2 Interação folhelho-fluido de perfuração: revisão

2.1. Introdução

Os problemas de estabilidade de poços, ao se atravessar camadas de folhelhos, é uma das principais causas da grande quantidade de dificuldades técnicas encontradas durante a perfuração, que acarretam na elevação do tempo de perfuração e no incremento dos custos de produção.

Estes problemas têm-se tornado maior devido à utilização crescente de fluidos base água, pois os fluidos base óleo têm sofrido restrições devido à poluição de seus resíduos. Apesar de poluir menos que os outros fluidos, os problemas físico-químicos têm-se tornado mais acentuados em função do comportamento de membrana não-ideal dos folhelhos quando em presença destes fluidos (Downs, 1993).

Entender os fenômenos de transporte e o comportamento do folhelho frente a estes fluidos têm-se mostrado um dos maiores desafios da indústria do petróleo em função da complexidade destes fenômenos.

O presente capítulo apresenta uma revisão sobre os fenômenos físicoquímicos e seus efeitos nas propriedades dos folhelhos devido à interação destas rochas com o fluido de perfuração. Este capítulo é dividido em duas partes: na primeira, serão tratados os fundamentos e conceitos físico-químicos mais importantes utilizados pela indústria do petróleo. Esta revisão também inclui as propriedades das argilas e sua relação com o sistema água.

Na segunda parte, serão apresentados os estudos laboratoriais desenvolvidos para que se compreenda esta interação. Serão descritos os equipamentos, sua metodologia de execução, tipos e dimensões das amostras ensaiadas, além de seus resultados e conclusões.

2.2. Conceitos fundamentais

A primeira parte da revisão bibliográfica trata dos principais aspectos teóricos relacionados com a interação folhelho-fluido. Dentre os aspectos estudados, serão apresentadas e revisadas as propriedades do sistema folhelho-fluido, as propriedades dos folhelhos e de seus argilominerais, as forças governantes, os mecanismos de transporte de água e íons e as propriedades de membrana deste sistema.

2.2.1. Propriedades do sistema folhelho-fluido

O sistema folhelho-fluido é diretamente influenciado pelas propriedades físico-químicas do sistema argila-água, pois as argilas possuem uma série de características que as tornam reativas quando em contato com os fluidos de perfuração base água, como a elevada área específica e a elevada expansibilidade destes minerais.

A elevada área específica dos argilominerais facilita os fenômenos de troca entre os íons dos argilominerais e o meio líquido. O segundo aspecto refere-se ao potencial de expansão das camadas basais quando colocadas em contato com a água, que além de aumentar o volume interplanabasal, facilita as reações físico-químicas de troca iônica. Como conseqüência destas propriedades, ocorrem alterações nas propriedades de capacidade de troca catiônica e de hidratação.

2.2.2. Propriedades dos argilominerais

2.2.2.1. Capacidade de troca catiônica e aniônica

Os argilominerais têm a capacidade de trocar íons, ou seja, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do reticulo cristalino.

Esta capacidade de troca catiônica surge em função do potencial elevado das argilas de reagirem com cátions presentes em soluções por apresentarem cargas

negativas em sua superfície externa. Estas cargas surgem em virtude das substituições isomórficas do Al^{3+} por Mg^{2+} e do Si^{4+} pelo Al^{3+} , por apresentarem ligações partidas dos íons superficiais do cristal, além da substituição do hidrogênio das hidroxilas.

Segundo Mitchell (1992), os cátions potencialmente trocáveis são intercambiados com diferentes energias e podem não estar ligados ao reticulo cristalino pela mesma força em todos os argilominerais. Em função do tipo de argilomineral e das facilidades de troca dos cátions, estes íons são permutados, segundo a facilidade decrescente de troca, que são: Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ e H₃O⁺. A facilidade de troca do argilomineral varia também em função da concentração dos íons trocáveis e adsorvidos, da dimensão, da natureza e de seu potencial de hidratação.

A capacidade de troca catiônica ocorre em cada tipo de argilomineral de forma diferente. Nas esmectitas, ela é devida, principalmente, às substituições isomórficas da camada tetraédrica; na caulinita, deve-se, principalmente, às ligações quebradas, e aumenta com a menor cristalinidade deste argilomineral. No caso das ilitas e cloritas, tal capacidade é devida às ligações partidas e à troca de K⁺ nas arestas das ilitas ou do Mg²⁺ na superfície das cloritas (Grim, 1962).

Os cátions trocáveis são mantidos em torno das arestas laterais das partículas dos argilominerais e, no caso das esmectitas, nos próprios planos basais. Os cátions trocáveis estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas, em virtude do desbalanceamento estrutural decorrente das substituições isomórficas e por ligações químicas partidas ao longo das arestas das partículas.

Em relação à capacidade de troca aniônica, esta é ainda pouco conhecida e sem uma metodologia experimental definida. Ela é decorrente da instabilidade de alguns argilominerais no curso de muitas reações químicas de permuta aniônica (Grim, 1968). A troca de ânions pode ser o resultado de ligações partidas nos bordos das partículas do argilomineral e pelas substituições de hidroxilas. A capacidade de alguns ânions de reagirem com os argilominerais se deve a um ajuste geométrico favorável de sua estrutura às unidades do reticulado cristalino dos argilominerais.

2.2.2.2. Hidratação e expansão dos argilominerais

Quando as argilas encontram a água presente nos fluidos base água, ocorre o fenômeno de hidratação dos argilominerais, mesmo quando as amostras se encontram saturadas. Neste encontro, as moléculas se orientam em relação a elas e aos íons que circundam as partículas. Os íons se afastam das partículas, ficando circundados por moléculas de água. No caso das esmectitas, são criadas duas camadas de moléculas de água no espaçamento interplanabasal, o que eleva a distância basal de 10Å para 14Å. Este fenômeno é conhecido como expansão (Seedsman, 1986). Este comportamento depende não só da água, mas também dos íons que se encontram no espaçamento basal. As ilitas, por serem ricas em potássio, não trocam estes elementos pela água, pois o potássio não é facilmente trocável, o que explica a sua menor expansão frente à esmectita.

Segundo Santos (1997), o teor de esmectita presente nos folhelhos é, muitas vezes, a única propriedade do folhelho estudada para definir o tipo de fluido de perfuração escolhido, em função do alto potencial de expansibilidade deste tipo de argilomineral. Com isto, muitos autores associam o potencial de expansibilidade dos argilominerais com o seu potencial de reatividade.

Darley e Gray (1991) e Ballard *et al.* (1992) ao estudarem os mecanismos de expansão, concluíram que eles podem ser atribuídos a dois fatores: o primeiro é a estrutura cristalina ou superfície de hidratação, e o segundo a osmose. A adsorção de camadas mono-moleculares de água pela superfície basal gera a expansão cristalina. Esta água se encontra intercalada entre as camadas que definem a estrutura cristalina dos filossilicatos. Ela possui um volume reduzido em função da proximidade entre as superfícies das partículas das argilas, que, em função das forças de ligação serem muito fortes, geram uma estrutura quase cristalina, com um volume específico menor que o da água livre. Este fenômeno ocorre pelo aumento da distância interplanabasal, conduzindo à expansão do plano (001) da esmectita.

A expansão osmótica deriva das altas concentrações dos íons ajudados pela forças eletrostáticas presentes nas proximidades das superfícies da argila. Apenas certas argilas do grupo da esmectita, principalmente a esmectita sódica, desenvolvem a expansão osmótica intercamadas, que possui como característica, uma grande expansão volumétrica e pressões de expansão pequenas. Já a expansão cristalina, exibida pelos argilominerais, desenvolve pressões elevadas de expansão, porém, o aumento do volume nem sempre é grande (Santos, 1997).

A adsorção de água pelos argilominerais promove o aumento da camada dupla. Nela, as moléculas de água são atraídas a íons do meio poroso argiloso e ambos à superfície das partículas. As características desta camada dependem da valência dos íons presentes na água, da concentração eletrolítica, da temperatura e da constante dielétrica do meio.

