



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

EFEITO DOS SAIS ORGÂNICOS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FOLHELHOS

Claudio Rabe¹, Sérgio A. B. da Fontoura²

¹ Doutorando, Depart. de Eng. Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro,
Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea, Rio de Janeiro, rabe@civ.puc-rio.br

² Professor Associado, Depart. de Eng. Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de
Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea, Rio de Janeiro, fontoura@civ.puc-rio.br

Resumo – Este artigo apresenta um estudo das variações nas propriedades físico-químicas de amostras preservadas de folhelhos quando imersas em sais orgânicos. As mudanças nas propriedades dos fluidos também são apresentadas. Um folhelho brasileiro de origem offshore foi utilizado para a realização da campanha experimental. Os ensaios laboratoriais foram realizados com três tipos de formiatos.

Os resultados obtidos indicam que as amostras sofreram redução do seu teor de umidade e um aumento do pH da rocha. Mudanças também foram observadas na composição do fluido dos poros da rocha e na capacidade de troca catiônica como função dos íons presentes nas soluções salinas. Os ensaios de imersão mostraram um grande potencial para o entendimento dos fenômenos de interação entre o fluido de perfuração e os folhelhos.

Palavras-Chave: reatividade; ensaios de imersão; folhelhos; sais orgânicos.

Abstract – This paper presents a study of the changes in physico-chemical properties of preserved shale samples when immersed in organic salt solutions. The changes in the immersion fluid are also discussed. An offshore Brazilian shale was used throughout the study. The laboratory tests were conducted with three kinds of formate brines.

The obtained results indicated that the samples suffered reductions in water content and increase in the pH of rock. Changes were observed in the chemical composition of rock pore fluid and in the cation exchange capacity as a function of the preponderant ions in the organic salt solutions. This immersion test shows great potential in understanding the interaction between drilling fluids and shales.

Keywords: reactivity; immersion tests, shales, organic salts.

1. Introdução

Durante a perfuração de poços de petróleo, o fluido interage com as camadas dos folhelhos nas paredes do poço, com os cascalhos, e no contato broca de perfuração-rocha. A interação físico-química existente entre os folhelhos e os fluidos de perfuração, ainda não é completamente entendida, mas seus problemas são creditados, em grande parte, a esta interação.

Neste artigo, considera-se que esta interação físico-química é consequência tanto do fluxo de água quanto de íons para dentro quanto para fora da rocha. Os principais mecanismos de transporte em folhelhos considerados neste trabalho são a osmose e a difusão de íons. O transporte de íon pode causar mudança nas propriedades físico-químicas tanto dos folhelhos quanto dos fluidos dos poros. Chenevert (1969) reporta a hidratação e a desidratação dos folhelhos quando expostos a soluções salinas e Santarelli e Carminati (1995) discutem a expansão em folhelhos. Nisto, evidências de mudanças da capacidade de troca catiônica são constatadas (Simpson & Dearing, 2000).

Para evitar ou reduzir esta interação, tem sido desenvolvido novos fluidos, impelidos, principalmente por legislações ambientais que exigem que estes fluidos sejam biodegradáveis. Um destes novos fluidos são os fluidos à base de formiatos. Eles foram inicialmente desenvolvidos para minimizar a perda de pressão friccional em poços esbeltos, por causa de seu comportamento térmico estável quando em contato com polímeros e por causa da sua alta densidade (Downs, 1993). De acordo com Howard (1995), estes fluidos possuem outras vantagens, tais como: possui baixo potencial de corrosão, são facilmente recicláveis, inibem a hidratação de gás e o crescimento bacteriano, são compatíveis com os sais presentes na formação e tem bom potencial como agente estabilizador de folhelhos. Estes fluidos aumentam a estabilidade de folhelhos através da combinação de um reduzido fluxo hidráulico pela elevada viscosidade do filtrado e pela estimulação de contra fluxo osmótico da água dos poros.

