

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA (ABGE),
Geologia de engenharia. Editores: Antonio Manoel dos Santos e Sérgio
Nertan Alves de Brito. 1. ed. 1998. 586p.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **RP 13B-1 API
recommended practice standard procedure for field testing drilling
fluids**. American Petroleum Institute, First Edition. Jun. 1990. 23 p.

ANJOS, S. M. C.; **Absence of clay diagenesis in cretaceous-terciary
marine shales**, Campos Basin, Brazil. Clay and Clay minerals, vol.
34.1986. 424-434.

ABU-HASSANEIR, Z. S.; BENSON, C. H.; WANG, X.; BLOTZ, L. R.
**Determining bentonite content in soil-bentonite mixtures using
electrical conductivity**. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental
engineering. 19, (1), 1996. pp. 51-57.

ARAGÃO, A. F. L.; ARAGÃO, M. C. L. **Tempo de filtração por sucção
capilar: ferramenta para otimizar a concentração de eletrólitos
inibidores de argilas em fluidos de perfuração**. XIII Exproper, s.1.
1989. pp. 109-123.

BALLARD, T. J.; BEARE, S. P.; LAWLESS, T. A. **Fundamentals of shale
stabilization: water transport thought shales**. Society of Petroleum
Engineers Journal. Paper 24974. European Petroleum Conference,
Cannes. 1992. pp. 75-87.

BARNFATHER, J. L.; BAX, D. J. M.; VAN OORT, E.; NIELSEN, O. J. **Application of Silicate-Based Drilling fluid in Tertiary clays offshore Norway**. SPE Paper 38569. Present at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, October 5-8. 1997. pp. 13-20.

BATES, R. L.; JACKSON, J. A. **Glossary of geology**. 3rd Edition. American Geological Institute. 1987. pp. 778.

BAZIN, B.; LABRID, J. **Ion exchange and dissolution/precipitation modeling: application to the injection of aqueous fluids into a reservoir sandstone**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 18464. SPE Reservoir Engineering. May. 1991. pp. 233-238.

BOL, G. M.; WONG, S. W.; DAVIDSON, C. J.; WOODLAND, D. C. **Borehole stability in shales**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 24975. 1992 European Petroleum Conference. Cannes. Nov. 1994. pp. 16-18.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **X-Ray diffraction procedure for clay mineral identification**. In: Brindley, G. W. & Brown, G., Crystal structures of clays minerals and their x-ray identification. Mineralogical Society London. 1980. pp. 294-303.

BROWER, C. N.; REITMEIR, R. F.; FIREMAN, M. **Exchangeable cation analysis of saline and alkaline soil**. Soil Science /s.1/. 1952. pp. 251-261.

CARMINATI, S.; BRIGNOLI, M.; DI MARCO, A.; SANTARELLI, F. J. **The activity concept applied to shales: consequences for oil, tunneling and Civil Engineering operations**. International Journal of Rock Mechanics and Mineral Science. Vol. 34. SPE Paper 038. 1997. pp.3-14.

CARROLL, D. **Clay minerals: a guide to their x-ray identification**. The Geological Society of America, Special Paper 126, 1970. pp. 80.

CASANOVA, F. J. **O ensaio de azul de metileno na caracterização de solos lateríticos**. 21 Reunião Anual de Pavimentação. Associação Brasileira de Pavimentação, Vol. 2. Salvador. 1986. pp. 279-286.

CHAKRABARTY, T.; LONGO, J. M. **A new method for mineral quantification to aid in hydrocarbon exploration and exploitation**. The Journal of Canadian Petroleum Technology. Vol. 36, n 11. Dec. 1997. pp. 15-21.

CHENEVERT, M. E. **Shale hydration mechanics**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 2401. 1969. pp. 236-257.

CHENEVERT, M. E. **Shale control with balanced activity oil-continuous mud**. Journal of Petroleum Technology. October. 1970. pp.1309-1316.

CHENEVERT, M. E. **Lecture: Diffusion of water and ions into shales**. Eurock1990. Rotterdam. September. 1-4. 1990. pp. 1177-1184.

CHENEVERT, M. E. **Swelling pressure and compressive strength of shale**. Topical Report for the Gas Research Institute. Contract n° 5093-210-2898. University of Texas at Austin. 1998. 90p.

CHENEVERT, M. E.; PERNOT, V. **Control of shale swelling pressures using inhibitive water-based muds**. SPE Paper 49263. Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans. Louisiana. September. 27-30. 1998.

CHENEVERT, M. E.; OSISANYA, S. O. **Shale/Mud inhibition defined with Rig-Site methods**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 16054. Sep. 1989. pp. 261-268.

CHENERVERT, M. E.; SHARMA, A. K. **Permeability and effective pore pressure of shales**. Society of Petroleum Engineers. SPE Paper 21918, Mar. 1993. pp. 28-34.

COKCA, E.; BIRAND, A. **Determination of cation exchange capacity of clayey soils by methylene blue test**. Geotechnical Testing Journal. Vol. 16. nº 4. 1993. pp. 518-524.

DA FONTOURA, S.A.B., GAGGIOTTI, K. B., BERTOLINO, L.C.; BRAGANÇA, M. J. **Shale Characterization** - 1st Year Report. Report GTEP 010/1998. Submitted to the Joint Industry Project Steering Committee. July. 37 pp. 1998.

DA FONTOURA, S.A.B.; BERTOLINO, L. C.; GAGGIOTTI, K. B. **Shale Characterization**. 2nd Intermediate Report. Report GTEP 000/1999. Submitted to the Joint Industry Project Steering Committee. February. 21 pp. 1999.

DA FONTOURA, S. A. B.; RABE, C., PEREZ, R. C.; LOMBA, R. F. T. **Caracterização de folhelhos para fins de perfuração**. Anais do III Simpósio Brasileiro de Mecânica das Rochas. 20 a 24 de Outubro. São Paulo/SP. pp. 33-42. 2002a.

DA FONTOURA, S. A. B.; RABE, C., LOMBA, R. F. T. **Characterization of shales for drilling purposes**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE/ISRM Paper 76705, Proc. Of SPE/ISRM Rock Mechanics Conference, Irving, Texas, 20-23 October, pp. 164-172, 2002b.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Fifth Edition. Houston. 1991. Texas: Gulf Publishing Company.

DE BLIJ, H. J.; MULLER, P. O. **Physical geography of the global environment**. Second Edition. John Willey and Sons, Inc. 1996. 546 p.

DIAMOND, S. **Pore size distributions in clays**. Clays and Clays Minerals. Vol. 18. nº 1. 1970. pp. 7-23.

DOWNS, J. D. **Formate brines: novel drilling and completion fluids for demanding environments**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 25177. SPE International Symposium on oilfield Chemistry Offshore Europe Conference. New Orleans. March 2-5. 1993. pp. 267-279.

DOWNS, J. D.; VAN OORT, E.; REDMAN, D.; RIPLEY, D.; ROTHMANN, B. **TAME - a new concept in water-based drilling fluids**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 26699. Offshore Europe Conference. Aberdeen. Sep. 1993. pp. 7-10.

DURAND, C.; FORSANS, T.; RUFFET, C.; ONASSI, A.; AUDIBERT, A. **Influence of clays on borehole stability a literature survey - part one: Occurrence of drilling problems physical - chemical description of clays and their interaction with fluids**. Revue de l'Institut Français du Pétrole. Vol. 50, nº 2. Mai-Juin. 1995. pp. 187- 218.

DURAND, C.; FORSANS, T.; RUFFET, C.; ONASSI, A.; AUDIBERT, A. **Influence of clays on borehole stability a literature survey - part two: Mechanical description and modeling of clays and shales drilling practices versus laboratory simulations**. Revue de l'Institut Français du Pétrole. Vol. 50. nº 3. Mai-Juin. 1995. p. 353-369.

EBERL, D. D. **Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals**. Clays and clay minerals. nº 41. Vol. 1. 1980. pp. 26-37.

ECONOMIDS, M. J.; WATTERS, L. T.; DUNN-NORMAN, S. **Petroleum well construction**. John Willey and Sons. 1998. 622 p.

FAM, M. A.; DUSSEAU, M. B. **Borehole stability in shales: a physico-chemical perspective**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE/ISRM Paper 47301. SPE/ISRM Eurock' 98. Trondheim. 1998. pp. 461-469.

FONSECA, C. F., CHENEVERT, M. E. **The effect of total stress and temperature on water activity of shales**. Paper nº 97. International Journal of Rock Mechanics and Mining Science. Vol. 35. no 4/5. Proceedings of the 3rd North American Rock Mechanics Symposium. Cancun. Mexico. June. 3-5.1998.

FORSANS, T. M.; SCHMITT, L. **Capillary forces: the neglected factor in shale instability study?**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 30403. 1994 Conference on Rock Mechanics in Petroleum Engineering. Delft. Aug. 1994. pp. 71-84.

FORSANS, T.; ZUNDEL, J. P.; LICHANOT, A. **Identification of acidization precipitates allows the minimization of formation damage – a laboratory study**. Society of Petroleum Engineering Journal. SPE Paper 24411, 1992, pp. 232-258.

FRITZ, S. J. **Ideality of clay membranes in osmotic process: A review, clay and clay minerals**. Vol. 34, nº 2. 1986. pp. 214-223.

GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemistry**. McGraw-Hill Book Co. New York. 1954. 423 p.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill Book Co. New York. 1962. 384p.

GRIM, R. E. **Applied clay mineralogy**. McGraw-Hill Book Co. New York. 1968. 274p.

GROWCOCK, F. B.; ANDREWS, S. L.; FREDERICK, T. P. **Physicochemical properties of synthetic drilling fluids**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper IADC/SPE 27450. Feb. 1994. pp. 181-190.

GROWCOCK, F. B.; ANDREWS, S. L.; FREDERICK, T. P. **Physicochemical properties of synthetic drilling fluids**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 27450. 1994 IADC/SPE Drilling Conference. Dallas. Feb. 1994. p. 181-190.

HALE, A. H.; MODY, F. K.; SALISBURY, D. P. **Experimental investigation of the influence of chemical potential on wellbore stability**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 23885. 1992 IADC/SPE Drilling Conference. New Orleans. Feb. 1992. pp. 18-21.

HAWKES, C. D.; MC LELLAN, P. J. **Wellbore instability in shales. A review of fundamental principles and GRI-funded research**. Final Report. GRI Project Manager. Contract n° 5055. 95p. December. 2000

HEMPHILL, T. **Using potassium to stabilize Gulf of Mexico Shales**. World Oil. Nov. 1989. pp. 81-90.

HIGGS, N. B. **Methylene blue adsorption as a rapid and economical method of detection smectite**. Geotechnical Testing Journal. Vol. 11, n° 1. 1988. pp. 68-71.

HOWARD, S. V. **Formate brines for drilling and completion: State of the art**. Society of Petroleum Engineers. SPE Paper 30498. 1995 SPE Annual Technical Conference & Exhibition. Dallas. 1995. pp.483-496.

HUSTED, R. F.; LOW, P. F. **Ion diffusion in bentonite**. Soil Science. Vol. 77. n° 5. 1954. pp. 343-353.

INOUE, A. **Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment.** Clays and Clay Minerals. nº 31. Vol. 2. 1983. pp-81-91.

JAVALAGI, M. I. Electrical resistivity of hydrated shales. M. Sc. Thesis. University of Texas at Austin. 1990. 247p.

KRAUSKOPF, K. B. **Introdução à geoquímica.** 1ª Edição. Editora Polígono. São Paulo. Vol. 1. 1972. p. 294.

LAMBE, T. W.; WHITMAN, R. V. **Soil Mechanics.** New York, John Wiley and Sons, 1979.

LOMBA, R. T. F. **Membrane behavior of shales and ionic solutions.** Ph. D. Thesis, University of Texas at Austin. 1998. 238p.

LOW, P. F. **The clay-water interface.** Proceedings of International Clay Conference. Denver. Colorado. 1987. pp. 23-34.

LOW, P. F. **Viscosity of water in clay systems.** Eighth National Conference on Clays and Clays Minerals. 1980.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling Fluids Optimization - A practical Field Approach.** PennWell Publishing Company. Oklahoma. 1996. 283 p.

MACHADO, J. C. V.; OLIVEIRA, M. M. **Concentração ótima de cloreto de potássio para reduzir a capacidade de hidratação de formações argilosas.** Publicação Interna. 1986. Petrobrás.

MAGARA, K. **Reavalution of montmorillonite dehydration as cause of abnormal pressure and hydrocarbon migration.** AAPG Bull. Vol. 59. nº 59. 1978. pp. 292-302.

MASON, B. H. **Princípios de geoquímica.** Editora Polígono S. A. 1971. p. 368.

MEAGHER, L. **Direct measuring of forces between silica surfaces in aqueous CaCl_2 solutions using an atomic force microscope.** Journal of Colloid Interface Science. nº 152. Vol. 1. 1992. pp. 293-295.

MIAN, M. A.; HILCHIE, D. W. **Comparison of results from three cation exchange capacity analysis techniques.** Society of Petroleum Engineering Journal. SPE Paper 10550. 1981. pp. 153-172.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of soil behavior.** John Wiley & Sons, Inc. 1976. New York.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of soil behavior.** 2nd Ed. John Wiley & Sons. Inc. 1992. New York.

MODY, F. K.; HALE, A. H. **A borehole stability model to couple the mechanics and chemistry of drilling fluid shale interaction.** Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 25728. 1993 SPE/IADC Drilling Conference. Amsterdam. Feb. 1993. pp. 23-25.

MONDSHINE, T. C.; KERCHEVILLE, J. C. **Successful gumbo-shale drilling.** Oil & Gas Journal. 1966. pp. 194-205.

MOUCHET, J. P.; MITCHELL, A. **Abnormal pressures while drilling.** Gulf Publishing. Ed. Houston. 1990. 438 p.

MUNIZ, E. S. **Nova metodologia de ensaios triaxial em folhelhos.** Dissertação de Mestrado. PUC-Rio. 1998. 103p.

MUNIZ, E. S.; RABE, C.; CAETANO, L. A.; MALTA, M. S.; DA FONTOURA, S. A. B. **Desenvolvimento de metodologia de testes para avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração.** Relatório Final submetido à FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) e ao

Cenpes/Petrobrás, Contrato 65.990.0454.00. Programa CTPETRO. 2002. 47 pp.

O'BRIEN, D. E.; CHENEVERT, M. E. **Stabilizing sensitive shales with inhibited, potassium-based drilling fluids.** Journal Petroleum Technology. Sept. 1973. pp. 1089-1100.

OGS - O'BRIEN-GOINS-SIMPSON & ASSOCIATES, INC. **Effects of drilling fluid/shale interactions on borehole stability: studies using Speeton shale.** Prepared by O'Brien-Goins-Simpson & Associates, Inc. Gas Research Institute. Topical Report. 96/0393. December. 1996.

OHLWEILER, O. A. **Química inorgânica.** Ed. Edgard Blücher. 1ª Edição. 1972. São Paulo.

ONAIISI, A.; DURAND, C.; AUDIBERT, A. **Role of hydration state of shales in borehole stability studies.** Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 28070. 1994 Conference on Rock Mechanics in Petroleum Engineering. Delft. Aug. 1994. pp. 275-284.

PÉREZ, D. V.; CASANOVA, F. J. **Avaliação de três métodos de determinação da superfície específica.** Revista Brasileira Ci. Solo, Campinas. nº 17. Vol. 2. 1994. pp. 157-164.

PEREZ, R. C. **Caracterização e reatividade de folhelhos.** Dissertação de Mestrado. 1997. PUC-Rio.

PETTIJOHN, F. J. **Sedimentary rocks.** 3rd Edition. Harper & Bros. Press. New York. 1975. 628 p.

RABE, C.; DA FONTOURA, S. A. B. **Determinação dos diâmetros dos poros de folhelhos através da técnica de injeção de mercúrio.** Anais do 10º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental, Ouro Preto/MG, 25 a 28 de Agosto. 2002^a. pp.78-85.

RABE, C.; DA FONTOURA, S. A. B. **Efeito de sais inorgânicos nas propriedades físico-químicas de folhelhos**. Anais do XLI Congresso Brasileiro de Geologia. João Pessoa/PB. 15 a 20 de Setembro. 2002b. Pp.673.

RABE, C.; DA FONTOURA, S. A. B.; ANTUNES, F. S. **Estudo experimental da interação folhelho-fluido através de ensaios de imersão**. 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Natal, 25 a 28 de Novembro. 2001. Pp. 367. 2001.

RABE, C.; DA FONTOURA, S. A. B.; ANTUNES, F. S. **Experimental study of interaction shale-fluid through immersion tests**. Revista Engenharia Térmica. No 2. Volume Especial. pp. 22-28. 2002a.

RABE, C.; GAGGIOTTI, K. V. B.; DA FONTOURA, S. A. B. **Caracterização de folhelhos a partir de ensaios de laboratório e perfilagem de poços**. Anais do XLI Congresso Brasileiro de Geologia. João Pessoa/PB, 15 a 20 de Setembro. 2002b. Pp.673.

RITTER, H. L.; DRAKE, S. **Pore-size distribution in porous materials**. Ind. Eng. Chem. Analysys. s.1, nº 17. 1945. pp. 782-791.

SANTARELLI, F. J.; CARMINATI, S. **Do shales swell? A critical review of available evidence**. Society of Petroleum Engineers. SPE Paper 29421. 1995 SPE/IADC Drilling Conference. Amsterdam. Feb. 1995. pp. 741-756.

SANTOS, H. M. **A new conceptual approach to shale stability**. Ph. D. Thesis. University of Oklahoma. 1997. 365p.

SCHMIDT, G. W. **Interstitial water composition and geochemistry of deep Gulf Coast Shales and Sandstone**. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin. Tulsa. UK. Vol. 57(2). 1973. pp. 321-337.

SEEDSMAN, R. **The behavior of clay shale in water.** Canadian Geotechnical Journal. Vol. 23. sn. 1, 1986. pp. 18-22.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. **Chemistry.** 2nd Edition. Mc. Graw-Hill. New York. 1961. p. 423.

SIMPSON, J. P.; DEARING, H. L. **Diffusion Osmosis - An unrecognized cause of shale instability.** Society of Petroleum Engineers Journal. IADC/SPE Paper 59190. 2000 IADC/SPE Drilling Conference. New Orleans. 2000. pp.1-14.

SIMPSON, J. P.; WALKER, T. O.; JIANG, G. Z. **Environmentally acceptable water-based mud can prevent shale hydration and maintain borehole stability.** Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 27496, 1994 IADC/SPE Drilling Conference. Dallas. Feb. 1994. pp. 15-18.

SLADE, P. G.; QUIRK, J. P.; NORRISH, K. **Crystalline swelling of smectites samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge.** Clays and Clay Minerals. nº 39. Vol. 3. 1991. pp. 234-238.

STAVERMAN, A. J. **The theory of measurement of osmotic pressure.** Rec. Trav. Chim. Vol. 70. 1951. p. 344.

STAVERMAN, A. J. **Non-Equilibrium Thermodynamics of membrane process.** Trans. Farady Society. Vol. 48. 1952. p. 176.

STEIGER, R. P. **Fundamentals and use of potassium/polymer drilling fluids to minimize drilling and completion problems associated with hydra table clays.** Journal of Petroleum Technology. Aug. 1982. pp. 1661-1670.

STEIGER, R. P.; LEUNG, P. K. **Quantitative determination of the mechanical properties of shales.** Society of Petroleum Engineers. SPE Paper 18024. Sept. 1992. pp. 181-185.

STEIGER, R. P.; LEUNG, P. K. **Predictions of wellbore stability in shale formations at great depth.** Congress of Rock at Great Depth. Balkema. Vol. 3. 1990. pp. 1208-1213.

STICKY TRENDS. **Downhole Talk.** Issue 80, May. 1998.

TAN, C. P.; RICHARDS, B. G.; RAHMAN, S. S. **Managing physico-chemical wellbore instability in shales with the chemical potential mechanism.** Society of Petroleum Engineers. SPE Paper 36971. 1996 Asia Pacific Oil and Gas Conference. Adelaide. Oct. 1996. pp. 107-116.

TAN, C. P.; RICHARDS, B. G.; RAHMAN, S. S. **Effects of swelling and hydrational stress in shales on wellbore stability.** Society of Petroleum Engineers. SPE Paper 38057. 1997 Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Kuala Lumpur. Apr. 1997. pp. 345-349.

TOURTELOT, H. A. **Preliminary investigation of the geologic setting and chemical composition of the Pierre Shale great plains region.** Professional Paper 390. Geological Survey. U.S. 1962. Department of the Interior.

UNDERWOOD, L. B. **Classification and identification of shales.** Journal of Soil Mechanics and Foundation Division. Proceeding of The American Society of Civil Engineers. SM 6. Nov. 1967. pp. 97-116.

VAIDYA, R. N.; FOGLER, H. S. **Fines migration and formation damage: influence of pH and ion Exchange.** Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 19413. Nov. 1992. pp. 325-330.

VAN OORT, E. **A novel technique for the investigation of drilling fluid induced borehole instability in shales.** Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 28064. 1994 Conference on Rock Mechanics in Petroleum Engineering. Delft. Aug. 1994. pp. 29-31.

VAN OORT, E. **Physico-chemical stabilization of shales**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 37263. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston. Feb. 1997. pp. 523-538.

VAN OORT, E.; HALE, A. H.; MODY, F. K.; ROY, S. **Critical parameters in modeling the chemical aspects of borehole stability in shales and in designing improved water-based shale drilling fluids**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 28309. 1994 SPE Annual Conference and Exhibition. New Orleans. Sept. 1994. pp. 25-28.

VAN OORT, E.; HALE, A. H.; MODY, F. K.; ROY, S. **Silicate-based drilling fluids: competent, cost-effective and benign solutions to wellbore stability problems**. Society of Petroleum Engineers Journal. SPE Paper 35059. 1996 IADC/SPE Drilling Conference. New Orleans. Mar. 1996. pp. 132-146.