Da combinação das forças de atração e de repulsão entre as partículas resulta a estrutura destes meios porosos argilosos. Em função desta combinação, os argilominerais podem possuir uma estrutura floculada, que ocorre quando os contatos se fazem entre faces e arestas ou por uma estrutura dispersa, que ocorre quando os contatos entre as partículas se posicionam paralelamente, face a face. Os íons presentes nos fluidos base água podem afetar de quatro maneiras a água adsorvida:

a) Um cátion pode agir como ligação ou ponte para manter as partículas dos argilominerais unidas (estado floculado) ou para limitar a distância que as separa (estado defloculado). De uma forma geral, os cátions polivalentes têm tendência maior a ligar as partículas entre si (maior poder floculante). O íon potássio é uma exceção, pois seu raio iônico permite-lhe adaptar-se ao espaço hexagonal do reticulado do átomo de oxigênio da superfície dos argilominerais esmectíticos e porque seu número de coordenação é favorável a esse arranjo. Os íons monovalentes favorecem a mútua repulsão entre as partículas de argilominerais.

b) Alguns cátions podem vir a se tornar hidratados, como por exemplo: o Ca^{2+} , Mg^{2+} e o Na^+ . Os íons cálcio e magnésio hidratado geram a diminuição da espessura da camada de água adsorvida por sua maior carga e pequeno raio iônico, dando-lhe uma configuração geométrica bem definida. O íon sódio, por possuir uma carga menor, permite que a camada de água tenha maior espessura e um menor grau de orientação.

c) Os raios iônicos dos íons são de grande importância, pois quanto menor o íon, melhor estes podem se encaixar nos vazios existentes nos agrupamentos de moléculas de água no estado líquido. Estes íons de pequenos raios iônicos têm um efeito de atração sobre os argilominerais, aumentando a capacidade de formar estruturas orientadas. d) A forma geométrica dos íons adsorvidos é de grande importância quanto à possibilidade de adaptação destes à estrutura da camada de água adsorvida. Caso esta adaptação não ocorra, pode-se gerar um enfraquecimento ou destruição da estrutura.

2.2.3. Forças governantes

Os mecanismos que influenciam o transporte de fluido em um dado plano horizontal são: o gradiente de pressão hidráulica, o potencial químico, o elétrico e o de temperatura. Com isto, segundo van Oort *et al.* (1994), as equações dos fenômenos envolvidos são:

$$J_{v} = -L_{11}\nabla P - L_{12}\nabla \mu_{c} - L_{13}\nabla E - L_{14}\nabla T$$
 (Eq. 1)

$$J_{D} = -L_{21}\nabla P - L_{22}\nabla \mu_{c} - L_{23}\nabla E - L_{24}\nabla T$$
 (Eq. 2)

$$I = -L_{31}\nabla P - L_{32}\nabla \mu_{c} - L_{33}\nabla E - L_{34}\nabla T$$
 (Eq. 3)

$$Q = -L_{41}\nabla P - L_{42}\nabla \mu_c - L_{43}\nabla E - L_{44}\nabla T$$
(Eq. 4)

onde: Jv, J_D, I e Q denotam, respectivamente, o fluxo da solução, o fluxo difusivo, o fluxo de corrente e o fluxo térmico. ∇P , $\nabla \mu_c$, ∇E e ∇T denotam, respectivamente, os gradientes de pressão, potencial químico, potencial elétrico e térmico existentes entre o fluido de perfuração e o folhelho. As constantes empíricas L_{ii} denotam a contribuição de certos gradientes a um fluxo específico.

Apesar de destacar a existência destes 4 mecanismos de transporte, Mody e Hale (1993), van Oort *et al.* (1996) e Hawkes e McLellan (2000) descartam os valores dos gradientes de corrente e de temperatura por serem muito pequenos quando comparados com o de pressão hidráulica e o químico.

Com isto, os fenômenos de transferência são regidos, principalmente, pela diferença entre a pressão hidráulica (ΔP_H) existente entre a pressão do fluido (P_H^{df}) e a dos poros do folhelho (P_H^{sh}) e pela diferença entre o potencial químico ($\Delta \mu_c$) existente entre o fluido de perfuração (μ_c^{df}) e o do fluido dos poros do folhelho (μ_c^{sh}), como mostram, respectivamente, as Equações 5 e 6:

$$\Delta P_{\rm H} = P_{\rm H}^{\rm df} - P_{\rm H}^{\rm sh} \tag{Eq. 5}$$

$$\Delta \mu_{\rm c} = \mu_{\rm c}^{\rm df} - \mu_{\rm c}^{\rm sh} \tag{Eq. 6}$$

Para efeito de modelagem, os autores consideram o folhelho como uma membrana que possui uma espessura finita Δx . Com isto, o fluxo por unidade de área se restringe a:

$$J_{v} = \frac{L_{p}\Delta P_{H}}{\Delta x} + \frac{L_{pD}\Delta P_{os}}{\Delta x}$$
(Eq. 7)

$$J_{\rm D} = \frac{L_{\rm DP} \Delta P_{\rm H}}{\Delta x} + \frac{L_{\rm d} \Delta P_{\rm os}}{\Delta x}$$
(Eq. 8)

Estas forças motoras irão determinar o fluxo para dentro ou para fora da formação, tanto de íons quanto de água, influenciando nas poropressões próximas do poço. Em função destas forças, podemos ter quatro mecanismos de transporte, que estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Mecanismos de transporte e fluxo de espécies moleculares associados a cada tipo de força (Mody e Hale, 1993).

Mecanismo	Força motriz	Espécies moleculares
Transporte osmótico	Potencial químico da água	Água, entrando ou saindo do folhelho
Osmose reversa	Diferença entre as pressões do fluido e a dos poros	Água no interior do folhelho
Vazão hidráulica	Diferença entre as pressões do fluido e a dos poros	Água contendo cátions, ânions e água existente no interior dos folhelhos
Difusão	Potencial químico da água e dos íons	Íons e água, entrando ou saindo do folhelho

No presente trabalho serão apresentados e discutidos apenas os mecanismos de transporte osmótico e difusivo, pois não serão estudados efeitos de interação folhelho-fluido, a partir de gradientes de pressão hidrostática.

2.2.3.1. Conceitos de osmose, difusão e membrana

A diferença de potencial químico entre o fluido de perfuração e os fluidos dos poros dos folhelhos é causada pelo gradiente de concentração e tipo (natureza) dos sais presentes nas águas intersticiais do folhelho e no fluido de perfuração. Além do transporte osmótico do solvente, pode ocorrer também o transporte de íons. Este transporte de íons é denominado difusão.

A osmose é o movimento de água, através de uma membrana semipermeável que separa soluções com diferentes concentrações salinas ou atividades. Neste processo, o solvente migra de meios de menor concentração, para meios de maior concentração iônica. A difusão é o processo pelo qual os íons dissolvidos e moléculas movem-se de áreas de maior concentração para áreas de menor concentração através de uma membrana semipermeável não ideal. Com isto, pode-se concluir que o movimento osmótico e difusivo ocorrem em direções opostas. (Figura 1).





Figura 1 – Fluxo osmótico e difusivo através de uma membrana semipermeável não ideal (Hawkes e McLellan, 2000).

Meios porosos argilosos (solos e rochas) têm sido considerados como membranas osmóticas se eles possuem a capacidade de rejeitar alguns tipos de sais, ou seja, se comportam como uma barreira semipermeável que permite o transporte de apenas alguns componentes ou íons de uma solução. Esta rejeição é causada por restrições elétricas existentes nos interstícios das membranas presentes na estrutura das argilas ou em função do tamanho do íon. Todas as argilas se comportam como membranas não ideais, mas a sua maior eficiência ocorre quando argilas com altas capacidades de troca catiônica separam as soluções.