2. Ensaio de Imersão

Ensaio de imersão foram realizados para estudar o efeito da interação folhelho-fluido nas propriedades físico-químicas tanto dos folhelhos quanto dos fluidos. Um equipamento de imersão foi desenvolvido no qual, amostras são postas em contato com o fluido, e sensores especiais medem as propriedades eletroquímicas dos fluidos durante os ensaios. A primeira versão do equipamento (Figura 1), desenvolvida na PUC-Rio (Rabe et al, 2001a), realiza ensaios sob condições de temperatura existente *in situ*, porém, sob pressão atmosférica.



Figura 1. Equipamento desenvolvido para a realização dos ensaios de imersão (esquerda) e vista das amostras de folhelho imersas em solução no interior do balão (direita).

O equipamento é constituído por um balão de fundo redondo que possui cinco entradas: quatro laterais e uma central. A entrada central é utilizada para inserir os fragmentos de folhelhos (Figura 1 a direita) e para acoplar o condensador. Três das quatro entradas laterais do balão foram utilizadas para se inserir as sondas eletroquímicas, sendo que a última entrada foi usada para a coleta de amostras de fluidos durante os ensaios. O condensador foi utilizado para evitar a perda de água causada pela evaporação. Além disto, o equipamento possui uma manta aquecedora para manter constante a temperatura durante os ensaios (Rabe et al., 2001b).

3. Propriedades dos Folhelhos e das Soluções

O folhelho utilizado foi obtido dos poços perfurados em áreas de plataforma marítima da Bacia de Campos (RJ), onde, as amostras foram extraídas a uma profundidade de 3532m. A Tabela 1 apresenta algumas das características do folhelho ensaiado. A densidade dos grãos foi determinada usando um picnômetro e a fração argila foi determinada por sedimentação. A análise dos argilominerais foi realizada através da técnica da difração de Raios-X. O

teor de umidade foi determinado através da secagem das amostras a 105°C. O grau de saturação, índice de vazios e porosidade foram obtidos através do uso de expressões da mecânica dos solos. Os resultados indicam que o folhelho possui uma fração argila média e com baixo teor de argilominerais expansivos. O folhelho estudado apresenta alto teor de umidade, alto grau de saturação e alta porosidade.

Tabela 1. Características gerais do folhelho ensaiado.

Densidade dos grãos	Teor de umidade (%)	Grau de saturação (%)	Índice de vazios	Porosidade (%)	Fração argila (%)	Argilominerais predominantes
2,69	26,4	100	0,67	40,2	50%	Caulinita (33,6%) e illita/esmectita (22%)

As soluções aquosas usadas durante os ensaios foram preparadas com formiatos a diferentes concentrações. A Tabela 2 apresenta o nome, a fórmula química, a atividade química (a_w) e a concentração utilizada para preparar as soluções.

Tabela 2. Características das soluções de formiato.

Nome	Fórmula química	a_w	Concentração (%)
Formiato de sódio	NaCOOH	0,935	20
Formiato de potássio	KCOOH	0,897	20
Formiato de céσιο	CsCOOH	0,861	30
Água deionizada	H ₂ O	1,000	Pura

4. Procedimentos Adotados para a Realização dos Ensaios de Imersão

Em cada ensaio, três fragmentos de rochas foram utilizados, onde cada amostra pesa aproximadamente 70 gramas. Antes dos ensaios, as amostras foram moldadas dentro de uma câmara úmida, onde se evitou a perda de umidade das amostras. Pequenos pedaços oriundos do processo de moldagem foram utilizados para a medição do teor de umidade das amostras. Inicialmente, os fluidos são inseridos dentro do balão, e aquecidos a 50°C, e as sondas começam a monitorar as propriedades eletroquímicas dos fluidos. Após esta etapa, os pedaços dos folhelhos são também colocados dentro do balão e os ensaios começam. Em função da falta de uma metodologia que defina a relação folhelho-fluido, foi utilizado no presente trabalho, o valor de 10% (p/p).

