

Aplicação combinada das técnicas de intrusão de mercúrio e adsorção de nitrogênio para a caracterização do sistema poroso de rochas selantes

Combined application of mercury intrusion and nitrogen gas adsorption techniques in the characterization of the porous seal rock system

Mayka Schmitt | Celso Peres Fernandes | Viviane Sampaio Santiago dos Santos | José Antônio Bellini da Cunha Neto

resumo

A análise do espaço poroso em rochas selantes é essencial para o conhecimento relacionado ao transporte de fluidos neste material. A permeabilidade e a capilaridade são propriedades importantes que ditam a eficiência de selo dessas rochas e nos dias atuais têm sido usadas no sentido de avaliar a eficiência de selo principalmente na exploração de petróleo ou armazenamento do CO₂. O principal objetivo deste artigo é a obtenção de parâmetros que descrevam a microestrutura porosa das rochas selantes e venham a ser correlacionados a modelos empíricos que estimem permeabilidade absoluta. Como as rochas selantes são formadas por uma extensa faixa de tamanho de poros que vão de micro a macroporos (predominando aqueles na ordem dos angstroms), torna-se difícil a obtenção do espectro poroso total nessas rochas. Por isso, no presente estudo, porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM) e adsorção gasosa de nitrogênio (AGN₂) foram aplicadas em combinação como técnicas complementares. A primeira é ideal para a obtenção de meso- e macroporos, enquanto a segunda, associada à teoria

BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer *et al.*, 1938), permite determinar a área superficial específica e, se conjugada a um modelo baseado na equação de Kelvin, fornece a distribuição de tamanho de poros na faixa dos micro- e mesoporos. O trabalho foi conduzido em amostras de rochas selantes cedidas pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes), oriundas de diferentes profundidades em quatro formações geológicas brasileiras. A combinação das curvas PIM e AGN₂ mostra que a maioria das amostras é similar, apresentando estrutura porosa anisotrópica com curvas de distribuição de tamanho de poros (DTP) polimodais e valores de porosidade entre 0,33% e 10,45%. Os valores de área superficial específica (S_o) mensurados por AGN₂ foram maiores que aqueles calculados por PIM. Isso é explicado uma vez que na maioria das amostras analisadas houve predominância de diâmetro médio de poros entre 20 Å e 1.000 Å, e nos ensaios conduzidos, PIM não acessou a faixa de poros menores que 62 Å, principais responsáveis pelo aumento de S_o .

Palavras-chave: rochas selantes | área superficial específica | distribuição de tamanho de poros | porosimetria por intrusão de mercúrio | adsorção gasosa de nitrogênio

abstract

The analysis of pore space is crucial for a profound understanding of the transport of fluids in seal rocks. The permeability and capillarity are important properties which define the sealing efficiency of those rocks; nowadays these values are widely used by a variety of companies in the evaluation of rock seals, especially in petroleum exploration or in the storage of carbon dioxide. The main objective of this study is to obtain parameters that describe the porous microstructure of the seal rocks which can be correlated with empirical models that predict the intrinsic permeability. Seal rock has a broad pore size distribution ranging from micro- to macropores. The analysis of its full spectrum pore space, therefore, becomes difficult. To overcome these limitations, in this study, mercury intrusion porosimetry (MIP) and nitrogen gas adsorption (N_2 GA) were applied in combination as complementary experimental techniques. The first one is ideal to obtain the porosity values and the size distribution of meso- and macropores, while the second, associated with the Brunauer, Emmett and Teller Theory (BET), permits the determination of the specific surface area, and, if in connection with a theoretical model based on Kelvin equation, leads to the size distribution of micro- and mesopores. The study was conducted on nine samples of seal rocks supplied by Cenpes/Petrobras originating from different depths within Brazilian geological formations. The combination of the MIP and N_2 GA curves shows that the majority of the samples are similar, presenting anisotropic porous structures with polymodal pore size distribution (PSD) curves and porosity values ranging from 0.33% to 10.45%. The values of the specific surface area (S_g) measured by N_2 GA were higher compared to those calculated by MIP. This is reasonable since the majority of the analyzed samples had a mean pore size between 20 to 1000 Å.

(Expanded abstract available at the end of the paper).

Keywords: seal rocks | specific surface area | pore size distribution | mercury intrusion porosimetry | nitrogen gas adsorption

introdução

Rochas selantes ou capeadoras são materiais com baixa porosidade e permeabilidade que, sobrejacentes às rochas-reservatório, constituem barreiras à migração dos hidrocarbonetos para camadas geológicas superiores. Em geral, seu sistema poroso é heterogêneo e anisotrópico, constituído de pequenos poros, na ordem de angstroms.

O conhecimento das propriedades destas rochas é importante, por exemplo, no contexto de modelagem de bacias sedimentares. A evolução de acumulações de hidrocarbonetos em escala de tempo geológico é um processo dinâmico, controlado pelas taxas de suprimento e perda de óleo e gás. Para a modelagem da evolução de bacias, faz-se necessário o conhecimento de propriedades petrofísicas das várias litologias que constituem o sistema petrolífero (Schlömer e Krooss, 1997).

Embora trabalhos tenham sido desenvolvidos visando caracterizar rochas selantes (por exemplo, Schlömer e Krooss, 1997; Hao *et al.*, 2000; Hildenbrand *et al.*, 2002; Okamoto *et al.*, 2005; Bolås *et al.*, 2005), as informações concernentes à geometria do sistema poroso e às suas propriedades petrofísicas ainda são relativamente poucas (Hildenbrand *et al.*, 2002; Schlömer e Krooss, 1997).

O presente artigo traz a caracterização do sistema poroso de rochas selantes através da determinação de porosidade efetiva, distribuição de tamanho de poros (DTP) e superfície específica de nove amostras, oriundas de quatro diferentes campos geológicos brasileiros.

Devido à complexidade estrutural associada aos tamanhos de poros cujos diâmetros são muito pequenos (até a ordem de angstroms), a microestrutura de rochas selantes é de difícil caracterização, sendo empregados, geralmente, diferentes métodos de forma complementar. Assim, no presente trabalho a caracterização do espectro poroso (porosidade efetiva e distribuição de tamanhos de poros) é feita a partir de experimentos de intrusão/extrusão de mercúrio combinados com experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio. O primeiro método é eficaz para a investigação dos meso- e macroporos, enquanto o segundo é mais adequado para a faixa dos micro- e mesoporos. Ainda que possa ser determinada pelas duas técnicas, a superfície específica é mais bem caracterizada por meio da técnica de adsorção de nitrogênio.

Porosidade efetiva, distribuição de tamanho de poros e superfície específica são parâmetros

importantes com influência na capilaridade e na permeabilidade absoluta do sistema poroso. Estas propriedades são utilizadas como dados de entrada em modelos para a previsão da permeabilidade absoluta de rochas selantes, como feito nos trabalhos de Schlömer e Krooss (1997) e Schmitt (2009).

descrição das amostras

No presente estudo, foram selecionadas nove amostras de rochas selantes pertencentes a testemunhos de quatro formações geológicas brasileiras de gás ou óleo. A tabela 1 traz características geológicas de mineralogia, granulometria e calcimetria, identificando também a profundidade de onde cada amostra foi retirada e a que campos pertencem. A partir daí, as rochas foram analisadas pelo uso das técnicas de

porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM) e adsorção gasosa de nitrogênio (AGN₂). A investigação ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e ao microscópio ótico nas amostras A17, A47, A57 e A16 (campos: ESS-22, MXL-1, RF-1 e RJS, respectivamente) é mostrada na figura 1.

Pela análise ao MEV, é possível observar que as rochas estudadas são formadas por microestrutura complexa, anisotrópica e com ampla faixa de tamanho de poros, predominando aqueles cujos diâmetros são menores que 1µm. Quando comparados entre si, os resultados MEV para as quatro formações geológicas mostram grãos de tamanho silte, imersos em rocha argilosa (compare também análise granulométrica na tabela 1). Além disso, o campo RF-1 apresenta o sistema poroso mais fechado. As análises, ao microscópio ótico, de composição química, granulometria e calcimetria permitem descrever brevemente os intervalos de rochas testemunhadas de campos geológicos aos quais as amostras pertencem:

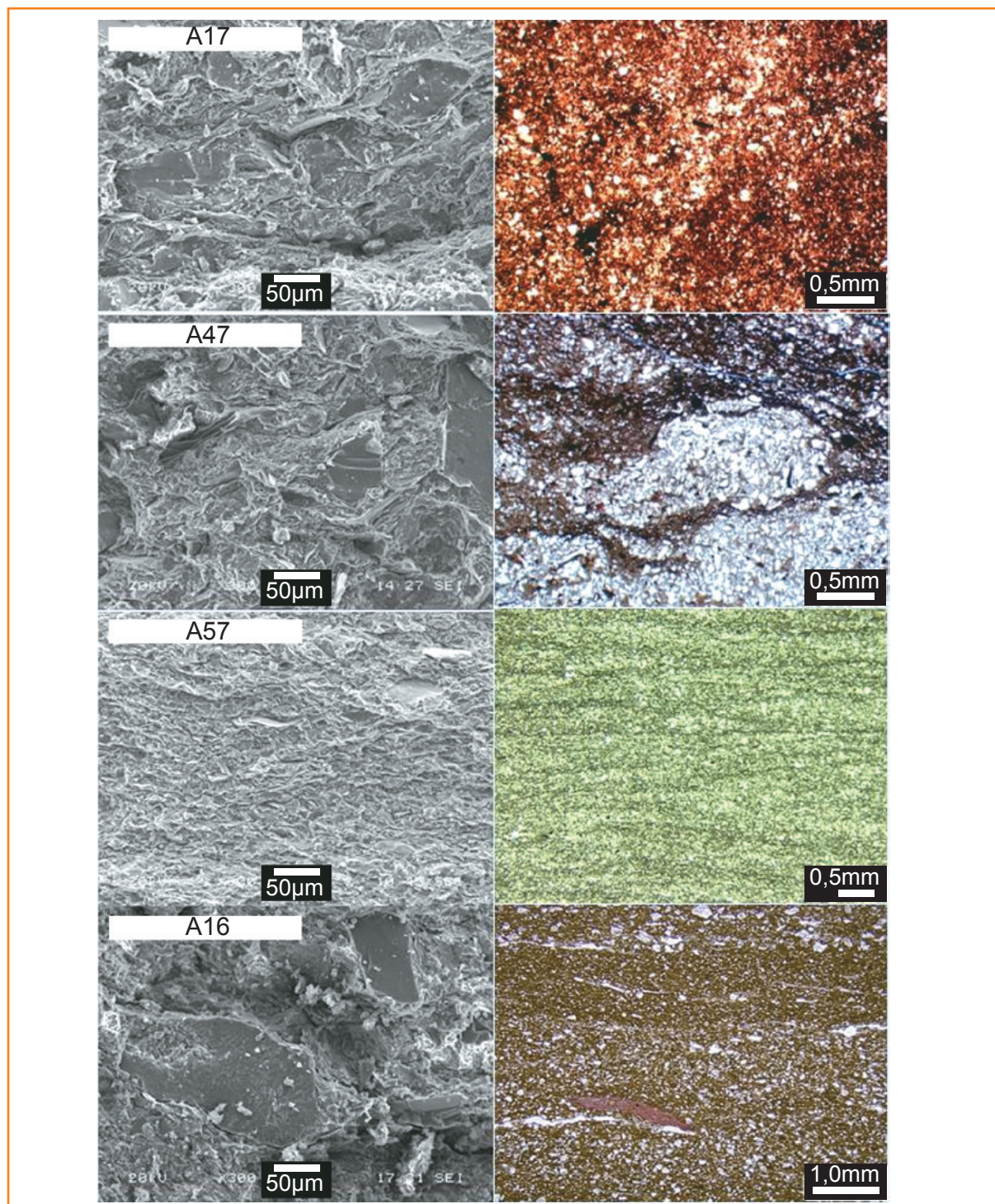
Tabela 1
Amostras de rochas selantes analisadas por PIM e AGN₂.

Table 1
Seal rock samples analyzed by PIM and AGN₂.

Amostra	A41	A42	A17	A47	A49	A15	A57	A14	A16
Profundidade, m	4.412	4.413	4.415	4.892	4.995	4.998	270	1.350	4.316
Campo	ESS-22	ESS-22	ESS-22	MXL-1	MXL-1	MXL-1	RF-1	RF-1	RJS
Pressão percolação, psi	4.398	6.532	5.152	16.898	18.292	19.800	-	-	4.996
Composição da mineralogia total (% relativa)	Argila	50,00	45,00	45,00	35,00	30,00	30,00	10,00	20,00
	Quartzo	30,00	35,00	35,00	35,00	40,00	45,00	35,00	40,00
	K-feldspato	5,00	5,00	5,00	10,00	10,00	5,00	TR	5,00
	Plagioclásio	10,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
	Calcita	-	TR	TR	TR	TR	TR	-	-
	Piroxênio	TR	TR	TR					
	Gipsita	5,00	TR	TR					
	Dolomita				-	-	-	-	
	Pirita				TR	TR	TR	TR	TR
	Antofilita				5,00	5,00	5,00		
	Mica							40,00	
	Argila + mica								40,00
<i>Total</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>
Análise granulométrica	Areia, %	1,57	0,68	3,77	14,37	10,95	11,05	5,16	0,09
	Silte, %	31,79	42,11	58,43	62,00	58,24	55,06	50,83	56,48
	Argila, %	66,64	57,21	37,80	23,63	30,81	33,89	44,01	43,43
	<i>Total, %</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>
Calcimetria	Carbonatos, %	0,00	0,00	1,00	0,60	1,00	1,00	1,00	2,00

Figura 1
Micrografia ao MEV e ao MO para amostras dos quatro campos estudados.

Figure 1
Micrographs by SEM and OM for samples of the four fields analyzed.



ESS-22: lamito castanho-escuro, bioturbado e maciço. Possui grãos subangulosos a subarredondados de tamanho de areia muito fina a fina. Composto por matriz argilosa (ilita/clorita), quartzo, feldspato potássico, plagioclásio, biotita, muscovita, pirita e opacos;

MXL-1: siltito argiloso de cor castanha com laminação incipiente, apresentando bioturbação, com grãos subangulosos a subarredondados de

tamanho de areia muito fina a silte. Fração argilosa composta principalmente por clorita e ilita; fração síltica arenosa composta por quartzo, K-feldspato, plagioclásio, micas, glauconita, pirita associada a matéria orgânica e bioclastos. Bioturbação concentrando grãos maiores cimentados por calcita;

RF-1: lamito acastanhado com estratificação plano-paralela e cruzada de baixo ângulo. A fração

silte a areia muito fina é composta por quartzo, feldspatos, micas e piritita; e a fração argilosa é composta por clorita e ilita;

RJS: lamito castanho-escuro bioturbado moderadamente com grãos angulosos e subangulosos e subarredondados de tamanho até areia média. Apresenta níveis com diferenças granulométricas: nível rico em argila com grãos dispersos, podendo chegar a areia média; subsequentemente, nível rico em grãos predominantemente de tamanho silte (espessura ~2,4mm); nível mais rico em argila. Composto por quartzo, microclínico, ortoclásio, plagioclásio, mica, FRV básica, FRV ácida, argilominerais, opacos, glauconita (rara) e molusco, fragmento de concha de bivalve. Precipitação de piritita framboidal na matriz argilosa e no interior dos bioclastos; presença de cimento de sílica no interior de bioclastos seguida de cimentação por calcita.

Neste contexto é possível afirmar que, mesmo pertencendo a poços distintos, as amostras estudadas são rochas selantes que apresentam microestruturas similares com presença do mineral secundário argila e composição característica de minerais primários, como quartzo, feldspato e mica.

- microporos: com diâmetro inferior a 20 Å;
- mesoporos: com diâmetro entre 20 Å e 500 Å;
- macroporos: com diâmetro superior a 500 Å.

A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio vem sendo utilizada para determinar densidade aparente, porosidade efetiva, pressão de percolação capilar e distribuição do tamanho de poros de materiais na meso- e macrorregião (Echeverría *et al.*, 1999). Em rochas selantes esta técnica tem sido aplicada principalmente na obtenção da distribuição do tamanho de poros e na determinação da pressão de percolação capilar, no sentido de avaliar a capacidade de retenção de hidrocarbonetos (Schlömer e Krooss, 1997; Daniel e Kaldi, 2008; Hildenbrand *et al.*, 2002; Dewhurst *et al.*, 2002; Bolás *et al.*, 2005; Yang e Aplin, 2007).

Os ensaios de adsorção gasosa são extensivamente utilizados na caracterização de materiais micro- e mesoporosos (com diâmetro até a ordem de 600 Å), sendo então adequados para a investigação do espectro dos menores poros presentes em rochas selantes. Também, quando os resultados das isotermas de adsorção são interpretados à luz de uma teoria de adsorção, como a teoria BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer *et al.*, 1938) utilizada no presente estudo, determina-se a superfície específica do sistema poroso.

metodologia experimental

Diversas técnicas são utilizadas para a caracterização do sistema poroso nos diferentes materiais. Como o espectro poroso de rochas selantes apresenta poros bastante pequenos, a combinação de adsorção de nitrogênio com porosimetria de intrusão de mercúrio se mostra adequada.

Segundo Gregg e Sing (1982), a classificação de tamanho de poros nos sólidos é dada por:

ensaios por porosimetria de intrusão de mercúrio

Os ensaios PIM foram conduzidos num equipamento PoreSizer 9320 da marca Micromeritics com passos de baixa e alta pressão, conforme ilustrado na tabela 2.

Tabela 2

Parâmetros utilizados nos ensaios PIM.

Table 2

Utilized parameters for MIP experiments.

Porosímetro PoreSizer 9320 - Micromeritics		
Parâmetros de ensaio:	Pressão de vácuo	50µmHg
	Tempo de vácuo	~ 1h
	Ângulo de contato Hg	130°
	Tensão superficial Hg	485mN/m
	Densidade do Hg	13.5355kg/l (25°C)
Baixa Pressão: Passos manuais gerados por N ₂	Pressão sobre Hg	0,009 - 0,2020MPa
	Tempo de equilíbrio de cada passo	300s
Alta Pressão: Passos automáticos gerados por óleo	Pressão máxima sobre Hg	201MPa
	Tempo de equilíbrio de cada passo	300s (após equilíbrio de volume Hg)

A fim de se obter as curvas de intrusão e extrusão de mercúrio, cada amostra de rocha selante (massa entre 4.750g e 5.250g) foi secada em forno estufa à temperatura de 80°C durante 24h, pesada e selada em penetrômetro à pressão de 50μmHg.

A distribuição de tamanho de poros foi calculada por meio da equação de Washburn (Gregg e Sing, 1982), onde o raio equivalente dos poros, considerados cilíndricos (r_{gc}), está relacionado com a variação de pressão (ΔP) aplicada:

$$r_{gc} = \frac{-2 \cdot \gamma_{Hg} \cdot \cos \theta_{Hg}}{\Delta P} \quad (1)$$

sendo r_{gc} dado em (m), e os valores usados para a tensão interfacial do mercúrio (γ_{Hg}) e o ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do sólido (θ_{Hg}) listados na tabela 2.

Os valores de área superficial PIM acumulada foram mensurados considerando-se o trabalho realizado no sistema quando Hg preenche os poros do material e assumindo-se que γ_{Hg} e θ_{Hg} não variam com a pressão (Schmitt, 2009):

$$\sum \Delta S = - \frac{\sum P \Delta V}{\gamma_{Hg} \cdot \cos \theta_{Hg}} \quad (2)$$

Conforme se observa na tabela 2, a máxima pressão alcançada no ensaio PIM foi de 201MPa, pressão na qual os menores poros medidos possuem diâmetro de 62 Å.

caracterização por adsorção gasosa de nitrogênio

Os ensaios de adsorção gasosa a 77K foram realizados no laboratório de Petrofísica do Cenpes em um equipamento ASAP 2020 Micromeritics.