O mecanismo de hidratação dos folhelhos é similar ao processo de osmose da água através de uma membrana semipermeável. Para uma solução ideal, a tendência de fuga dos íons é proporcional à fração molar ou à pressão de vapor de cada componente. A pressão necessária para prevenir a passagem de água em uma membrana semipermeável, oriunda de uma solução de baixa salinidade (alta atividade e alta pressão de vapor) para uma solução de alta salinidade (baixa atividade e baixa pressão de vapor) é chamada de pressão osmótica. Segundo Hawkes e McLellan (2000) e Chenevert e Osisanya (1989), para líquidos incompressíveis, a pressão osmótica pode ser apresentada tanto em função da pressão de parcial de vapor (Equação 9) quanto pela atividade (Equação 10):

$$\Delta P_{osm} = \frac{RT}{\overline{V}} \ln(\frac{p_w}{p_w^o}) \tag{Eq. 9}$$

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}} \ln(\frac{a_{df}}{a_{sh}})$$
(Eq. 10)

onde: R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, \overline{V} é o volume molar parcial da água, p_w/p_w° é a relação entre a pressão de vapor da água em relação à pressão de vapor da água pura (quando expressa em percentagem) e, muitas vezes, referida como atividade química. Por isto, ela pode ser utilizada para gerar a Equação 10, que relaciona a_{df} e a_{sh} , que são, respectivamente, a atividade química do fluido de perfuração e do folhelho.

Segundo Chenevert e Sharma (1993), para se descrever o movimento de água para dentro ou para fora do folhelho, é necessário que se conheça o potencial químico total aquoso no poço e no folhelho. Tanto para o poço quanto para a água do folhelho, o potencial químico total depende, não apenas da pressão hidráulica da água, mas também da força iônica (I), da temperatura e das cargas da superfície das partículas. A força iônica é a semi-soma de cada espécie iônica presente na solução (m_i) multiplicada pelo quadrado das cargas de cada íon (Z_i) .

$$I = \frac{1}{2} \ddagger m_{i} x(Z_{i})^{2}$$
 (Eq. 11)

Estes fatores determinam a energia livre de cada sistema (G). Em um dado sistema, ela é função da temperatura (T), da pressão (P) e do número de moles (n_i) de cada componente, como mostra a Equação 12:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, ..., n_i, ...)$$
 (Eq. 12)

O potencial químico (μ) do i-ésimo componente é:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \tag{Eq. 13}$$

Entre dois pontos (1 e 2) em um sistema fechado, a condição de equilíbrio químico do componente *i* é dada quando se obtém o mesmo valor de potenciais químicos nestes pontos, ou seja, $\mu_{i1} = \mu_{i2}$.

Para sistemas não ideais, como os folhelhos, torna-se importante introduzir o conceito de fugacidade. Fugacidade (f_w) é a coordenada termodinâmica mediante a qual se exprime, de forma conveniente, o potencial químico de substâncias líquidas ou gasosas, puras ou em solução. De uma forma simples, é o valor imaginário da pressão de vapor que poderia ter sido usado na Equação 9 no lugar de p_w/p_{wa} , para representar um sistema não ideal. Por definição, a relação f/ f_w^o é chamada de atividade química (*a*). O potencial químico da água em solução (μ_w) é dado pela seguinte expressão:

$$\mu_{w} = \mu_{w}^{\circ} + RT \ln(a) \tag{Eq. 14}$$

onde: μ_{w}° é o potencial químico da água pura (μ_{w}°).

Para soluções base água, as pressões de vapor são assumidas como iguais aos valores das fugacidades. Para Hawkes e McLellan (2000) esta aproximação é válida, pois o fator de correção para a água pura é próximo ao fator de correção para soluções aquosas. Com isto, obtendo-se o equilíbrio das atividades existentes entre os dois meios, é possível prevenir a entrada de água na formação durante a perfuração dos poços. Segundo Chenevert (1970), os fluidos de perfuração que criam este equilíbrio são conhecidas como fluidos de atividade balanceada.

O conceito de que o balanço das atividades entre os folhelhos e o fluido de perfuração seria suficiente para evitar a expansão ou a geração de pressões osmóticas, tem sido contestado por diversos pesquisadores.

Chenevert e Osinsaya (1989), ao realizarem ensaios de expansão linear com folhelhos Speeton do Mar do Norte, observaram, inexplicavelmente, a expansão linear das amostras quando em contato com soluções com alta e baixa atividade. Estes resultados levantaram questões sobre a eficiência de se buscar o equilíbrio apenas através das atividades como o meio de se evitar fluxo. Outros mecanismos também têm sido estudados, como a difusão.

Chenevert (1990) afirma a importância da difusão iônica no estudo da interação rocha-fluido. Através do exemplo de um sistema água-cloreto de sódio, o autor afirma que os íons de água e do sal hidratado migram a diferentes velocidades e até direções, dependendo da viscosidade e do potencial químico governante de cada elemento. A baixas concentrações de NaCl, o potencial do íon Na⁺ pode ser ajustado para que o sódio presente na dupla camada difusa sofra redução. Caso a energia livre da água não fosse balanceada, poderia ocorrer adsorção para dentro do folhelho.

Ao se adicionar altas quantidades de NaCl no fluido, a energia livre da água se reduz, resultando em um nível alto de desbalanceamento entre a solução e o folhelho, o que gera a difusão dos íons em direção ao folhelho.

Husted e Low (1954) mostraram que a taxa com que ocorre a difusão dos íons hidratados para dentro das argilas depende da viscosidade dos íons. Esta viscosidade é dependente da temperatura, concentração iônica, valência e do campo elétrico. Quando os cátions são aderidos à água, a estrutura das moléculas de água que se encontram na proximidade dos cátions é grandemente alterada, o que faz com que sua viscosidade nas proximidades seja maior, movendo-se para dentro dos folhelhos com uma velocidade menor. Segundo Low (1987), em função da diferença entre o número de cátions hidratados com o número de moléculas de água que apresentam diferentes diâmetros causados por esta hidratação, pode-se esperar viscosidades diferenciadas, e com isto, taxas distintas de difusão.

O fenômeno de difusão é governado pela Lei de Fick, que é similar à Lei de Darcy, exceto pelo fato desta referir-se às concentrações dos solutos e não às pressões hidráulicas.

Em essência, se a concentração de um íon é maior no fluido de perfuração do que no fluido dos poros da formação e, se nenhuma barreira atuar para evitar o movimento do soluto através da parede do poço, o soluto vai fluir em direção à formação. Similarmente, o soluto vai fluir para fora da formação quando um fluido com baixa concentração for usado e, por fim, nenhum soluto vai fluir se a concentração do fluido de perfuração for igual a do fluido dos poros. Na Tabela 2 encontram-se os valores dos coeficientes de difusão (D_o) dos íons à infinita diluição em água.

Tabela 2 - Valores dos coeficientes de difusão dos íons à infinita diluição em água (Mitchell, 1992).

Ânion	$D_0 x 10^{10} (m^2/s)$	Cátion	$D_0 x 10^{10} (m^2/s)$
OH-	52,8	H^{+}	93,1
F-	14,7	Li ⁺	10,3
Cl	20,3	Na ⁺	13,3
Br	20,8	K^+	19,6
I	20,4	Rb^+	20,7
HCO ₋₃	11,8	Cs^+	20,5
NO ₃ ^{-a}	19,0	Be ²⁺	5,98
SO_4^{2-}	10,6	Mg^{2+}	7,05
CO_{3}^{2}	9,22	Ca ²⁺	7,92
-	-	Sr^{2+}	7,90
-	-	Ba^{2+}	8,46
-	-	Pb^{2+}	9,25
-	-	Cu ²⁺	7,13
-	-	Fe ^{2+a}	7,19
-	-	Cd^{2+a}	7,17
-	-	Zn^{2+}	7,02
-	-	Ni ^{2+a}	6,79
-	-	Fe ^{3+a}	6,07
-	-	Cr ^{3+a}	5,94
-	-	Al^{3+a}	5,95

Os valores presentes na Tabela 2 indicam que a difusão dos íons H^+ e OH^- é elevada, seguido pelos valores dos cátions do grupo dos metais alcalinos. No caso dos ânions, os cloretos, brometos e iodetos também apresentam elevados coeficientes de difusão. Segundo Mitchell (1992), a difusão em meios porosos é mais complexa do que a difusão através de uma solução livre, especialmente quando partículas de argilas com alta capacidade de adsorção estão presentes. Esta complexidade é dada pelas seguintes razões:

- reduzidas seções transversais para o fluxo por causa da presença de sólidos, como os agentes cimentantes e os sais dos fluidos dos poros, além dos próprios argilominerais;
- 2. o fluxo é tortuoso;
- existe a influência de campos de força elétrica causada pela distribuição de cargas elétricas na dupla camada;
- ocorre o movimento retardado de algumas espécies como resultado de trocas iônicas e adsorção por minerais de argila e elementos orgânicos ou por precipitações;
- 5. biodegradação dos elementos orgânicos que estão difundindo;
- 6. fluxo osmótico associado;
- 7. desestabilização elétrica causada possivelmente pela exclusão aniônica.