Durante os ensaios, os efluentes foram coletados e enviados para se realizar a análise química de seus efluentes, com o intuito de quantificar os cátions e ânions presentes nas soluções. Por limitação de espaço, apenas a concentração total dos elementos será apresentada.

5. Mudanças nas Propriedades Eletroquímicas dos Fluidos de Imersão

A Tabela 3 apresenta os valores de pH, Eh e condutividade elétrica das soluções antes da imersão. Os resultados indicam que as soluções de formiato são alcalinas e oxidantes e que têm alta condutividade elétrica. A água de-ionizada é neutra e redutora e não condutiva.

Tabela 3. Propriedades eletroquímicas das soluções utilizadas a 50°C.

Solução	pH	Eh	Condutividade elétrica (mS/cm)
20% NaCOOH	8,25	-0,369	209
20% KCOOH	8,75	-0,295	347
30%CsCOOH	9,80	-0,245	366
H ₂ O	6,94	0,211	0,005

As Figuras 2 e 3 apresentam, respectivamente, os resultados do pH e Eh (Figura 2) e da variação da condutividade elétrica (Figura 3) dos fluidos de imersão em função do tempo. Durante os ensaios de imersão, a variação do pH do fluido de referência (água de-ionizada) foi muito maior que a variação do pH e do Eh das soluções orgânicas.

Devido ao baixo pH, ocorreu a solubilização de certos elementos presentes no folhelho, como o carbonato de cálcio (que representa 19,2% da composição da rocha) e de sulfato de cálcio. Estes elementos aumentaram o pH da água. As variações foram mais intensas durante o primeiro dia, causada pela concentração de sais neutros nas soluções.

Os valores dos pH são importantes para entender o comportamento das partículas de argila que se encontram em suspensão. Sob baixos valores de pH, os argilominerais em soluções aquosas podem ser levados à floculação. Suspensões estáveis ou dispersões de partículas de argilominerais requerem potenciais hidrogeniônicos altos.

O pH e o Eh das soluções orgânicas a base de formatos quase não sofreram alterações em seus valores, indicando que estes fluidos comportam-se como soluções tampão. A condutividade elétrica mostrou uma migração dos íons da rocha para a água por difusão iônica, como indicado pela variação positiva da condutividade elétrica. O oposto aconteceu com as soluções orgânicas, nas quais os íons migraram do fluido para a rocha, indicada pela variação negativa. Os resultados mostram também que as reações foram mais intensas durante o primeiro dia de imersão.

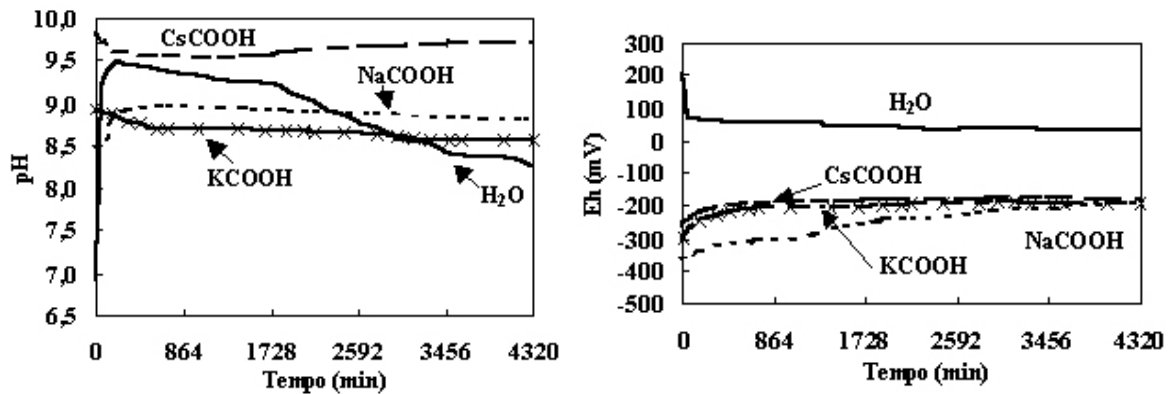


Figura 2 – Variação do pH (esquerda) e variação do Eh (direita) em função do tempo durante os ensaios de imersão.

