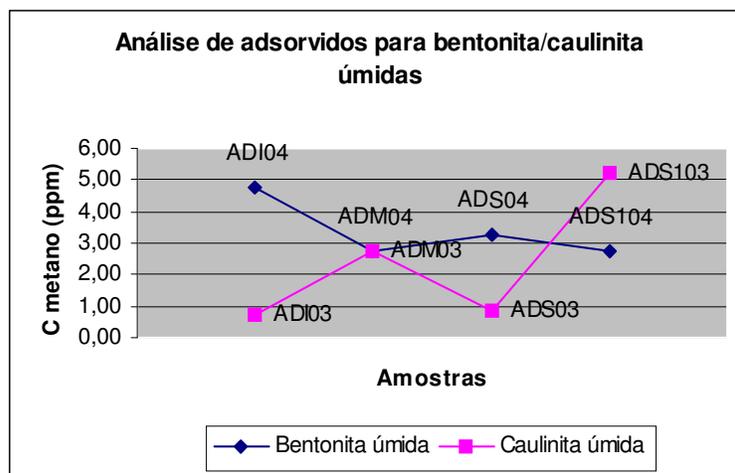


Gráfico 89 – Comparação das concentrações de metano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).

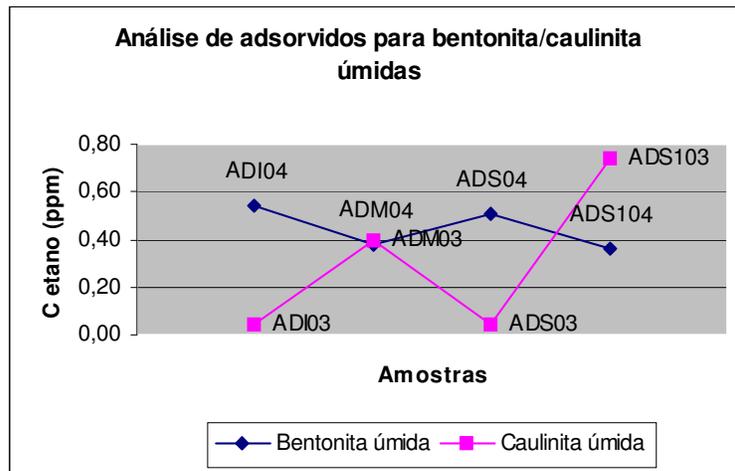


Gráfico 90 – Comparação das concentrações de etano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).

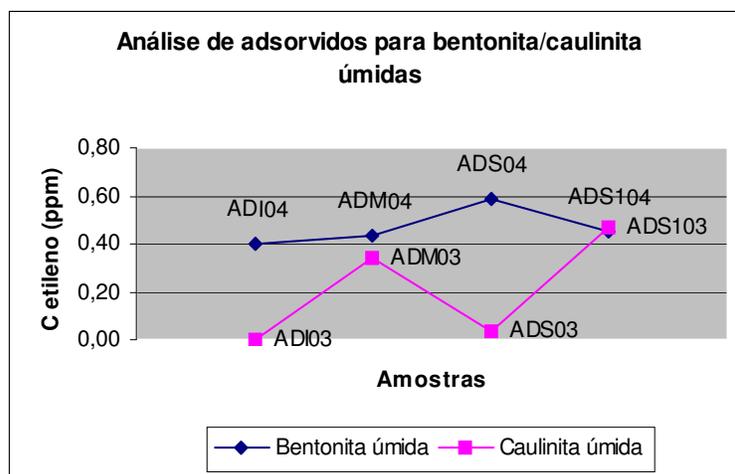


Gráfico 91 – Comparação das concentrações de etileno adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).