Como visto anteriormente, o estudo dos movimentos difusivo e osmótico se torna complexo, pois estes fenômenos são opostos, ou seja, o seu fluxo ocorre em direções opostas. Além disto, a velocidade é função do tipo de fluido que foi utilizado e das propriedades do folhelho, como a permeabilidade, que irá determinar a frente de pressão osmótica e difusiva de íons durante a perfuração. A Figura 2 ilustra estas circunstâncias. Se o fluido é à base de óleo (OBM), não ocorre fluxo difusivo, apenas fluxo osmótico. Se o fluido é à base de água (WBM) e possui altas concentrações e a rocha alta permeabilidade, a frente de difusão se move mais lentamente na formação, pois a água consegue se mover com maior velocidade.

Caso o fluido à base de água apresente também altas concentrações salinas, porém em situação de baixa permeabilidade, a frente de difusão atingirá mais rapidamente a extremidade da amostra. Caso apresente baixa concentração de sais e a rocha com alta permeabilidade, a frente de pressão irá se mover muito mais rápido, pois o gradiente químico é muito pequeno. Com isto, pode-se concluir que a velocidade com que a água e os íons se movem depende da permeabilidade da rocha e do gradiente químico.

Alta conc. de sais e alta permeabilidade



Frente de difusão de íons

Baixa conc. de sais e alta permeabilidade



Alta conc. de sais e baixa permeabilidade

Frente de difusão de íons



Frente de pressão

Alta conc. de sais e membrana ideal



Fluxo de água para dentro do poço (sem movimento iônico)

Figura 2 – Cenários típicos para a invasão de água e solutos em folhelhos (Hawkes e McLellan, 2000).

2.2.4. Atividade química do folhelho, adsorção e potencial químico

Segundo Fam e Dusseault (1998), o movimento de água no interior dos folhelhos ocorre em função do gradiente de atividade química existente entre os fluidos de perfuração e os folhelhos, devido à geração de pressão osmótica (Chenevert e Osisanya, 1989; Tan *et al.*, 1996; van Oort *et al.*, 1996). Se um fluido de perfuração que possui alta atividade estiver em contato com um folhelho que possui baixa atividade, a água irá mover-se para dentro do folhelho e causar expansão.

O conceito de atividade tem sido utilizado para definir a salinidade de um fluido de perfuração (Chenevert, 1970). A idéia inicial era que um fluido de perfuração com a mesma salinidade que a água dos poros do folhelho poderia evitar a adsorção de água, e com isto a expansão (Mondshine e Kercheville, 1966).

A atividade é a forma de se medir o potencial de adsorção de água dos folhelhos, pois ela é o resultado da relação entre a pressão parcial do vapor da água existente nos argilominerais presentes no folhelho (p), a uma temperatura T, pela pressão parcial de vapor da água pura (p_0) a uma temperatura T. Com isto, ela seria igual a umidade relativa (HR) em percentagem, como mostra a Equação 15:

$$a_{w} = \frac{p}{p_{o}} = \frac{HR}{100}$$
 (Eq. 15)

Para comprovar sua teoria, Chenevert (1970) realizou ensaios de imersão, em que medidores de deslocamento (*strain gages*) foram fixados nas superfícies das amostras de folhelho do Oeste do Texas, e postos em contato com soluções, cujas atividades dos fluidos base óleo e água eram iguais à atividade do folhelho. Os resultados mostram que o efeito da interação rocha-fluido produziu deslocamentos menores que 2,54x10⁻⁶ cm, o que indica que a adsorção foi muito pequena.

Para Santos (1997), o maior problema de se estender o conceito de atividade química de fluidos para folhelhos reside na elevada complexidade estrutural destas rochas, pois a distribuição de íons na amostra não é uniforme. Além disto, se o folhelho desidrata, a salinidade da água na rocha vai aumentar, induzindo com isto, a uma atividade menor. Esta preocupação se refletiu na necessidade de se utilizar amostras indeformadas preservadas nas campanhas experimentais.

2.2.5. Membranas não ideais

Segundo Hale *et al.* (1992), a grande diferença ao se utilizar os fluidos base água (WBM) em relação aos fluidos base óleo, durante a perfuração através de folhelhos, reside no tipo de membrana formada. Quando se utiliza os fluidos base óleo, diz-se, que se criou uma membrana semipermeável perfeita (ideal), ou seja, apenas o solvente pode entrar ou sair do folhelho (Figura 3). Por outro lado,

42

quando se utiliza fluidos base água, a formação da membrana perfeita não acontece (não-ideal), ou seja, solventes e solutos podem fluir através da membrana. Com isto, torna-se necessário, para muitos pesquisadores, equilibrar as atividades. Caso isto não ocorra, tendo o fluido de perfuração uma atividade menor que a da formação, o fluxo ocorrerá da formação para o fluido e sendo a atividade do fluido de perfuração maior que a da formação, o fluxo ocorrerá do fluido para a formação.



Figura 3 – Transporte de água através de uma formação que se comporta como uma membrana semipermeável (Hawkes e McLellan, 2000).

2.2.5.1. Eficiência de membrana

Segundo Staverman (1951 e 1952), uma membrana semipermeável não-ideal é aquela cuja razão entre a pressão osmótica observada $(\Delta P_{osm})_{obs}$ e a obtida teoricamente $(\Delta P_{osm})_{theo}$ é diferente de 1. O coeficiente existente entre estes dois é conhecido como coeficiente de reflexão ou eficiência de membrana, ou coeficiente de pressão osmótica (σ_{refl}):

$$\sigma_{refl} = \left[\frac{\left(\Delta P_{osm}\right)_{obs}}{\left(\Delta P_{osm}\right)_{theo}}\right]_{Jv=0}$$
(Eq. 16)

A eficiência de membrana é um coeficiente prático que pode ser usado para descrever o comportamento de um sistema não-ideal (Fritz, 1986). Seu valor

representa a máxima pressão osmótica que pode ser desenvolvida durante a osmose.

Deve-se observar que a medição deste coeficiente está condicionada à não-existência de fluxo de solvente através da membrana ($J_v = 0$). σ_{refl} representa a capacidade de um folhelho de atuar como uma membrana semipermeável, onde, em um sistema ideal (como por exemplo, o sistema folhelho/OBM), o valor de σ_{refl} é igual a 1. Para meios porosos que não tenham propriedades de membrana, σ_{refl} é igual a 0.

Segundo Hawkes e McLellan (2000), para sistemas que se comportam como membranas semipermeáveis não-ideais, como o sistema folhelho/WBM, o valor de σ_{refl} depende de vários fatores, dentre eles: o tipo de folhelho, o teor de argila, a profundidade, as tensões *in-situ*, o tamanho e a distribuição dos poros, a atividade e força iônica. Dependendo destes fatores, este sistema pode apresentar valores entre 0 e 1.

A eficiência de membrana é definida como:

$$\sigma = 1 - \frac{V_s}{V_w} = 1 - \frac{A_s^{eff}}{A_w^{eff}}$$
(Eq. 17)

onde, $v_s e v_w$ são a mobilidade do soluto e da água, respectivamente, e A_s^{eff} e A_w^{eff} são, respectivamente, as áreas efetivas dos poros do folhelho e da água, disponíveis para a penetração das moléculas dos solutos e da água.

2.2.6. Capilaridade

Durante a extração de amostras de origem offshore, oriundas de grandes profundidades (da ordem de 1500 a 4500 m), ocorre o alívio de tensões, que muitas vezes atinge valores de 30MPa. Esta redução das tensões induz o surgimento de pressões negativas no fluido dos poros, que produz a desaturação por cavitação. Segundo Fam e Dusseault (1998), esta cavitação é preenchida com

vapor de água ou gás, principalmente o metano, que é encontrado no líquido dos poros em pequenas quantidades.

