

7 Conclusões e recomendações

7.1. Introdução

O presente trabalho teve como objetivo principal investigar as alterações nas propriedades físico-químicas dos folhelhos e dos fluidos decorrentes da interação entre folhelhos e fluidos ensaiados. Este estudo baseou-se nos resultados de um programa experimental de imersão, em que um equipamento capaz de monitorar as propriedades eletroquímicas dos fluidos foi desenvolvido. Ao final dos ensaios de imersão, foram obtidas propriedades não só do folhelho, mas também dos fluidos.

7.2. Conclusões obtidas a partir dos resultados eletroquímicos e químicos dos fluidos durante a imersão

Os resultados dos ensaios de imersão em água indicam que a interação gerou um aumento do pH das soluções durante a imersão. Este aumento tornou as soluções alcalinas. Os ensaios realizados com os sais geraram variações bem menores do pH e do Eh, quando comparadas com a água. A imersão em cloretos gerou incremento pequeno do pH das soluções, tornando-as alcalinas (cloretos de sódio e potássio) e levemente ácida (cloreto de cálcio).

A imersão em formiatos manteve as soluções fortemente alcalinas. A imersão em água manteve as soluções redutoras. Nos cloretos, as soluções permaneceram redutoras e nos formiatos, oxidantes.

Os resultados da condutividade elétrica indicam que a imersão dos folhelhos em água aumenta a condutividade elétrica da solução, enquanto que as imersões em soluções salinas reduziram a condutividade dos fluidos. O aumento da condutividade indica o incremento de íons nos fluidos e a sua diminuição a redução dos elementos iônicos na sua composição.

As curvas de condutividade elétrica indicam que a difusão iônica ocorre de forma mais intensa durante as 24 horas iniciais de imersão. Após este período, começa a se estabelecer um patamar, que se estende até o final dos ensaios. Por fim, os resultados mostram que a condutividade elétrica pode ser utilizada para medir teores de sais de soluções, uma vez que os valores das concentrações salinas estimadas através das equações de condutividade se aproximam dos resultados obtidos através das análises químicas. Eles mostram que para a grande maioria dos resultados (60%), sua diferença foi inferior a 0,3% na concentração e para apenas 4% das amostras ensaiadas, a diferença foi superior a 1% na concentração.

A salinidade medida durante os ensaios de imersão em água indica que houve um aumento expressivo de seus valores, que atingiu 1,2g/l durante a imersão do folhelho B-S.

Os resultados das análises químicas dos fluidos durante a imersão indicam um aumento do teor de íons na água e a redução dos íons das soluções salinas. Nestes últimos fluidos, as mudanças nos teores foram mais acentuadas que na água. Por outro lado, os cátions que não se encontravam nos fluidos e que faziam parte dos folhelhos, migraram em direção ao fluido.

Dos elementos químicos analisados, as maiores variações ocorreram com os íons sódio, potássio, cálcio, cério, pois eram elementos em maiores concentrações nos fluidos e nos fluidos dos poros dos folhelhos. Foram identificados também, com teores bem menores, o magnésio, o estrôncio e o bário. Além destes, foram identificados também em água os cátions silício, alumínio e ferro e os ânions cloretos e sulfatos. Os cátions e ânions são oriundos dos argilominerais, dos elementos acessórios e dos sais dos poros.

Com o aumento da concentração do formiato de sódio em 10%, houve uma redução na variação do pH e do Eh e um aumento da variação da condutividade elétrica. A análise química indicou uma redução do teor de sais e íons dos fluidos.

A partir dos resultados eletroquímicos e químicos, pode-se concluir que os folhelhos B-S e N são potencialmente mais reativos, pois apresentam as maiores variações das propriedades eletroquímicas e químicas dos fluidos durante a imersão. A não saturação dos folhelhos de origem terrestre dificultou a comparação entre os resultados dos folhelhos de origem marítima e terrestre, pois

parte dos fenômenos sofridos por estas amostras podem ser causadas pela sucção nas amostras.

7.3.