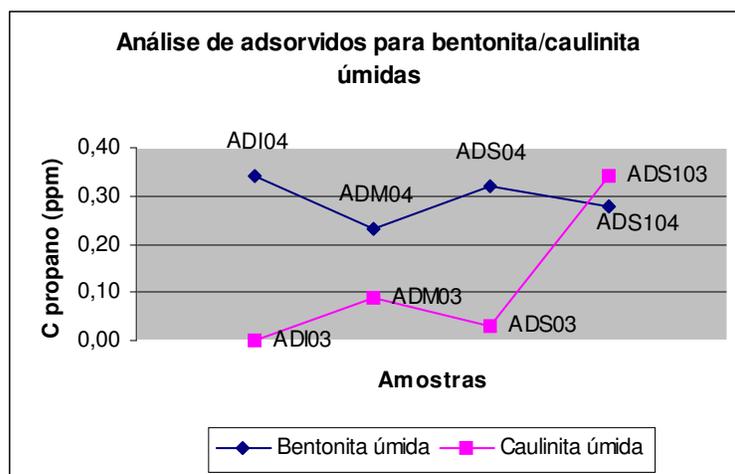


Gráfico 92 – Comparação das concentrações de propano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).

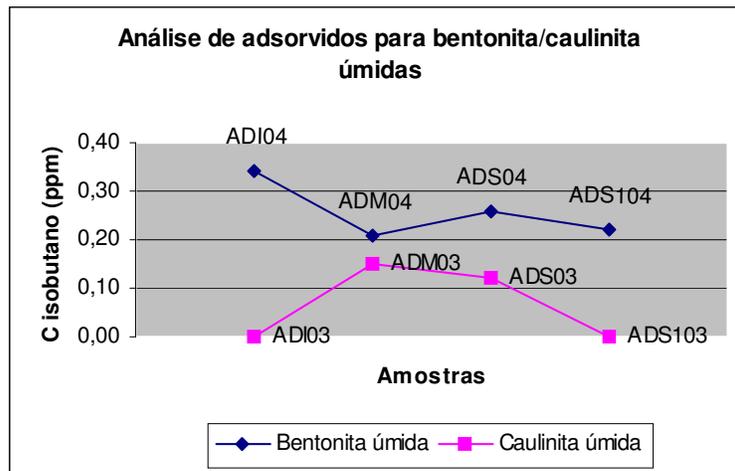


Gráfico 93 – Comparação das concentrações de isobutano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).

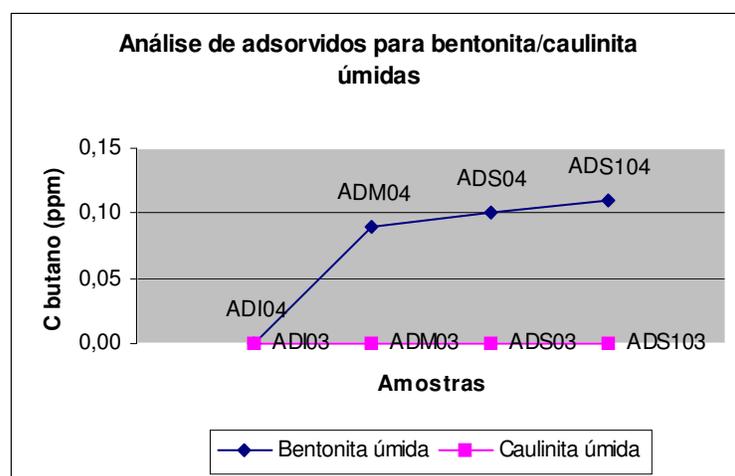


Gráfico 94 – Comparação das concentrações de butano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).

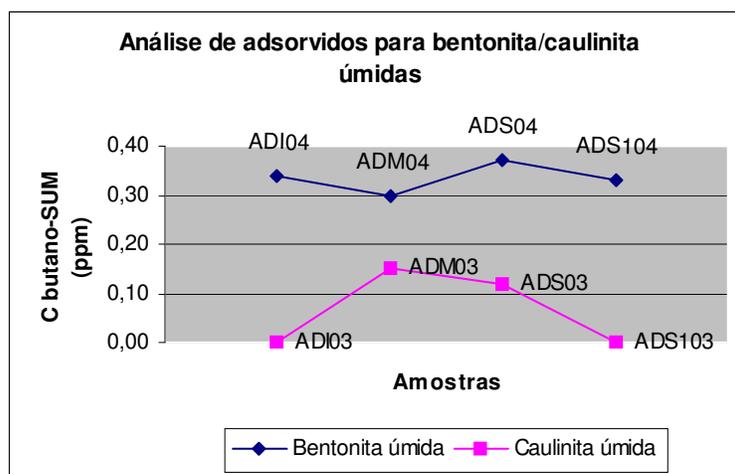


Gráfico 95 – Comparação das concentrações de butano - sum adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).