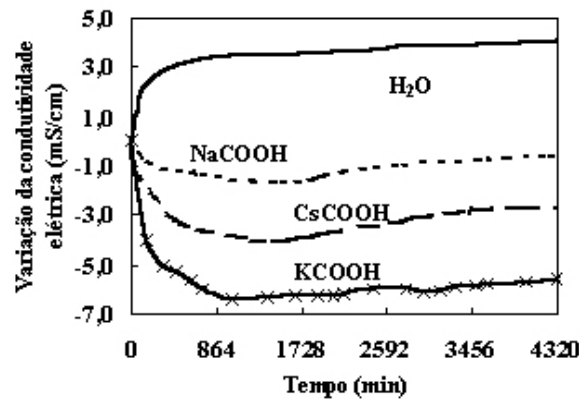


Figura 3 – Variação da condutividade elétrica durante a imersão.

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise química dos fluidos. Os resultados indicam uma diminuição da concentração dos íons nas soluções salinas e um aumento dos íons na solução de água de-ionizada. A análise química apresenta o mesmo comportamento da condutividade elétrica.

A análise química indicou a difusão dos íons do fluido para o folhelho. A difusão é a tendência natural de moléculas ou íons de fluir de um meio de maior concentração para um meio de menor concentração. O fenômeno mais intenso ocorreu com a solução de formiato de potássio. A difusão mais intensa que ocorreu com o potássio pode ser explicada pela sua baixa energia de hidratação, seu grau de coordenação ser 12 e por possuir dimensões adequadas ao encaixe nas estruturas cristalográficas dos argilominerais. O oposto aconteceu com a água, no qual a concentração dos íons na água aumentou.

Tabela 4. Variação da concentração das soluções de imersão.

Solução	Valor inicial (%)	Variação após os ensaios de imersão (%)
NaCOOH	20	+0,0412
KCOOH	20	-0,0115
CsCOOH	30	-0,0191
H ₂ O	0	-0,0143

6. Propriedades Físico-Químicas do Folhelho após os Ensaios de Imersão

Ao final dos ensaios de imersão, o equipamento foi desmontado e as amostras foram utilizadas para a realização dos ensaios físico-químicos com o folhelho.

6.1. Teor de Umidade do Folhelho

O teor de umidade das amostras foi obtido através da secagem a 105°C por um período de 24 horas. Os resultados do teor de umidade dos folhelhos após a imersão estão apresentados na Tabela 5. Estes resultados mostram que os folhelhos quando em contato com a água sofrem uma significativa hidratação (quase 23%). Em contato com os sais orgânicos, ocorrem intensas desidratações que atingem o valor de 20% quando em contato com o formiato de céσιο. O elevado teor de sal usado nos fluidos de imersão é responsável por esta elevada desidratação, provocada pela intensa osmose que ocorreu.

Tabela 5. Teor de umidade das amostras do folhelho após a imersão.

Teor de umidade	H ₂ O	NaCOOH	KCOOH	CsCOOH
Antes da imersão	25,86	26,67	25,44	25,04
Após a imersão	31,71	24,93	23,03	20,00

6.2. Composição do Fluido dos Poros

A composição do fluido intersticial do folhelho é um importante elemento para a análise da transferência de massa entre o fluido e o folhelho. A técnica de extração desenvolvida por Schmidt (1973) foi utilizada durante os experimentos, onde as amostras foram secas e o sal removido por lavagem.