Em meios porosos, o ar existente nos vazios encontra-se sob pressão, u_a , diferente da pressão da água nos vazios, u_w , em virtude da tensão superficial da água nos meniscos capilares (γ) que se forma no interior da rocha. A pressão no ar é sempre superior à pressão na água, sendo a diferença entre as duas chamada de pressão de sucção ou de capilaridade (P_c), u_a - u_w . Fazendo-se correlação com um tubo capilar, obtém-se também que:

$$P_{c} = u_{a} - u_{w} = \frac{2\gamma\cos\theta}{r}$$
(Eq. 18)

onde: Pc é a pressão de capilaridade ou sucção mátrica, u_a é a pressão no ar ou fase não-molhante, u_w é a pressão na água ou fase molhante, γ é a tensão interfacial entre as fases molhantes e não-molhantes, θ é o ângulo de contato entre estes meios e r é raio do poro. A partir desta equação, pode-se concluir que rochas com teores elevados de finos e com poros de pequenos diâmetros, são capazes de gerar pressões de capilaridade maiores.

A capilaridade tem sido estudada por pesquisadores da área de petróleo (Forsans e Schmitt, 1994; Onaisi *et al*, 1994; Santarelli e Carminati, 1995) para esclarecer interpretações errôneas do comportamento expansivo e de fragmentação de folhelhos que antes eram atribuídas às pressões osmóticas e de expansão, oriundas da interação com os fluidos de perfuração.

Forsans e Schmitt (1994) retratam que a não saturação gera uma série de efeitos nas propriedades dos folhelhos, como a perda de resistência, aumento da compressibilidade, diminuição da atividade e o aumento da dispersão/abrasão. Além disto, quando rehidratados, apresentam desintegração superficial.

2.2.7. Pressão de expansão

A expansão é o aumento do espaçamento interpartícula existente entre as partículas da argila em função do aumento do teor de umidade e de mudanças nas

propriedades do fluido dos poros. A expansão pode ser avaliada através de medições na variação de volumes ou através da pressão necessária para prevenir a expansão (manter o volume constante e igual ao volume inicial).

A expansão ocorre quando a água é adsorvida pelos argilominerais presentes nos folhelhos, gerando uma maior hidratação da formação e um aumento do volume, conhecido como expansão ou inchamento. A água que penetrou irá gerar tensões conhecidas como "tensões de hidratação", que induzem ao aumento das poropressões quando a formação não pode expandir livremente (Tan *et al.*, 1997, Low,1980).

Para Hawkes e McLellann (2000), o comportamento expansivo dos folhelhos é função de vários fatores, que incluem: o teor de argilominerais, o tipo de argilominerais, a composição da água dos poros, a porosidade, o teor inicial de umidade, a microfábrica da rocha ou estrutura, a história de tensões da formação, a temperatura e a presença da fase gasosa.

Dentre os fatores citados acima, o tipo de argilomineral e o seu teor são considerados os mais relevantes. Segundo Fam e Dusseault (1998), para folhelhos esmectíticos (cuja superfície específica é de aproximadamente 100m²/g) sua expansão será grande, enquanto que para folhelhos quartzo-ilítico, esta formação sofrerá expansão praticamente nula.

Low (1987) determinou as pressões de expansão existentes nas folhas dos argilominerais e observou que estas pressões se reduzem em função da distância entre as mesmas (Figura 4). Por esta razão, Chenevert (1990) considera que os folhelhos fortemente compactados geram pressões de expansão extremamente elevadas em função do confinamento, que conduz a um esmagamento de sua estrutura. Este fenômeno também se agrava se as amostras apresentam baixos graus de saturação, pois quanto mais seca a amostra, menor a distância entre as folhas (Forsans e Schmitt, 1994).

A pressão de expansão (P_{π}) pode ser determinada através da seguinte expressão:

$$P_{\pi} = \frac{RT}{V} \ln a_{sh}$$
 (Eq. 19)

onde: R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, V é o volume parcial molar da água pura e a_{sh} é a atividade química do folhelho.



Figura 4 - Relação entre a pressão de expansão e o espaço entre as folhas das argilas (Low, 1987).

2.3. Estudos laboratoriais

A seguir, serão apresentados alguns tipos de ensaios laboratoriais, desenvolvidos para avaliar experimentalmente os efeitos da interação folhelho-fluido. Alguns experimentos partiram de técnicas e metodologias adotadas convencionalmente pela mecânica clássica de solos e rochas, porém, com algumas adaptações realizadas nos equipamentos convencionais, como por exemplo: os ensaios triaxiais. Estas modificações foram realizadas principalmente em relação ao fluido percolante e a simulação da perfuração do poço. Outros tipos de ensaios e equipamentos foram desenvolvidos especialmente, como o *hot-rolling*, o equipamento para a medição da atividade química e difusão.

2.3.1. Medição da atividade química dos folhelhos

A obtenção da atividade química de folhelhos tem sido executada através de dois tipos de ensaios: o primeiro é através do ensaio de adsorção isotérmica

(Carminati *et al.*, 1997) e o segundo através de um higrômetro. No ensaio de adsorção isotérmica, uma amostra do folhelho é inserida no interior de um dessecador no interior do qual atua uma pressão de vapor conhecida. Durante o ensaio, a transferência de massa (teor de umidade) que ocorre no meio é monitorada em função do tempo até que seja atingido o equilíbrio. Neste ensaio, são utilizadas diversas soluções com atividades químicas diferentes, em que por tentativa, o resultado é obtido quando o equilíbrio de massa é atingido de forma mais rápida. Este ensaio apresenta como principal desvantagem, a utilização de várias soluções, o que faz com que o tempo para obter seu resultado seja alto.

Perez (1997) realizou ensaios de adsorção com o folhelho A, em que solução de cloreto de cálcio (a = 0,29), NaCl (a = 0,75), KCl (a = 0,84) e K₂SO₄ (a = 0,97) foram utilizadas. Destas soluções, a de NaCl foi a que gerou menor tempo de estabilização, que foi em torno de 25 horas. Chenevert (1990) obteve para o folhelho Pierre o valor de 0,96.

A segunda técnica reside na utilização de um higrômetro, instrumento que mede a umidade relativa. Chenevert (1990) desenvolveu um equipamento em que a sonda do higrômetro é inserida no interior de um frasco, onde as amostras do folhelho são colocadas também. Este ensaio apresenta como principais vantagens a sua praticidade, pois não precisa utilizar soluções de atividade química conhecida e pelo menor tempo gasto para realizar o ensaio. A Figura 5 ilustra o equipamento onde foi constatado que, apesar das metodologias serem diferentes, ele obteve o valor de 0,96 para o folhelho Pierre, sendo igual ao obtido pela técnica da adsorção isotérmica.

Por esta técnica, a atividade química é obtida diretamente do valor da umidade relativa (HR) medida pelo higrômetro, como mostra a Equação 20:

$$a = \frac{\text{HR}}{100} \tag{Eq. 20}$$

Segundo Hawkes e McLellan (2000), os valores típicos da atividade obtida pelos pesquisadores são da ordem de 0,97 para os folhelhos saturados e de origem offshore, cujos poros são ricos em sais, porém, estes valores podem variar. Hale *et al.* (1992), obtiveram para os folhelhos de afloramento Pierre 1 e 2 e de

Wellington o valor de 0,96; para o folhelho do Golfo do México e do Oligoceno, os valores de 0,90 e 0,88, respectivamente.

Estes equipamentos apresentam como principal desvantagem, a incapacidade de medir a atividade sob condições de temperatura e pressão existentes *in situ*. Fonseca e Chenevert (1998) propuseram uma célula, em que um termo-higrômetro é inserido no interior de um vaso de alta pressão contendo uma amostra de folhelho (Figura 6). Esta amostra está submetida a pressões confinantes de até 10000 psi e de temperatura de até 51,7°C.



Figura 5 – Desenvolvimento de um equipamento de medição da atividade química de folhelhos através de um higrômetro (Chenevert, 1990).