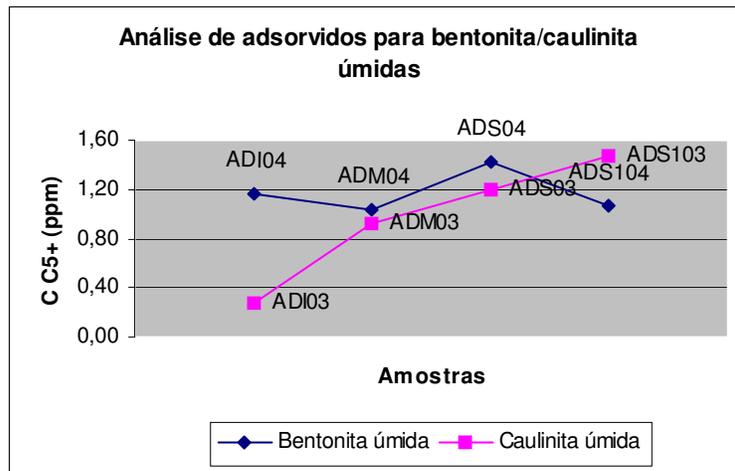


Gráfico 96 – Comparação das concentrações de pentano adsorvido nas amostras de caulinita e bentonita úmidas (umidades 8,2% e 13,2%).

Na tabela 30 apresenta-se a razão máxima de adsorção, dada pela maior concentração de um hidrocarboneto gasoso adsorvido pelas argilas em um experimento, dividido pela concentração do mesmo hidrocarboneto gasoso injetado no experimento. Esses valores são percentuais.

Razão máxima de adsorção para cada experimento individualizado por tipo de gás									
Tipo de gás	Injetado (ppm)	bentonita umidade natural (ppm)	razão de adsorção (%)	caulinita umidade natural (ppm)	razão de adsorção (%)	caulinita úmida (ppm)	razão de adsorção (%)	bentonita úmida (ppm)	razão de adsorção (%)
metano	7615	5,18	0,07	10,05	0,13	5,24	0,07	4,79	0,06
etano	2072	0,87	0,04	0,3	0,01	0,74	0,04	0,54	0,03
etileno	50,5	1,13	2,24	0,09	0,18	0,47	0,93	0,59	1,17
propano	150,6	0,61	0,41	0,06	0,04	0,34	0,23	0,34	0,23
isobutano	50,5	0,47	0,93	0,09	0,18	0,15	0,30	0,34	0,67
n-butano	100,6	0,27	0,27	0,08	0,08	0	0,00	0,11	0,11
n-pentano	49,5	4,6	9,29	18,1	36,57	1,47	2,97	1,43	2,89

Tabela 30 – Baixos valores na razão máxima de adsorção.

5 – DISCUSSÃO

Neste item serão discutidos os resultados obtidos ao longo do experimento.

5.1 – Amostras tipo *probe*

A análise dos gráficos 1 a 9 permite fazer as seguintes observações:

- De uma maneira geral há uma tendência de equalização das concentrações dos gases analisados ao longo do tempo de injeção, com exceção do n-pentano. No entanto, verifica-se que o equilíbrio total não foi atingido nos tempos analisados.
- Para os hidrocarbonetos: metano, etano e eteno, a variação da concentração desses gases assume valores iguais ou menores que 20%, em todos os segmentos do cilindro, com 16hs de injeção.
- Para os hidrocarbonetos: propano e propeno, a variação da concentração desses gases assume valores iguais ou menores que 20%, em todos os segmentos do cilindro, com 32hs de injeção.
- Para os hidrocarbonetos: isobutano, n-butano e 1-buteno, não são observadas ao longo do tempo de injeção a variação da concentração desses gases para valores iguais ou menores que 20%, em todos os segmentos do cilindro.
- Para o hidrocarboneto n-pentano não foi possível fazer análises conclusivas devido a seu comportamento anômalo. Este fato pode ser explicado de três maneiras: o comportamento do pentano como fase líquida em temperatura ambiente, diferenciando-se dos outros componentes da mistura, em fase gasosa; os valores das concentrações analisadas, para este gás, podem estar próximo ao limite de detecção do equipamento, ou pode ter havido erro analítico na análise dos dados.