WALKER, C. O. **A drilling fluid for shale control**. Drilling—DCW. Vol. 3. Apr. 1979. pp. 55-62.

WASHBURN, E. W. **Note on a method of determination the distribution of pore sizes in a porous materials**. Proc. Nat. Acad. Sic. U.S.A. n° 7. 1921. pp. 115-116.

WELLS, A. F. **Structural inorganic chemistry**. Clarendon Press, Oxford, 29Th Ed. 1950. pp. 272.

WILLIAMS, H., TURNER, F. J., GILBERT, C. M. **Petrography: an study of rocks in thin sections**. W. H. Freeman Co. New York. 1982. 376 p.

Apêndice 1

Resultados eletroquímicos e químicos dos fluidos obtidos durante a imersão

A.1.1.

Introdução

Neste apêndice serão apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos e químicos obtidos durante os ensaios de imersão. Os resultados dos ensaios realizados com a água e com os sais inorgânicos foram separados conforme o tipo de fluido, devido a grande quantidade de amostras de folhelhos ensaiados. Em função da utilização de apenas um tipo de folhelho para executar os ensaios com os sais orgânicos, os resultados foram inseridos, independente do tipo de fluido, no mesmo gráfico.

Os ensaios eletroquímicos forneceram os resultados dos valores de pH, Eh, Condutividade elétrica e salinidade. Este último só foi obtido durante a imersão em água.

Os ensaios químicos forneceram os valores dos cátions presentes nos fluidos. A medição dos ânions cloreto e sulfato foram obtidos nos ensaios com água. Para os ensaios com sais orgânicos, devido a necessidade de grandes diluições e por interferência de outros elementos, estes ensaios não puderam ser realizados para ambos os tipos de sais.

A.1.2.

Valores iniciais das soluções antes da imersão

Na Tabela 45 estão apresentados os valores iniciais dos pHs, Ehs, Condutividade elétrica e salinidade (água) das soluções utilizadas para realizar os ensaios.

Tabela 45 - Valores eletroquímicos das soluções antes da imersão.

Solução	Folhelho	pH	Eh (mV)	Condutividade elétrica (mS/cm)	Salinidade (g/l)
H ₂ O	A	6,67	245	0,013	0
	B	6,23	247	0,005	0
	B-S	6,94	201	0,006	0
	C	6,59	238	0,012	0
	N	6,12	230	0,004	0
	V	5,93	255	0,004	0
20% KCl	A	6,87	172	432	NR
	B	6,61	170	436	NR
	B-S	7,10	175	427	NR
	N	6,48	176	429	NR
	V	6,58	174	431	NR
20% NaCl	A	6,71	159	338	NR
	B	6,95	161	335	NR
	B-S	7,12	154	337	NR
	N	6,91	157	336	NR
	V	6,83	159	337	NR
30% CaCl ₂	A	6,46	313	298	NR
	B	6,51	308	299	NR
	B-S	6,06	303	299	NR
	N	6,56	311	300	NR
	V	6,36	305	301	NR
20% KCOOH	B-S	8,93	-297	345	NR
20% NaCOOH	B-S	8,48	-369	209	NR
30% NaCOOH	B-S	8,82	-433	232	NR
30% CsCOOH	B-S	9,80	-262	366	NR

NR = não realizado

A.1.3. pH

Na Figuras 102, 103, 104, 105 e 106 estão apresentados, respectivamente, os resultados de pH dos ensaios de imersão realizados com água, cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio e com os sais orgânicos.

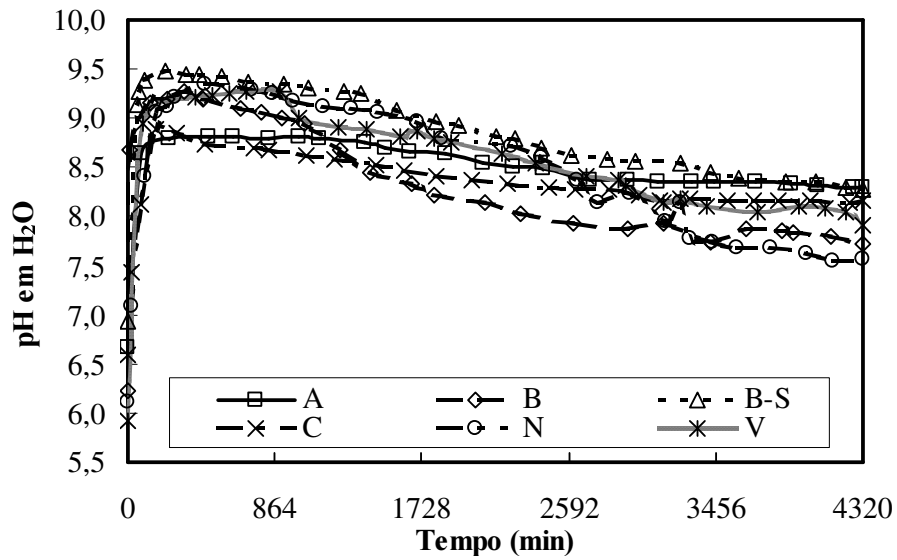


Figura 102 – pH da água durante os ensaios de imersão.

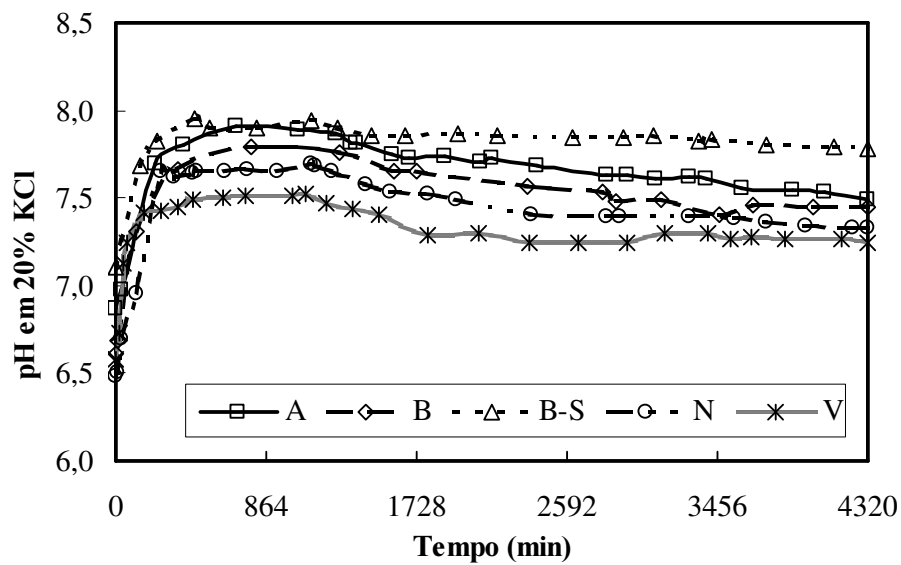


Figura 103 - pH do cloreto de potássio durante a imersão.

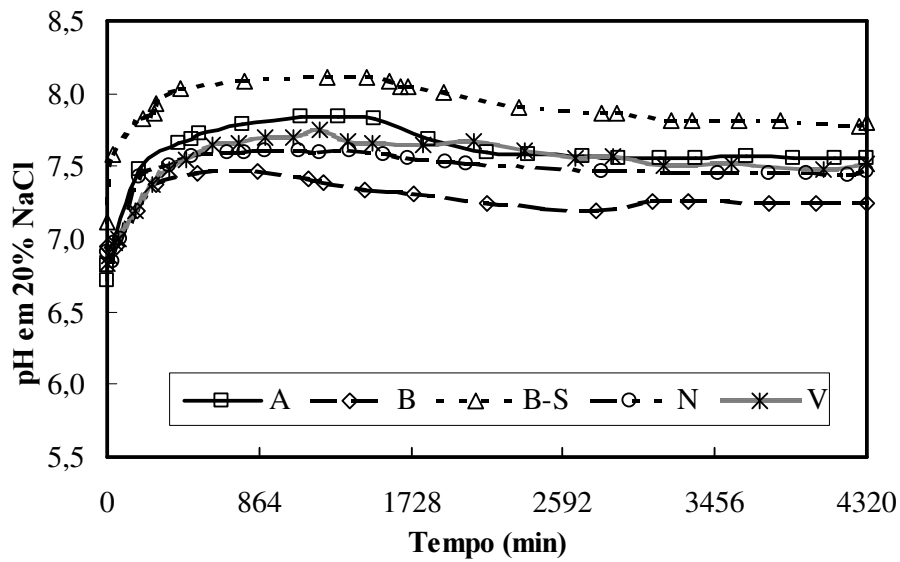


Figura 104 - pH do cloreto de sódio durante a imersão.

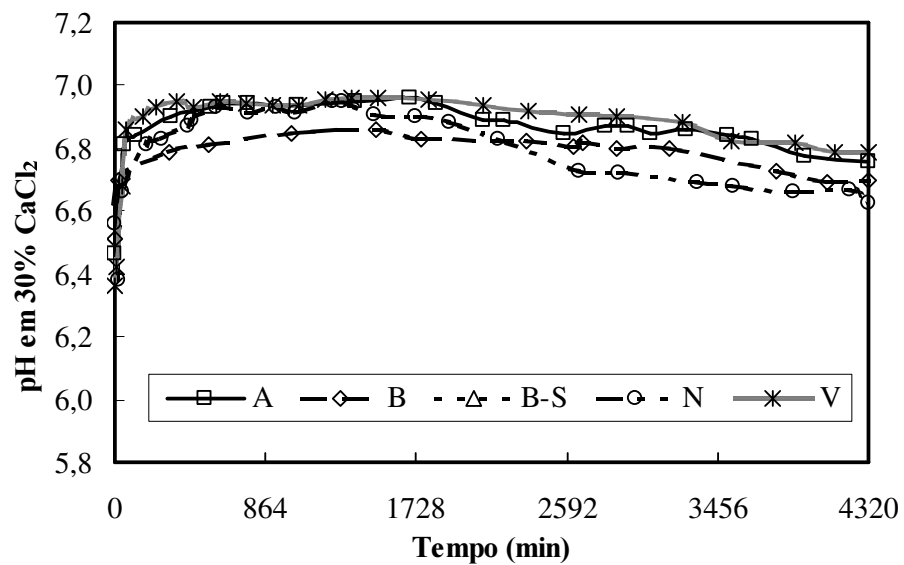


Figura 105 - pH do cloreto de cálcio durante a imersão.

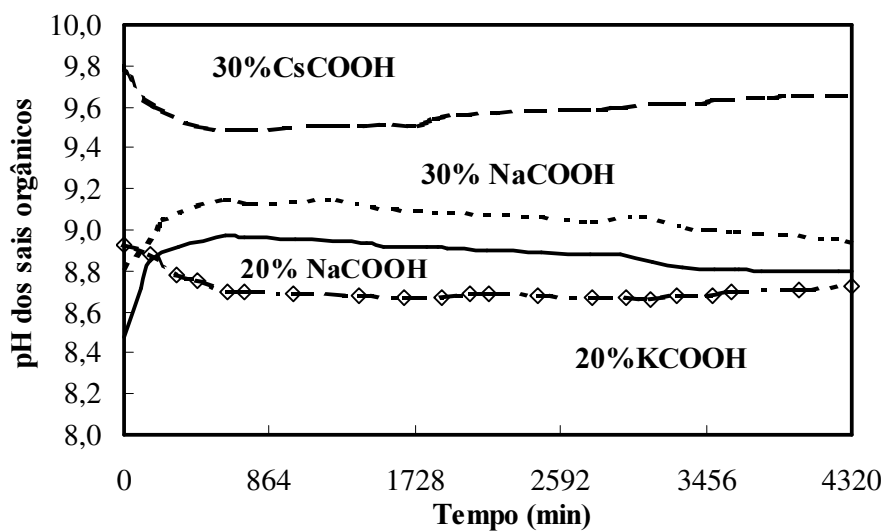


Figura 106 - pH dos sais orgânicos durante a imersão.

A.1.4. Eh

Na Figuras 107, 108, 109, 110 e 111 estão apresentados, respectivamente, os resultados de Eh dos ensaios de imersão realizados com água, cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio e com os sais orgânicos.

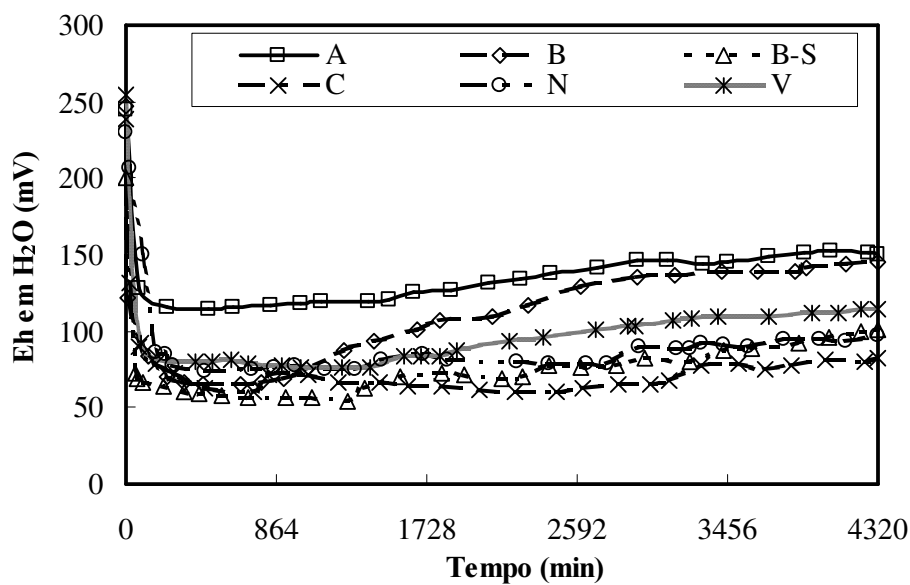


Figura 107 - Eh da água durante a imersão.

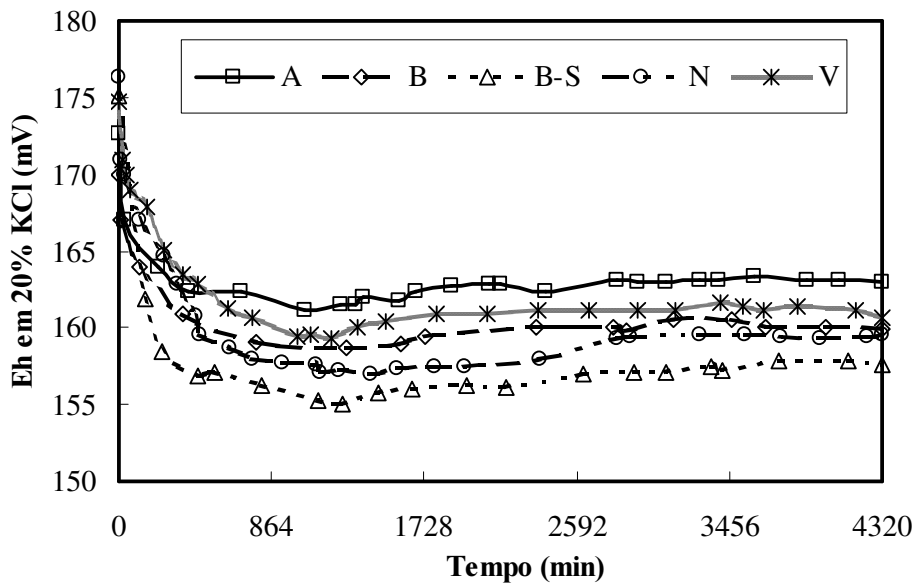


Figura 108 - Eh do cloreto de potássio durante a imersão.

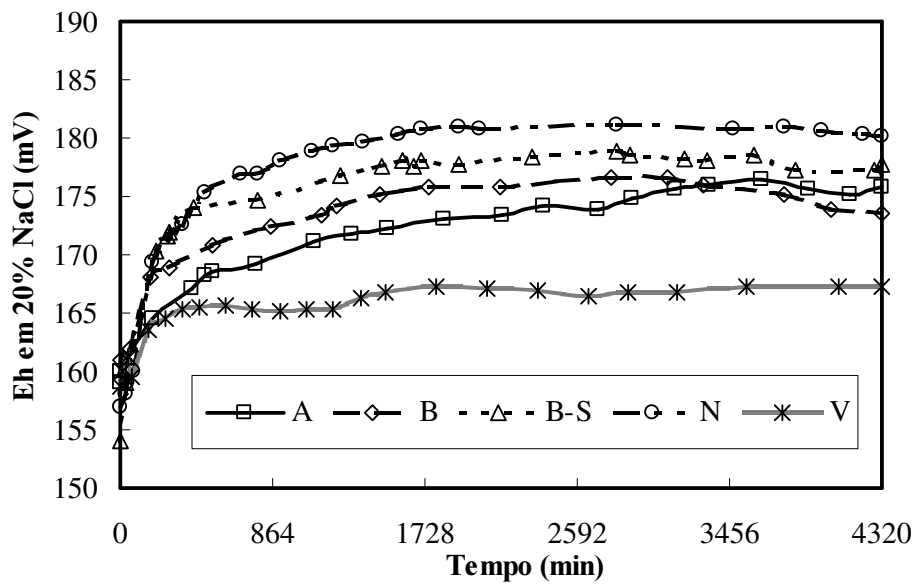


Figura 109 - Eh do cloreto de sódio durante a imersão.

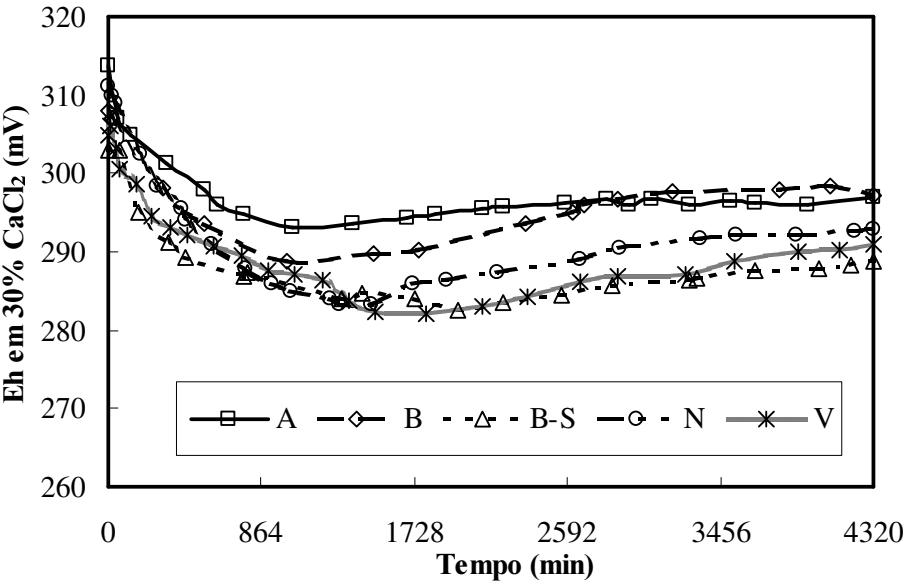


Figura 110 - Eh do cloreto de cálcio durante a imersão.

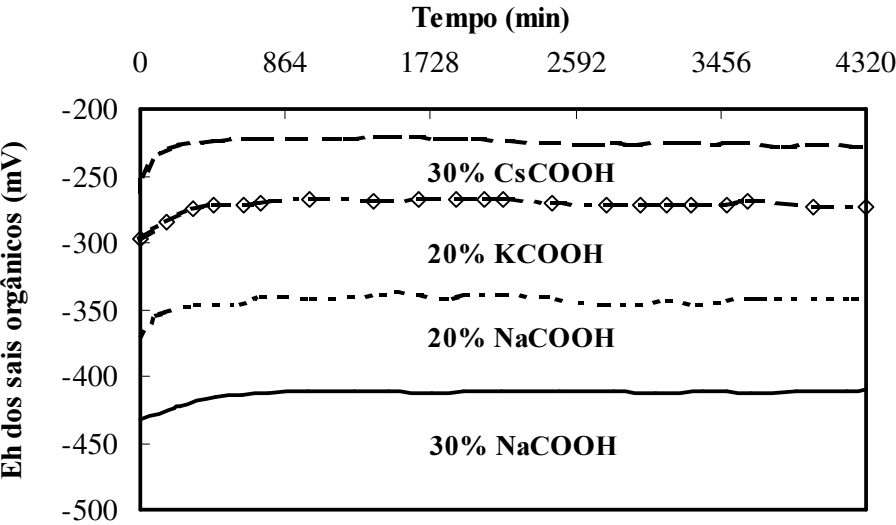


Figura 111 - Eh dos sais orgânicos durante a imersão.

A.1.5. Condutividade elétrica

Nas Figuras 112, 113, 114, 115 e 116 estão apresentados, respectivamente, os resultados de condutividade elétrica dos ensaios de imersão realizados com água, cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio e com os sais orgânicos.

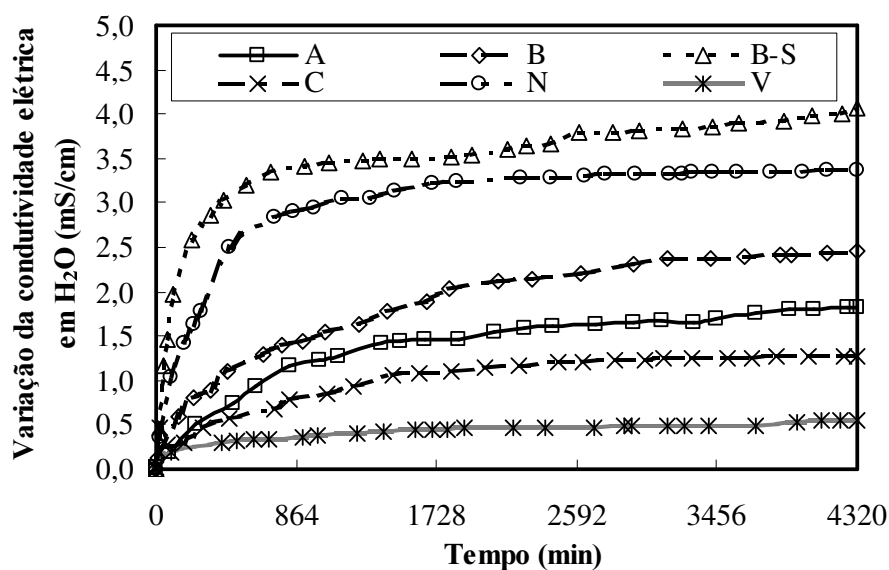


Figura 112 – Condutividade elétrica da água durante a imersão.