Figura 6 – Esquema da célula medidora de atividade química sob condição de poço (Fonseca e Chenevert, 1998).

Um termo-higrômetro é colocado na parte superior do vaso de pressão, onde existe uma entrada cilíndrica de comunicação com a amostra do folhelho. Este

equipamento foi denominado de célula medidora de atividade sob condições de poço (*Downhole Activity Cell*, DAC).

Os autores concluíram que a atividade química medida sob pressão é geralmente maior que a medida sob pressão atmosférica. Esta conclusão foi obtida através de ensaios com o folhelho Speeton, em que, sob condições de pressão e temperatura ambientes, possui o valor de 0,80 e sob pressão confinante e alta temperatura, valor de 0,89.

Carminati *et al.* (1997), realizaram uma campanha experimental indicando que a baixa atividade química de alguns folhelhos pode estar relacionada com o baixo grau de saturação das amostras, e não com efeitos de interação rocha-fluido. Forsans e Schmitt (1994), consideram que a amostra pode ter sofrido relaxação poro-elástica durante a amostragem, gerando com isto a diminuição de seus valores de saturação.

A comprovação deste fato está apresentada na Tabela 3, onde os resultados dos índices físicos de folhelhos obtidos experimentalmente por Javalagi (1990) e os resultados das atividades obtidas por Forsans e Schmitt (1994) comprovam a redução da atividade do folhelho em função do baixo grau de saturação.

Propriedade do folhelho	Mancos	Pierre	Wellington
w (%)	1,36	7,12	2,86
$G (g/cm^3)$	2,44	2,40	2,42
n (%)	12,37	15,15	13,94
S (%)	25,72	105,30	48,27
$a_{\rm sh}$	0,57	0,96	0,80

Tabela 3 – Atividade química e índices físicos das amostras (Forsans e Schmitt, 1996).

2.3.2. Medição da difusão

Lomba (1998) realizou ensaios de difusão sob tensões similares a existentes em campo, com o folhelho Speeton do Mar do Norte (%< 2μ m = 71%, CTC = 17,6 meq/100g), onde as amostras foram retiradas a uma profundidade de 1524m. Para a execução dos ensaios foram utilizadas amostras com 5,0 cm de diâmetro e 0,50 cm de altura. Segundo a autora, esta pequena altura foi utilizada para acelerar a difusão. A Figura 7 apresenta a célula de difusão utilizada por Lomba (1998). Neste equipamento, a amostra pode ser submetida a pressões confinantes da ordem de 6000 psi, onde uma solução simuladora dos fluidos dos poros foi posta em contato com as superfícies da amostra. A difusão de íons e de água foi quantificada através da utilização de traçadores radioativos de trítio (isótopo do hidrogênio), cloreto-36 e do cálcio-45. Estes traçadores foram adicionados após a instalação das amostras no equipamento, em que um fluido sintético (simulador do fluido dos poros) foi utilizado para envolver a amostra. Estes traçadores foram inseridos no fluido de circulação da parte superior da amostra (reservatório dos traçadores). Pequenas concentrações foram usadas para evitar diferença na atividade química (0,96 a 23,9°C e sob pressão atmosférica) existente entre a amostra do folhelho e o fluido.

Na Figura 8, estão apresentados os resultados dos coeficientes de difusão dos elementos escolhidos. Os resultados mostram que o coeficiente de difusão da água (trítio) foi muito maior que os dos íons, embora a magnitude desta diferença se reduza significativamente com o aumento das tensões confinantes. Além disto, independentemente da tensão confinante aplicada, o coeficiente de difusão do íon cálcio se mostrou próximo ao do íon cloreto.



Figura 7 - Esquema da célula de difusão (Lomba, 1998).



Figura 8 - Coeficientes de difusão medidos através de traçadores com o folhelho Speeton (Lomba, 1998).

Os resultados indicam que os processos osmóticos podem ocorrer sozinhos inicialmente, pois a velocidade com que a água sofre difusão é muito maior que os dos outros íons. Porém, este efeito sofre uma redução com o tempo, pois os outros íons começam a sofrer também difusão e assim equilibrar a concentração entre estes dois meios. Isto, em parte, é explicado pelo alto coeficiente de difusão da hidroxila e do hidrogênio em relação aos outros cátions e ânions.

Ao final dos ensaios de difusão, Lomba (1998) também obteve a permeabilidade absoluta do folhelho (Tabela 4), que ficou entre $1,56 \times 10^{-21}$ a $2,76 \times 10^{-21} m^2$. Os resultados indicam que a permeabilidade sofreu uma redução em função do aumento das pressões confinantes. A autora atribui esta redução à diminuição dos diâmetros dos poros. Observou-se também um comportamento de histerese quando as pressões foram reduzidas e em seguida aumentadas novamente, o que indica que a amostra sofreu adensamento durante as seqüências de carregamento e descarregamento, o que sugere que as tensões a que as amostras estavam submetidas não foram completamente restabelecidas.

Muniz *et al.* (2002) desenvolveram um equipamento de difusão em que amostras de 3,81 ou 5,08cm de diâmetro e altura de 3,00cm podem ser submetidas a pressões confinantes de até 30MPa. Neste equipamento, a célula de carga usada para medir a força axial aplicada apóia-se sobre um cabeçote superior e todo o

conjunto é submetido à pressão confinante. Na base da célula de difusão, encontram-se três canais que são destinados à medição de poropressão, à aplicação de pressão na base e à medição da concentração salina (obtida através de fibra óptica). Na Figura 9, encontra-se o desenho esquemático da célula de difusão.

Pressão confinante (psi)	Tensão efetiva (psi)	Permeabilidade (m ²)	Permeabilidade (darcys)	Raio dos poros (Å)
2300	1530	$2,76 \times 10^{-21}$	2,79x10 ⁻⁹	7,4
4000	3235	1,98x10 ⁻²¹	2,01 x10 ⁻⁹	6,3
5100	4335	$1,58 \times 10^{-21}$	1,61x10 ⁻⁹	5,6
2600	1835	$1,98 \times 10^{-21}$	$2,01 \times 10^{-9}$	6,3
4000	3230	$1,58 \times 10^{-21}$	1,61x10 ⁻⁹	5,6

Tabela 4 – Permeabilidade e raio dos poros do folhelho Speeton (Lomba, 1998).

Neste equipamento, as pressões são aplicadas por dois GDS (atuador servocontrolado), sendo uma delas com capacidade de 2MPa e a outra de 32MPa. A circulação de fluido no sistema é realizada através de uma bomba volumétrica, que permite vazões entre 0,001 a 10ml/l e suporta pressões de até 42MPa. A Figura 10 apresenta o esquema de aplicação de poropressões do equipamento.



Figura 9 - Desenho da célula de difusão para folhelhos (Muniz et al., 2002).

O ensaio de difusão é constituído por quatro etapas: saturação, adensamento, difusão de pressão e difusão de íons. A etapa de difusão de pressão possui como objetivo principal, o de estimar o coeficiente de difusão de pressão do corpo de prova. A etapa de difusão de íons ocorre após a estabilização das poropressões no corpo de prova. Nesta etapa, uma solução salina é inserida no reservatório superior, gerando com isto um gradiente químico, o que induz ao surgimento de

um fluxo osmótico do reservatório inferior para o superior e um fluxo iônico do superior para o reservatório inferior.

Na Tabela 5, encontram-se os resultados dos coeficientes de difusão obtidos a partir de ensaios com amostras provenientes da Bacia de Campos. Os ensaios foram realizados com concentrações de 15, 25 e 35% de CaCl₂.

Tabela 5 - Prop	priedades e	e resultados dos	ensaios	de difusão	(Muniz et al.,	2002).
-----------------	-------------	------------------	---------	------------	----------------	--------

Corpo de prova	Concentração salina (%)	Tensão efetiva (kPa)	Pressão osmótica gerada (kPa)	Coeficiente de difusão efetivo (m ² /s)
CP30	15%	1000 kPa	200kPa	$6,70 \times 10^{-11}$
CP31	25%	1000 kPa	500kPa	3,35x10 ⁻¹¹
CP32	35%	1000 kPa	1000kPa	$6,03 \times 10^{-11}$

Os resultados mostram que os coeficientes de difusão obtidos são da ordem de 10 vezes maiores que os obtidos por Lomba (1998). Eles indicam que o cloreto de cálcio é capaz de gerar pressões osmóticas muito elevadas.