A análise dos gráficos 10 a 18 permite fazer as seguintes observações:

- Até 4hs de injeção houve uma tendência de redução gradativa das variações das concentrações dos hidrocarbonetos analisados, com exceção do n-pentano, na busca pelo equilíbrio.
- Com 8hs de injeção todos os hidrocarbonetos, com exceção do n-pentano, apresentam uma anomalia com pelo menos um dos segmentos analisados com valores menores que 5%, comumente atingindo valores negativos.

- Para os hidrocarbonetos: metano, etano e eteno, no período compreendido entre 16 e 64hs, a variação da concentração atinge valores que não ultrapassam 20%, com exceção do segmento superior em 16hs.
- Para os hidrocarbonetos: propano, propeno, iso-butano e n-butano, no período compreendido entre 16 e 64hs, a variação da concentração atinge valores que não ultrapassam 40%.
- Em 72hs ocorre comportamento comum a todos os hidrocarbonetos, com exceção do n-pentano, há maior concentração dos gases nos segmentos analisados em detrimento ao segmento inferior.
- Para o hidrocarboneto n-pentano não foi possível fazer análises conclusivas devido a seu comportamento anômalo.

A análise dos gráficos 19 a 27 permite fazer as seguintes observações:

- De uma maneira geral há uma tendência de equalização das concentrações dos gases analisados ao longo do tempo de injeção, até 32hs, com exceção para n-butano, 1-butenos e n-pentano.
- Com 40hs de injeção observa-se comportamento anômalo para os hidrocarbonetos analisados, com exceção para n-butano, 1-butenos e n-pentano, verificado através do aumento da variação das concentrações.
- Os hidrocarbonetos, n-butano, 1-butenos e n-pentano, apresentam comportamento totalmente discrepante dos demais, observado através de valores muito negativos, sem nenhum padrão.

A análise dos gráficos 28 a 36 permite fazer as seguintes observações:

- Os hidrocarbonetos analisados, com exceção do n-pentano, apresentaram um comportamento semelhante entre si, demonstrando que não há tendência de equalização das concentrações, o segmento inferior permaneceu com teores altos em relação aos demais.
- A anomalia de n-pentano restringiu-se as primeiras 2hs de injeção, posteriormente ele assume comportamento similar aos demais hidrocarbonetos.

A análise dos gráficos 37 a 45 permite fazer as seguintes observações:

- De uma maneira geral, observa-se que o comportamento dos gases livres não se repetiu para bentonita com umidade natural (11,6%) e úmida (13,2%), apesar da pequena variação de umidade.

- Há uma tendência na bentonita úmida (umidade 13,2%) de reter os gases livres no segmento inferior.
- Observa-se através da análise dos gráficos 37 a 43 que apesar da pequena diferença de umidade pode-se constatar que há uma significativa retenção dos gases para as umidades maiores.
- Para os gases 1-Buteno e n-Pentano (gráficos 44 e 45) não é possível considerar tendências de comportamento, tendo em vista as incertezas das medidas dos teores dos gases, relacionadas às suas baixas concentrações. A análise dos gráficos 46 a 54 permite fazer as seguintes observações:
- De uma maneira geral, observa-se que o comportamento dos gases livres para caulinita com umidade natural (1,5%) e úmida (8,2%), foi bastante semelhante, com exceção dos gases que apresentaram comportamento anômalo.
- Há uma tendência na caulinita com umidade natural (1,5%) de concentrar valores maiores de gases livres no segmento inferior.
- A análise dos gráficos 46 a 51 mostra para a caulinita um comportamento distinto daquele que foi observado para a bentonita. As concentrações relativas à parte inferior do cilindro indicam tendência de igualar as concentrações. No entanto, deve-se observar que os teores de umidade nos ensaios realizados com a caulinita são inferiores àqueles presentes nos ensaios com a bentonita.
- Para os gases n-Butano, 1-Buteno e n-Pentano (gráficos 52 a 54) não é possível considerar tendências de comportamento, tendo em vista as incertezas das medidas dos teores dos gases, relacionadas às suas baixas concentrações.