Fragmentos compondo as amostras de rochas selantes (massa entre 0,450g e 1.350g) foram inicialmente pré-secados em forno estufa a 70°C durante 3h e em seguida transferidos para um tubo de ensaio, selados e acoplados à estação degas do equipamento. Nessa estação, as amostras ficaram mantidas à temperatura de 110°C sob um vácuo de 5μmHg durante 10h, a fim de garantir que sua microestrutura se mantivesse intacta e, por outro lado, livre

de umidade. Após o tratamento térmico, o tubo de ensaio contendo a massa seca de cada amostra foi resfriado à temperatura ambiente, pesado e transferido à garrafa de Dewar, onde, submerso em nitrogênio líquido, foi posicionado para a aquisição dos pontos experimentais.

Os fragmentos de rochas selantes, expostos ao gás nitrogênio em dada pressão e temperatura de 77K, adsorvem o gás, resultando no aumento de seu peso e na diminuição da pressão N_2 . Após um período de tempo, a quantidade de gás adsorvida/dessorvida pela amostra é calculada associando-se a queda/aumento da pressão à Lei dos gases, originando-se as isotermas de adsorção/dessorção. No presente estudo, a distribuição de tamanho de poros foi obtida pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (Barret *et al.*, 1951), e a área superficial específica por meio da teoria BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer *et al.*, 1938), em ambos os casos considerando-se as isotermas de adsorção medidas.

resultados para a caracterização morfológica em rochas selantes

as isotermas PIM

A figura 2 traz as curvas de intrusão e extrusão de mercúrio mensuradas para as nove amostras (observe gráfico C em escala menor), onde todas apresentam o fenômeno de histerese indicado pela irreversibilidade entre os ciclos de intrusão/extrusão. Nesta figura é possível ver que pelo menos 50% do volume de Hg intrudido permanece aprisionado na rede de poros quando o ciclo de extrusão é cessado. Para A16 esse valor foi de 65%.

Quanto ao volume de mercúrio acumulado, as amostras do campo RF-1, A14 e A57 são as de menor volume, respectivamente 0,0021cm³/g e 0,0044cm³/g enquanto A16 (campo RJS) aprisiona em sua microestrutura a maior quantidade, 0,0399cm³/g. As amostras do campo ESS-22 (A41, A42 e A17) reúnem valores de Hg acumulado entre 0,0143cm³/g e 0,0246cm³/g, e as do campo MXL-1 (A47, A49 e A15) entre 0,0062cm³/g e 0,0124cm³/g.

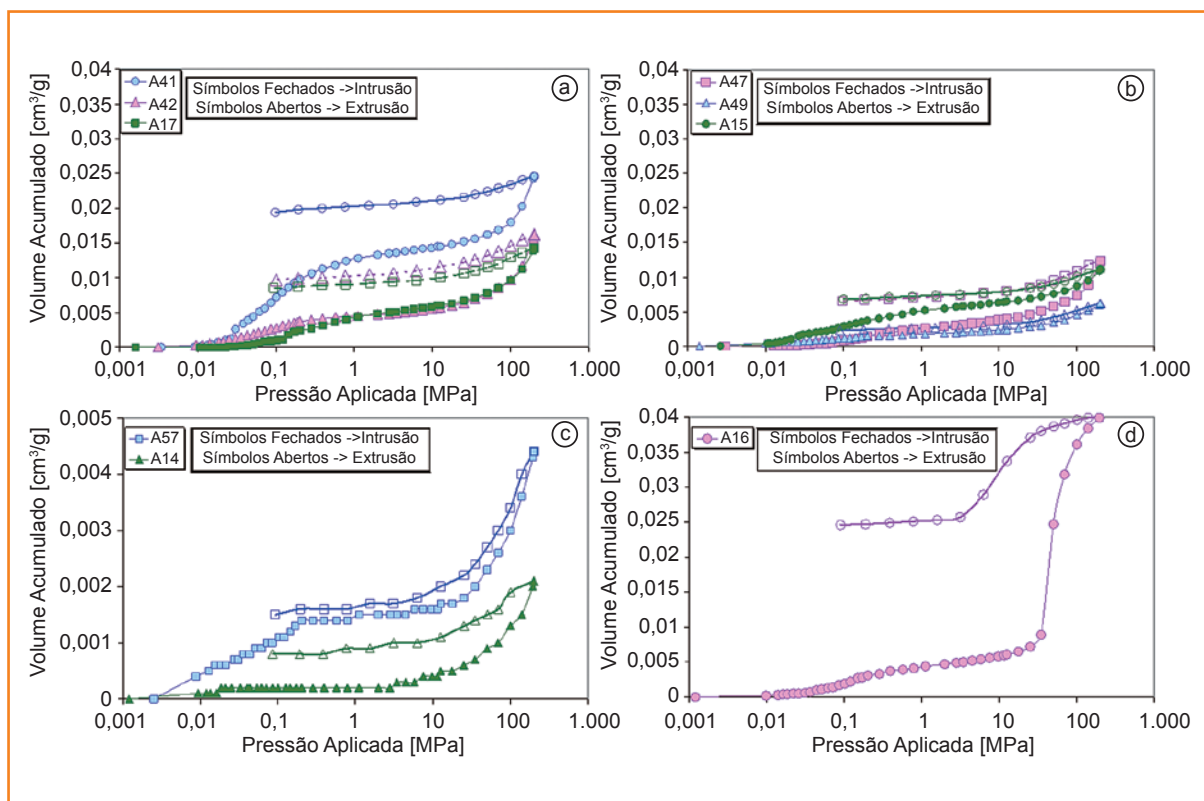


Figura 2
Curvas de pressão capilar, obtidas por PIM para as rochas selantes em estudo.

Figure 2
Graph showing the capillary pressure obtained by MIP for the seal rocks studied.

Exceto por A16, cujo intervalo de percolação é bem definido (entre 30MPa e 110MPa), todas as amostras designam curvas de comportamentos similares: têm um leve aumento de volume Hg em $P \approx 0,1$ MPa, um patamar mais constante em $0,2 < P < 20$ MPa, e crescem novamente em volume a partir de 20MPa. Segundo Schlömer e Krooss (1997), curvas de pressão capilar PIM cujo comportamento é bimodal ou polimodal são características de litologias com microestruturas heterogêneas e complexas, fato que parece ser confirmado também nas curvas PIM obtidas para as rochas selantes analisadas.

Sabe-se que a retenção de mercúrio na estrutura porosa do material está relacionada com o efeito poro-garganta e a conectividade dos poros. A figura 3 mostra um modelo simplificado de rede de poros "com-garganta" de diferentes tamanhos e conectados à superfície do material, elaborado por Kaufmann *et al.* (2009). Neste modelo, a situação A ilustra a intrusão de mercúrio na rede de poros; a situação B quando um segundo ciclo de intrusão é aplicado na mesma amostra após extrusão; e a situação C quando o preenchimento dos poros ocorre por adsorção de N_2 .

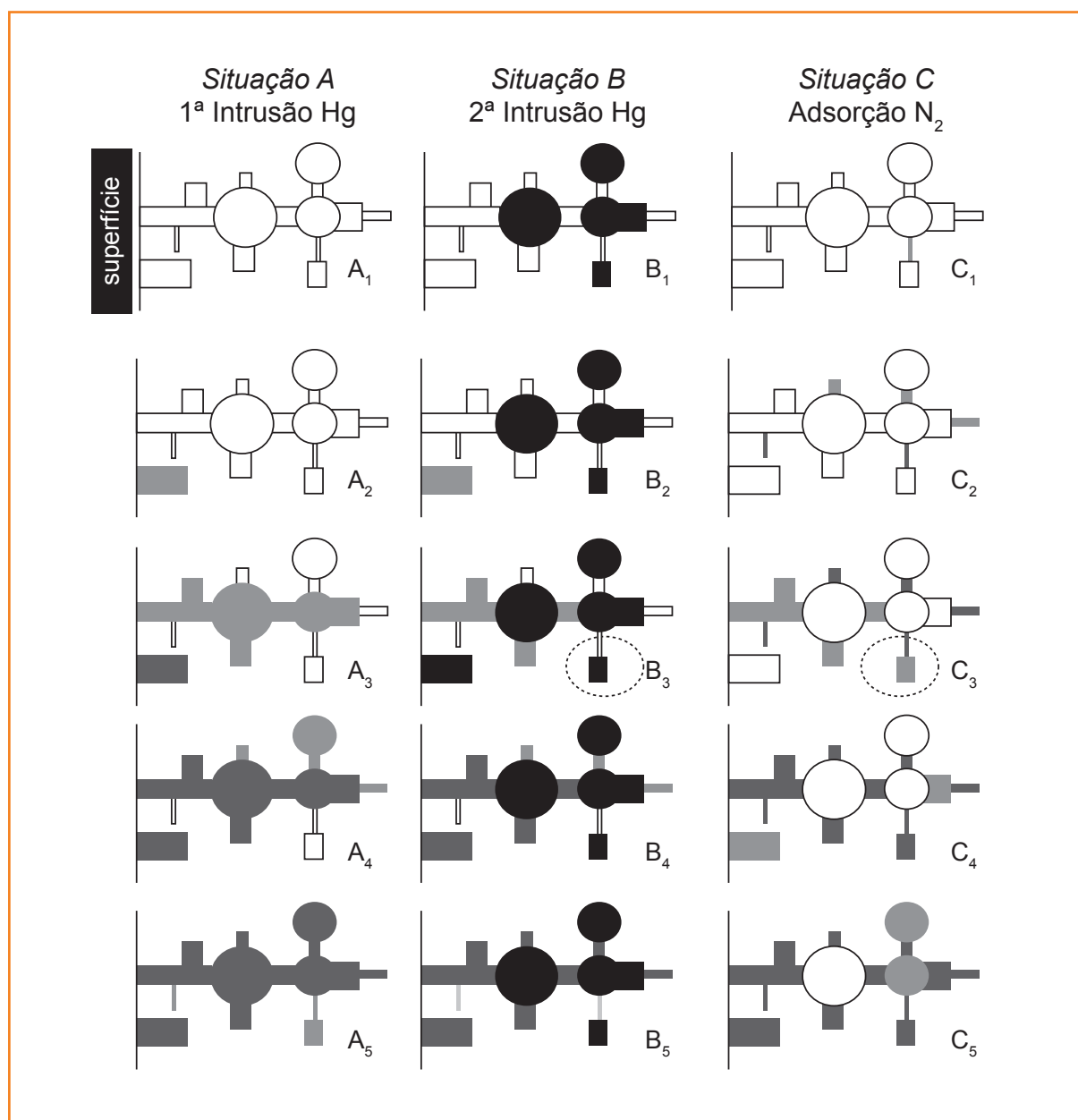
Durante a situação A, primeiramente poros maiores conectados à superfície são preenchidos. Como o mercúrio é um líquido não molhante,