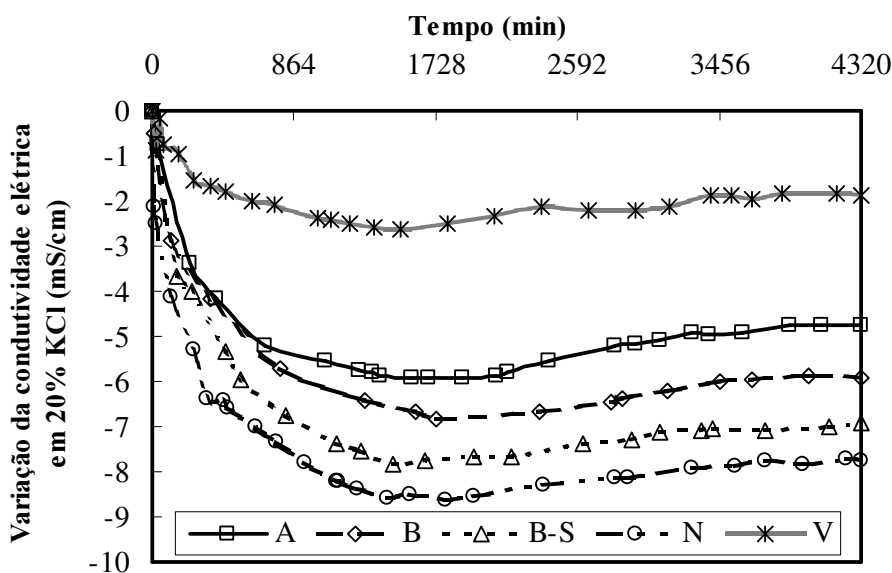


Figura 113 – Condutividade elétrica do cloreto de potássio durante a imersão.

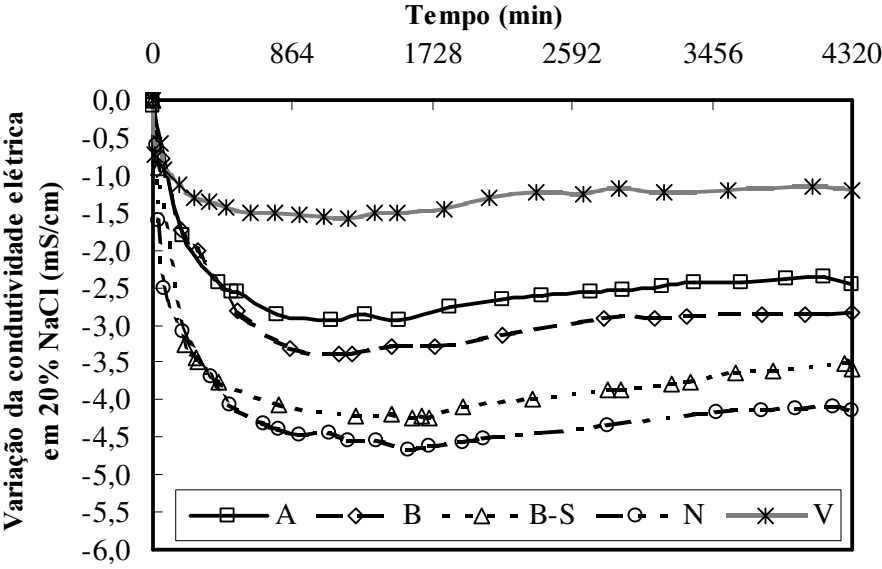


Figura 114 - Condutividade elétrica do cloreto de sódio durante a imersão.

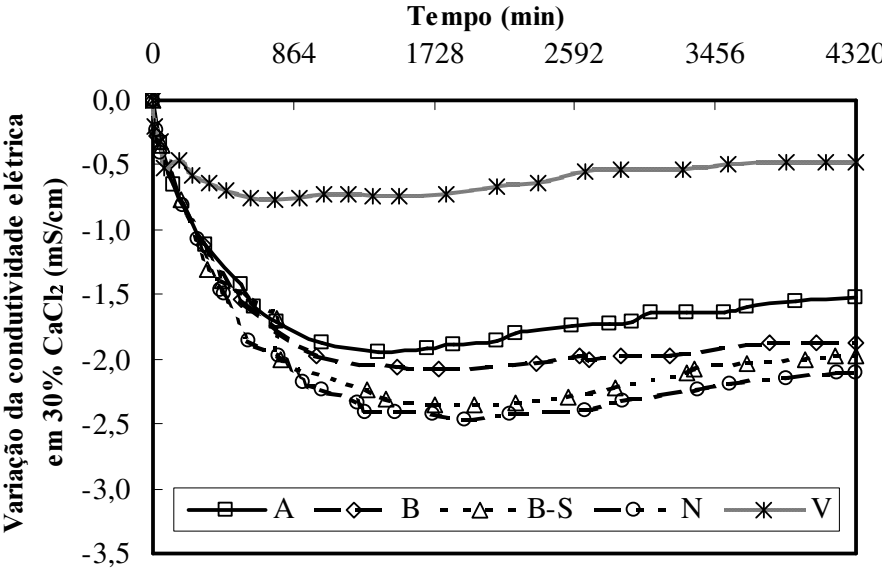


Figura 115 – Condutividade elétrica do cloreto de cálcio durante a imersão.

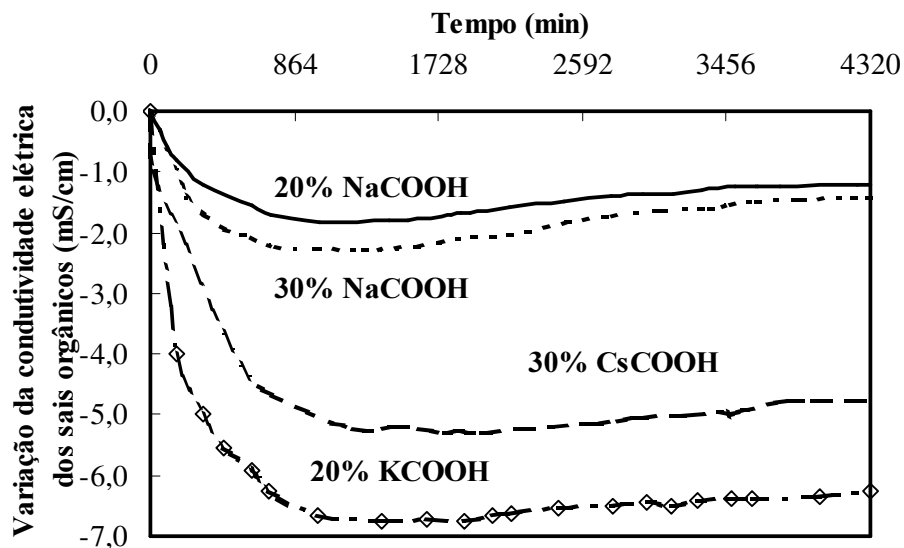


Figura 116 – Condutividade elétrica dos sais orgânicos durante a imersão.

A.1.6. Salinidade

Na Figura 117 estão apresentados os resultados de salinidade da água durante os ensaios de imersão.

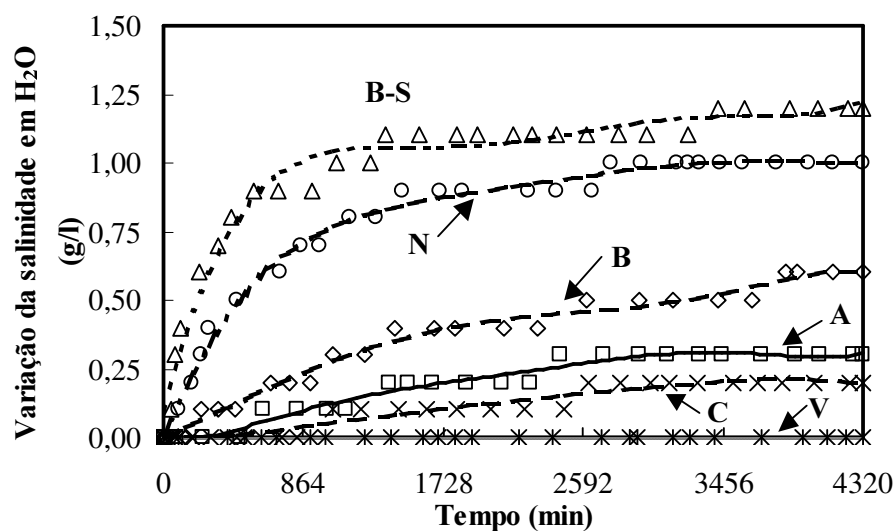


Figura 117 - Resultados da salinidade da água durante a imersão.

A.1.7.

Análise química dos fluidos

A.1.7.1.

Cátions presentes na solução de H₂O

Nas Figuras 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125 e 126 estão apresentados, respectivamente, os resultados dos teores de sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, silício, ferro, bário e estrôncio obtidos a partir dos ensaios de imersão realizados com água.

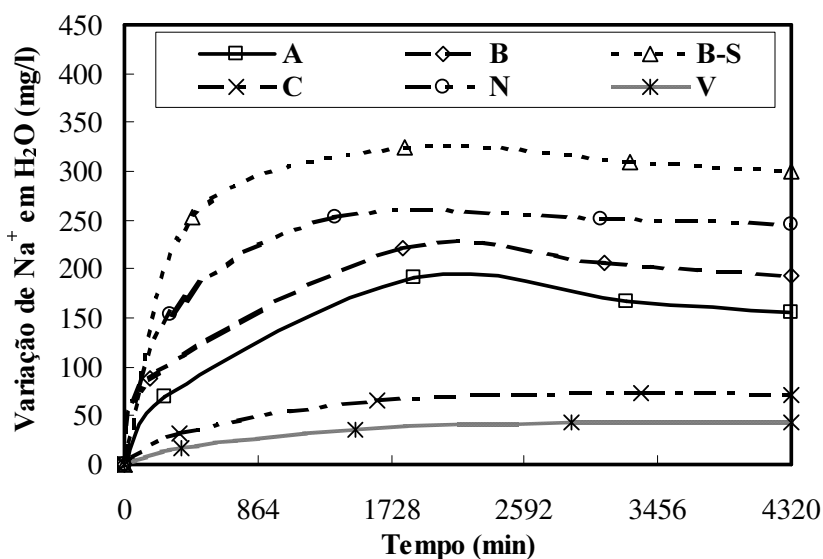


Figura 118 - Variação de sódio em água durante a imersão.

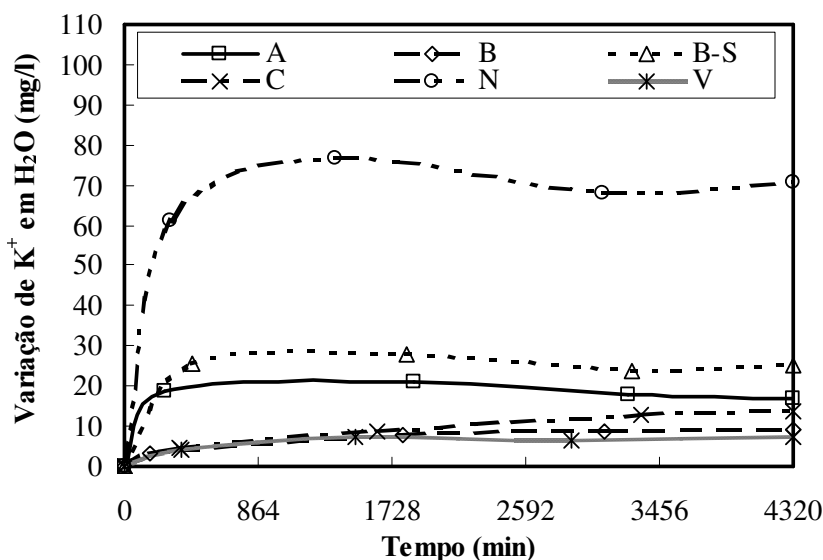


Figura 119 - Variação de potássio em água durante a imersão.

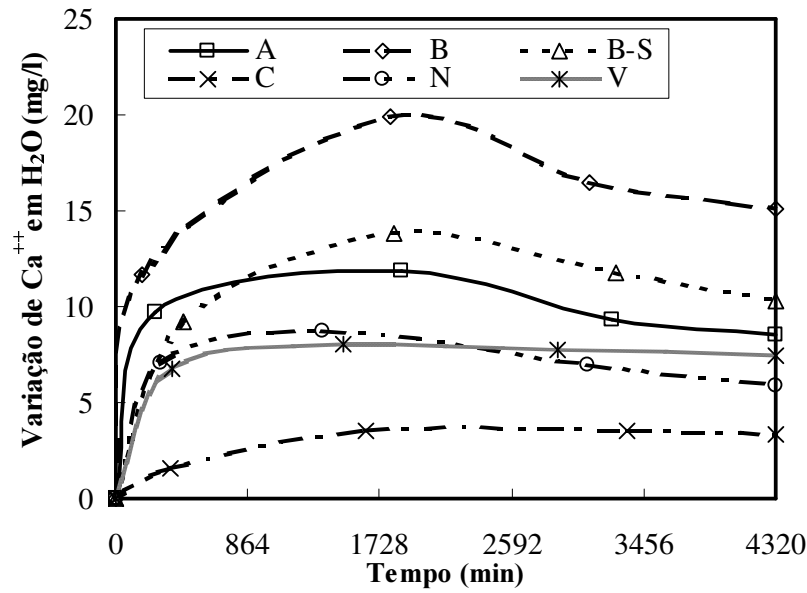


Figura 120 - Variação de cálcio em água durante a imersão.

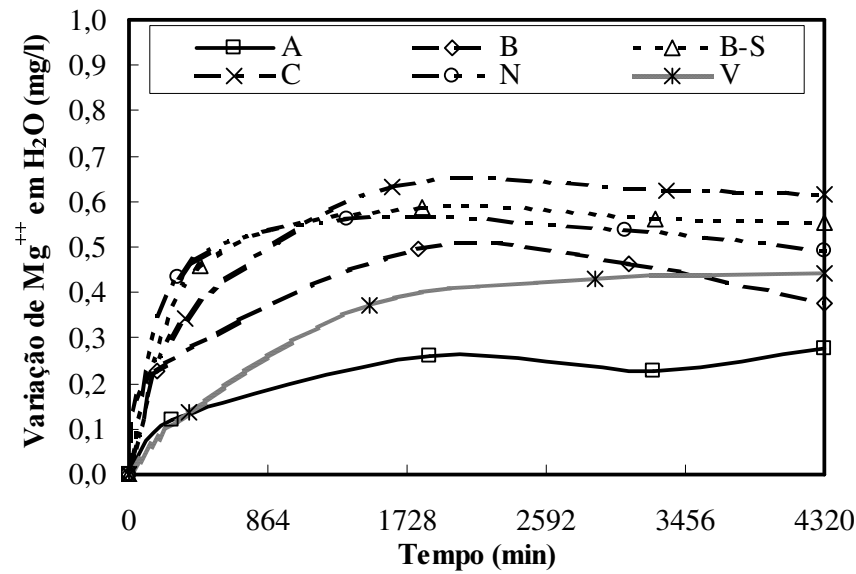


Figura 121 - Variação de magnésio em água durante a imersão.

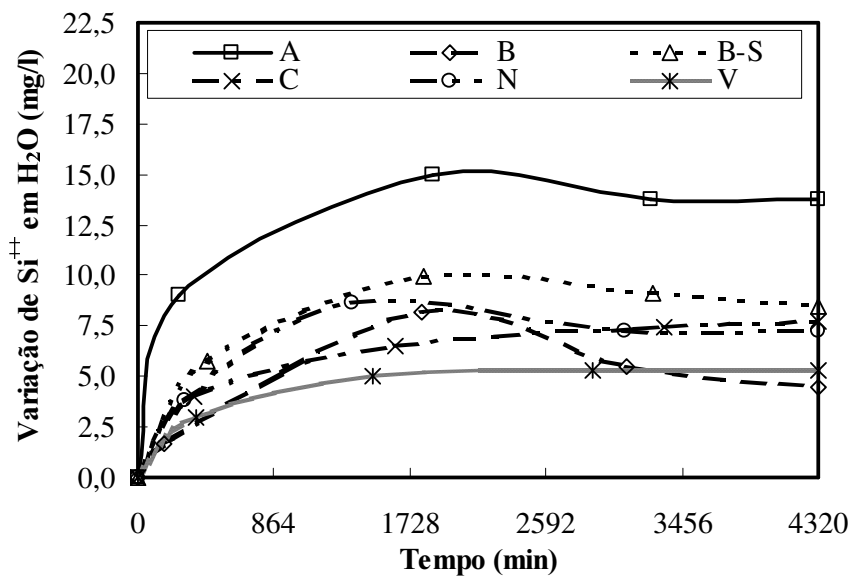


Figura 122 - Variação de silício em água durante a imersão.

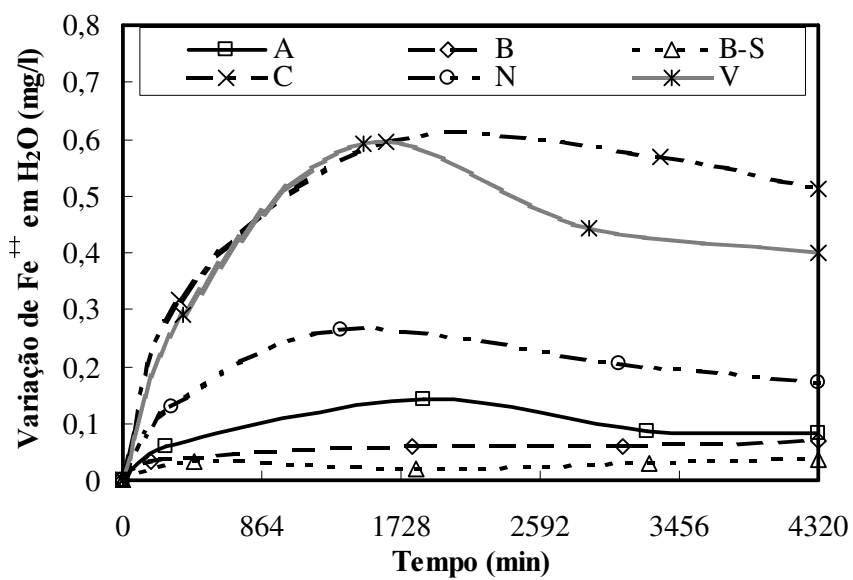


Figura 123 - Variação de ferro em água durante a imersão.

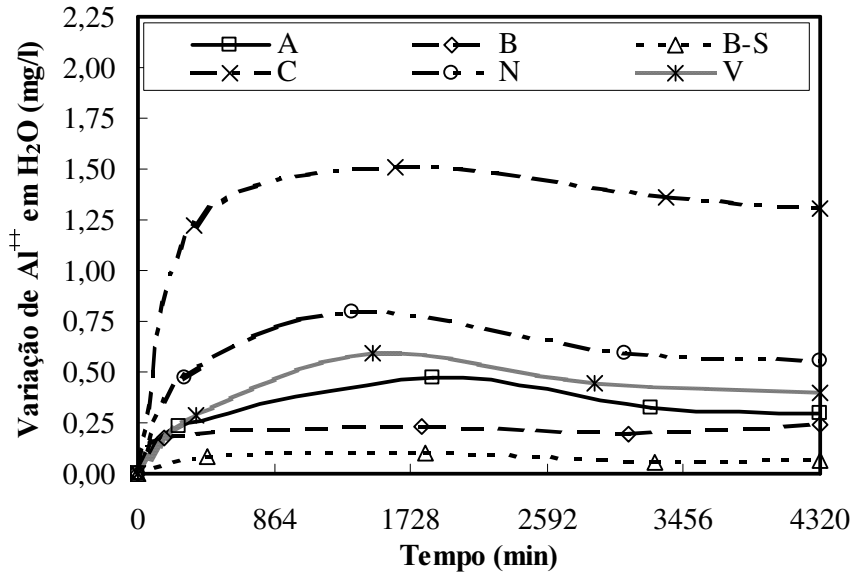


Figura 124 - Variação de alumínio em água durante a imersão.

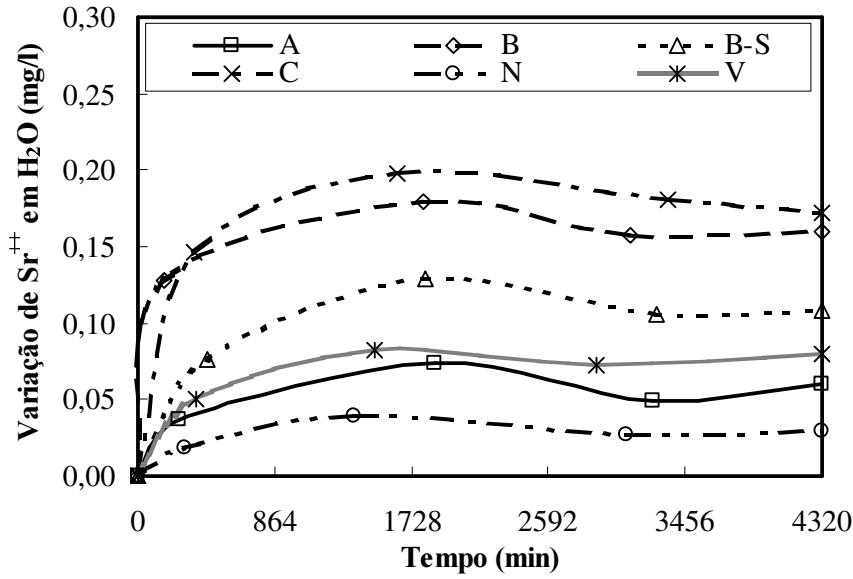


Figura 125 - Variação de estrôncio em água durante a imersão.