Conclusões sobre as propriedades dos fluidos após a imersão

Os resultados indicam que a imersão em água fez com que a densidade e a viscosidade das soluções aumentassem e a atividade química diminuísse. O aumento da densidade e viscosidade atingiu, respectivamente, 0,10% e 2% durante a imersão do folhelho B-S. Já a atividade química da solução gerou redução de 0,51%. A imersão em soluções salinas gerou uma perda da densidade dos fluidos e o aumento da atividade química destas soluções. As mudanças mais acentuadas ocorreram durante a imersão do folhelho B-S em formiato de céσιο, que reduziu a densidade da solução em 0,26% e aumentou a atividade química do fluido em 1,16%.

A imersão em cloreto de potássio, cloreto de sódio e formiato de potássio, gera aumento da viscosidade de seus fluidos. Ao imergirem os folhelhos em cloreto de cálcio e em formiato de sódio, pôde-se observar variações negativas em seus valores de viscosidade. O maior aumento ocorreu durante a imersão do folhelho B-S em cloreto de potássio, que gerou variação de 0,92% e a maior redução ocorreu durante a imersão do folhelho N em cloreto de cálcio, que gerou variação de 0,82%.

Em relação ao incremento de concentração de 10% no formiato de sódio, a densidade aumentou 111%, a viscosidade 182% e a atividade química da solução, 21%.

A partir da observação visual dos fluidos, constatou-se que a imersão gerou dispersões mais elevadas de partículas sólidas na água que nos fluidos salinos, devido à ausência de agentes floculadores. Os resultados indicam que estas dispersões foram mais intensas nos folhelhos B-S e C. A utilização dos cloretos se mostrou mais eficiente que os formiatos.

7.4.

Conclusões sobre as propriedades dos folhelhos após a imersão

Os resultados indicam que a imersão em água eleva consideravelmente o teor de umidade das amostras. As variações mais acentuadas ocorreram nos folhelhos C e V, que atingiram valores de 63% e de 57%. Para os folhelhos mais bem preservados, estas variações foram bem menores, porém atingiram valores de 22% e de 13% para os folhelhos B-S e N.

A imersão em cloretos e em formiatos reduziu o teor de umidade das amostras. Além disto, esta desidratação foi mais acentuada nas imersões com soluções que possuíam as maiores concentrações iônicas. Elas sofreram reduções de até 17% durante a imersão do folhelho N em cloreto de cálcio e de 23% durante a imersão do folhelho B-S em formiato de céσιο. Em relação à variação de 10% na concentração do formiato de sódio gerou uma redução da umidade de 102,17%.

Os resultados do pH dos folhelhos indicam uma redução dos valores das amostras após a imersão em água e cloretos e um aumento do pH do folhelho B-S após a imersão em formiatos. A imersão em água do folhelho B-S reduziu o seu pH em 28% e a imersão em cloreto de cálcio em 5,8%. A imersão em formiato de céσιο aumentou o pH do folhelho B-S em 8,6%.

Os resultados das atividades químicas dos folhelhos e dos fluidos dos poros indicam que seus valores aumentam após a imersão em água. Este aumento da atividade ocorreu de forma mais intensa com os folhelhos C e V. Já a imersão com os sais reduziram a atividade química dos folhelhos e dos fluidos dos poros, que atingiram valores da ordem de 5% para os folhelhos e de 1% para os fluidos dos poros.

Estas reduções atingiram valores em torno de 3% da atividade química dos folhelhos B-S e N ao serem imersos em cloreto de cálcio e formiato de sódio e em torno de 2% para a atividade química dos fluidos dos poros dos folhelhos B-S e N durante a imersão em cloreto de cálcio e formiato de céσιο.

A imersão dos folhelhos em água não afetou os valores de troca catiônica e as bases intercambiáveis dos argilominerais. A imersão em sais indicou uma redução do CTC total dos folhelhos. Esta redução, obtida através dos ensaios de azul de metileno e do acetato de amônio, foi mais intensa nos folhelhos B-S e N.

Os resultados indicam que ao mesmo tempo em que os folhelhos adsorvem os íons predominantes existentes nos fluidos, eles perdem outros cátions intercambiáveis, principalmente o sódio, potássio, cálcio e magnésio.

Houve pouca variação nos teores de estrôncio e bário dos argilominerais, causada pelo baixo teor dos cátions nos argilominerais. A perda destes íons foi maior que a adsorção do íon predominante no fluido, fato este que gerou a redução na capacidade de troca catiônica dos folhelhos.