apenas com o aumento da pressão (equação de Washburn) poros menores (e também poros "com-garganta") serão acessados pelo mercúrio. As regiões cinza-claro representam os poros analisados em cada passo de pressão considerado, e as regiões cinza-escuro são poros já preenchidos nos passos anteriores. Durante a extrusão é assumido que os poros "com-garganta" permanecem preenchidos. Acontece que, devido à irregularidade desses poros, o mercúrio perde continuidade e é encapsulado nas gargantas, determinando assim a extensão do pico de histerese. Este fato explica a magnitude da histerese nas amostras analisadas no presente trabalho, cujo aprisionamento de volume Hg é de pelo menos 50%. Esse volume encapsulado após a extrusão está representado no modelo de Kaufmann pelas regiões de cor preta na situação B, quando um segundo ciclo de intrusão é aplicado.

As propriedades de porosidade efetiva, distribuição de tamanho de poros, densidade aparente e área superficial específica, que compreendem o espectro poroso das rochas selantes na faixa dos 62 Å aos 100µm, foram medidas por PIM considerando as curvas de intrusão mostradas na figura 2. A obtenção da faixa porosa total (20 Å - 100µm) é discutida no item determinação de porosidade e DTP totais, onde PIM e AGN_2 são combinadas.

Figura 3
Modelo simplificado para dois ciclos de intrusão Hg consecutivos (A e B) e adsorção N₂ (C). Preto: mercúrio retido após primeiro ciclo Hg; cinza-escuro: poros preenchidos (Hg/N₂) no passo de pressão anterior; cinza-claro: poros preenchidos (Hg/N₂) no passo de pressão atual (Kaufmann et al., 2009).

Figure 3
Simplified model for two consecutive cycles of Hg intrusion (A and B) and N₂ adsorption (C). Black: remaining mercury after the 1st Hg-cycle; dark grey: filled pores (Hg/N₂) during application of 1st pressure; bright grey: filled pores (Hg/N₂) during application of 2nd pressure (Kaufmann et al., 2009).



as isotermas AGN₂

A figura 4 mostra as isotermas de adsorção e dessorção N₂ para as nove rochas, obtidas a 77K. Tal como acontece nas curvas PIM, as isotermas são irreversíveis, apresentando pico de histerese que em todas as amostras cessa na pressão relativa ($P/P_0 \cong 0,45$). De acordo com Echeverría *et al.* (1999), esse ponto definido é atribuído à tensão superficial entre o gás adsorvível, que alcança um estado de desequilíbrio em dada pressão relativa. Sing *et al.* (1985) e Groen *et al.* (2003) também mencionam que esse ponto de “junção abrupta” na curva de dessorção é explicado principalmente pela natureza

do gás utilizado (no presente trabalho o nitrogênio) evadindo a microestrutura do material.

Exceto pela amostra A16, os picos de histerese apresentados pelas isotermas são do tipo H4 (Sing *et al.*, 1985), com curvas de adsorção/dessorção paralelas e horizontais ao eixo P/P_0 . O tipo H4 está associado à presença de poros do tipo fenda, muito finos, indicado pelo caráter de isoterma para sólidos microporosos (tipo I na classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), enquanto A16 exibe o comportamento de histerese H3, observado em agregados de partículas lamelares que originam também poros do tipo fenda, porém não necessariamente finos. De acordo com Groen *et al.*

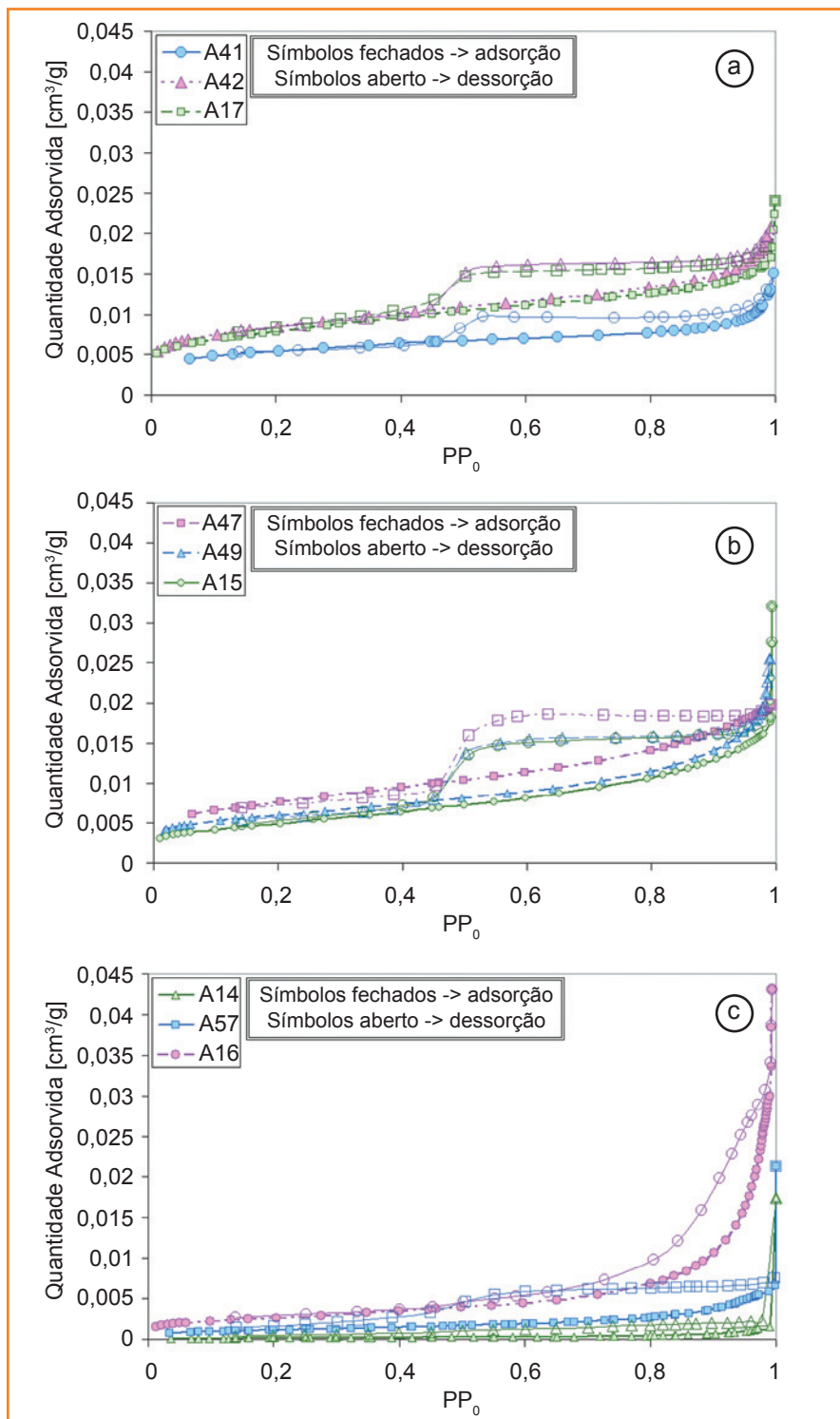
(2003), os tipos H2, H3 e H4 são previstos em casos de distribuição de tamanho de poros randômica cujos poros estão interconectados.

A situação C da figura 3 mostra que, durante a adsorção do gás nitrogênio, a condensação capilar ocorre primeiramente nos poros menores, seguida dos maiores. Supondo-se que o equilíbrio de ensaio seja alcançado e independa do tempo, nenhum efeito da rede porosa influenciaria o resultado. Entretanto, alguns dos poros maiores nunca serão preenchidos, pois, por questões experimentais, a máxima pressão relativa alcançada para N₂ não chega à unidade (Kaufmann *et al.*, 2009). Desta forma, a combinação entre AGN₂ e PIM torna-se conveniente, pois permite mensurar propriedades microestruturais nas rochas selantes, compreendendo todo o espectro poroso (20 Å - 100µm), conforme discutido a seguir.

determinação da porosidade e DTP totais

A presente metodologia considera a soma dos volumes porosos incrementais a partir dos menores poros. Assim, os volumes mensurados por adsorção de N₂ são acrescidos por aqueles obtidos por PIM. Nos ensaios conduzidos, a faixa de tamanho de poros analisada na adsorção de N₂ foi de 20 Å a 600 Å, e na intrusão Hg, de 62 Å a 100µm. Evidentemente, há um intervalo comum mensurado pelas duas técnicas (62 Å a 600 Å), tornando necessário calcular neste intervalo o tamanho de poro onde as medidas AGN₂ e PIM devem ser combinadas. Para isso, considera-se que, quando a variação de fluido (tanto em PIM quanto em AGN₂) for idêntica, as técnicas estarão medindo o mesmo tamanho de poro, a partir do qual elas devem ser combinadas. Dado tamanho de poro é específico para cada rocha, podendo ser calculado conforme a sequência tomada:

- i) inicialmente, os dados experimentais PIM e AGN₂ (figs. 2 e 4) são convertidos por meio, respectivamente, da equação de Washburn e do modelo BJH, em curvas de volume acumulado *versus* diâmetro de poros;
- ii) tais curvas são traçadas em escala linear na faixa que vai dos menores poros mensurados em cada técnica até o diâmetro 600 Å (região que compreende o intervalo comum entre as técnicas);
- iii) a partir daí, essas faixas são ajustadas utilizando-se equações empíricas que permitem



descrever um comportamento mais representativo dos dados experimentais (fig. 5);

- iv) por fim, pela primeira igualdade entre as declividades das curvas PIM e AGN₂ ajustadas, obtém-se o tamanho de poro da junção (fig. 6), onde as técnicas devem ser combinadas.