5.2 – Amostras tipo *headspace* e *blender*

A análise dos gráficos 55 e 59 permite observar que:

- Os valores tanto para *headspace* quanto para *blender* foram muito baixos ficando em torno de 0,0 ppm para ambos, com exceção do metano que alcançou o valor máximo de 0,7 ppm no *headspace* e 4,0 no *blender*.

- Este fato indica que não houve condições de preservação dos gases livres, quer seja no interior da própria coluna do experimento ou durante a sua abertura e amostragem do solo para a análise, enquanto para os oclusos não houve condições de preservação ou eles não existiram.

A análise dos gráficos 56 e 60 permite observar que:

- Os valores de *headspace* foram muito baixos, chegando no máximo a 0,02 ppm, indicando que o hidrocarboneto livre se perdeu.
- Embora os valores de *blender* tenham sido baixos, foram maiores que os de *headspace*. Destaca-se os valores obtidos para propano (entre 1,2 e 1,4 ppm) e n-butano (entre 0,8 e 1,0 ppm), num universo onde os valores chegaram no máximo a 0,4 ppm.

A análise dos gráficos 57 e 61 permite observar que:

- Embora em escala aritmética, comparando-se com os resultados relativos ao *probe* para caulinita úmida (umidade 8,2%) após semana de descanso, verifica-se que à exceção do metano (C₁) os demais hidrocarbonetos mantêm-se próximo ao valor de 0,10 para o *probe* e em torno de zero para o *headspace*.
- Já os resultados obtidos com *blender* apresentam teores relativamente mais baixos que o *headspace*. Isso pode estar significando que o hidrocarboneto ocluso ou se perdeu ou então não houve condições para que ele existisse neste tipo de amostragem. De qualquer maneira, tanto o *headspace* como o *blender*, foram efetuados numa amostra em que já não havia mais injeção de hidrocarbonetos e o que ficou (principalmente C₁) deve estar como resíduo.

A análise dos gráficos 58 e 62 permite observar que:

- Os valores de *headspace* foram baixos. Os teores ficaram entre 0,0 e 0,1, com exceção do metano que alcançou valores em torno de 5,0 ppm.
- Embora os valores de *blender* tenham sido baixos, foram maiores que os de *headspace*. Destaca-se o valor obtido para metano, em torno de 10,0 ppm, num universo onde os valores variaram de 0,1 a 1,0 ppm.

5.3 – Amostras tipo adsorvidos

A análise dos gráficos 63 a 94 e tabelas 26 a 30, referente aos gases adsorvidos, permite concluir que:

- Não ocorreu adsorção significativa dos gases durante o experimento, este fato pode ser observado pela análise das razões máximas de adsorção. Supõe-se que: não houve energia de ativação suficiente para que a adsorção ocorresse; o método utilizado para a coleta das amostras não foi adequado.
- Apesar dos baixos valores obtidos para os gases adsorvidos, em geral, a argila do tipo bentonita, obteve valores maiores para a concentração de gases adsorvidos.
- Não se observou diferença significativa nos valores da concentração de gases adsorvidos, para o mesmo tipo de argila, em função da variação do teor de umidade, uma vez que essa variação foi pouco expressiva, não representando mudança no comportamento físico-químico das argilas, mas de uma maneira geral a bentonita umidade natural adsorveu maiores concentrações de gases que a bentonita úmida enquanto a caulinita úmida adsorveu maiores concentrações de gases que a caulinita umidade natural.

6 – CONCLUSÕES

Após todas as análises realizadas é possível concluir:

Para amostras tipo *probe*:

- O comportamento dos gases livres não se repetiu para bentonita com umidade natural (11,6%) e úmida (13,2%), apesar da pequena variação de umidade.
- Há uma tendência na bentonita úmida (umidade 13,2%) de reter os gases livres no segmento inferior.
- De uma maneira geral, observa-se que o comportamento dos gases livres para caulinita com umidade natural (1,5%) e úmida (8,2%), foi bastante semelhante, com exceção dos gases que apresentaram comportamento anômalo.
- Há uma tendência na caulinita com umidade natural (1,5%) de concentrar valores maiores de gases livres no segmento inferior.
- Para todos os experimentos o pentano apresentou um comportamento anômalo quando comparado aos outros gases, provavelmente pelo fato de comportar-se como uma fase líquida em temperatura ambiente.
- De uma maneira geral, em todos os experimentos, quando feita uma análise temporal dos hidrocarbonetos injetados, o comportamento é bem similar: no início se tem baixos valores de concentração. Com o início da injeção dos gases o intervalo inferior atinge o valor de concentração mais alto e o intervalo *headspace* apresenta o valor de concentração mais baixo. Aumentando o tempo de injeção, a diferença das concentrações entre os intervalos amostrados vai diminuindo, mas não é suficiente para se alcançar o estado de equilíbrio. Por fim com o término da injeção os valores voltam aos patamares iniciais.