Dos fluidos ensaiados, as soluções onde o potássio é o cátion predominante (cloreto de potássio e formiato de potássio) foram as que mais reduziram os valores de CTC das amostras. A imersão dos folhelhos B-S e N em solução de cloreto de potássio, aumentou os teores de potássio nas bases intercambiáveis, em 3,7meq/100g e 2,7meq/100g. Além destas variações, estas amostras sofreram reduções de sódio, cálcio, magnésio, estrôncio e bário de 7,45 meq/100g no folhelho B-S e de 7,07meq/100g no folhelho N.

Já a imersão do folhelho B-S em solução de formiato de potássio, aumentou o teor de potássio nas bases intercambiáveis da amostra em 3,7 meq/100g e sofreram reduções dos outros cátions intercambiáveis de 8,49meq/100g.

Em relação ao aumento da concentração do formiato de sódio, pode-se concluir que o aumento da concentração reduziu muito pouco a variação do CTC do folhelho B-S. Esta redução foi de 0,2meq/100g, onde o cátion que sofreu a maior alteração foi o íon adsorvido pelo folhelho, cujo valor foi de 0,4meq/100g.

Os resultados com o azul de metileno indicam que a imersão dos folhelhos nos sais alterou mais a fração fina do que a fração total, resultado da maior concentração de argilominerais nesta fração.

Os resultados da composição química dos fluidos dos poros e da matriz da rocha indicam que a imersão em água reduz os teores de sais dos poros da rocha, enquanto que na matriz da rocha esta variação foi praticamente nula. No folhelho B-S esta redução atingiu 149mg/l no teor de cátions e de 173mg/l no teor dos ânions presentes nos fluidos dos poros.

A imersão em cloretos e formiatos gerou aumento dos teores dos íons presentes nos poros que são também comuns aos fluidos de imersão. Além disto, ocorreu também a redução dos outros cátions e ânions que não eram comuns aos dois meios.

As maiores variações ocorreram após a imersão do folhelho B-S em cloretos de cálcio e em formiato de sódio. A variação na concentração do formiato de sódio gerou um incremento de 90mg/l no teor de sódio e redução de 24mg/l no teor de cloretos dos poros; na matriz da rocha, um aumento de 0,2% no teor de sódio e uma redução de 0,3% no teor dos outros íons da rocha.

Os resultados das análises visuais das amostras dos folhelhos indicam que a imersão em água gerou desintegração superficial em todas as amostras, além do surgimento de fraturas para as amostras não saturadas e a expansão volumétrica visível da amostra do folhelho C.

A imersão em cloretos e formiatos gerou apenas, para as amostras preservadas, a desintegração superficial. Os resultados indicam que os cloretos assim como os formiatos reduzem as alterações nas amostras como a desintegração superficial, o fraturamento e a expansão das amostras.

A imersão também gerou, como consequência desta desintegração superficial e da migração salina, perda de massa das amostras. Os resultados indicam que a imersão em água gerou uma perda de massa mais intensa que a imersão nas soluções salinas. Esta perda de massa foi causada pela elevada desintegração superficial e migração de íons do folhelho. Para os folhelhos A e C atingiram valores de 5%. A imersão em soluções salinas reduziu esta desintegração, causada principalmente pela menor molhabilidade destes fluidos. Nestes ensaios, os cloretos se mostram mais eficientes que os formiatos, onde a imersão do folhelho B-S foi de 1,0% em solução de cloreto de potássio e de 2,5% em solução de formiato de potássio.

A diferença existente entre a dispersão de sólidos quando o folhelho B-S foi imerso em solução de 30% de NaCOOH foi de 0,3% menor que a dispersão sob concentração de 20%, o que indica a pouca eficiência da concentração salina para reduzir a dispersão.

As imagens do folhelho B-S, obtidas pela microscopia ótica e eletrônica indicam que a imersão em água comprovou a desintegração superficial, que resultou na formação de uma superfície irregular cheia de vazios. Além disto, pôde-se observar o surgimento de microfissuras.

Os resultados do MEV e EDS indicam a presença dos íons do fluido em algumas das amostras ensaiadas, além da presença de elementos secundários e de argilominerais já identificados antes da imersão.