Figura 4
Isotermas de adsorção N₂, medidas para as amostras de rochas selantes.

Figure 4
Obtained N₂-adsorption isotherms for the seal rocks samples.

Tabela 3

Equações empíricas utilizadas para os ajustes das curvas experimentais.

Table 3

Empirical equation used to fit the experimental curves.

Equações Empíricas	LangmuirEXT1	$y = \frac{abx^{1-c}}{1+bx^{1-c}}$
	Log3P1	$y = a - b \ln(x + c)$
	ExpAssoc	$y = y_0 + A_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) \right] + A_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) \right]$
	Cubic	$y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$

Tabela 4

Equações ajustadas e valores de x_{red}^2 e R^2 obtidos para rochas analisadas.

Table 4

Fitted equations and obtained values for x_{red}^2 and R^2 for the analyzed rocks.

Amostra	Ajuste AGN_2			Ajuste PIM		
	Equação	x_{red}^2	R^2	Equação	x_{red}^2	R^2
A41	Log3P1	$2,67 \times 10^{-8}$	0,9951	ExpAssoc	$4,72 \times 10^{-9}$	0,9990
A42	Log3P1	$1,97 \times 10^{-9}$	0,9983	Log3P1	$1,20 \times 10^{-7}$	0,9935
A17	Log3P1	$1,93 \times 10^{-7}$	0,9848	Log3P1	$5,19 \times 10^{-8}$	0,9957
A47	LangmuirEXT1	$1,48 \times 10^{-7}$	0,9937	Log3P1	$4,35 \times 10^{-8}$	0,9957
A49	Log3P1	$4,84 \times 10^{-8}$	0,9981	Log3P1	$1,16 \times 10^{-8}$	0,9951
A15	LangmuirEXT1	$3,44 \times 10^{-7}$	0,9868	Log3P1	$7,76 \times 10^{-9}$	0,9979
A57	Log3P1	$3,64 \times 10^{-9}$	0,9988	Log3P1	$7,08 \times 10^{-9}$	0,9948
A14	Cubic	$3,38 \times 10^{-10}$	0,9980	Log3P1	$1,11 \times 10^{-9}$	0,9975
A16	LangmuirEXT1	$1,06 \times 10^{-7}$	0,9973	LangmuirEXT1	$1,94 \times 10^{-6}$	0,9931

As curvas ajustadas são obtidas por meio de equações disponíveis em *software* como o OriginPro 7.0. A tabela 3 explana as entidades matemáticas envolvidas, e a tabela 4 mostra tais equações e os valores de qui-quadrado reduzido e R^2 , obtidos para as nove amostras estudadas. Na figura 5 é possível observar a concordância entre os ajustes e as curvas experimentais de tamanho de poros para a rocha A17. A figura 6 traz a região de intersecção entre as derivadas dessas curvas, com tamanho de poro comum de 170 Å medido para A17. De tal modo, para o cálculo da DTP total, os volumes incrementais mensurados por AGN_2 até o tamanho de poro comum foram adicionados

a partir daí pelos volumes incrementais obtidos por PIM; a porosidade total é a soma acumulada desses volumes. Conforme se mencionou na introdução deste artigo, as propriedades de porosidade e distribuição de tamanho de poros totais são parâmetros que, relacionados a modelos empíricos, estimam a permeabilidade intrínseca em rochas selantes.

Os resultados de distribuição de tamanho de poros e porosidade total das amostras A17, A47, A57 e A16 (campos ESS-22, MXL-1, RF-1 e RJS, respectivamente) são mostrados na figura 7. O eixo esquerdo das ordenadas mostra os resultados da distribuição incremental total de tamanho de poros, enquanto

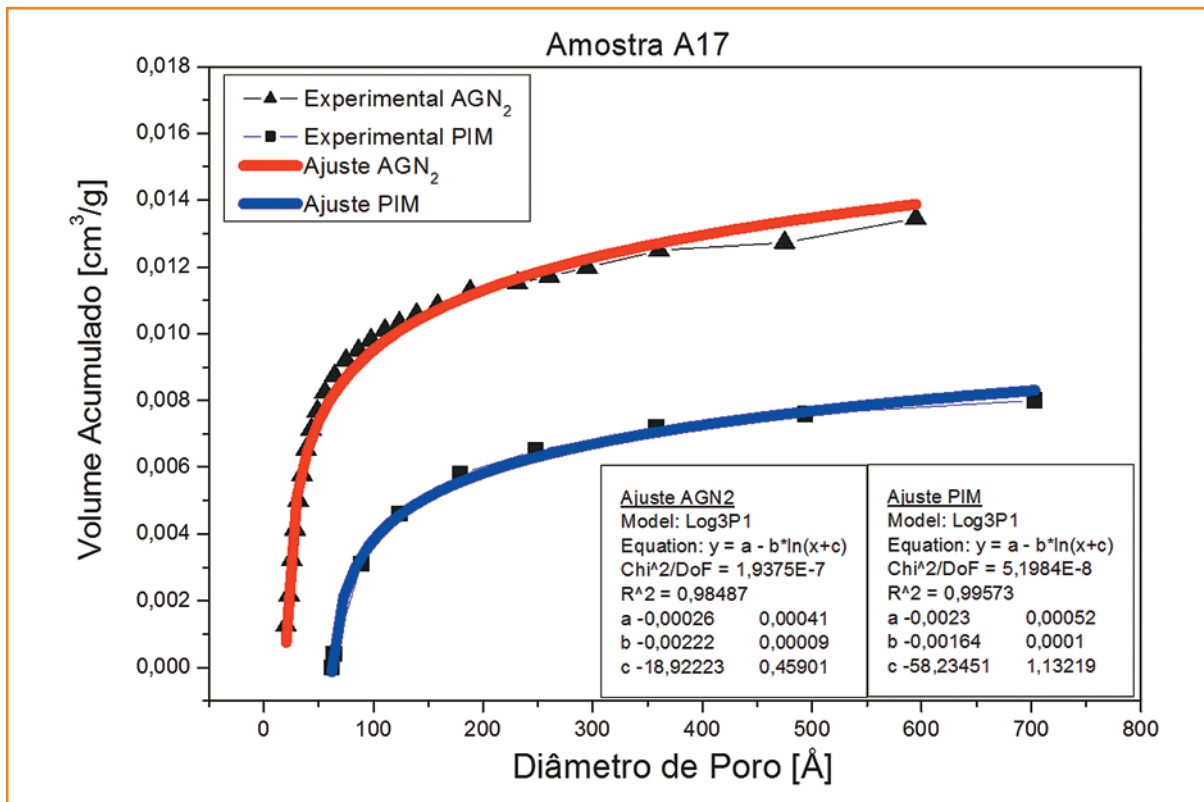


Figura 5
Ajuste (linhas) para as curvas experimentais do volume acumulado de poros (símbolos) medido por AGN₂ e PIM na rocha A17.

Figure 5
Fitted curves (lines) to the values of the accumulated experimental volume of the pores (symbols), as averages for N₂GA (red) and MIP (blue) for sample A17.

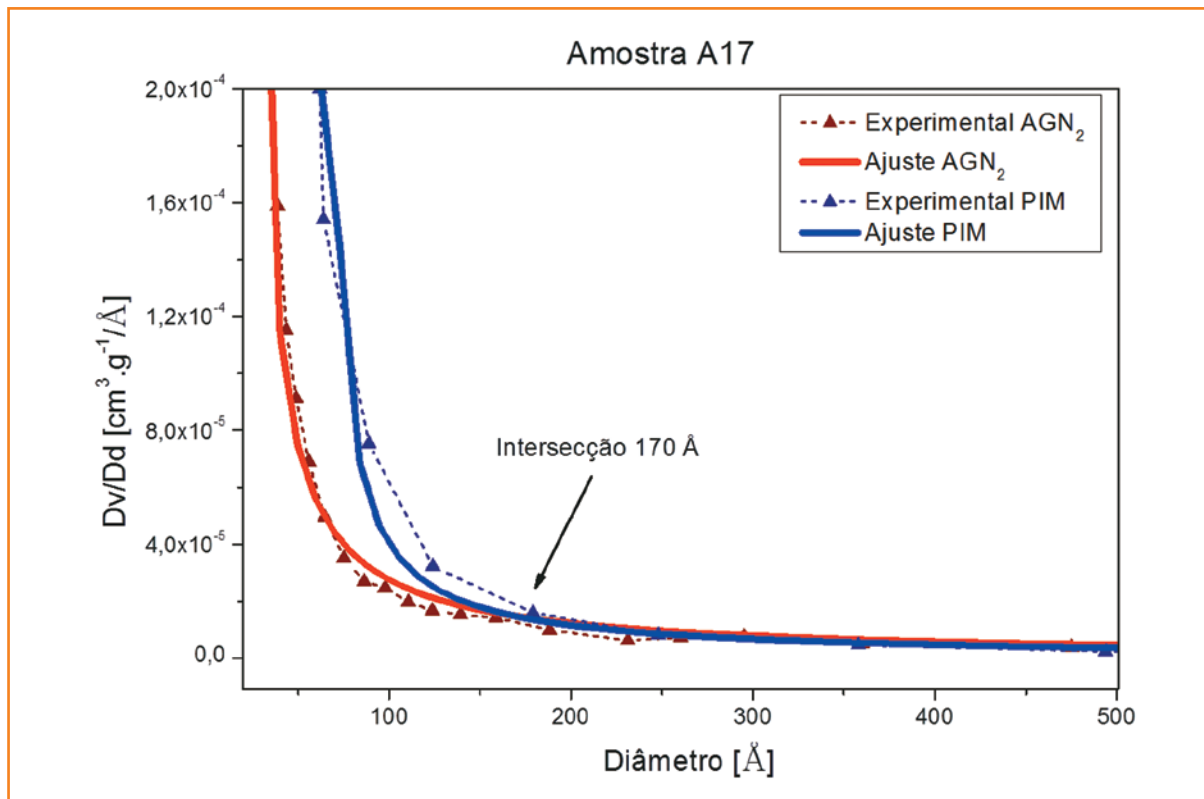


Figura 6
Intersecção entre as derivadas (AGN₂ e PIM) do volume acumulado versus diâmetro de poro para A17. Linhas contínuas (ajuste), linhas pontilhadas (dados experimentais).