Os resultados das concentrações dos íons dissolvidos no fluido dos poros estão indicados na Tabela 6, onde se pode constatar que o fluido dos poros é constituído basicamente por cloretos e sulfatos de sódio, magnésio, cálcio e potássio. Este é similar a composição da água do mar, que confirma a origem submarina deste folhelho.

Os ensaios de imersão indicaram difusão dos íons oriundos dos fluidos orgânicos para o fluido dos poros do folhelho. Quando imerso em água, os íons sofreram difusão iônica do fluido dos poros do folhelho para a água. O teor de céσιο não foi determinado, por limitação do equipamento de absorção atômica utilizado.

Tabela 6. Íons dissolvidos no fluido dos poros (mg/l).

Solução	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
Natural	23496	367	325	234	26734	14137
H ₂ O	23379	356	324	235	26576	14122
NaCOOH	23919	306	264	226	26342	13977
KCOOH	23720	611	276	229	26486	13943
CsCOOH	23358	323	322	227	26428	13943

6.3. Capacidade de Troca Catiônica

A Tabela 7 apresenta os resultados da capacidade de troca catiônica do folhelho antes (natural) e após os ensaios de imersão. O método do acetato de amônio foi utilizado para se obter as propriedades de capacidade de troca catiônica das amostras ensaiadas e a identificação dos cátions intercambiáveis (Brower et al., 1952).

Neste método, os cátions presentes nos argilominerais são trocados pelo íon Na⁺ durante o tratamento com uma solução de 1N de acetato de sódio a um pH de 7,0. Em seguida, o íon Na⁺ é trocado pelo íon NH₄⁺ através do tratamento com uma solução de 1N de acetato de amônio. A concentração do cátion em solução foi determinada analiticamente através de absorção atômica. Para a realização dos ensaios, foram utilizados 4 gramas de folhelho. Os resultados indicam que o folhelho estudado tem um valor médio de CTC, e que o principal cátion intercambiável é o sódio.

A imersão em água quase não afetou o CTC do folhelho. Reduções no CTC total foram observadas nas amostras quando imersas em soluções a base de formiatos. Estas reduções foram mais intensas quando o folhelho foi imerso em formiato de potássio. Os resultados mostram também que o íon presente no fluido foi adsorvido e trocado por outros íons. Em solução de formiato de sódio, o íon sódio da solução foi adsorvido pelo argilomineral e trocado por potássio, cálcio e magnésio. O mesmo comportamento ocorreu com a solução de formiato de potássio, onde, o cátion potássio foi adsorvido pelos argilominerais e trocado pelo sódio, cálcio e magnésio. Para a solução de formiato de céσιο, houve uma redução dos teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio.

Tabela 7. Capacidade de troca catiônica e cátions intercambiáveis.

Solução	CEC	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²
Natural	38,2	22,4	3,6	10,4	1,8
H ₂ O	37,9	22,3	3,6	10,3	1,7
NaCOOH	34,1	24,3	2,9	8,3	0,6
KCOOH	33,5	18,7	5,1	6,7	2,0
CsCOOH	36,0	21,1	3,1	10,4	1,4

A troca catiônica depende principalmente das valências dos íons, da relativa abundância dos outros tipos de íons, e do tamanho do íon. Devido a pequena variação do CTC e pelo baixo potencial de troca iônica do íon céσιο, conclui-se que este elemento quase não foi adsorvido pelos argilominerais do folhelho.

6.4. pH da Rocha

A medição do pH foi realizada através de um peagâmetro digital, onde, foram utilizadas 10ml de rocha previamente destorroada e passada na #40. Este material foi misturado em uma solução de 25ml de água destilada, em que a correção final do pH da solução foi realizada com a adição de hidróxido de sódio, até que o pH atingisse a neutralidade. Os resultados das medições do pH da rocha antes e depois da imersão estão presentes na Tabela 8.

Tabela 8. Valores do pH da rocha medido antes e após a imersão.