Figura 10 - Desenho esquemático do circuito de poropressões (Muniz et al., 2002).

2.3.3. Medição da resistência

O equipamento que melhor representa a simulação de todas as condições de poço foi denominado Célula Simuladora de Poço (OGS, 1996). Este equipamento é capaz de simular as tensões e temperaturas existentes *in situ*, além de poder

medir o volume de fluido que entra ou sai da amostra, assim como a taxa de cisalhamento na parede do poço durante a perfuração (Santarelli e Carminati, 1995). Nele, o corpo de prova, que pode ter até 17,8cm de diâmetro e 22,9cm de comprimento, é colocado entre dois *caps* e envolvido por uma membrana de poliuretano (Figura 11). A perfuração da amostra do folhelho é realizada por uma minibroca de 2,54cm (1"), que é inserida pela base da célula (Figura 12).

A Figura 13 mostra o efeito da interação rocha-fluido na resistência à compressão quando o folhelho de Speeton é exposto a vários tipos de fluidos, porém com a mesma atividade. Os resultados mostram que a resistência foi significativamente reduzida em torno de 25 a 35% para as soluções base água quando comparadas com a solução simuladora do fluido dos poros. A resistência da formação foi mantida ao se utilizar o formiato de potássio (a = 0,40) e o metil-glicosídeo (a = 0,78).



Figura 11 - Seção transversal da célula DSC (Hawkes e McLellan, 2000).



Figura 12 - Representação esquemática da célula de simulação de poço. Perfuração e circulação do fluido são realizadas sob tensão (Santarelli e Carminati, 1995).

Os autores concluíram também que somente o valor da atividade não é suficiente para se escolher um fluido, uma vez que os fluidos, com a mesma atividade induziram a uma perda da resistência sob um tipo de fluido e a um leve aumento da resistência sob outro fluido.

Uma outra preocupação dos pesquisadores, ao realizarem ensaios laboratoriais, reside no estado de preservação das amostras. Hale *et al.*, (1992) executaram ensaios de compressão axial convencionais com o folhelho Pierre. As amostras ensaiadas deste folhelho foram submetidas a diferentes teores de umidade e a três níveis de pressão confinante. Os resultados indicam que a resistência à compressão axial sofreu uma redução com o aumento do teor de umidade, onde se conclui que o processo de reihidratação gera uma perda de resistência das amostras. Observou-se também que esta variação foi mais acentuada para os ensaios realizados sob elevada tensão confinante, ou seja, quanto maiores forem as profundidades de extração das amostras, mais sensíveis elas se tornam, em função da perda de elevadas sucções durante o processo de resaturação dos corpos de prova (Figura 14).



Tensão desviadora na ruptura (psi)

Figura 13 - Resistência do folhelho Speeton após a sua exposição a fluidos base água (Chenevert e Pernot, 1998).

Esta redução de resistência ainda possui causas pouco conhecidas, porém, parte dela é atribuída a micro-deformações heterogêneas que podem se desenvolver nos folhelhos devido a mudanças no volume das partículas de argila, o que resulta em mudanças no estado de tensões de hidratação e/ou nos processos de troca catiônica. Isto pode levar à quebra das ligações, que implica perda da coesão e do ângulo de atrito interno existente entre os grãos dos minerais.



Figura 14 – Variação da resistência à compressão axial do folhelho Pierre em função do teor de umidade (Hale *et al.*, 1992).

2.3.4. Medição da pressão de expansão e osmose

O equipamento DSC também é muito utilizado para a quantificação da osmose, que gera as pressões de expansão, quando o fluxo de água ocorre para o interior da amostra, e a pressão de contração, quando o fluxo ocorre da amostra para o fluido.

O ensaio para medir a pressão foi realizado por Chenevert (1998), em que o folhelho Speeton entrou em contato com vários fluidos de perfuração. Após a aplicação das tensões confinantes e das poropressões, seguida da espera por várias horas para que a amostra sofresse estabilização, um fluido foi circulado para dentro das placas porosas e assim espalhado por todas as superfícies da amostra. Com isto, este fluido substituiu o fluido simulador dos poros, utilizado para manter a amostra saturada sem que processos de difusão ocorressem.

A pressão de expansão, definida como a mudança na pressão confinante, requerida para manter constante o comprimento, foi então medida com o tempo.

Pressões de expansão da ordem de 2400 a 2800psi foram observadas quando a água de-ionizada entrou em contato com as amostras do folhelho Speeton. Foi observado também que a redução da atividade do fluido de perfuração pode reduzir grandemente as pressões de expansão, podendo até torná-las negativas (pressões de contração), fato este que ocorreu com o cloreto de cálcio, o formiato de potássio e com o glicerol. Por motivo de flutuação errática, as pressões de expansão do MEG e do NaCl/MEG não foram medidas (NA). Os resultados (Tabela 6) indicam que esta contração afetou diretamente os valores de eficiência de membrana, durante os ensaios com o cloreto de cálcio e com formiato de potássio, uma vez que seus resultados tendem a zero.

Durante estes ensaios foi monitorada a variação do volume do fluido que entrou ou saiu da amostra durante o tempo. Nestes ensaios, estudou-se o efeito da atividade e o nível de tensões nas amostras. Os resultados dos ensaios com o folhelho Speeton indicam que o aumento do nível de tensões a que a amostra está submetida acelera a penetração do fluido na amostra. Além disto, quanto menor a atividade, em vez de o fluido penetrar na formação ele irá sair, ou seja, as poropressões serão negativas (Figura 15). Esta redução faz com a formação apresente uma estabilidade maior, devido ao aumento das tensões efetivas.

Tabela 6 – Pressão de expansão e eficiência de membrana com o folhelho Speeton (Chenevert, 1998).

Condições de ensaio		Pressão de expansão (psi)		Eficiência de
Fluido ensaiado	a	Teórico	Medido	membrana
Água de-ionizada	1,00	3487	2700	0,78
Água de-ionizada	1,00	3487	2400	0,69
Água de-ionizada	1,00	3487	2800	0,80
$CaCl_2$	0,78	-1482	-300	0,20
$CaCl_2$	0,40	-14839	-1400	0,09
КСООН	0,40	-14839	-1200	0,08
Glicerol	0,78	-1482	-1400	0,94
MEG	0,78	-1482	NA	NA
NaCl/MEG	0,78	-1482	NA	NA
Á que tracede palo fluido sintético	1,00			
Agua, ilocada pelo filido sintenco,	0,96	2187	2600	0,75
e novamente pela agua	1,00	5407		
Fluido sintético dos poros	1,00			



Figura 15 - Efeito da atividade química e do nível de tensões na direção de fluxo em ensaios com o folhelho Speeton (OGS,1996).

2.3.5. Medição da dispersão

A dispersão de partículas de folhelhos no fluido é estudada através dos ensaios de envelhecimento sob temperatura (*hot-rolling*). Ele foi desenvolvido pela indústria do petróleo com o objetivo de simular o impacto dos cascalhos (fragmentos dos folhelhos) na coluna de perfuração. Estes impactos geram a desintegração contínua dos fragmentos, conhecida como dispersão. A dispersão é ocasionada pela perda da coesão existente entre as partículas devido à presença de argilominerais expansivos, dissolução do material de cimentação e quebra dos fragmentos pelo impacto da coluna de perfuração (Figura 16).

Após a inserção da amostra, o equipamento é aquecido e, com o movimento circular, os fragmentos passam a sofrer abrasão. Ao final do ensaio, pesa-se o material seco que passa na peneira #100 e o que ficou retido, e através da relação entre eles, se obtém o percentual de material incorporado ao fluido.