Figure 6
Intersection between the derivation (N₂GA and MIP) of the accumulated volume against the pore diameter for A17. Continuous lines represent the fit while dashed lines represent the experimental data.

o espectro poroso acumulado total e os volumes acumulados em cada técnica estão relacionados ao eixo direito das ordenadas. Nesta figura é possível

observar que as amostras A17 e A47 apresentaram valores semelhantes de porosidade total; A57, valor da ordem de três vezes menor; e A16, pelo menos duas

vezes maior (observe diferentes escalas nos gráficos e também valores de porosidade entre as amostras na tabela 5).

Por outro lado, se analisarmos na tabela 1 os valores de pressão de percolação (máxima pressão suportada pelas rochas até que haja a percolação de fluidos em um raio característico da sua rede de poros), veremos que ela é consideravelmente maior para as amostras do campo MXL-1, ao passo que para aquelas dos campos ESS-22 e RJS esses valores são praticamente iguais. Tais resultados podem ser explicados se associarmos aos valores de porosidade total o tamanho de poros e a interconectividade porosa (configuração poro-garganta). Mesmo as amostras dos campos ESS-22 e MXL-1 tendo apresentado valores de porosidade total semelhantes, a diferença na pressão de percolação (MXL-1 muito superior) é explicada, para MXL-1, pelo fato de o volume poroso se concentrar principalmente na região dos menores poros, que servem como barreira à passagem de fluidos. Já a similaridade na pressão de percolação para ESS-22 e RJS ocorre porque RJS apresenta quantidade considerável de formações poros-garganta (veja irreversibilidade entre as curvas PIM na fig. 2), que aprisionam os fluidos em sua

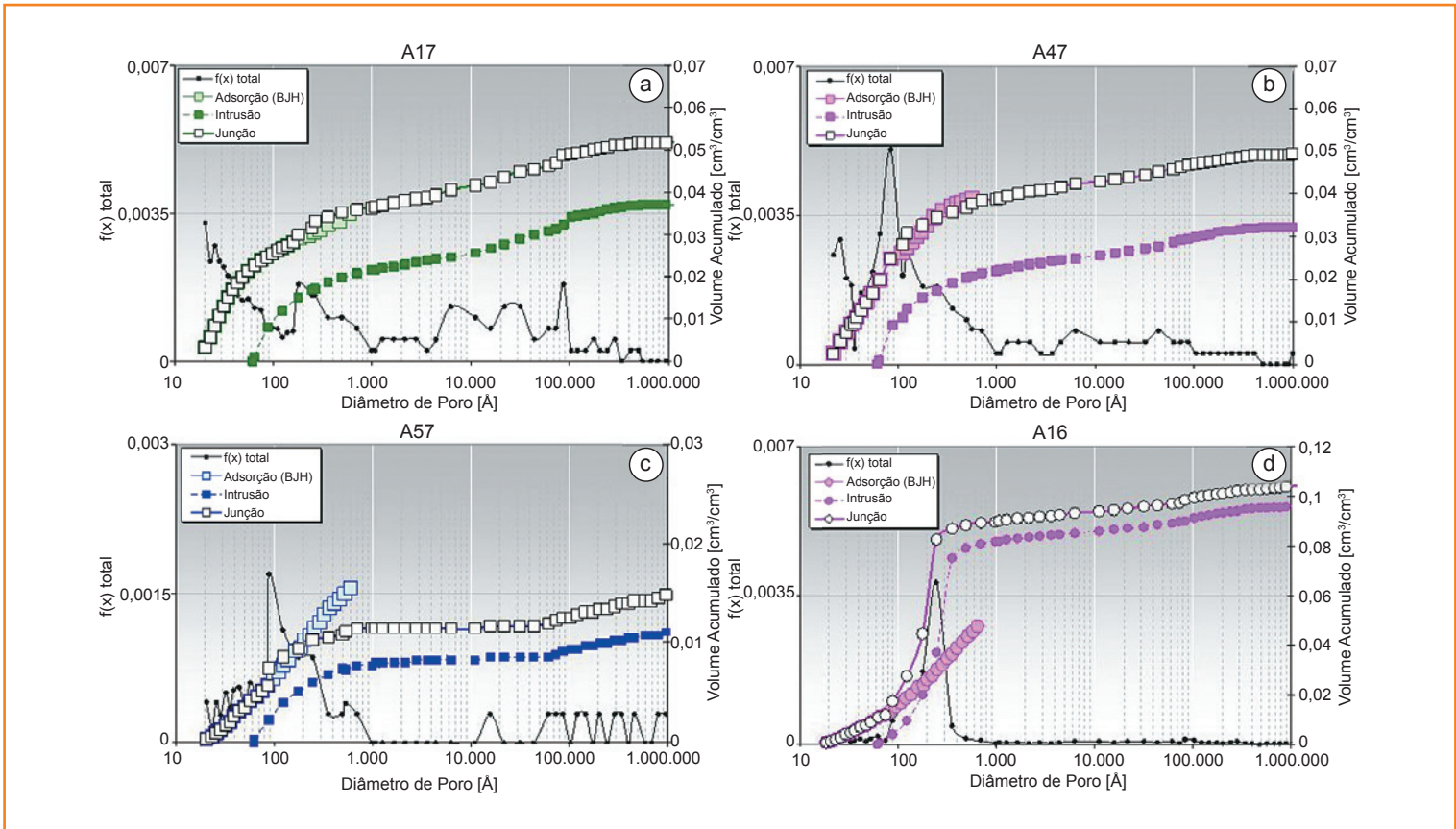
microestrutura, aumentando a pressão necessária à percolação. Assim, mesmo apresentando volume poroso maior e bem definido (entre 100 Å e 500 Å), a capacidade selante do campo RJS é comparável à do campo ESS-22.

A tabela 5 traz os resultados de porosidade obtidos por AGN_2 e PIM individualmente e pela combinação, comparando-os também com valores em rochas selantes reportados na literatura. Os resultados de organização espacial porosa revelam que as rochas selantes analisadas são materiais anisotrópicos e de baixo volume poroso em sua microestrutura (entre $0,0012\text{cm}^3/\text{g}$ e $0,0433\text{cm}^3/\text{g}$); além disso, apresentam faixa de tamanho de poros em diferentes ordens de grandeza, sendo considerável o volume de poros entre 20 Å e 1.000 Å. Também o formato côncavo do eixo das abscissas e o patamar constante na região dos maiores poros-sugerem que as curvas de volume acumulado total compreendem todo o espectro poroso para as amostras investigadas.

O gráfico da figura 8 mostra a contribuição BJH e PIM nos valores de porosidade total obtidos pela combinação entre as técnicas. Observa-se que na maioria das amostras tais contribuições são quase equivalentes, exceto em A41 e A16, nas quais a contribuição PIM

Figura 7
Curvas de DTP ($f(x)$ total) e porosidade total (junção) para as amostras A17, A47, A57 e A16.

Figure 7
PSD-curves ($f(x)$ total) and total porosity (junção) for the samples A17, A47, A57 and A16.



Método	Intrusão Hg			Adsorção N ₂		Combinação (PIM + AGN ₂)		
Amostra	Densidade aparente (g/cm ³)	Vp (cm ³ /g)	Porosidade (%)	Vp (cm ³ /g)	Porosidade (%)	Tamanho poro junção (Å)	Vp (cm ³ /g)	Porosidade total (%)
A41	2,5269	0,0246	6,21	0,0146	3,69	400	0,0211	5,35
A42	2,5467	0,0162	4,13	0,0120	3,06	240	0,0181	4,60
A17	2,5944	0,0143	3,71	0,0134	3,48	170	0,0200	5,20
A47	2,6173	0,0124	3,25	0,0148	3,87	85	0,0189	4,95
A49	2,6246	0,0062	1,63	0,0061	1,60	68	0,0114	3,00
A15	2,5570	0,0111	2,84	0,0165	4,22	65	0,0193	4,95
A57	2,8323	0,0044	1,25	0,0054	1,53	92	0,0052	1,48
A14	2,7335	0,0021	0,57	0,0013	0,35	213	0,0012	0,33
A16	2,4087	0,0401	9,66	0,0197	4,75	110	0,0433	10,45
Outros Trabalhos								
Autores	Campos	Porosidade (%)						
		PIM	Gás He					
Li et al. (2005)	Weyburn		0,2-8,4					
Agosta et al. (2007)	Itália Central		0,6-5,4					
Schlömer e Krooss (1997)	Haltenbanken e Bacia Norte Alemanha	0,3-6,7						
Mallon e Swarbrick (2008)	UK	8,5-12,0	4,4-11,5					
Yang e Aplin (2007)	Mar do Norte, Golfo do México e Mar Cáspio	6,0-27,0						

Tabela 5 - Resultados de porosidade: rochas selantes analisadas e literatura relacionada.

Table 5 - Porosity results: analyzed seal rocks and related literature.