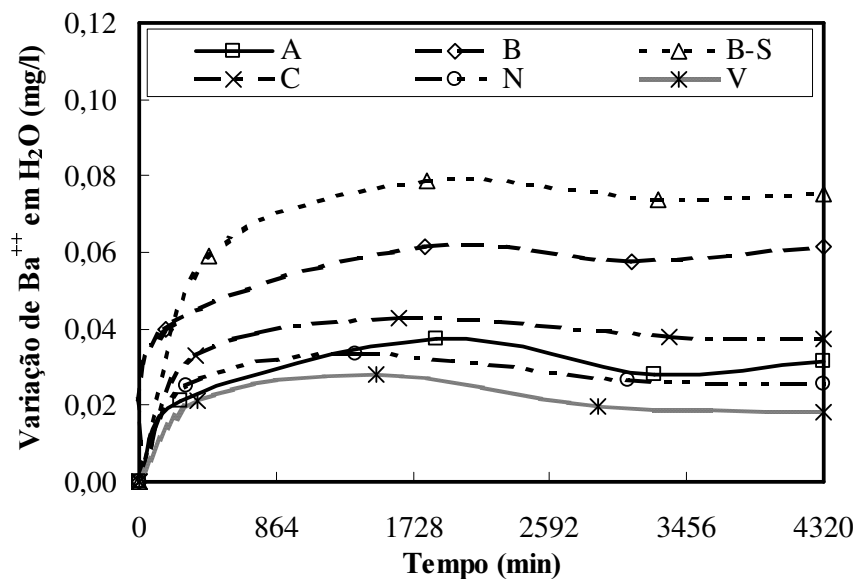


Figura 126 – Variação de bário em água durante a imersão.

A.1.7.2.

Cátions presentes na solução de 20% de KCl

Nas Figuras 127, 128, 129, 130, 131 e 132 estão apresentados, respectivamente, os resultados dos teores de sódio, potássio, cálcio, magnésio, bário e estrôncio obtidos a partir dos ensaios de imersão realizados com 20% de cloreto de potássio.

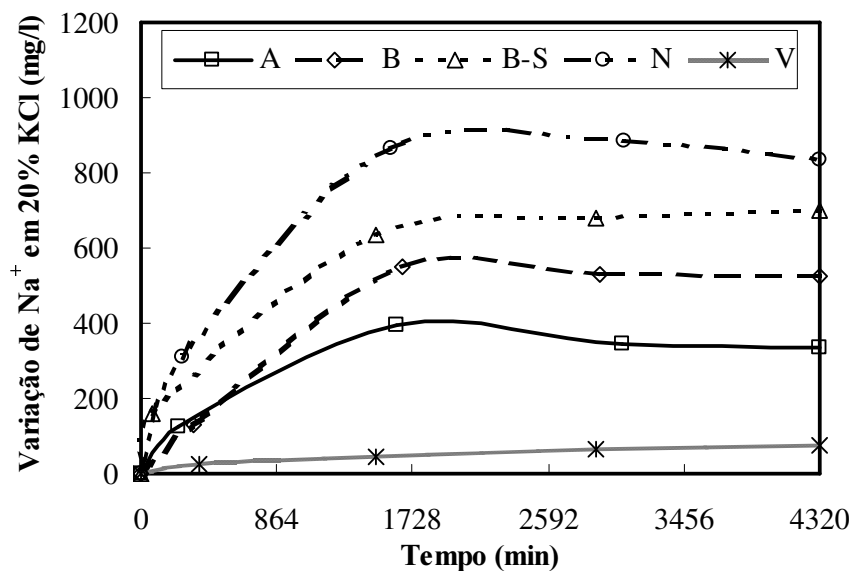


Figura 127 - Variação de sódio em 20% KCl durante a imersão.

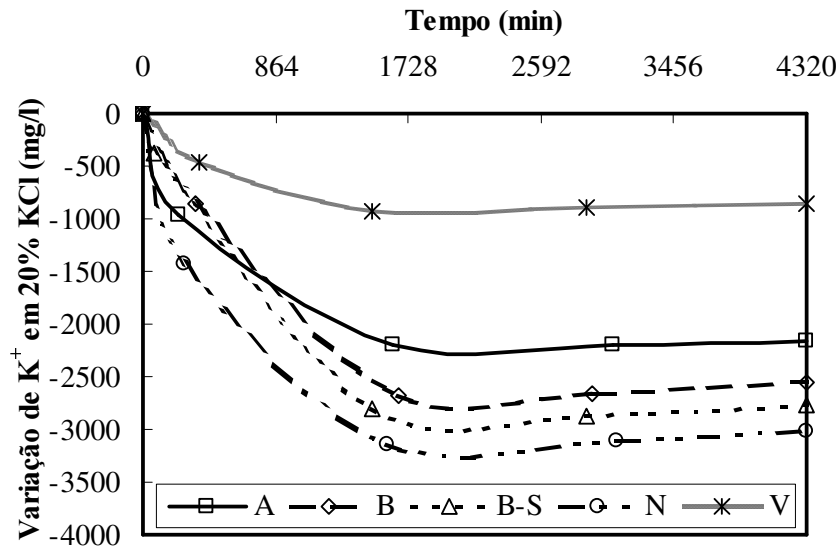


Figura 128 – Variação de potássio em 20% KCl durante a imersão.

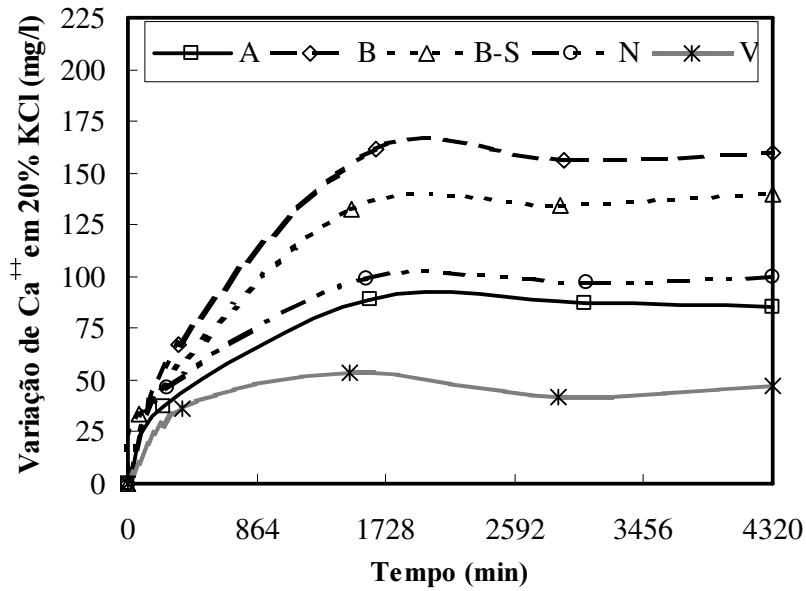


Figura 129 - Variação de cálcio em 20% KCl durante a imersão.

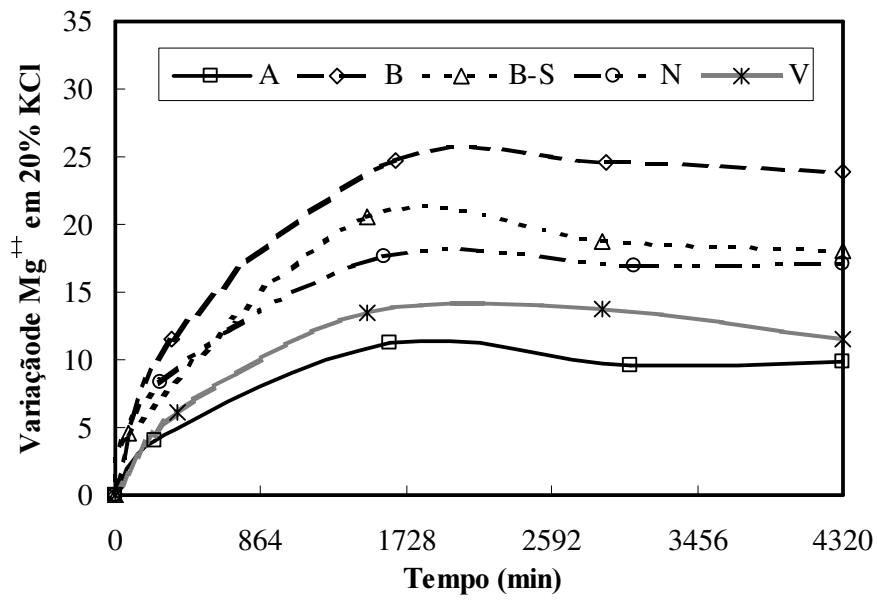


Figura 130 - Variação de magnésio em 20% KCl durante a imersão.

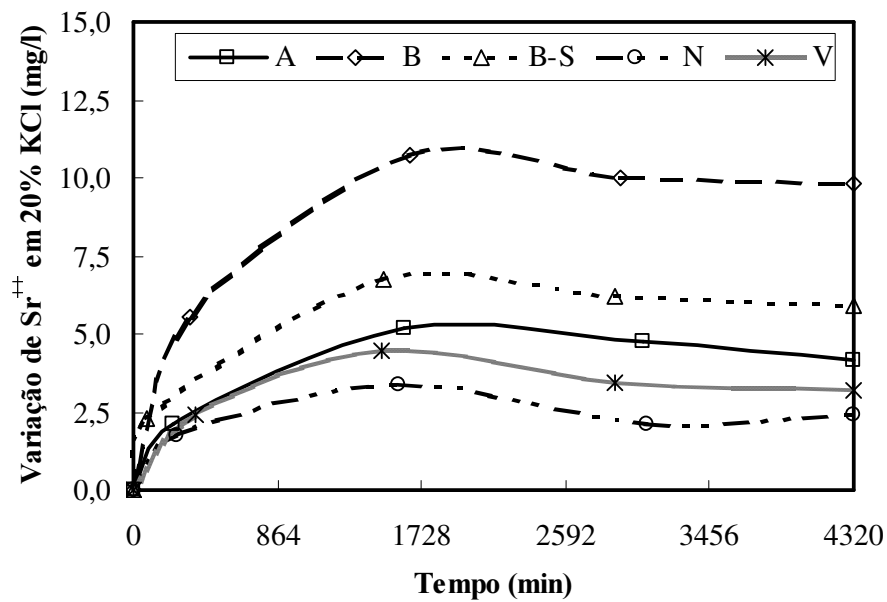


Figura 131 - Variação de estrôncio em 20% KCl durante a imersão.

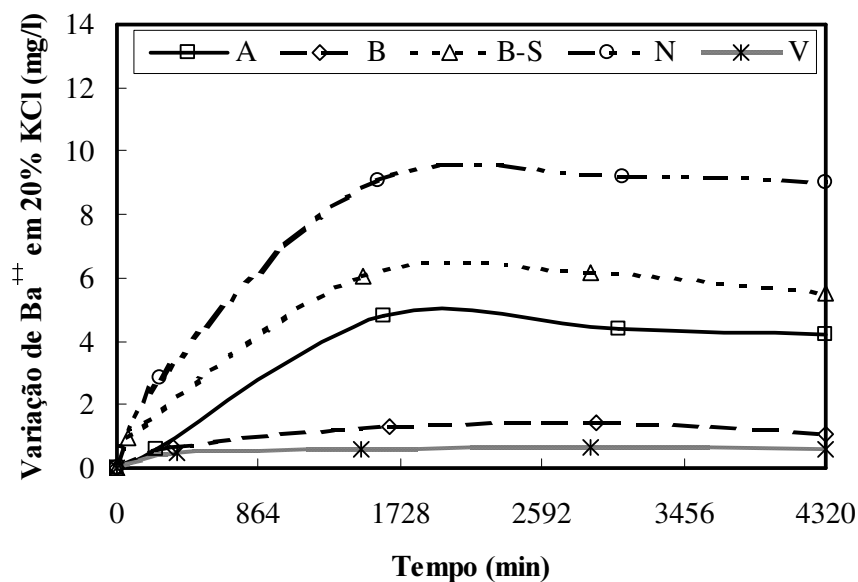


Figura 132 - Variação de bário em 20% KCl durante a imersão.

A.1.7.3.

Cátions presentes na solução de 20% de NaCl

Nas Figuras 133, 134, 135, 136, 137 e 138 estão apresentados, respectivamente, os resultados dos teores de sódio, potássio, cálcio, magnésio, bário e estrôncio obtidos a partir dos ensaios de imersão realizados com 20% de cloreto de sódio.

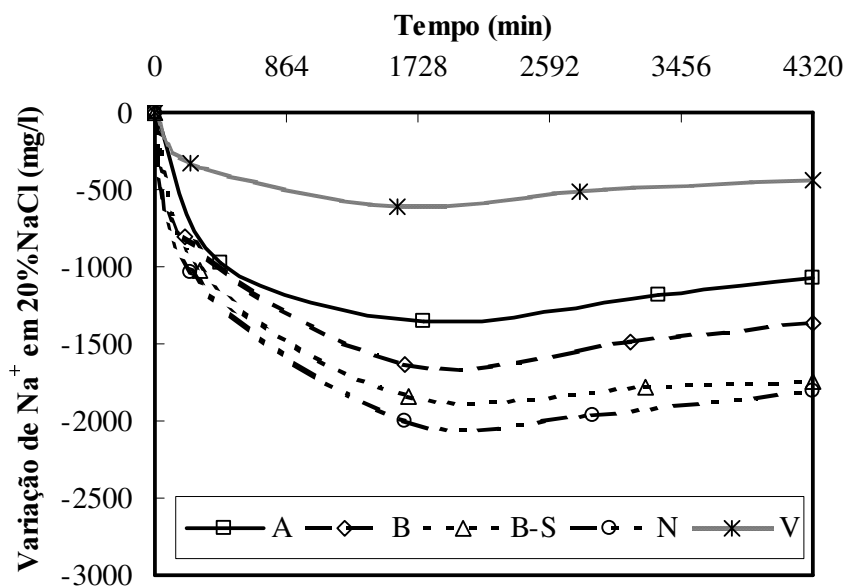


Figura 133 – Variação de sódio em 20% de NaCl durante a imersão.

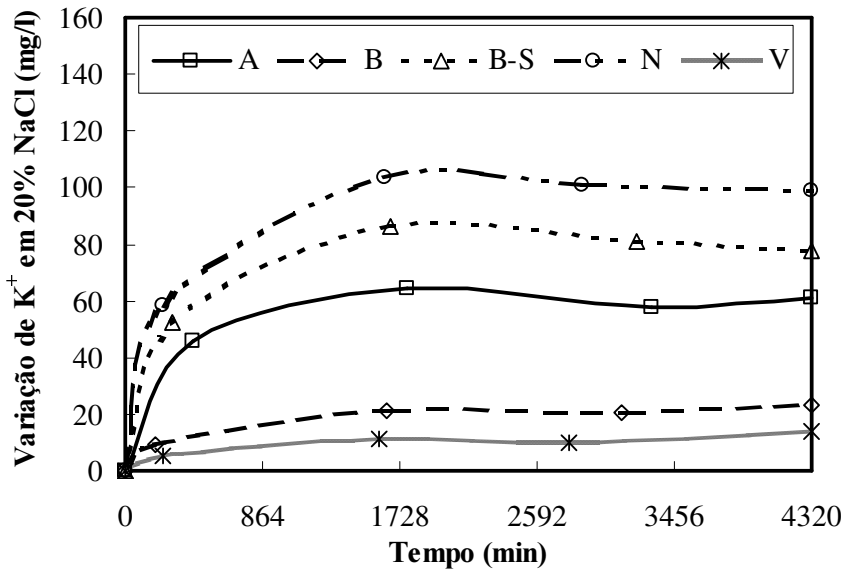


Figura 134 – Variação de potássio em 20% NaCl durante a imersão.

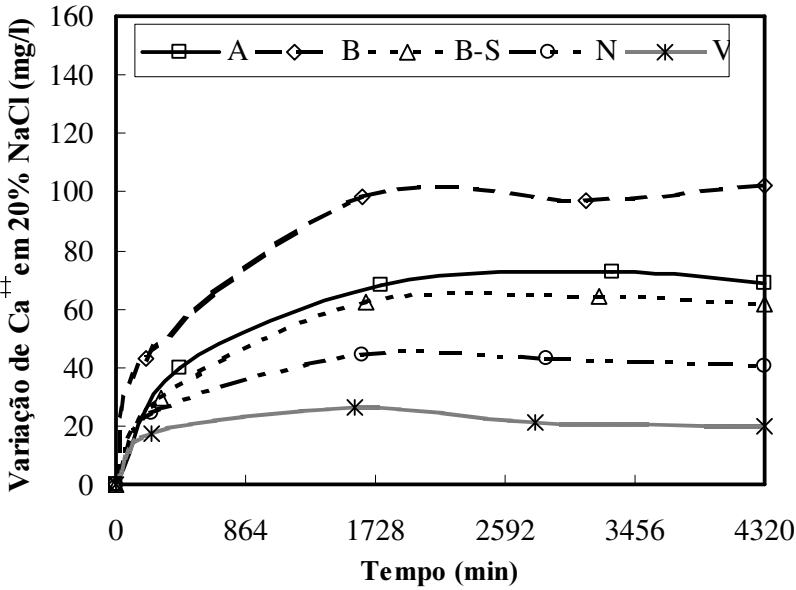


Figura 135 - Variação de cálcio em 20% NaCl durante a imersão.

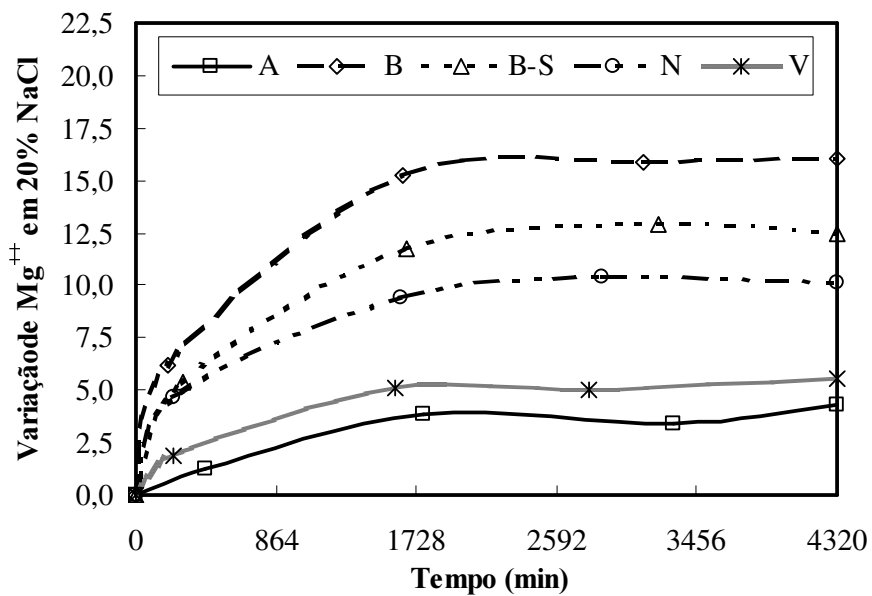


Figura 136 – Variação de magnésio em 20% NaCl durante a imersão.

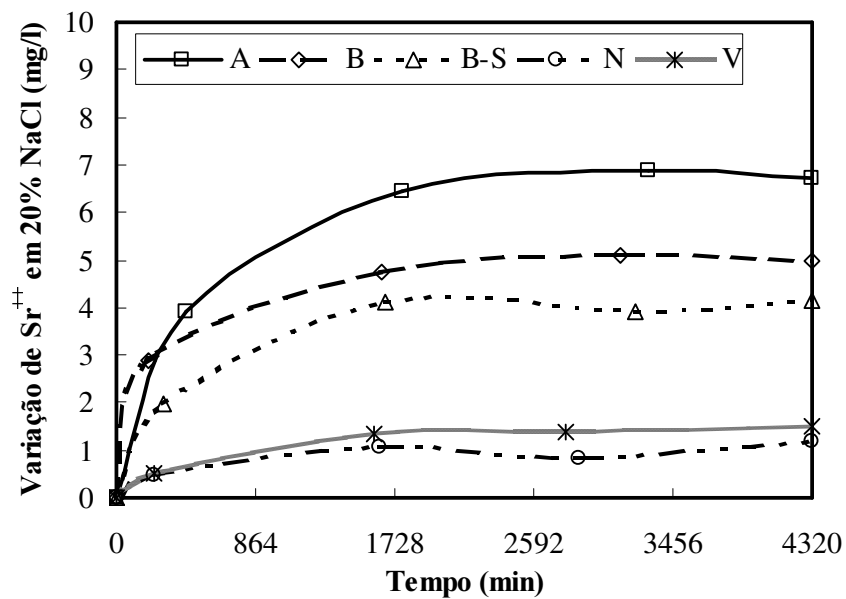


Figura 137 – Variação de estrôncio em 20% NaCl durante a imersão.