Para amostras tipo *headspace*:

- Em todos os experimentos os valores de *headspace*, obtidos após análise das amostras de argila no final de cada ensaio, foram muito baixos, demonstrando que os gases livres possivelmente não ficam retidos sem a continuidade de

injeção por uma fonte geradora de hidrocarbonetos, ou então não se preservaram mediante metodologia de coleta empregada.

Para amostras tipo *blender*:

- Em todos os experimentos os valores de *blender*, obtidos após análise das amostras de argila no final de cada ensaio, foram muito baixos, isto significa que não houve condições para que o hidrocarboneto ocluso existisse, devido ao baixo índice de vazios, ou então não se preservaram mediante metodologia de coleta empregada.

Para amostras tipo adsorvidos:

- Não ocorreu adsorção significativa dos gases durante o experimento. Supõe-se que: não houve energia de ativação suficiente para que a adsorção ocorresse; ou método utilizado para a coleta das amostras não foi adequado.
- Apesar disso, comparando-se as argilas, independente do grau de umidade adotado, a argila bentonita adsorveu teores maiores de hidrocarbonetos que a argila do tipo caulinita.
- Quando comparadas individualmente, considerando o grau de umidade adotado, a argila bentonita com umidade natural (umidade 11,6%) adsorveu teores maiores de hidrocarbonetos que a bentonita úmida (umidade 13,2%), embora esse resultado seja pouco expressivo devido à pequena variação de umidade, que pode até ser desprezada.
- Para caulinita, a variedade úmida (umidade 8,2%) adsorveu maiores teores de hidrocarbonetos que a caulinita umidade natural (umidade 1,5%), este fato pode ser explicado através da presença da dupla camada, que aumenta em decorrência da elevação do teor de umidade, e por conseqüência, aumenta o poder de adsorção.

Os dados obtidos a partir das diversas simulações físicas realizadas com as condições de contorno impostas na presente pesquisa, permitiram verificar que para as amostras tipo *probe* o método para detecção de anomalias de hidrocarbonetos usado em geoquímica de superfície é eficiente, pois se constatou o aumento dos teores dos gases injetados ao longo do tempo.

Para as análises tipo *blender* e *headspace*, os resultados não foram

satisfatórios, ficando abaixo das expectativas.

Para as amostras tipo extração ácida, apesar dos baixos teores encontrados, foi possível observar que há adsorção, mesmo com baixos teores de umidade.

Os resultados obtidos devem ser entendidos como preliminares e não conclusivos por diversos motivos, dentre os quais se destacam: a possibilidade dos teores de gases serem relativamente baixos para o tempo de experimento, a ausência de controle do teor de umidade dos solos usados e as técnicas pouco adequadas de amostragem, principalmente no caso do headspace e blender e a padronização nos tempos de realização dos experimentos. Tendo em vista essas considerações finais, a seguir são apresentadas recomendações julgadas relevantes para a continuidade da pesquisa.

7 – RECOMENDAÇÕES

Mediante as conclusões, seguem algumas recomendações para trabalhos futuros, seguindo a mesma linha de pesquisa:

- A caracterização das argilas, no que diz respeito ao seu comportamento geotécnico, sobretudo quanto a ensaios de permeabilidade e expansividade.
- Para se ter parâmetros comparativos entre as argilas, todas devem ser submetidas às mesmas condições experimentais, como exemplos são citados: tempo de exposição aos gases, tempo de estabilização e teores de umidade.
- Para se comparar as relações entre os hidrocarbonetos gasosos e as argilas com diferentes teores de umidade, deve ser feito um número maior de experimentos com variações do teor de umidade significativas, o que não ocorreu nesse experimento.
- Os métodos de coleta de amostras para *blender* e *headspace* devem ser repensados, pois possibilitaram a perda dos gases de hidrocarbonetos quando as amostras foram retiradas do cilindro de vidro e levadas para análise.
- Para se avaliar os teores de gases adsorvidos o tempo de contato necessário, entre as argilas e os gases de hidrocarbonetos, deve ser maior do que o utilizado nesse experimento.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ABNT. 1986. NBR 7182. Solo-Ensaio de compactação.