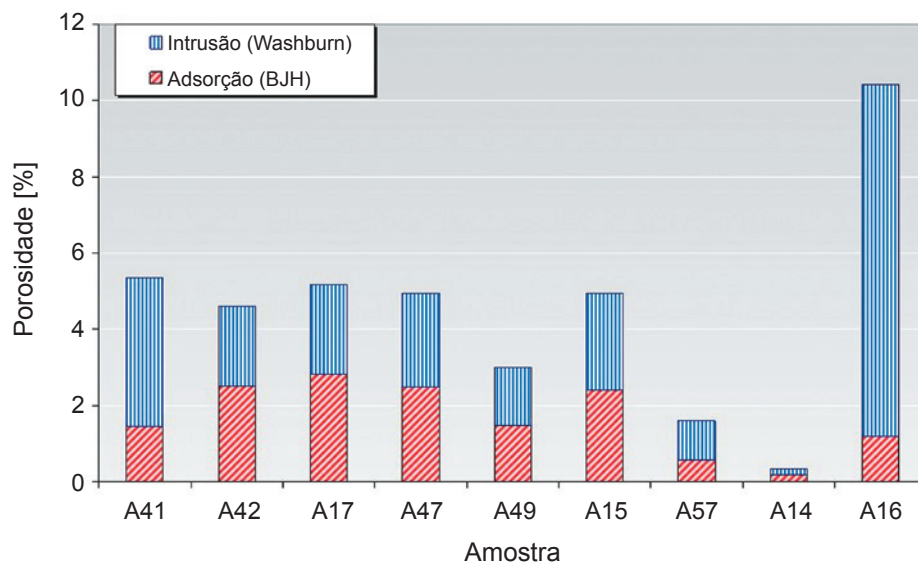


Figura 8

Valores de porosidade mensurados com base na metodologia proposta neste estudo. A porosidade total é a soma das porosidades consideradas nos ensaios AGN₂ até o poro de intersecção e PIM, a partir deste.

Figure 8

Values for the measured porosity based on the methodology suggested in this work. The total porosity is the sum of the considered porosities measured by N₂GA- until the intersection pore and MIP from this pore.

é consideravelmente maior. Isto pode ser explicado pelo fato de nessas amostras o volume poroso praticamente se concentra na região de meso- e macroporos, dentro do intervalo de alcance para PIM. Também na figura 8 é possível ver que os campos RF-1 e RJS apresentam os menores e maiores volumes porosos, respectivamente. Para A57 e A14, os baixos valores de porosidade revelam que, mesmo pela combinação entre AGN_2 e PIM, não foi possível verificar a existência significativa de poros nestas rochas.

cálculo da área superficial específica: PIM x AGN_2

Os valores de área superficial específica foram obtidos por adsorção gasosa de N_2 e por intrusão Hg. BET (Brunauer *et al.*, 1938) foi a teoria de adsorção empregada, cuja faixa de pressões para análise compreendeu $0,02 < P/P_0 < 0,20$, região na qual o fenômeno de adsorção pura ocorre nas paredes dos poros. Os cálculos para a análise PIM foram tomados considerando-se o trabalho (dW) requerido quando um fragmento de rocha selante com área (dS) é imerso em um fluido não molhante (veja equação 2).

A figura 9 ilustra a comparação entre os valores de S_0 mensurados por cada uma das técnicas. Observa-se que em todas as amostras os valores de superfície específica, medidos por meio da equação

BET, são maiores que aqueles obtidos por PIM. A linha e triângulos amarelos no gráfico enfatizam em porcentagem essa diferença.

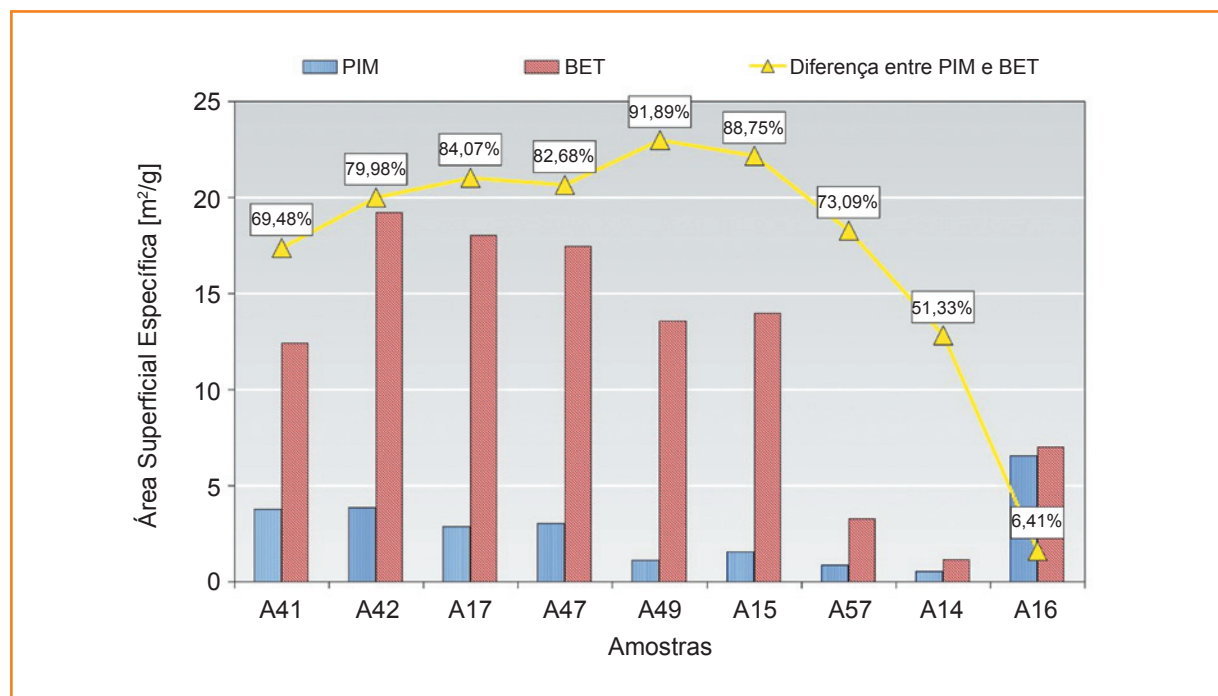
A superioridade nos valores de área superficial obtida por BET é esperada em rochas selantes, uma vez que os ensaios de adsorção utilizam um gás de determinada área molecular, capaz de recobrir toda a superfície do material, a começar pelos poros menores acessíveis a ele. Assim, pelo método BET, considera-se que esta camada de gás esteja adsorvida em toda a estrutura porosa do material, incluindo tais poros menores, os quais em grande quantidade são os principais responsáveis pelo aumento no valor de área superficial específica; por outro lado, nos ensaios PIM realizados, S_0 mensurada corresponde apenas à área dos poros com diâmetros maiores que 62 Å. Por isso a similaridade entre os valores encontrados para a amostra A16, já que o volume significativo de poros se encontra na região entre 100 Å e 500 Å, que se situa dentro da região de alcance PIM.

Igualmente ao que ocorre para os valores de porosidade obtidos (fig. 8), também A57 e A14 apresentam os menores valores de área superficial específica. Associando-se esses resultados à análise ao MEV (veja A57, fig. 1), é possível dizer que, além de as amostras de selantes do campo RF-1 serem formadas por microestrutura de poros muito fechados, eles são praticamente inexistentes.

A diferença entre os valores de S_0 foi em média maior para o campo MXL-1, pois essas rochas

Figura 9
Comparação dos valores de área superficial específica, obtidos por PIM e AGN_2 .

Figure 9
Comparison of the values for the specific surface area obtained with MIP and N_2GA .



concentram seu volume poroso na região dos menores poros, acessíveis à adsorção de N_2 e bem mensurados por meio da equação BET. Schlömer e Krooss (1997), estudando rochas capeadoras, obtiveram por PIM valores de área superficial específica variando entre $1,47\text{m}^2/\text{g}$ e $26,75\text{m}^2/\text{g}$.

conclusões

A constituição morfológica de poros nas rochas selantes é fator que exerce forte controle no potencial selante de restrição ao fluxo de hidrocarbonetos na direção da superfície terrestre, daí o interesse na obtenção das propriedades relacionadas ao sistema poroso total dessas rochas.

O estudo realizado mostra ser possível o cálculo da porosidade e distribuição de tamanho de poros em rochas selantes, compreendendo o espectro entre 20 \AA e $100\mu\text{m}$, por meio da combinação entre as técnicas experimentais AGN_2 e PIM. Os valores de porosidade calculados para os quatro campos geológicos estudados variam entre 0,33% e 10,45%. A faixa média de tamanho de poros foi de: 100 \AA a 500 \AA para as amostras do campo RJS; 20 \AA a 1.000 \AA para as rochas dos campos MXL-1 e RF-1; 20 \AA a 1.000 \AA e $1\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ para aquelas do campo ESS. Além disso, os valores de área superficial específica variaram entre $1,13\text{m}^2/\text{g}$ e $19,23\text{m}^2/\text{g}$ (determinados de modo independente por AGN_2), permitindo acessar os poros na ordem dos angstroms presentes nas rochas selantes.

Os ensaios PIM foram conduzidos na faixa de pressões entre $0,009\text{MPa}$ e 201MPa , cujos dados associados à equação de Washburn permitiram analisar a faixa de poros entre 62 \AA e $100\mu\text{m}$. Os resultados PIM mostraram que para as amostras dos quatro campos geológicos estudados há considerável grau de formações “poros-garganta”, pois pelo menos 50% do volume Hg intrudido permanece aprisionado na microestrutura das rochas após a extrusão; para o campo RJS esse valor foi de 65%.

Os ensaios de AGN_2 a 77K conduziram à formação de isotermas de adsorção/dessorção gasosa com presença de histerese, fenômeno associado à condensação capilar em mesoporos. O formato das isotermas coincide com aquele previsto em casos de distribuição de tamanho de poros randômica e poros interconectados (Groen *et al.*, 2003), reforçando a informação

de que a microestrutura das rochas selantes (material natural) é bastante anisotrópica.

Ainda são poucos os estudos referentes à investigação de morfologia porosa em rochas selantes. Por isso, o presente estudo contribui com informações para base de dados sobre estimativa da eficiência de selo dessas rochas de campos geológicos brasileiros. Como descrito na introdução deste artigo, o conhecimento de parâmetros microestruturais em rochas selantes permite prever por modelos teóricos a capacidade de aprisionamento de um reservatório, fator essencial no monitoramento de poços de gás e petróleo ou em projetos de acúmulo de CO_2 . Assim, os resultados obtidos pela metodologia adotada confirmam que AGN_2 e PIM podem ser utilizadas como técnicas complementares no estudo de rochas selantes.

agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); ao Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes) pelo fornecimento das rochas e disponibilidade de equipamentos para o estudo; à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo suporte financeiro.

referências bibliográficas

AGOSTA, A.; PRASAD, M.; AYDIN, A. Physical properties of carbonate fault rocks, fucino basin (Central Italy): implications for fault seal in platform carbonates. **Geofluids**, Oxford, v. 7, n. 1, p. 19-32, Feb. 2007.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 73, p. 373-380, Jan. 1951.