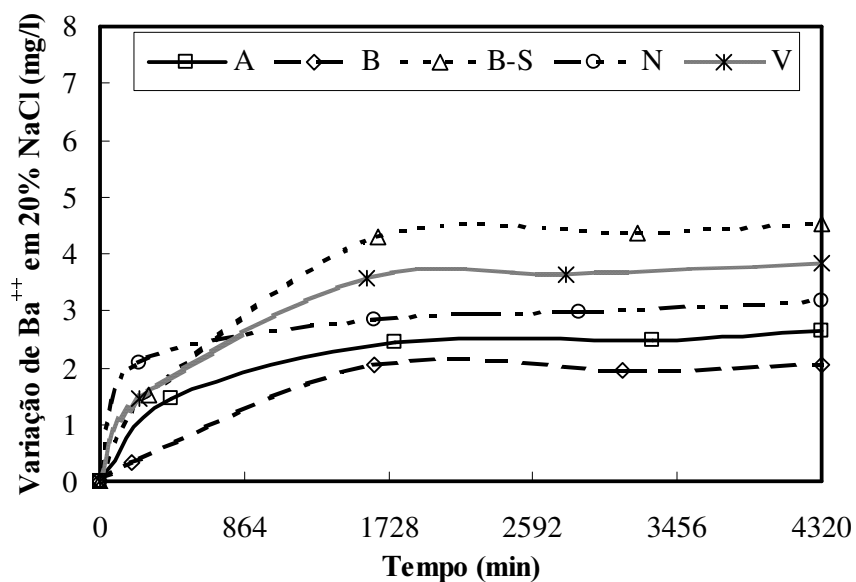


Figura 138 - Variação de bário em 20% NaCl durante a imersão.

A.1.7.4.

Cátions presentes na solução de 30% de CaCl_2

Nas Figuras 139, 140, 141, 142, 143 e 144 estão apresentados, respectivamente, os resultados dos teores de sódio, potássio, cálcio, magnésio, bário e estrôncio obtidos a partir dos ensaios de imersão realizados com 30% de cloreto de cálcio.

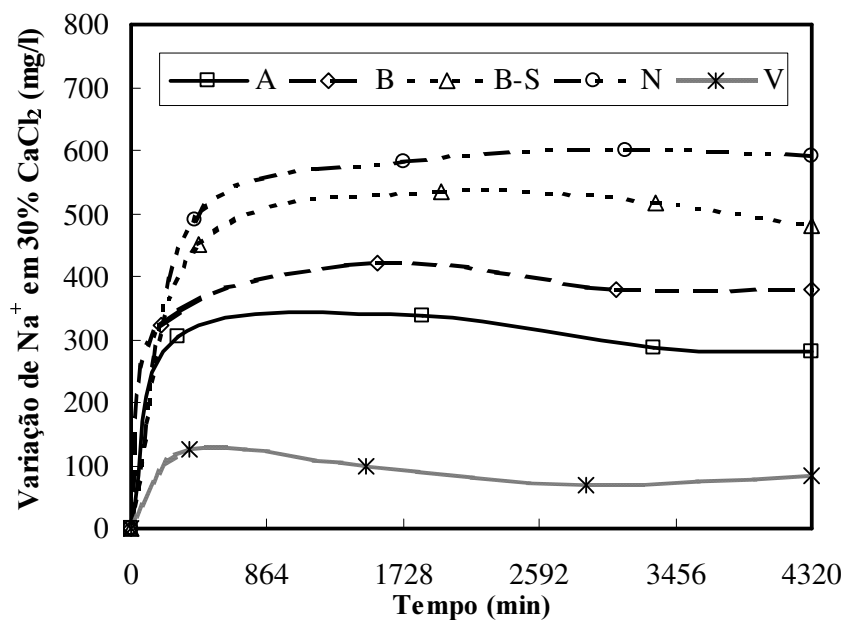


Figura 139 – Variação de sódio em 30% de CaCl_2 durante a imersão.

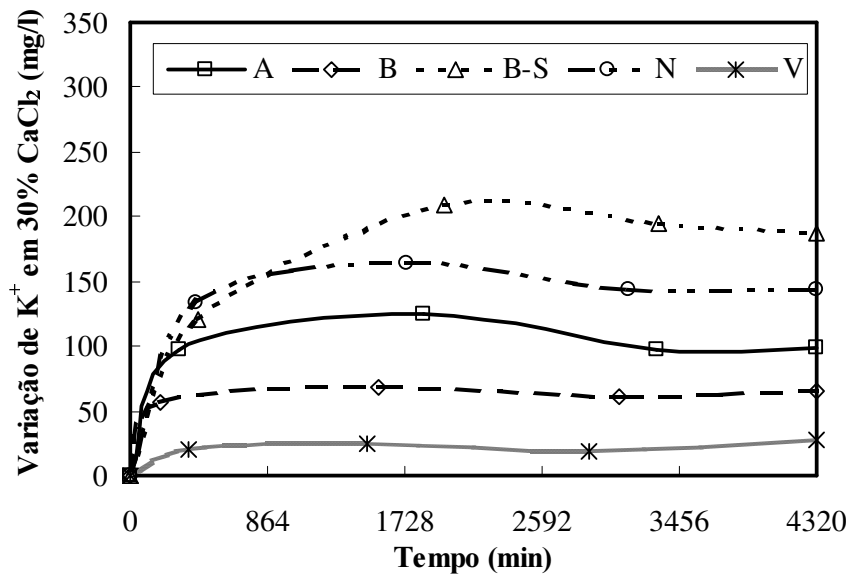


Figura 140 – Variação de potássio em 30% de $CaCl_2$ durante a imersão.

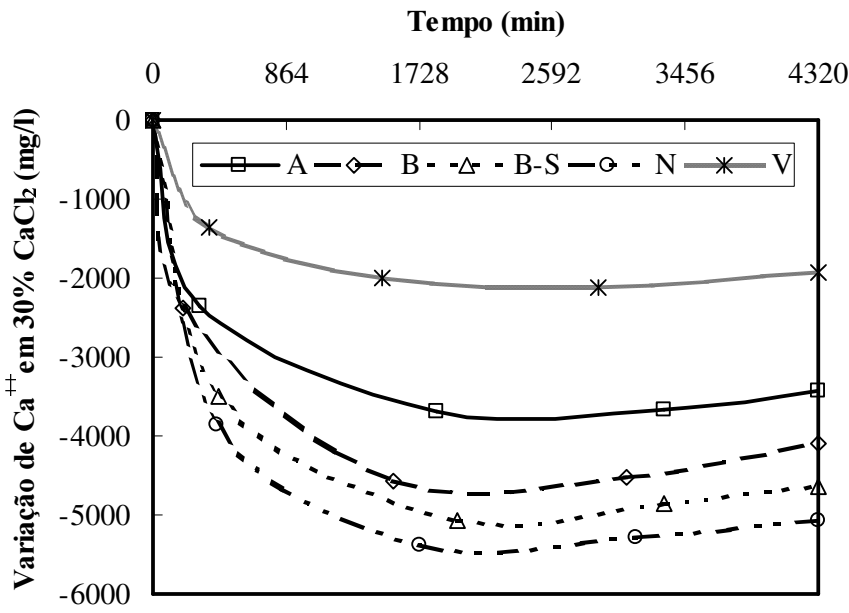


Figura 141 – Variação de cálcio em 30% de $CaCl_2$ durante a imersão.

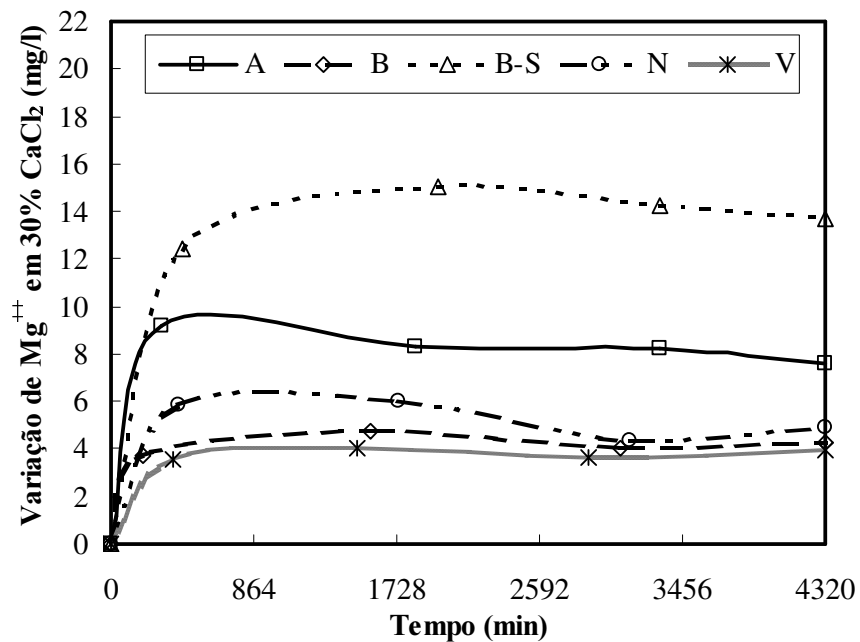


Figura 142 – Variação de magnésio em 30% de $CaCl_2$ durante a imersão.

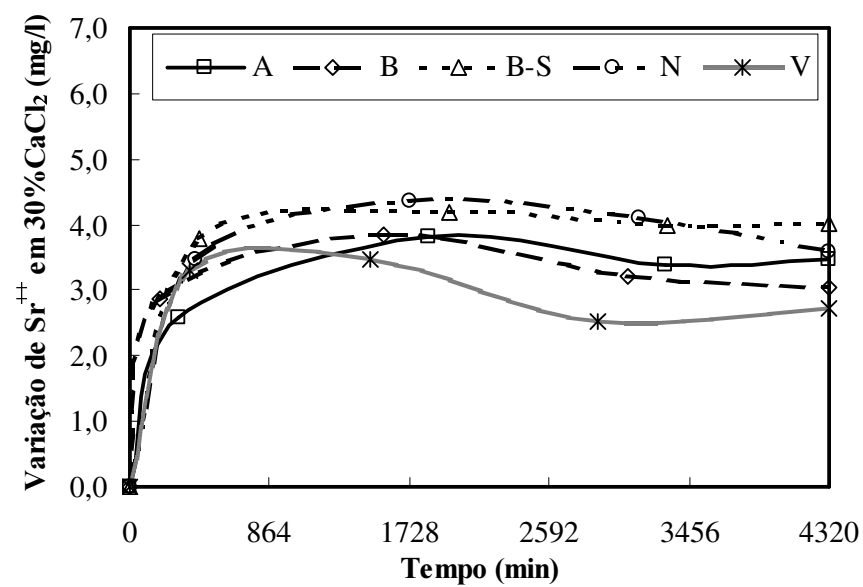


Figura 143 – Variação de estrôncio em 30% de $CaCl_2$ durante a imersão.

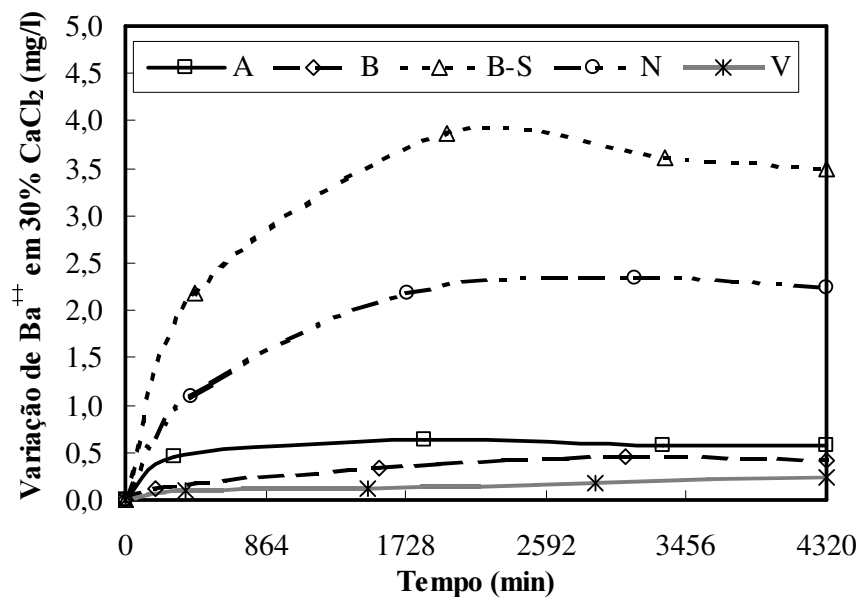


Figura 144 – Variação de bário em 30% de CaCl_2 durante a imersão.

A.1.7.5. Cátions presentes nos formiatos

Nas Figuras 145, 146, 147, 148, 149, 150 e 151 estão apresentados, respectivamente, os resultados dos teores de sódio, potássio, cálcio, magnésio, estrôncio, bário e cério obtidos com o folhelho B-S durante a imersão com os formiatos.

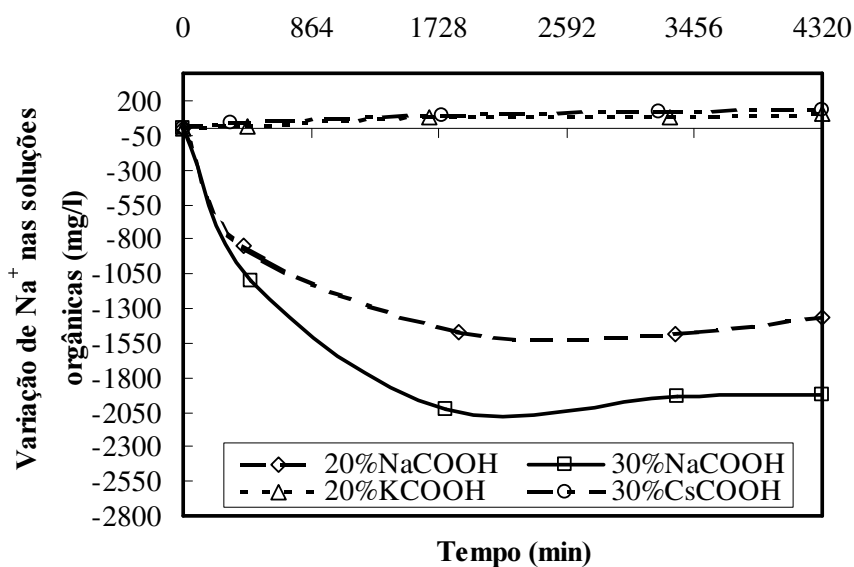


Figura 145 – Variação de sódio nas soluções orgânicas durante a imersão.

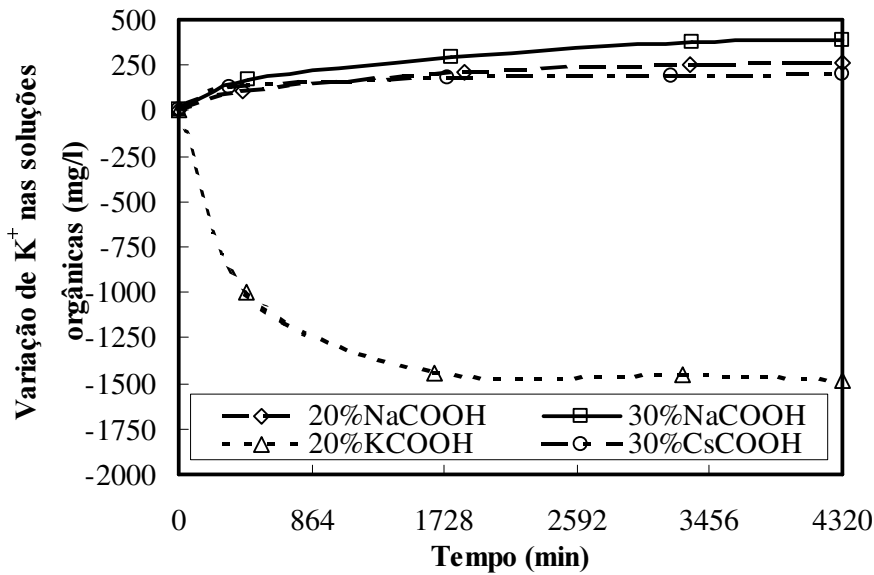


Figura 146 – Variação de potássio nas soluções orgânicas durante a imersão.

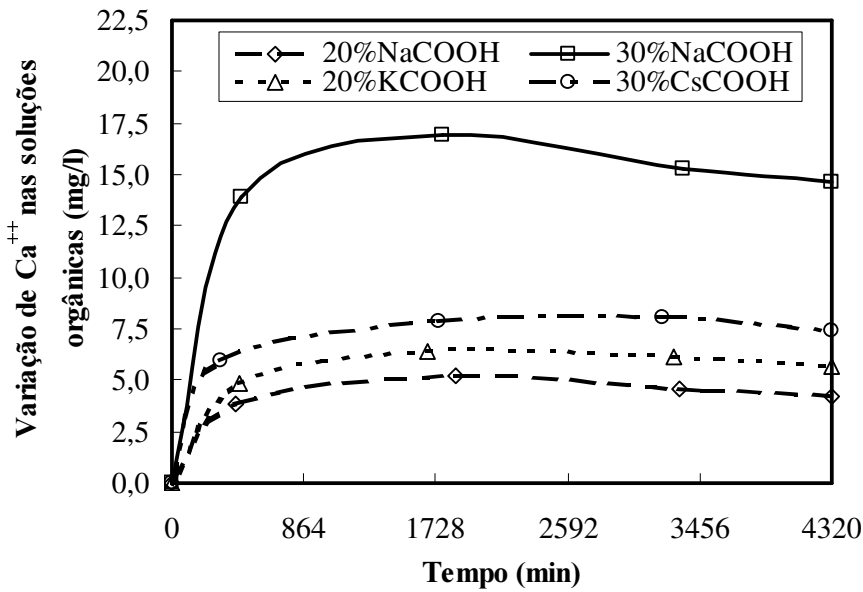


Figura 147 – Variação de cálcio nas soluções orgânicas durante a imersão.

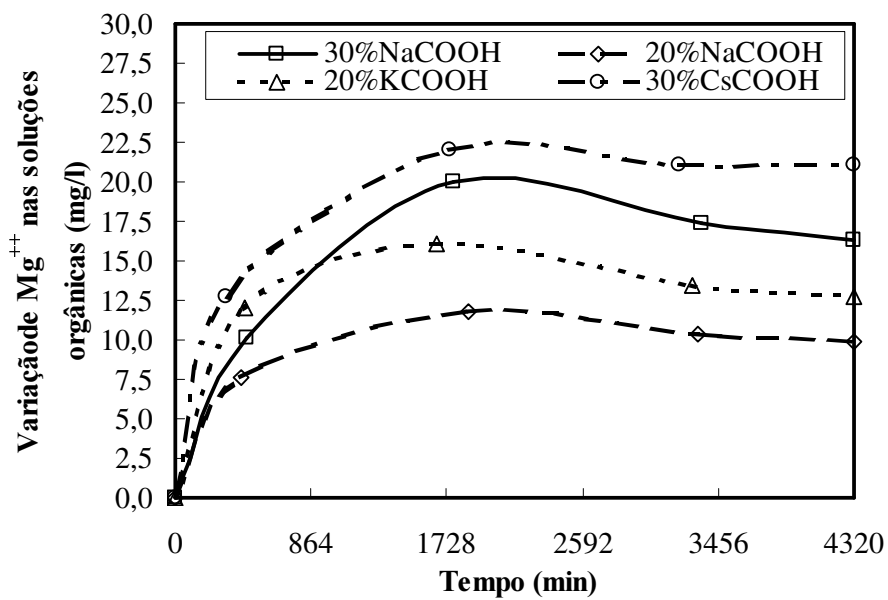


Figura 148 – Variação de magnésio nas soluções orgânicas durante a imersão.

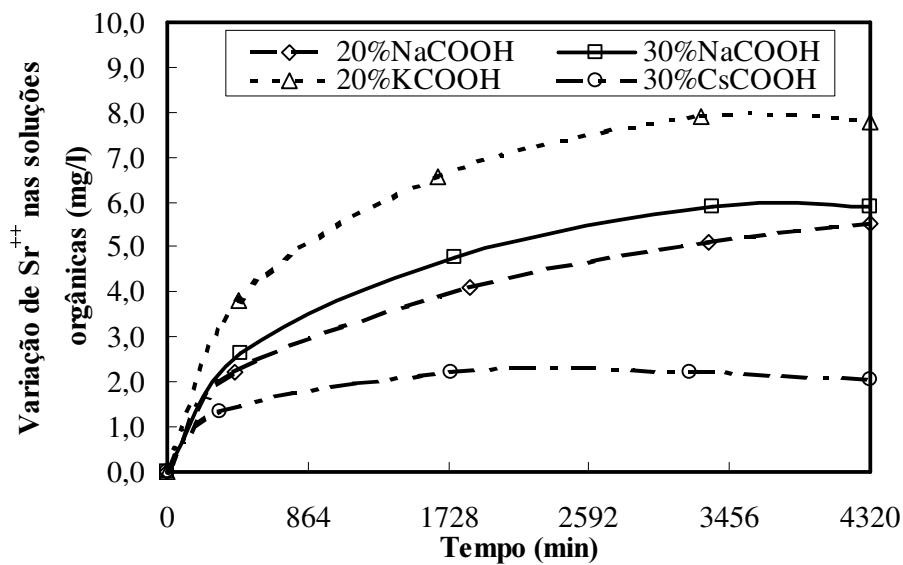


Figura 149 – Variação de estrôncio nas soluções orgânicas durante a imersão.

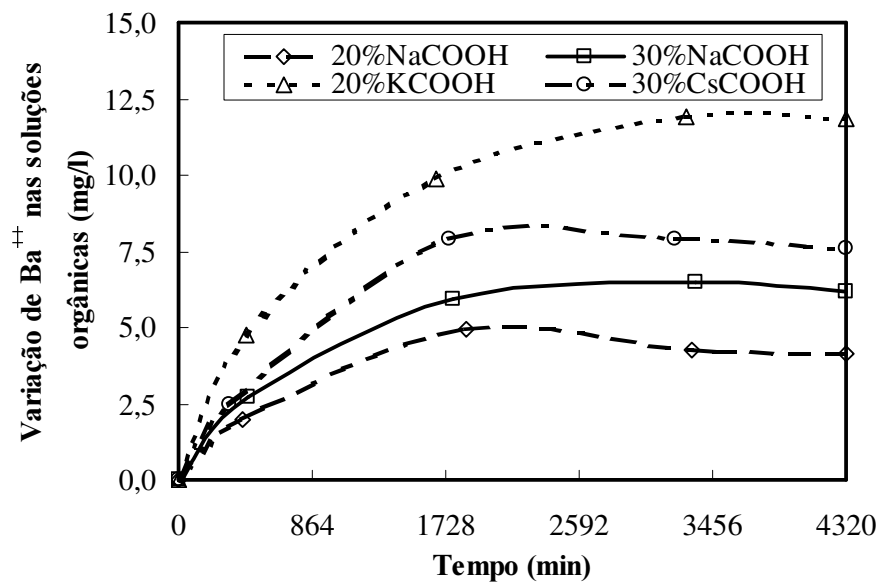


Figura 150 – Variação de bário nas soluções orgânicas durante a imersão.