Antes da imersão	H ₂ O	20% NaCOOH	20% KCOOH	30% CsCOOH
7,11	5,12	7,54	7,67	7,72

A amostra de folhelho imersa em água apresentou uma grande redução no seu pH causado pela perda de sais presentes no fluido dos poros do folhelho, levando a uma acidificação da rocha. Por outro lado, as amostras do folhelho imersas em soluções de formiato mostraram um aumento do pH em resposta tanto da desidratação quanto da movimentação de cátions do fluido dos poros para o fluido de imersão.

7. Conclusões

Os resultados eletroquímicos indicaram uma grande variação do pH e do Eh da água através da solubilização de elementos presentes na rocha e no fluido dos poros que afetaram os valores iniciais. O pH e o Eh das soluções de formiato quase não mudaram durante os ensaios de imersão, indicando que as mesmas se comportam como soluções tampão.

Os resultados físico-químicos indicaram que os cátions presentes nas soluções orgânicas sofreram difusão iônica do fluido para a rocha, que induziu a uma redução da condutividade elétrica destas soluções.

Os ensaios de imersão indicaram uma intensa difusão de íons oriundos da solução salina para o fluido dos poros do folhelho. Em presença de água, a difusão aconteceu da rocha para os fluidos, no qual aumentou a condutividade elétrica da água. Além disto, pode-se observar o fenômeno da osmose, que é contrário ao do fluxo difusivo, foi confirmado pela hidratação da rocha durante a imersão em água e pela desidratação da rocha durante os ensaios de imersão com sais orgânicos. Este processo mudou o teor de água livre da rocha. Os resultados também indicam que parte dos íons das soluções salinas reduziu a capacidade de troca catiônica da rocha, enquanto que em água quase nenhuma mudança foi constatada. As soluções a base de formiatos também aumentaram o pH da rocha (alcalinização), enquanto que em água ocorreu uma redução, que a tornou ácida.

Este conjunto de resultados indica que os formiatos são adsequados para a utilização como inibidores da hidratação e da migração de íons para o fluido de perfuração.

8. Referências

- BROWER, C. N., REITMEIR, R. F., FIREMAN, M. Exchangeable cation analysis of saline and alkaline soil, *Soil Science*, s.1, 251-261, 1952.
- CHENEVERT, M. E. Shale hydration mechanics, *Society of Petroleum Engineers*, SPE Paper 2401, 284-296, 1969.
- DOWNS, J. D. Formate brines: novel drilling and completion fluids for demanding environments, *Society of petroleum Engineers*, SPE paper 25177, 267-279, 1993.
- HOWARD, S. K. Formate brines for drilling and completion: state of the art, *Society of petroleum Engineers*, SPE paper 30498, 483-498, 1995.
- RABE, C., DA FONTOURA, S. A. B., ANTUNES, F. S. Experimental study of interaction shale-fluid through immersion tests, *Revista Engenharia Térmica*, Edição especial, 2 (1), 22-28, 2001a.
- RABE, C., DA FONTOURA, S. A. B., ANTUNES, F. S. Estudo experimental da interação folhelho-fluido através de ensaios de imersão, *Anais do 1º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás*, Natal, 25 a 28 de Novembro, p. 367, 2001b.
- SANTARELLI, F. J., CARMINATI, S. Do shales swell? A critical review of available evidence, *Society of Petroleum Engineers*, SPE Paper 29421, 741-756, 1995.
- SCHMIDT, G. W. Interstitial water composition and geochemistry of deep Gulf Coast Shales and Sandstones. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, Tulsa, 57 (2), 321-337, 1973.
- SIMPSON, J. P., DEARING, H. L. Diffusion osmosis – an unrecognized cause of shale instability. *Society of Petroleum Engineers Journal*. SPE Paper 59190. 2000 IADC/SPE Drilling Conference. New Orleans. 2000. p. 23-39.