BOLÁS, H. M. N.; HERMANRUD, C.; TEIGE, G. M. G. Seal capacity estimation from subsurface pore pressure. **Basin Research**, Oxford, v. 17, n. 14, p. 583-599, Dec. 2005.

- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 60, n. 2, p. 309-319, Feb. 1938.
- DANIEL, R. F.; KALDI, J. G. Evaluating seal capacity of caprocks and intraformational barriers for the geosequestration of CO₂. In: EASTERN AUSTRALIA BASINS SYMPOSIUM, 3., 2008, Sydney. **Proceedings...** Sydney: Petroleum Exploration Society of Australia, 2008. p. 475-484.
- DEWHURST, D. N.; JONES, R. M.; RAVEN, M. D. Microstructural and petrophysical characterization of Muderong Shale: application to top seal risking. **Petroleum Geoscience**, London, v. 8, n. 4, p. 371-383, Dez. 2002.
- ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Characterization of the porous structure of soils: adsorption of nitrogen (77 K) and carbon dioxide (273 K), and mercury porosimetry. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 50, n. 3, p. 497-503, Sept. 1999.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press, 1982. 313 p.
- GROEN, J. C.; PEFFER, G. L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials: Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 60, n. 1-3, p. 1-17, June 2003.
- HAO, S.; HUANG, Z.; LIU, G.; ZHENG, Y. Geophysical properties of cap rocks in Qiongdongnan Basin, South China Sea. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 17, n. 4, p. 547-555, Apr. 2000.
- HILDENBRAND, A.; SCHLÖMER, S.; KROOSS, B. M. Gas breakthrough experiments on fine-grained sedimentary rocks. **Geofluids**, Oxford, v. 2, n. 1, p. 3-23, Feb. 2002.
- KAUFMANN, J.; LOSER, R.; LEEMANN, A. Analysis of cement-bonded materials by multi-cycle mercury intrusion and nitrogen sorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 336, n. 2, p. 730-737, Aug. 2009.
- LI, S.; DONG, M.; LI, Z.; HUANG, S.; QING, H.; NICKEL, E. Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks: implications for the security of long-term CO₂ storage in the Weyburn field. **Geofluids**, Oxford, v. 5, n. 4, p. 326-334, Nov. 2005.
- MALLON, A. J.; SWARBRICK, R. E. How should permeability be measured in fine-grained lithologies? Evidence from the chalk. **Geofluids**, Oxford, v. 8, n. 1, p. 35-45, Feb. 2008.
- OKAMOTO, I.; LI, X.; OHSUMI, T. Effect of supercritical CO₂ as the organic solvent on cap rock sealing performance for underground storage. **Energy**, Amsterdam, v. 30, n. 11-12, p. 2344-2351, Aug-Sept. 2005.
- SCHMITT, M. **Caracterização do sistema poroso de rochas selantes combinando-se adsorção de nitrogênio e intrusão de mercúrio**. 2009. 106 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- SCHLÖMER, S.; KROOSS, B. M. Experimental characterization of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 14, n. 5, p. 565-580, Aug. 1997.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, London, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- YANG, Y.; APLIN, A. C. Permeability and petrophysical properties of 30 natural mudstones. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, Hoboken, v. 112, n. B3, Mar. 2007.

expanded abstract

Seal rocks are the rocks that give subsurface reservoirs their ability to store gas or petroleum inside; they constitute the barrier against the volume flow of hydrocarbons into the upper layers. As these reservoirs also have a high potential to store other materials, for example radioactive waste after being depleted or anthropogenic CO₂, it is of great importance to obtain knowledge of the sealing abilities of these reservoirs and therefore of the characteristics of the microstructure of the seal rocks. The objectives of this work are the analysis of the pore size distribution, of the porosity, as well as obtaining the specific surface area of seal rocks provided by Petrobras from four different Brazilian gas and oil reservoirs.

Usually the microstructure of seal rocks, also called cap rocks, is highly complex, very anisotropic and contains very small pore diameters (in angstroms order). Therefore seal rock morphology is difficult to characterize, making it necessary to use various techniques that are complementary. The utilized method is a combination of the Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) and Nitrogen Gas Adsorption (N₂GA) techniques. Used separate, both methods are state of the art and cover only a specific range of pore sizes. MIP is used to detect macroporosity and mesoporosity while N₂GA is efficient in measuring the micro- and mesopores. In this work a new method was developed by combining both techniques to obtain the complete range of porosity for seal rocks. Furthermore, to measure the specific surface area, gas adsorption using BET theory and mercury intrusion were each applied separately.

The nine samples used in this investigation were named A41, A42, A47, A49, A57, A14, A15, A16 and A17. For all samples, the apparent density values used to convert the porosity amount were obtained from mercury intrusion data, ranging from 2.41 to 2.83 g/cm³. Each sample was an arrangement of small pieces with weight between 4.75 and 5.25 g for MIP experiments and 0.45 and 1.35 g for N₂GA analyses.

The mercury intrusion data was collected on a Micromeritics Pore Sizer 9320 Series with a maximum pressure of $P_{max} = 201\text{MPa}$. Using the Washburn equation this maximum pressure corresponds to a pore radius of 62 Å. First, the specimens were desiccated for a period of 24 h at 80 °C and sealed in

a penetrometer evacuated to a pressure of less than 50 μmHg. The nitrogen adsorption at 77 K experiment was carried out in a Micromeritics ASAP 2020 in a vacuum of 5 μmHg at 110 °C for 10 h. The adsorption isotherms correlated with BET theory allowed to obtain the specific surface area also in association with BJH approach permitted investigate pore size distribution from 20 to 600 Å.

The main objective of this paper was to combine MIP and N₂GA using a methodology which obtains the full pore spectrum of seal rocks. Thereby the incremental volumes from the smaller pores measured by N₂GA were added to the larger others obtained by MIP. The range between 62 and 600 Å was the widespread pore range provided by both techniques, therefore our method was defined to measure in which common pore size these results must be combined.

Through the MIP intrusion/extrusion isotherms it was also possible to see that at least 50% of mercury was blocked at the seal rocks' microstructure, meaning that these rocks have a considerable amount of "ink-bottle" pores. For the shape of N₂GA isotherms, it might be that these rocks have a random distribution of pores and an interconnected pore system. The results derivative of the combination between MIP and N₂GA shows that the analyzed rocks have a main pore size range in the region of 20 to 1000 Å and the values of total porosity between 0.33 and 10.45%. The results for specific surface area obtained by BET theory associated to adsorption data were bigger than the ones given by MIP since small pores present on cap rocks are the main influence on these results. In this manner the gas adsorption technique performed very well in the specific surface area analysis for seal rocks. Conversely, when information related to the pore structures of these rocks is required, the combination of AGN₂ and PIM is necessary.

Also, the permeability k is one of the key petrophysical parameters for managing the seal rock efficiency. Usually, it is a function of the properties of the pore space, such as porosity ϕ and some structural parameters as geometry of the hydraulic capillaries and specific surface area. Although it would be difficult to explain the $k - \phi$ relationships of different lithologies with a single empirical expression, several approaches can be used to describe intrinsic permeability in seal rocks, which require parameters as the ones obtained in the present work.

autores



Mayka Schmitt
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
Departamento de Engenharia Mecânica
Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas

mayka@lmpt.ufsc.br

Mayka Schmitt graduou-se em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em 2007. Em setembro do mesmo ano, iniciou o mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) pela UFSC na área de caracterização morfológica de rochas selantes, sendo o trabalho conduzido em cooperação com o Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes). Aluna de doutorado do PGMAT-UFSC desenvolve no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT-UFSC) sua pesquisa na obtenção de propriedades microestruturais de *tight gas sands* presentes em campos petrolíferos brasileiros.



Viviane Sampaio Santiago dos Santos
Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes)
P&D em Geociências
Gerência de Sedimentologia e Estratigrafia

vsss@petrobras.com.br

Viviane Sampaio Santiago dos Santos é geóloga, atuando na área de Sedimentologia e Estratigrafia do Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes) desde 1999. Trabalhou na Unidade Operacional da Bacia de Campos no acompanhamento de poços e no laboratório de rochas. É consultora técnica da Petrobras e gestora da Rede de Estudos em Sedimentologia e Estratigrafia.



Celso Peres Fernandes
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
Departamento de Engenharia Mecânica
Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas

celso@lmpt.ufsc.br

Celso Peres Fernandes possui mestrado em 1990 e doutorado em 1994 em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Professor associado da UFSC. Tem experiência nas áreas de Engenharia Mecânica e de Materiais, com ênfase em processos de transporte em sistemas porosos, atuando principalmente nos seguintes temas: caracterização de sistemas porosos, modelagem estocástica 3-D de espaços porosos, técnicas de processamento e análise de imagens 2-D e 3-D, tomografia computadorizada de raios X, simulação numérica de transporte de fluidos em sistemas porosos.



José Antônio Bellini da Cunha Neto
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
Departamento de Engenharia Mecânica
Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas

bellini@lmpt.ufsc.br

José Antônio Bellini da Cunha Neto possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade de Brasília (UNB) em 1976, mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em 1981 e doutorado em Genie Mecanique - Université Joseph Fourier - Grenoble I (Scientifique Et Medicale) em 1992. É professor associado nível I da UFSC. Tem experiência na área de Engenharia Mecânica, com ênfase em Engenharia e Ciências Térmicas, atuando principalmente nos seguintes temas: meios porosos, propriedades de rochas-reservatório de petróleo, resfriamento evaporativo, comportamento térmico de edificações, simulação do desempenho térmico de edificações e jatos de gotas.