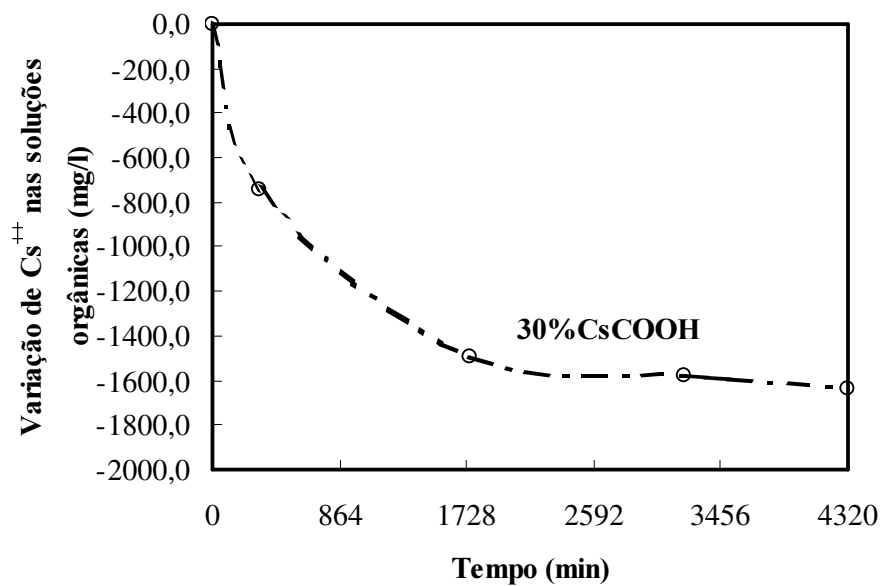


Figura 151 – Variação de césio nas soluções orgânicas durante a imersão.

A.1.7.6. Ânions

Nas Figuras 152 e 153 estão apresentados os resultados dos teores de cloretos e sulfatos presentes na água.

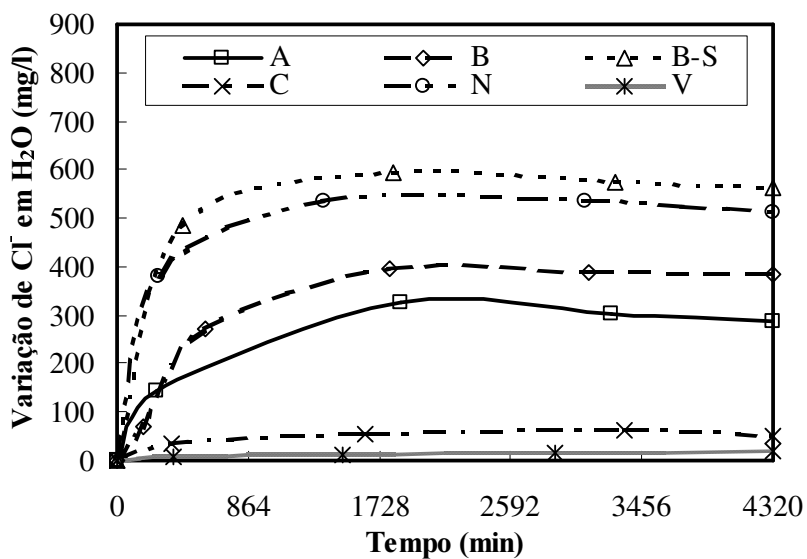


Figura 152 – Variação de cloretos na água durante a imersão.

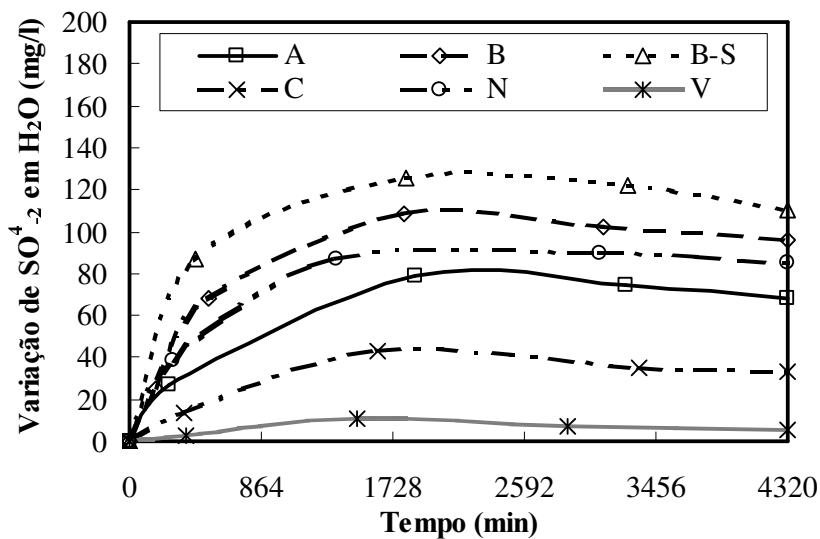


Figura 153 – Variação de sulfatos na água durante a imersão.

Apêndice 2

Resultados dos ensaios físico-químicos dos fluidos

A.2.1.

Introdução

Neste apêndice serão apresentados os resultados dos ensaios físico-químicos dos fluidos realizados ao término dos ensaios de imersão. Eles visaram avaliar o impacto da imersão nas propriedades dos fluidos. Foram analisadas as suas densidades, viscosidades, atividades e feita uma análise visual do fluido ao final dos ensaios de imersas.

A.2.2.

Densidade dos fluidos

Na Tabela 46 encontram-se os resultados dos ensaios de densidades dos fluidos.

Tabela 46 - Variação da densidade dos fluidos em função dos ensaios de imersão.

Folhelho	Solução de imersão	Antes da imersão (g/cm ³)	Após a imersão (g/cm ³)
A	H ₂ O	0,99980	0,99980
	20% KCl	1,13295	1,13375
	20% NaCl	1,14782	1,14742
	30% CaCl ₂	1,20428	1,20306
B	H ₂ O	0,99885	0,99886
	20% KCl	1,13259	1,13324
	20% NaCl	1,14528	1,14462
	30% CaCl ₂	1,20761	1,20579
B-S	H ₂ O	0,99760	0,99852
	20% KCl	1,13214	1,13254
	20% NaCl	1,14354	1,14354
	30% CaCl ₂	1,20948	1,20901
	20% NaCOOH	1,12379	1,12379
	30% NaCOOH	1,20148	1,17622
	20% KCOOH	1,17622	1,46312
	30% CsCOOH	1,45740	0,99851
C	H ₂ O	0,99909	0,99965
N	H ₂ O	0,99942	0,99944
	20% KCl	1,13090	1,13310
	20% NaCl	1,14510	1,14430
	30% CaCl ₂	1,20736	1,20553
V	H ₂ O	0,99865	0,99865
	20% KCl	1,13381	1,13381
	20% NaCl	1,14533	1,14533
	30% CaCl ₂	1,20786	1,20590

A.2.3. Viscosidade dos fluidos

A Tabela 47 apresenta os resultados dos ensaios de viscosidade.

Tabela 47 – Variação da viscosidade dos fluidos em função dos ensaios de imersão.

Folhelho	Solução de imersão	Antes da imersão (mm ² /s)	Após a imersão (mm ² /s)
A	H ₂ O	0,56843	0,57574
	20% KCl	0,56548	0,56789
	20% NaCl	0,79022	0,79215
	30% CaCl ₂	1,12643	1,12236
B	H ₂ O	0,57075	0,57928
	20% KCl	0,57917	0,58220
	20% NaCl	0,79580	0,79769
	30% CaCl ₂	1,10989	1,10499
B-S	H ₂ O	0,56843	0,57980
	20% KCl	0,57494	0,58023
	20% NaCl	0,80142	0,8046
	30% CaCl ₂	1,15637	1,14755
	20% NaCOOH	0,92443	0,92245
	30% NaCOOH	1,30330	0,92245
	20% KCOOH	0,74107	1,29547
	30% CsCOOH	0,58834	0,58899
C	H ₂ O	0,57075	0,57998
N	H ₂ O	0,57075	0,58163
	20% KCl	0,57178	0,57654
	20% NaCl	0,79080	0,79374
	30% CaCl ₂	1,10579	1,09673
V	H ₂ O	0,57075	0,57677
	20% KCl	0,57178	0,57581
	20% NaCl	0,79080	0,79234
	30% CaCl ₂	1,10589	1,10323

A.2.4. Atividade química dos fluidos

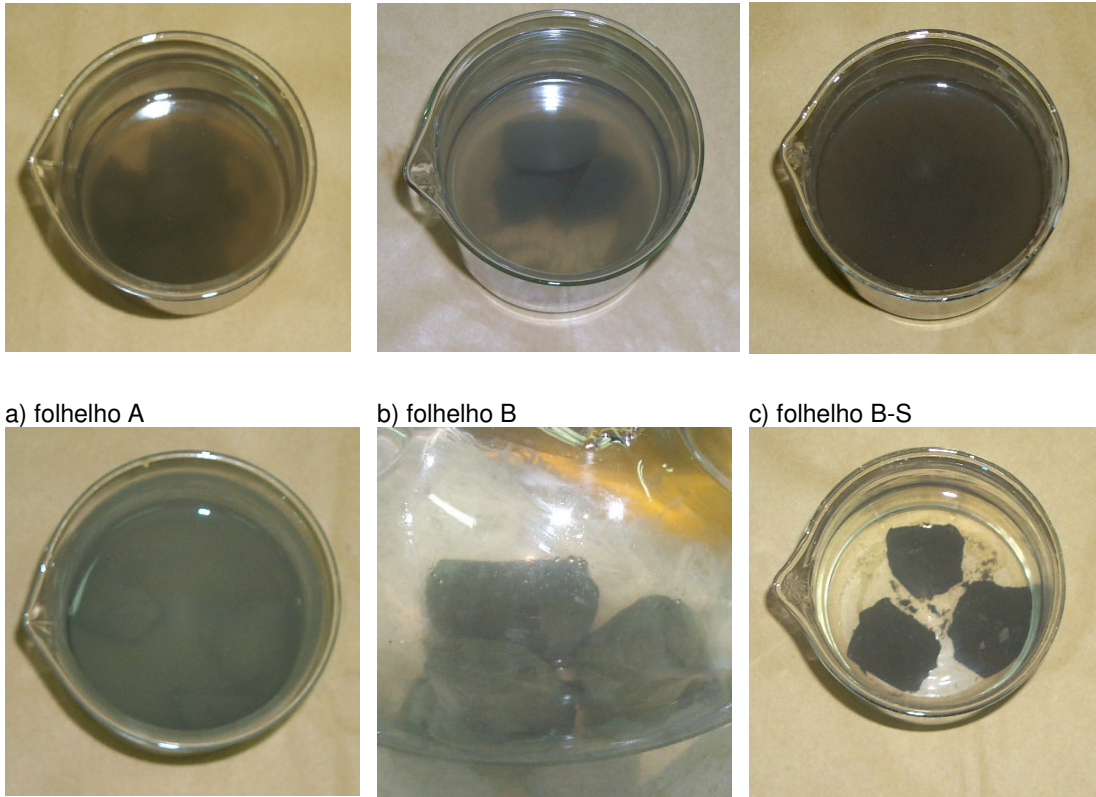
A Tabela 48 apresenta a atividade química dos fluidos.

Tabela 48 - Atividade química dos fluidos em função da interação com o folhelho B-S.

Folhelho	Solução	Antes da imersão	T (°C)	Após a imersão	T (°C)
B-S	H ₂ O	0,984	21,4	0,979	21,6
	20% KCl	0,893	21,5	0,901	21,7
	20% NaCl	0,831	21,5	0,838	21,3
	30% CaCl ₂	0,642	21,4	0,649	21,6
	20% NaCOOH	0,935	21,3	0,942	21,5
	30% NaCOOH	0,884	21,3	0,892	21,4
	20% KCOOH	0,897	21,4	0,902	21,4
	30% CsCOOH	0,861	21,6	0,871	21,3

A.2.5. Visualização das soluções

As Figuras 154, 155, 156 e 157 apresentam, respectivamente, as fotografias dos fluidos obtidas após a imersão em H_2O , NaCl, KCl e $CaCl_2$. Na Figura 158 estão apresentados os resultados dos fluidos orgânicos após a interação com o folhelho B-S.



a) folhelho A

b) folhelho B

c) folhelho B-S

d) folhelho C

e) folhelho N

f) folhelho V

Figura 154 - Visualização das soluções de água ao final dos ensaios de imersão.



a) folhelho A

b) folhelho B

c) folhelho B-S

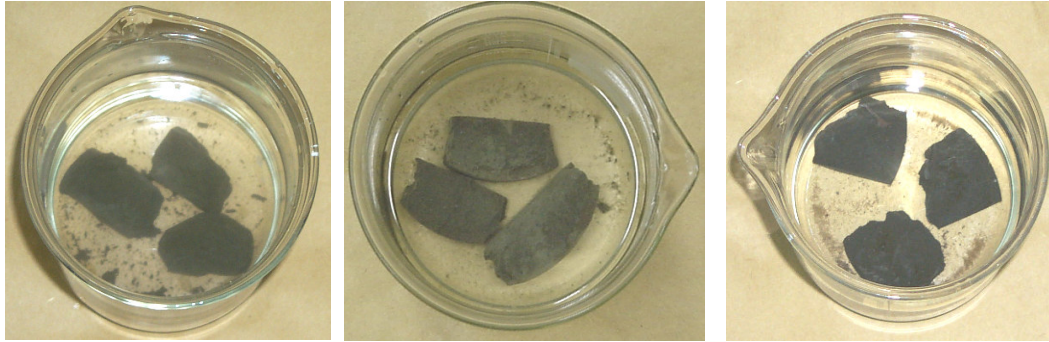


d) folhelho N



e) folhelho V

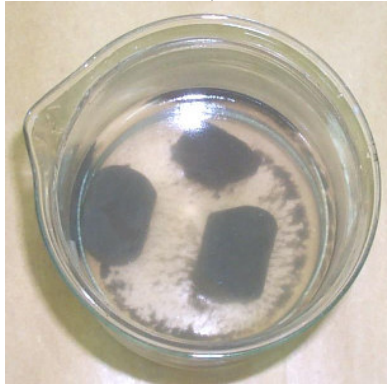
Figura 155 - Visualização das soluções de KCl ao final dos ensaios de imersão.



a) folhelho A

b) folhelho B

c) folhelho B-S

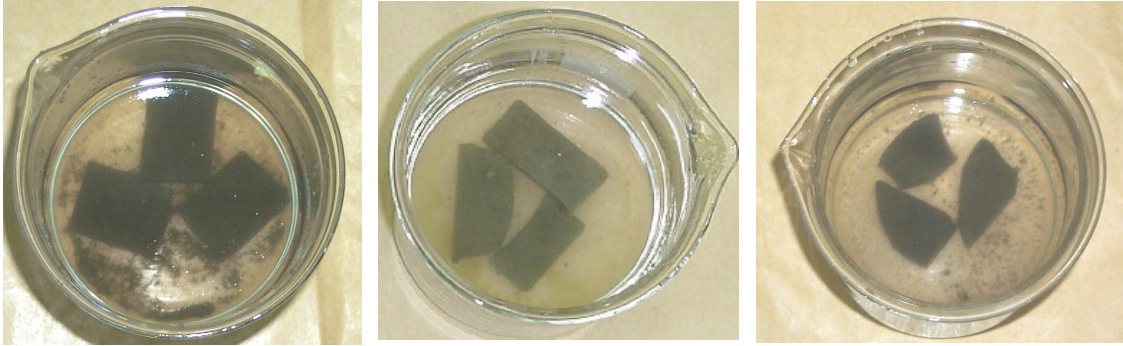


d) folhelho N



e) folhelho V

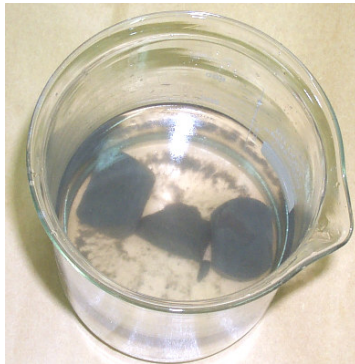
Figura 156 - Visualização das soluções de NaCl ao final dos ensaios de imersão.



a) folhelho A

b) folhelho B

c) folhelho B-S

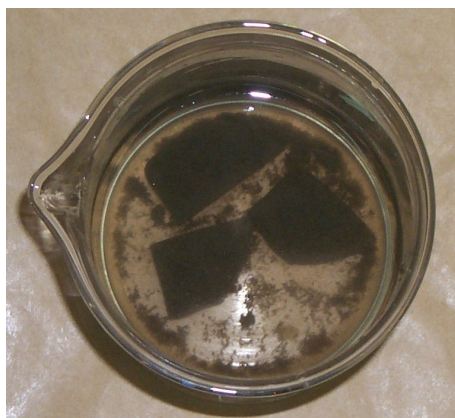


d) folhelho N



e) folhelho V

Figura 157 - Visualização das soluções de CaCl_2 ao final dos ensaios de imersão.



a) 20% NaCOOH



b) 30% NaCOOH



c) 20% KCOOH



d) 30% de CsCOOH

Figura 158 - Visualização das soluções de sais orgânicos ao final dos ensaios de imersão com o folheto B-S.

Apêndice 3

Resultados dos ensaios físico-químicos dos folhelhos

A.3.1.

Introdução

Neste apêndice estão apresentados os resultados das análises das propriedades físico-químicas dos folhelhos ao final dos ensaios de imersão.

A metodologia utilizada para realizar os ensaios após a imersão é a mesma utilizada para obter a propriedade dos folhelhos em seu estado natural, cuja metodologia de execução está descrita no Capítulo 3.

Foram analisadas alterações no seu teor de umidade, pH, atividade dos folhelhos e dos fluidos dos poros, capacidade de troca catiônica, composição química da matriz da rocha e do fluido dos poros, análise visual da rocha, perda de massa devido a desintegração superficial das amostras e análise da estrutura e composição das amostras por microscopia óptica, microscopia eletrônica e por espectroscopia de dispersão de energia.

A.3.2. Teor de umidade

A Tabela 49 apresenta os valores dos teores de umidade das amostras estudadas durante a campanha de ensaios de imersão.

Tabela 49 – Teor de umidade dos folhelhos.

Folhelho	Solução de imersão	Antes da imersão	Após a imersão
A	H ₂ O	7,29	11,03
	20% KCl	7,04	6,58
	20% NaCl	7,17	6,81
	30% CaCl ₂	7,38	6,57
B	H ₂ O	12,17	17,86
	20% KCl	12,71	11,83
	20% NaCl	12,26	11,58
	30% CaCl ₂	11,99	10,57
B-S	H ₂ O	25,96	31,71
	20% KCl	26,88	24,03
	20% NaCl	27,40	25,1
	30% CaCl ₂	27,14	23,43
	20% NaCOOH	26,67	24,93
	30% NaCOOH	25,85	22,44
	20% KCOOH	25,94	23,03
	30% CsCOOH	25,97	20
C	H ₂ O	5,45	8,6
N	H ₂ O	36,03	40,7
	20% KCl	35,62	30,34
	20% NaCl	35,70	31,03
	30% CaCl ₂	35,40	29,2
V	H ₂ O	3,09	5,04
	20% KCl	2,92	3,05
	20% NaCl	2,98	3,12
	30% CaCl ₂	3,03	3,09

A.3.3. pH das rochas

A Tabela 50 apresenta os resultados do pH dos folhelhos estudados.

Tabela 50 - pH dos folhelhos.

Folhelho	Solução	pH
A	Natural	7,08
	H ₂ O	5,34
	20% KCl	6,62
	20% NaCl	6,85
	30% CaCl ₂	6,67
B	Natural	7,03
	H ₂ O	5,23
	20% KCl	6,71
	20% NaCl	6,87
	30% CaCl ₂	6,79
B-S	Natural	7,11
	H ₂ O	5,12
	20% KCl	6,73
	20% NaCl	6,85
	30% CaCl ₂	6,69
	20% NaCOOH	7,54
	30% NaCOOH	7,62
	20% KCOOH	7,67
	30% CsCOOH	7,72
C	Natural	7,12
	H ₂ O	5,28
N	Natural	6,70
	H ₂ O	5,17
	20% KCl	6,53
	20% NaCl	6,94
	30% CaCl ₂	6,66
V	Natural	7,17
	H ₂ O	5,86
	20% KCl	6,74
	20% NaCl	6,92
	30% CaCl ₂	6,73

A.3.4.**Atividade química dos folhelhos**

Na Tabela 51 estão apresentados os resultados dos ensaios de atividade dos folhelhos ensaiados.

Tabela 51 - Atividade química dos folhelhos.