Neste ensaio, a otimização dos fluidos se dá pela menor dispersão de sólidos quando em contato com os fluidos de perfuração. Forsans e Schmmit (1994), ao

estudarem o efeito da capilaridade nos resultados dos ensaios de *hot-rolling* (Figura 17), concluíram que o teor de umidade do folhelho influencia na dispersão das suas partículas. Eles observaram que o umedecimento é o responsável pela perda de resistência das amostras, devido à perda da sucção, que acarreta no aumento da dispersão das partículas dos folhelhos nos fluidos.



Figura 16 - Esquema simplificado do ensaio de dispersão em célula rotativa (Perez,1997).



Figura 17 - Influência do tipo de fluido e teor de umidade nos ensaios de *hot-rolling* com as amostras de folhelho do Mar do Norte (Forsans e Schmitt, 1994).

Além disto, os resultados dos ensaios realizados com diferentes soluções, indicaram que a salinidade e a viscosidade dos fluidos influenciam nestes ensaios, pois quanto mais viscoso e salino, menor a dispersão de sólidos no fluido.

Perez (1997) realizou ensaios de *hot-rolling* com o folhelho A, oriundo da Bacia de Campos (G=2,83g/cm³ e n=15,3%). Ele obteve, para ensaios realizados com água e seco em estufa, valores elevados de incorporação do folhelho pelo fluido. Os resultados obtidos com solução salina de 20%KCl se mostraram próximos às soluções base água utilizadas por Forsans e Schmmit (1994) com o folhelho do Mar do Norte. Eles indicaram uma redução da dispersão em função do aumento da salinidade dos fluidos e da preservação das amostras (Figura 18). O autor atribui este efeito ao baixo potencial de molhabilidade do cloreto de potássio.



Figura 18 - Influência do teor de umidade e do tipo de solução nos resultados dos ensaios de *hot-rolling*, para as amostras do folhelho A (Perez, 1997).

2.3.6. Visualização da interação rocha-fluido

A susceptibilidade da rocha frente aos fluidos de perfuração tem sido monitorada, desde a década de 60, através dos ensaios de imersão. Este ensaio consiste na exposição, por submersão, de fragmentos de testemunhos em contato com diferentes tipos de fluidos. Ele é um ensaio em que a observação visual macroscópica é o seu resultado principal.

Perez (1997), ao realizar ensaios de imersão com o folhelho A, em que as amostras foram previamente secas em estufa e imersas em água destilada e em 20% de KCl por 24 horas, constatou visualmente que, após 1 hora de imersão em água, a rocha sofreu um processo intenso de desintegração superficial. Em relação à imersão em solução salina, observou-se uma redução desta desintegração. Segundo o autor, esta redução está ligada à baixa molhabilidade da solução de cloreto de potássio. Na Figura 19, encontram-se os resultados dos ensaios de imersão em água, onde a amostra é apresentada antes e após 1 hora de imersão.



a) Folhelho A após a imersão em água b) Folhelho A imerso em água após 1 hora.
 Figura 19 - Resultado da imersão do folhelho A em água (Perez, 1997).

Santos (1997) realizou ensaios de imersão com o folhelho da Bacia de Campos, com o intuito de comprovar que a redistribuição de água em amostras parcialmente secas seria a responsável pelo surgimento de fraturas e pela desintegração das amostras.

Para quantificar este fenômeno, três amostras de um pedaço do folhelho foram secas ao ar por duas horas. Após este período, uma amostra denominada "A", foi imersa em água de-ionizada e as outras duas amostras, imersas em óleo mineral, com o intuito de evitar a secagem e a redistribuição de água na amostra. Após duas semanas imersa no óleo mineral, a amostra B foi imersa em água de-ionizada e a última amostra (amostra C), ficou imersa em óleo mineral por quatro semanas, sendo então imersa em água.

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados dos teores de umidade obtidos na superfície da amostra do folhelho C após 4 semanas de imersão em óleo. Estes resultados indicam que houve uma redistribuição do teor de umidade, ou seja, a água migrou do centro da amostra para a superfície, com o intuito de equilibrar o teor de umidade perdido na superfície devido à exposição ao ar. O autor concluiu que o teor de umidade e a sua redistribuição são os principais fatores que controlam o fenômeno de desintegração das amostras.

Na Figura 20 encontra-se a amostra B, que, após duas semanas de imersão em óleo, foi imersa em água. A foto indica que esta redistribuição gerou, após a imersão em água, fragmentação da amostra em três grandes pedaços.

Tabela 7 - Teor de umidade na superfície a diferentes tempos para a avaliação da redistribuição de água na amostra (Santos, 1997).

Descrição	Água livre	Água adsorvida	Água cristalina
Teor de umidade original	7,08	0,81	17,88
Após 2 horas secando ao ar	4,21	1,01	18,50
Após 2 semanas imersa em óleo	6,70	2,16	18,25
Após 4 semanas imersa em óleo	6,11	1,21	18,15



Figura 20 - Resultados do ensaio de imersão (Santos, 1997).

2.4.

Apresentação da metodologia utilizada para o estudo experimental da interação folhelho-fluido

O presente trabalho tem como objetivo estudar a interação folhelho-fluido através da realização de ensaios de imersão. Para isto, será apresentado um equipamento desenvolvido no Laboratório de Interação rocha-fluido da PUC-Rio, que foi projetado para obter as propriedades eletroquímicas dos fluidos durante a imersão. Do Capítulo 5, consta uma descrição detalhada do equipamento desenvolvido e da metodologia utilizada. De uma forma simplificada, o trabalho seguiu as seguintes etapas: inicialmente são caracterizados detalhadamente os folhelhos e os fluidos que fizeram parte da campanha experimental, cujos resultados estão presentes, respectivamente, nos Capítulos 3 e 4. Após esta etapa, foram executados os ensaios de imersão, sendo em seguida realizados ensaios físico-químicos com os folhelhos e com os fluidos após a imersão. Por fim, avaliou-se o efeito da interação nas propriedades físico-químicas destes materiais.

2.5. Considerações finais

O presente capítulo teve como objetivo apresentar uma revisão sobre os mecanismos envolvidos na interação folhelho-fluido. Os estudos têm indicado a importância de se entender os fenômenos físico-químicos envolvidos, uma vez que os mesmos são complexos e difíceis de se quantificar.

As pesquisas indicam que o gradiente de pressão hidráulica e o gradiente de pressão osmótica entre o fluido de perfuração e a formação são forças dominantes que controlam o transporte de água.

Os folhelhos se comportam como membranas semipermeáveis não-ideais e que não restringem totalmente o movimento dos íons. Quantificar a eficiência de membrana, sob condições de campo de forma acurada, ainda é de difícil obtenção.

A invasão de solutos e de água gerada, respectivamente, pelos fenômenos de difusão e de osmose em folhelhos, quando se utiliza fluidos base água, são os principais agentes geradores de instabilidade das formações, pois são forças opostas.

A obtenção da atividade de folhelhos e de fluidos é uma das propriedades mais importantes para o entendimento dos fenômenos difusivos e osmóticos existentes durante a interação, porém, determinar o fluxo através de seu equilíbrio não tem-se mostrado suficiente para quantificar seus resultados.

Os resultados de difusão, osmose e atividade têm mostrado a importância de se realizar ensaios sob condições de campo, uma vez que se observam resultados

distintos quando os mesmos são realizados sob condições diferenciadas de pressão e temperatura.

Os ensaios experimentais têm indicado uma falta de uniformidade nas metodologias, no tipo de equipamento laboratorial, nas dimensões das amostras, nos tipos de folhelhos utilizados (de afloramento e nos de grandes profundidades, tipo *offshore*), nas condições de pressão e temperatura de realização dos ensaios.

A preservação das amostras tem-se mostrado como um importante agente para se evitar interpretações errôneas de seus fenômenos de interação. Utilizar amostras preservadas é de fundamental importância para o estudo da dispersão e desintegração superficial das amostras dos folhelhos.

A eficiência para se controlar o fluxo de água e íons nos folhelhos depende das propriedades dos fluidos e dos folhelhos.

Água e soluto podem fluir para dentro ou para fora da formação dependendo do gradiente de potencial hidráulico e químico existente em torno do poço. Gradientes de potencial elétrico e potencial térmico podem induzir o fluxo, mas seus efeitos parecem ser menos importantes.