ABRAMS, M. A., DAHDAH, N. F., FRANCU, E. 2004. Evaluating petroleum systems in frontier exploration areas using seabed geochemistry. *World Oil*, June, pp 53 – 60.

ALTIN, O., OZBELGE, H. O., DOGU, T. 1999. “Effect of pH in an Aqueous Medium on the Surface Area, Pore Size Distribution, Density, and Porosity of Montmorillonite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 217, pp. 19-27.

AMORIM, L. V., VIANA, J. D., FARIAS, K. V., ROCHA, M. I., FERREIRA, H. C. 2006. Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. *Revista Matéria*, v.11, n.1, pp. 30 – 40.

BABINSKI, N. A. 1986. Origem e Detecção de Hidrocarbonetos na Superfície. B. Ten. Petrobrás, Rio de Janeiro, v.29 (4): 271-276.

BJOROY, M., FERRIDAY, I. L. 2002. Surface Geochemistry as an Exploration Tool: A Comparison of Results Using Different Analytical Techniques. AAPG Hedberg Conference: “*Near-Surface Hydrocarbon Migration: Mechanisms and Seepage Rates.*”, Vancouver, BC, Canada.

BORGES, F.L., JORDÃO, E. 2005. Caracterização físico-química de catalisadores a base de Pt. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 6, Campinas, 2005. 5 p.

CHENG, A., HUANG, W. 2004. Selective Adsorption of Hydrocarbon Gases on Clays and Organic Matter”. *Organic Geochemistry*, v.35, n.4, pp.413-423.

HORVITZ, L. 1985. Geochemical exploration for petroleum: *Science*, vol. 229, p. 821–827.

MARVIN, D.P., KEELEY, J. W. 1990. “Basic concept of Sorption at Hazardous Waste Sites”. *Ground Water Issue*, 7 p. EPA/540/4-90/053. U. S. Environmental Protection Agency, Ada, OK.

MELLO, C.S.B. 2001. O uso de elementos farejadores e indicadores na detecção da pluma de contaminação de gasolina, na zona saturada e não saturada do lençol freático, no Grupo Barreiras, Estado do Rio de Janeiro. Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Doutorado, 235 p.

- RAMOS, A. N., FORMOSO, M. L. L. 1975. Argilominerais das Rochas Sedimentares da Bacia do Paraná. Petrobrás/Cenpes (Relatório interno).
- RICE, G., BELT, J. Q. 2002. Evidence for Multiple-Phase Mass Transport During Hydrocarbon Vertical Migration. AAPG Hedberg Conference: *“Near-Surface Hydrocarbon Migration: Mechanisms and Seepage Rates.”*, Vancouver, BC, Canada.
- ROCHA, C.L. 2005. Análise de fronteiras de reservatório de petróleo através da geoquímica de superfície e mineração de dados. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 143 p.
- SANTOS, P. S. 1975. Tecnologia de Argilas – Fundamentos. EDUSP, São Paulo. Vol. 1, 340 p.
- SCHUMACHER, D. 2002. The Dynamic Nature of Hydrocarbon Microseepage: An Overview. AAPG Hedberg Conference: *“Near-Surface Hydrocarbon Migration: Mechanisms and Seepage Rates.”*, Vancouver, BC, Canada.
- STOUT, G.H., JENSEN, L. H. 1978. X-Ray Structure Determination. The Macmillan Company Collier-Macmillan Limited, London.
- THEISEN, A. A., HARWARD, M. M. 1962. A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction. Soil Sci. Am. Proc., 26 (1): 90-91.
- WENTWORTH, C. K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. J. Geol. V.30, p. 377 – 392.
- WHITICAR, M. J. 2002. “Characterization and Application of Sorbed Gas by Microdesorption CF-IRMS”. AAPG Hedberg Conference: *“Near-Surface Hydrocarbon Migration: Mechanisms and Seepage Rates.”*, Vancouver, BC, Canada.