Folhelho	Solução	Temperatura (°C)	Atividade dos folhelhos
A	Natural	22,1	0,894
	H ₂ O	21,7	0,921
	20% KCl	21,4	0,886
	20% NaCl	21,2	0,883
	30% CaCl ₂	21,7	0,88
B	Natural	22,3	0,917
	H ₂ O	21,2	0,941
	20% KCl	21,2	0,905
	20% NaCl	21,4	0,907
	30% CaCl ₂	21,6	0,899
B-S	Natural	22,0	0,954
	H ₂ O	21,6	0,976
	20% KCl	21,9	0,931
	20% NaCl	21,3	0,934
	30% CaCl ₂	21,6	0,923
	20% NaCOOH	21,5	0,936
	30% NaCOOH	21,4	0,932
	20% KCOOH	21,4	0,935
C	Natural	21,7	0,731
	H ₂ O	21,4	0,765
N	Natural	21,3	0,923
	H ₂ O	21,9	0,932
	20% KCl	21,3	0,894
	20% NaCl	21,3	0,903
	30% CaCl ₂	21,9	0,892
V	Natural	21,9	0,754
	H ₂ O	21,6	0,793
	20% KCl	21,6	0,759
	20% NaCl	21,4	0,757
	30% CaCl ₂	21,5	0,758

A.3.5.**Atividade química dos fluidos dos poros dos folhelhos**

Na Tabela 52 estão apresentados os resultados dos ensaios de atividade do fluido dos poros dos folhelhos ensaiados.

Tabela 52 - Atividade química dos fluidos dos poros.

Folhelho	Solução	Temperatura (°C)	Atividade dos fluidos dos poros
A	Natural	21,9	0,965
	H ₂ O	21,8	0,972
	20% KCl	21,4	0,954
	20% NaCl	21,9	0,953
	30% CaCl ₂	21,6	0,952
B	Natural	22,8	0,958
	H ₂ O	21,4	0,968
	20% KCl	21,5	0,95
	20% NaCl	21,7	0,948
	30% CaCl ₂	21,5	0,943
B-S	Natural	22,4	0,942
	H ₂ O	21,3	0,953
	20% KCl	21,8	0,929
	20% NaCl	21,6	0,927
	30% CaCl ₂	21,9	0,925
	20% NaCOOH	20,8	0,932
	30% NaCOOH	21,3	0,93
	20% KCOOH	21,7	0,929
C	Natural	21,3	0,987
	H ₂ O	21,6	0,992
N	Natural	21,8	0,94
	H ₂ O	21,4	0,951
	20% KCl	21,9	0,926
	20% NaCl	21,5	0,924
	30% CaCl ₂	21,4	0,922
V	Natural	21,7	0,987
	H ₂ O	21,5	0,991
	20% KCl	21,7	0,981
	20% NaCl	21,5	0,979
	30% CaCl ₂	21,3	0,977

A.3.6.**Capacidade de troca catiônica**

Na Tabela 53 estão apresentados os resultados dos ensaios de capacidade de troca catiônica dos folhelhos estudados. Estes resultados foram obtidos pelas técnicas do acetato de amônia e pela técnica do azul de metileno.

Tabela 53 - Capacidade de troca catiônica pela técnica do acetato de amônio e pela técnica do azul de metileno.

Folhelho	Solução	MBT – CTC (meq/100g)		Acetato de amônio – fração total (meq/100g)						
		Fração total	Fração argila	CTC	Cátions intercambiáveis					
					Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺
A	Natural	22,57	26,95	29,1	14,8	2,9	8,7	2,0	0,63	0,07
	H ₂ O	23,20	26,02	28,95	14,6	3,1	8,4	2,1	0,68	0,07
	20% KCl	21,00	22,88	26,93	12,4	3,6	8,3	1,7	0,81	0,12
	20% NaCl	20,70	22,26	28,07	15,9	2,1	7,6	1,5	0,82	0,15
	30% CaCl ₂	21,63	23,20	26,87	12,6	2,3	9,9	1,2	0,75	0,12
B	Natural	22,88	24,14	26,22	12,3	2,4	9,7	1,4	0,42	Tr
	H ₂ O	23,20	25,08	26,09	12	2,5	9,8	1,3	0,49	Tr
	20% KCl	21,63	22,26	24,27	10,3	3,9	8,5	0,9	0,59	0,08
	20% NaCl	21,32	24,14	24,97	12,9	2,1	8,3	1,1	0,51	0,06
	30% CaCl ₂	21,00	23,51	24,47	10,1	2	10,8	1	0,52	0,05
B-S	Natural	41,69	43,88	38,42	22,4	3,6	10,4	1,8	0,15	0,07
	H ₂ O	33,23	37,93	38,84	22,7	3,4	10,7	1,9	0,12	0,02
	20% KCl	29,78	35,74	34,97	18,2	7,3	8,5	0,6	0,29	0,08
	20% NaCl	31,35	34,17	36,17	25,6	1,9	7,7	0,5	0,32	0,15
	30% CaCl ₂	32,60	36,68	35,41	19,3	2,2	12,8	0,7	0,28	0,13
	20% NaCOOH	30,41	35,11	35,18	25,5	2	6,8	0,6	0,13	0,15
	30% NaCOOH	30,09	32,92	34,98	25,9	2,3	6,1	0,4	0,17	0,11
	20% KCOOH	31,03	32,60	33,95	18,6	7,3	6,9	0,8	0,12	0,23
C	Natural	12,85	14,11	10,9	6,2	1,9	2,1	0,62	0,02	0,06
	H ₂ O	8,15	7,83	10,41	5,9	2	1,9	0,56	0,03	0,02
N	Natural	27,90	32,28	37,17	18,7	12,7	3,3	2,4	0,04	0,03
	H ₂ O	31,66	33,54	36,93	18,5	12,6	3,2	2,6	0,01	0,02
	20% KCl	27,27	28,84	32,94	13,4	15,4	2,8	1,2	0,05	0,09
	20% NaCl	31,97	33,54	35,09	21,7	9,3	2,7	1,2	0,07	0,12
	30% CaCl ₂	26,65	28,21	31,87	15,9	10,4	4,4	1,1	0,02	0,05
V	Natural	9,40	10,03	16,4	1,5	1,9	12,1	0,77	0,07	0,06
	H ₂ O	13,48	15,05	16,19	1,7	1,6	12	0,76	0,07	0,06
	20% KCl	11,60	12,54	15,25	1,1	2,9	10,6	0,46	0,08	0,11
	20% NaCl	10,35	14,42	15,31	1,9	1,4	11,2	0,59	0,08	0,14
	30% CaCl ₂	10,97	12,85	15,79	1	1,3	12,9	0,42	0,09	0,08

A.3.7.**Composição química do fluido dos poros dos folhelhos**

Na Tabela 54 estão apresentados os resultados das composições químicas dos fluidos dos poros realizados por absorção atômica (cátions), titulação (cloretos) e cromatografia iônica (sulfatos).

Tabela 54 - Composição química dos fluidos dos poros.

Folhelho	Solução	Concentração dos cátions e ânions dos poros (mg/l)					
		Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
A	Natural	14385	354	875	131	12769	9354
	H ₂ O	14298	350	873	129	12729	9311
	20% KCl	14263	1056	812	127	13468	9334
	20% NaCl	14884	341	846	132	13422	9317
	30% CaCl ₂	14253	224	1734	125	13592	9305
B	Natural	16589	158	137	112	17873	12892
	H ₂ O	16485	150	128	106	17749	12884
	20% KCl	16430	834	96	105	18453	12870
	20% NaCl	17043	146	87	103	18465	12778
	30% CaCl ₂	16447	138	903	82	18848	12759
B-S	Natural	23496	367	325	234	26734	14137
	H ₂ O	23379	353	317	224	26576	14122
	20% KCl	23313	1032	301	217	27359	14113
	20% NaCl	24035	342	292	223	27515	14033
	30% CaCl ₂	23287	308	1276	224	27964	13982
	20% NaCOOH	24019	336	257	226	26641	14094
	30% NaCOOH	24109	295	232	219	26617	14083
	20% KCOOH	23320	911	276	213	26596	14083
	30% CsCOOH	23258	313	285	217	26528	14076
C	Natural	5342	276	15	9	Tr	23
	H ₂ O	5324	271	13	6	tr	20
N	Natural	24342	428	532	176	28987	5853
	H ₂ O	24167	397	528	170	28845	5806
	20% KCl	24083	1023	501	172	29402	5814
	20% NaCl	24859	383	507	170	29538	5826
	30% CaCl ₂	24099	403	1564	164	30118	5807
V	Natural	87	21	32	46	74	66
	H ₂ O	83	19	29	43	65	62
	20% KCl	69	137	21	41	166	62
	20% NaCl	223	13	17	43	213	64
	30% CaCl ₂	59	18	188	40	263	61

A.3.8.**Composição química dos folhelhos**

Nas Tabelas 55, 56, 57, 58, 59 e 60 estão apresentados, respectivamente, os resultados das análises químicas dos folhelhos A, B, B-S, C, N e V.

Tabela 55 - Resultados das análises químicas do folhelho A.

Composição (%)	Folhelho A				
	Natural	H ₂ O	20% NaCl	20% KCl	30% CaCl ₂
SiO ₂	40,4	40,3	40,3	40,3	40,2
Al ₂ O ₃	13,0	12,9	12,8	12,8	12,7
CaO	18,1	18,2	18,0	17,9	18,7
P.F.	15,43	15,71	15,83	15,44	15,66
Fe ₂ O ₃	5,8	5,7	5,6	5,9	5,5
K ₂ O	2,5	2,5	2,3	2,9	2,3
MgO	1,5	1,4	1,4	1,6	1,3
Na ₂ O	2,1	1,9	2,6	1,9	1,9
TiO ₂	0,78	0,79	0,71	0,63	0,61
P ₂ O ₅	0,32	0,33	0,22	0,19	0,28
MnO	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
BaO	0,0269	0,0243	0,0235	0,0323	0,0629

Tabela 56 - Resultados das análises químicas do folhelho B.

Composição (%)	Folhelho B				
	Natural	H ₂ O	20% NaCl	20% KCl	30% CaCl ₂
SiO ₂	42,5	42,4	42,2	42,3	42,2
Al ₂ O ₃	13,7	13,8	13,7	13,6	13,6
CaO	15,1	15	14,9	14,9	15,6
P.F.	16,35	16,61	16,43	16,22	16,67
Fe ₂ O ₃	5,1	5,2	5,2	5,1	5,2
K ₂ O	2,3	2,2	2,2	2,8	2,2
MgO	1,6	1,5	1,6	1,6	1,5
Na ₂ O	1,6	1,5	2,0	1,5	1,5
TiO ₂	0,74	0,76	0,76	0,68	0,71
P ₂ O ₅	0,15	0,16	0,14	0,16	0,16
MnO	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
BaO	0,0269	0,0258	0,0252	0,0246	0,0205

Tabela 57 - Resultados das análises químicas do folhelho B-S.

Composição (%)	Folhelho B-S								
	Natural	H ₂ O	20% NaCl	20% KCl	30% CaCl ₂	20% Na(*)	30% Na(*)	20% K(*)	30% Cs(*)
SiO ₂	47,4	47,2	47,1	47,3	47,2	47,4	47,3	47,4	47,2
Al ₂ O ₃	13,8	13,8	13,7	13,7	13,7	13,7	13,6	13,7	13,6
CaO	9,7	9,6	9,6	9,6	10,4	9,5	9,5	9,6	9,5
P.F.	12,84	12,85	13,08	12,99	12,85	12,97	12,93	12,42	12,33
Fe ₂ O ₃	5,9	5,9	5,8	5,9	5,8	5,8	5,8	5,9	5,7
K ₂ O	3,6	3,6	3,5	4,0	3,5	3,5	3,6	4,1	3,4
MgO	2,4	2,4	2,3	2,3	2,4	2,3	2,3	2,4	2,4
Na ₂ O	2,5	2,4	3,0	2,4	2,3	2,9	3,1	2,5	2,4
TiO ₂	0,88	0,53	0,67	0,71	0,77	0,63	0,64	0,86	0,85
P ₂ O ₅	0,21	0,23	0,27	0,26	0,25	0,27	0,26	0,24	0,22
MnO	0,09	0,09	0,11	0,08	0,09	0,08	0,08	0,07	0,07
BaO	0,0641	0,0621	0,0748	0,0842	0,0793	0,0515	0,0646	0,0637	**

(*) = COOH; ** = análise de Ba prejudicada pela presença de Cs.

Tabela 58 - Resultados das análises químicas do folhelho C.

Composição (%)	Folhelho C	
	Natural	H ₂ O
SiO ₂	56,9	56,8
Al ₂ O ₃	21,5	21,6
CaO	0,5	0,6
P.F.	7,12	7,24
Fe ₂ O ₃	7,5	7,4
K ₂ O	2,6	2,6
MgO	1,7	1,7
Na ₂ O	0,6	0,59
TiO ₂	0,91	0,91
P ₂ O ₅	0,15	0,14
MnO	0,11	0,12
BaO	0,0742	0,0731

Tabela 59 - Resultados das análises químicas do folhelho N.

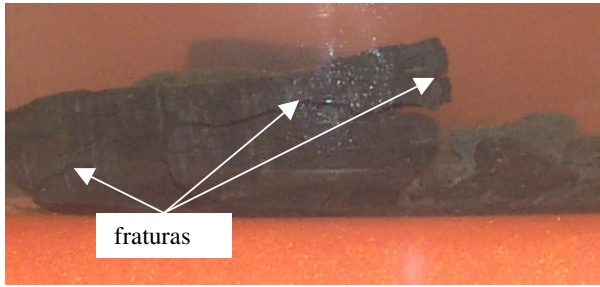
Composição (%)	Folhelho N				
	Natural	H ₂ O	NaCl	KCl	CaCl ₂
SiO ₂	63,4	63,3	63,2	63,3	63,3
Al ₂ O ₃	13,6	13,5	13,4	13,3	13,4
CaO	0,2	0,2	0,1	0,2	0,8
P.F.	9,01	9,65	9,46	9,48	9,04
Fe ₂ O ₃	5,4	5,4	5,3	5,2	5,5
K ₂ O	2,8	2,8	2,7	3,2	2,7
MgO	1,7	1,6	1,6	1,6	1,6
Na ₂ O	1,9	1,9	2,4	1,7	1,7
TiO ₂	0,66	0,64	0,58	0,55	0,57
P ₂ O ₅	0,034	0,043	0,058	0,053	0,038
MnO	0,03	0,03	0,07	0,06	0,03
BaO	0,0477	0,042	0,044	0,039	0,035

Tabela 60 - Resultados das análises químicas do folhelho V.

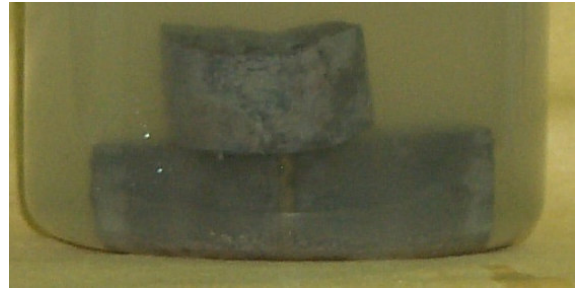
Composição (%)	Folhelho V				
	Natural	H ₂ O	NaCl	KCl	CaCl ₂
SiO ₂	51,1	51	50,9	50,9	51,0
Al ₂ O ₃	20,7	20,6	20,6	20,6	20,5
CaO	3,7	3,6	3,5	3,7	4,0
P.F.	11,04	11,72	11,41	11,27	11,73
Fe ₂ O ₃	6,8	6,7	6,7	6,6	6,5
K ₂ O	2,3	2,2	2,2	2,5	2,1
MgO	3,1	3,1	3,2	3,2	3,0
Na ₂ O	0,3	0,2	0,6	0,3	0,3
TiO ₂	0,62	0,59	0,58	0,54	0,56
P ₂ O ₅	0,15	0,15	0,16	0,16	0,12
MnO	0,1	0,09	0,1	0,1	0,1
BaO	0,0433	0,0429	0,0457	0,0512	0,0623

A.3.9. Integridade das amostras após a imersão

Nas Figuras 159, 160, 161 e 162 estão apresentados, respectivamente, as imagens das amostras dos folhelhos ao final dos ensaios de imersão em água, cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de cálcio. A Figura 163 apresenta as amostras do folhelho B-S ao final dos ensaios de imersão com os sais orgânicos.



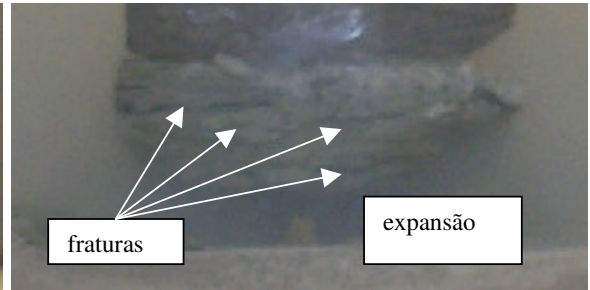
a) folhelho A



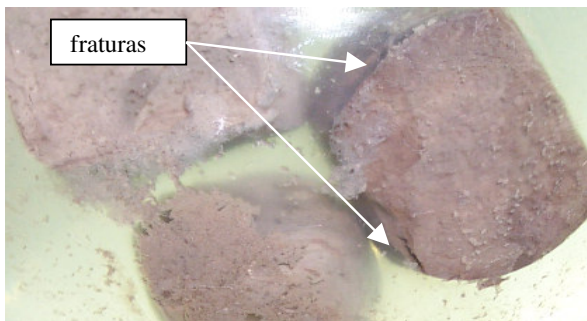
b) folhelho B



c) folhelho B-S



d) folhelho C



e) folhelho N



f) folhelho V

Figura 159 - Visualização das amostras dos folhelhos ao final dos ensaios de imersão em água de-ionizada.



a) Folhelho A



b) Folhelho B



c) Folhelho B-S

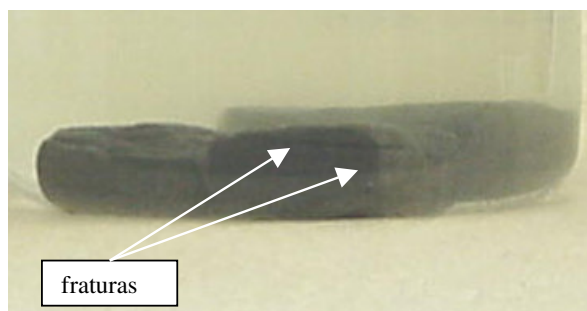


d) Folhelho N



e) Folhelho V

Figura 160 - Visualização das amostras dos folhelhos ao final dos ensaios de imersão em solução de 20% NaCl.



a) folhelho A



b) folhelho B



c) folhelho B-S

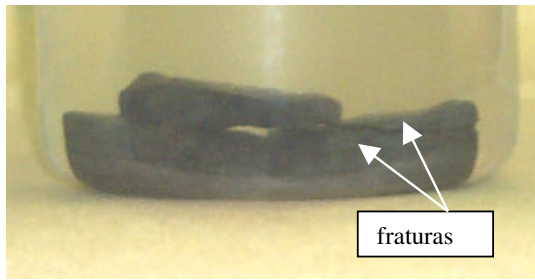


d) folhelho N

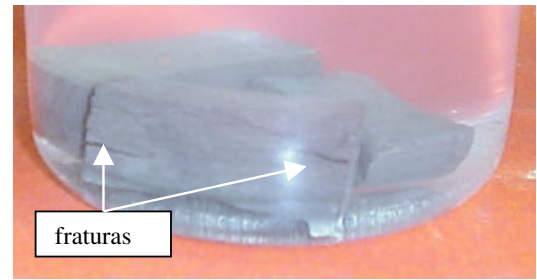


e) folhelho V

Figura 161 - Visualização das amostras dos folhelhos ao final dos ensaios de imersão em solução de 20% KCl.



a) Folhelho A



b) Folhelho B



c) Folhelho B-S



d) Folhelho N



e) Folhelho V

Figura 162 - Visualização das amostras dos folhelhos ao final dos ensaios de imersão em solução de 30%CaCl₂.



a) 20% NaCOOH



b) 30% NaCOOH



c) 20% KCOOH



d) 30% CsCOOH

Figura 163 - Visualização das amostras do folhelho B-S ao final dos ensaios de imersão com os sais orgânicos.

A.3.10. Perda de massa

Na Tabela 61 estão apresentados os valores do peso seco total inicial e o peso seco do material disperso do folhelho no final dos ensaios de imersão.

Tabela 61 - Material sólido dos folhelhos dispersos nos fluidos.

Folhelho	Solução de imersão	Peso seco antes da imersão (g)	Peso disperso (g)
A	H ₂ O	65,24	3,82
	20% KCl	65,52	0,59
	20% NaCl	65,32	0,94
	30% CaCl ₂	65,19	1,59
B	H ₂ O	62,37	2,64
	20% KCl	62,11	0,80
	20% NaCl	62,40	0,70
	30% CaCl ₂	62,79	0,55
B-S	H ₂ O	55,62	2,67
	20% KCl	54,83	0,54
	20% NaCl	54,95	0,74
	30% CaCl ₂	55,05	0,70
	20% NaCOOH	54,83	1,78
	30% NaCOOH	54,95	1,54
	20% KCOOH	55,62	1,38
	30% CsCOOH	54,94	1,53
C	H ₂ O	66,85	3,79
N	H ₂ O	51,46	2,09
	20% KCl	51,81	0,60
	20% NaCl	51,58	0,55
	30% CaCl ₂	51,70	0,91
V	H ₂ O	67,90	0,89
	20% KCl	68,01	0,26
	20% NaCl	67,97	0,43
	30% CaCl ₂	67,94	0,48

A.3.11.**Microscopia ótica, eletrônica e espectroscopia de dispersão de energia**

A seguir estão apresentados os resultados das alterações nas superfícies das amostras do folhelho B-S obtidas através de microscopia óptica (da Figura 164 a 170) e por microscopia eletrônica (da Figura 171 a 177). Além destes, estão apresentados os resultados dos ensaios químicos dos elementos presentes nas amostras obtidos através do espectroscópio de dispersão de energia (da Figura 178 a 184).

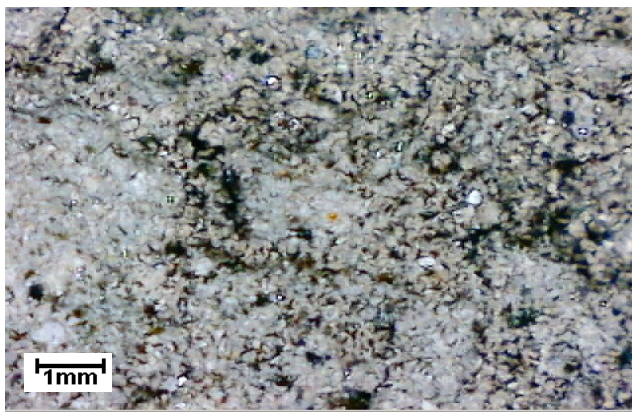


Figura 164 - Folhelho B-S após a imersão em água.