7.5. Conclusões gerais

Os resultados dos ensaios de imersão indicaram que os folhelhos B-S e N apresentaram, para a grande maioria das propriedades dos folhelhos e dos fluidos ensaiadas, as maiores variações, ou seja, foram os folhelhos que interagiram mais intensamente com os fluidos.

A maior reatividade destes folhelhos está relacionada com as suas propriedades tanto de seus constituintes individuais quanto de suas microestruturas, devido ao maior teor e tipo de argilominerais hidratáveis e expansivos, às altas capacidades de troca catiônica e elevadas superfícies específicas, aos altos teores de sais nos poros, aos elevados teores de umidade, à elevada porosidade e índice de vazios, baixo teor de agentes cimentantes, elevada condutividade elétrica, salinidade, atividades químicas dos folhelhos e dos fluidos dos poros. Esta maior reatividade também está relacionada com folhelhos que apresentam estrutura pouco fina e muito heterogênea, elevadas percentagens de mesoporos e macroporos, elevadas medianas de poros, elevada porosidade interconectada e superfícies específicas dos poros.

A maior reatividade destes folhelhos se deve as maiores alterações que estes folhelhos geraram nas propriedades dos fluidos estudadas, como a densidade, viscosidade, propriedades eletroquímicas, composição química, atividade química dos fluidos e dispersão de sólidos nos fluidos.

Dos sais ensaiados, os formiatos apresentam as maiores variações de concentração, pois atingem a saturação a níveis altos de concentração. Esta propriedade faz com que estes fluidos apresentem as maiores variações de densidade, viscosidade, atividade química e teores de sais quando comparados aos cloretos. Estes elevados teores salinos influenciam também na maior condutividade elétrica e salinidade destes fluidos.

Os cloretos também apresentaram comportamentos similares aos dos sais orgânicos, diferenciando-se em relação às suas propriedades eletroquímicas de pH e Eh. Enquanto que os formiatos apresentam um caráter fortemente alcalino e oxidante, os cloretos apresentam um caráter ácido e redutor.

A eficiência dos fluidos variou em função das propriedades dos folhelhos analisadas. Na Tabela 44 estão apresentados os resultados da eficiência dos

fluidos em função das propriedades dos folhelhos. Estes resultados indicam que não existe um fluido ideal para evitar a reatividade, mas um conjunto deles.

Tabela 44 – Soluções mais eficientes.

Propriedade	Soluções mais eficientes
Reduzir a hidratação e gerar a desidratação	CaCl ₂ , NaCOOH e CsCOOH
Reduzir mudanças no pH dos folhelhos	NaCl, KCl e CaCl ₂
Reduzir alterações nas atividades químicas dos folhelhos e fluidos dos poros	KCl, NaCl, NaCOOH, KCOOH
Reduzir alterações no CTC	NaCl, CaCl ₂ , NaCOOH e CsCOOH
Reduzir alterações da composição da matriz da rocha e fluido dos poros	NaCl, CaCl ₂ , KCOOH
Reduzir alterações nas amostras	KCl, NaCOOH, KCOOH e CsCOOH
Reduzir a perda de massa das amostras	NaCl, KCl e CaCl ₂

7.6. Sugestões para futuros trabalhos

A partir dos resultados, análises e conclusões do presente trabalho, são apresentadas algumas sugestões para futuros trabalhos.

Deve-se buscar a padronização dos procedimentos de ensaios de imersão para a utilização deste ensaio no estudo da interação. Para tanto, é necessário padronizar o volume das soluções utilizadas, o tempo de ensaio, a quantidade e as dimensões das amostras de folhelhos, a relação entre estes volumes, além do volume de solução a ser coletado.

Deve-se desenvolver ainda um sistema que simule todas condições dos folhelhos em poço, tanto de temperatura quanto de pressão. Isto se torna necessário para quantificar os efeitos destas variáveis na interação.

Em relação aos fluidos, deve-se tentar trabalhar com soluções, cujas composições químicas sejam similares às utilizadas pela indústria de perfuração, que inclua além dos inibidores de folhelhos, os viscosificantes, os alcalinizantes, os dispersantes, os redutores de filtrado e os adensantes.