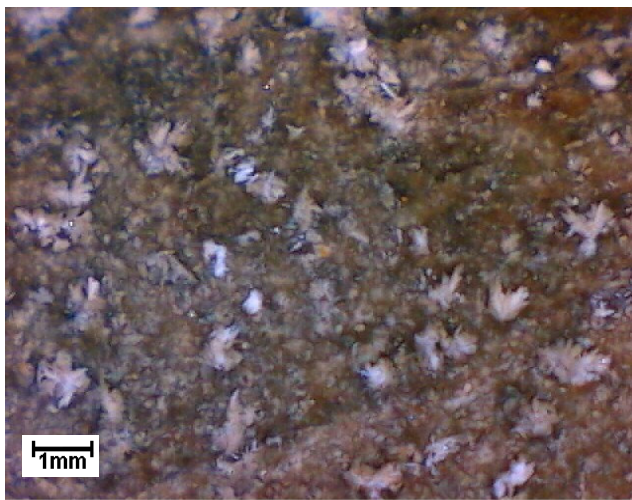


Figura 165 - Folhelho B-S após a imersão em 20% NaCl.

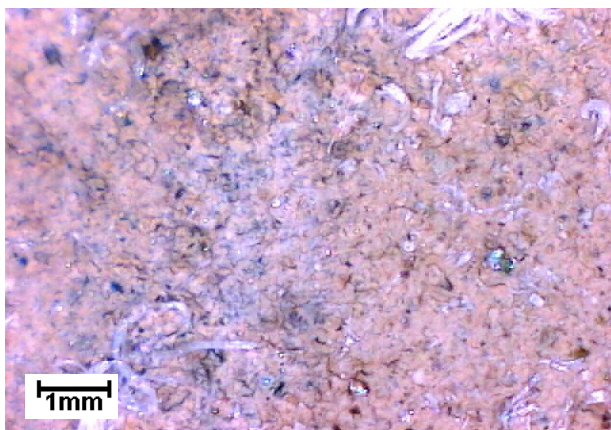


Figura 166 - Folhelho B-S após a imersão em 20% KCl.

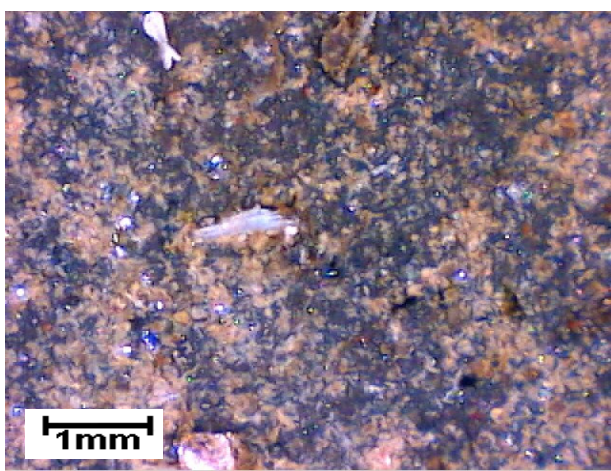


Figura 167 - Folhelho B-S após a imersão em 30% CaCl_2 .

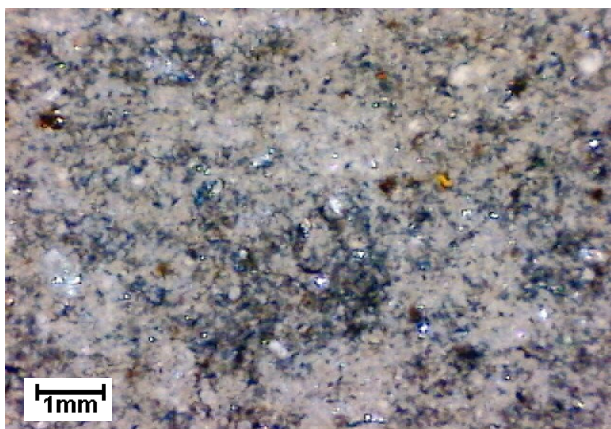


Figura 168 - Folhelho B-S após a imersão em 20% NaCOOH .

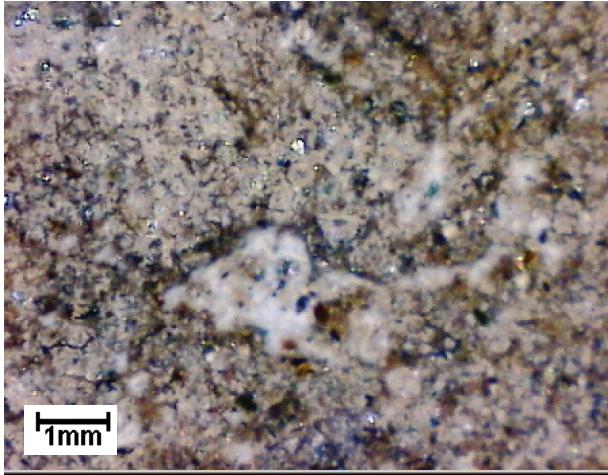


Figura 169 - Folhelho B-S após a imersão em 20% KCOOH.

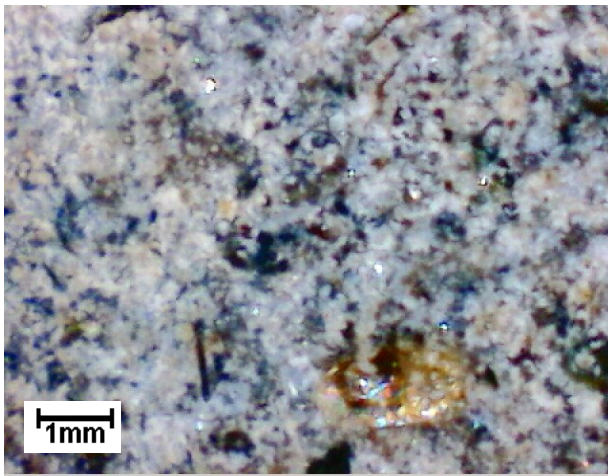


Figura 170 - Folhelho B-S após a imersão em 30% CsCOOH.

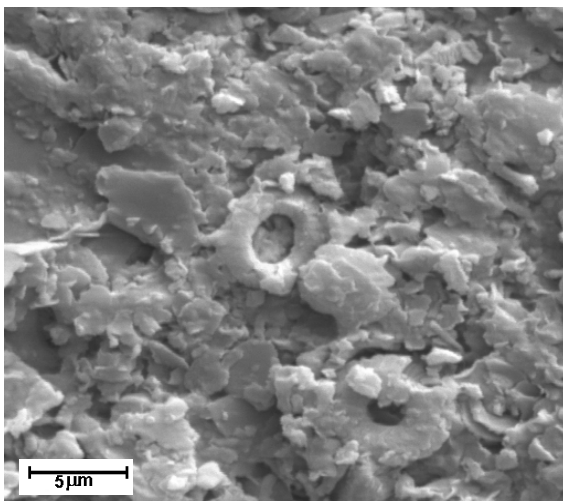


Figura 171 - MEV do Folhelho B-S após a imersão em H₂O.

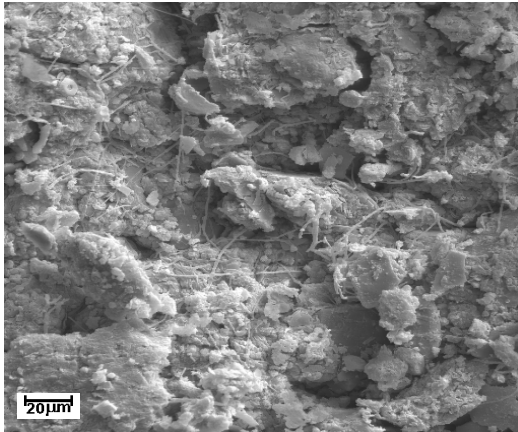


Figura 172 - MEV do Folhelho B-S após a imersão em 20%NaCl.

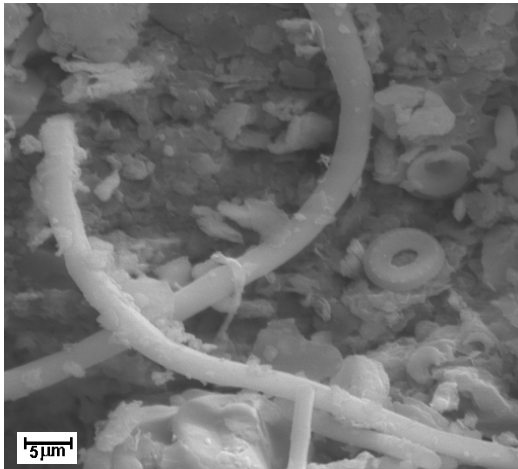


Figura 173 - MEV do Folhelho B-S após a imersão em 20% KCl.

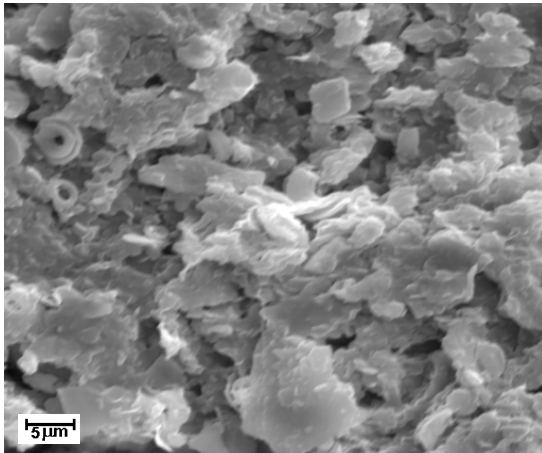


Figura 174 - MEV do Folhelho B-S após a imersão em 30% CaCl₂.

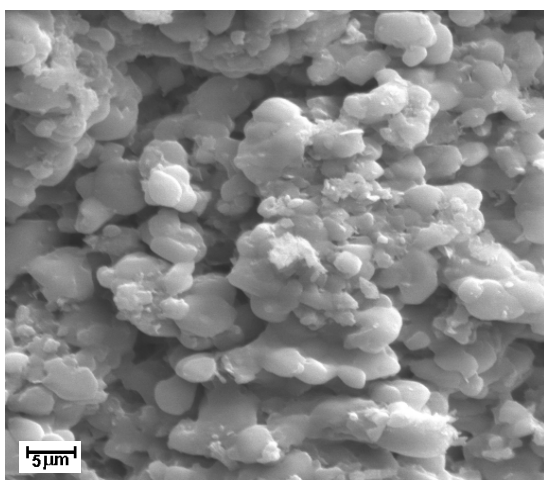


Figura 175 - MEV do Folhelho B-S após a imersão em 20% NaCOOH.

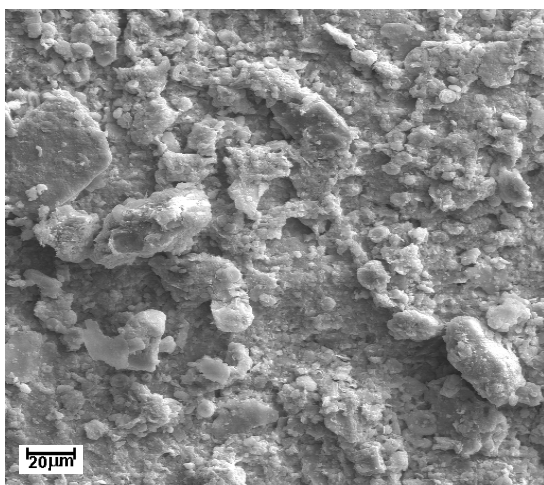


Figura 176 - MEV do Folhelho B-S após a imersão em 20% KCOOH.

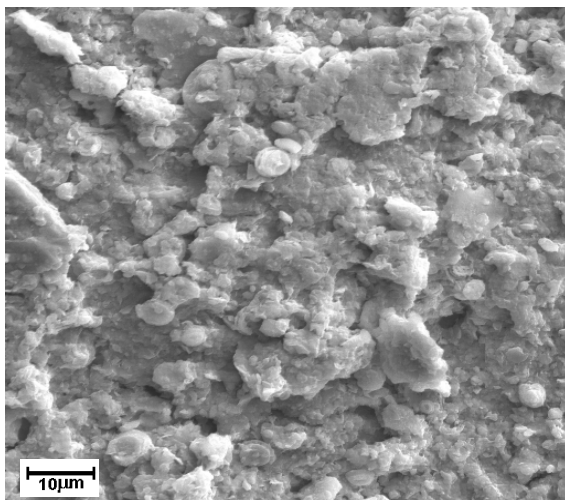


Figura 177 - MEV do Folhelho B-S após a imersão em 30% CsCOOH.

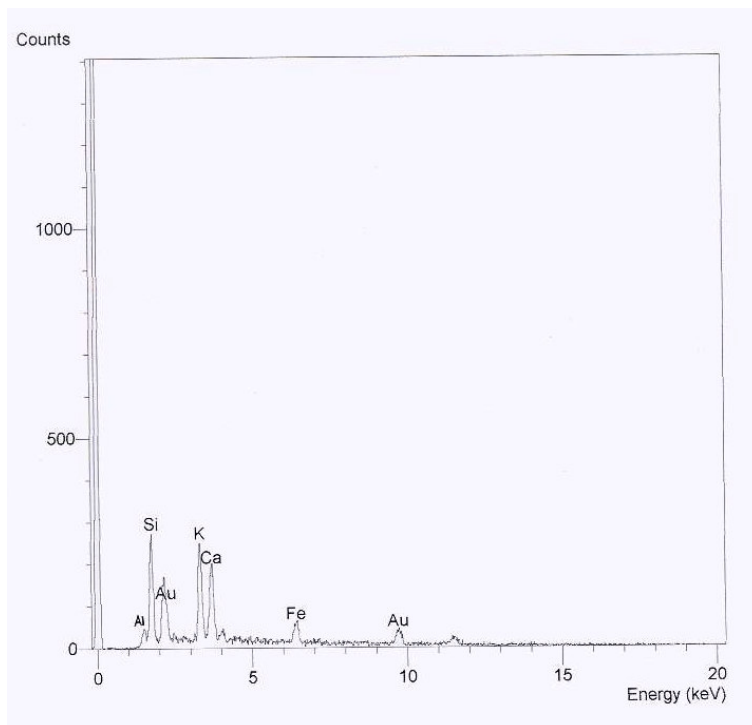


Figura 178 - EDS do Folhelho B-S após a imersão em H₂O.

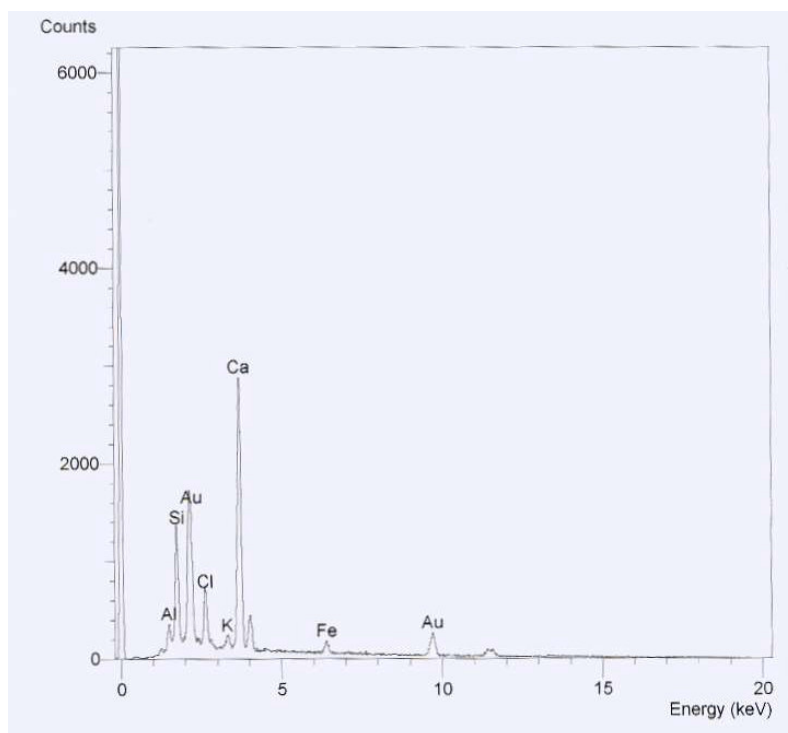


Figura 179 - EDS do folhelho B-S após a imersão em NaCl.

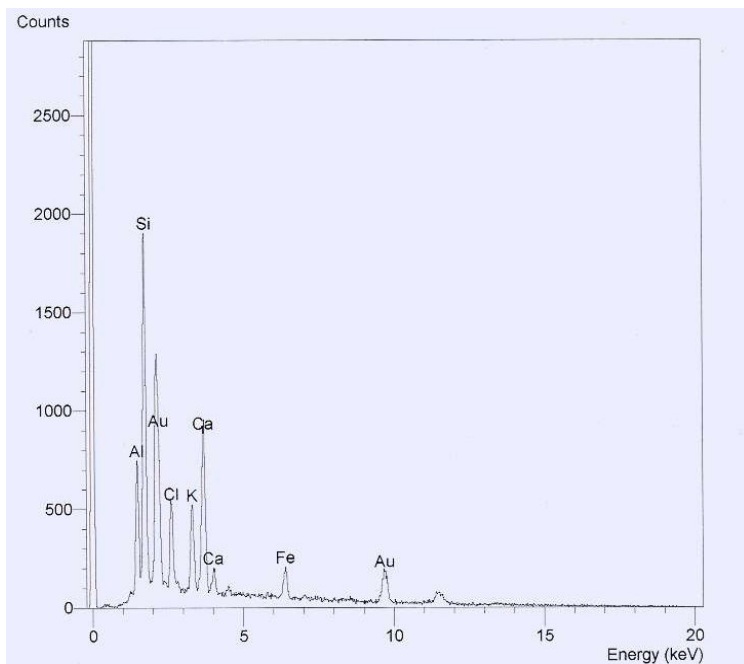


Figura 180 - EDS do Folhelho B-S após a imersão em 20% KCl_2 .

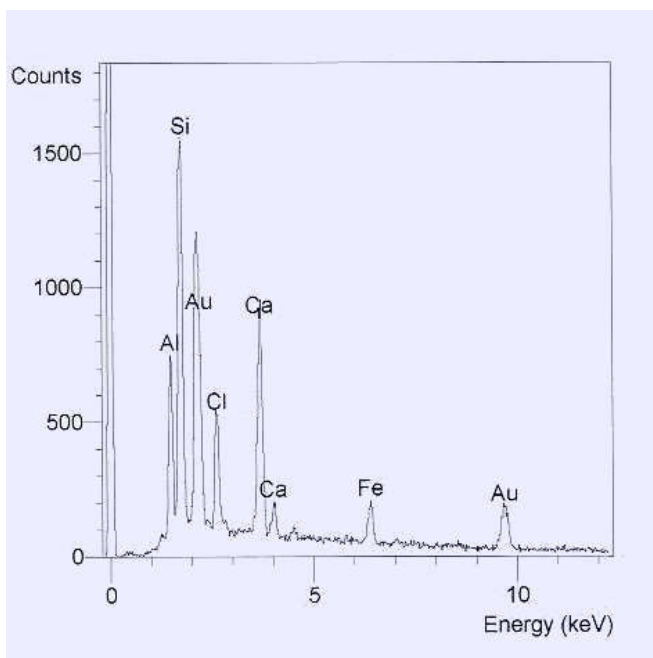


Figura 181 - EDS do Folhelho B-S após a imersão em 30% $CaCl_2$.

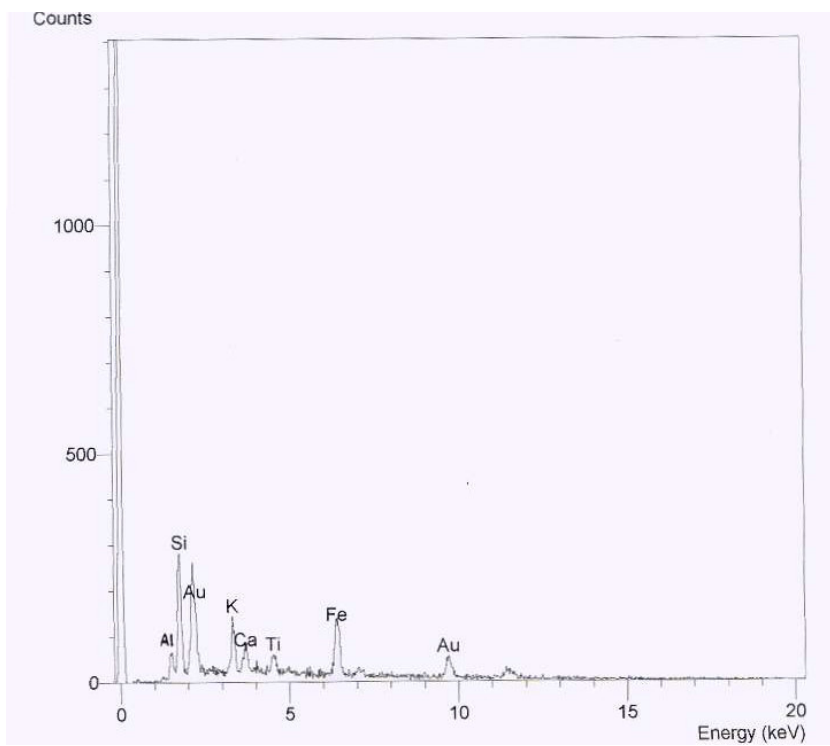


Figura 182 - EDS do Folhelho B-S após a imersão em 20% NaCOOH.

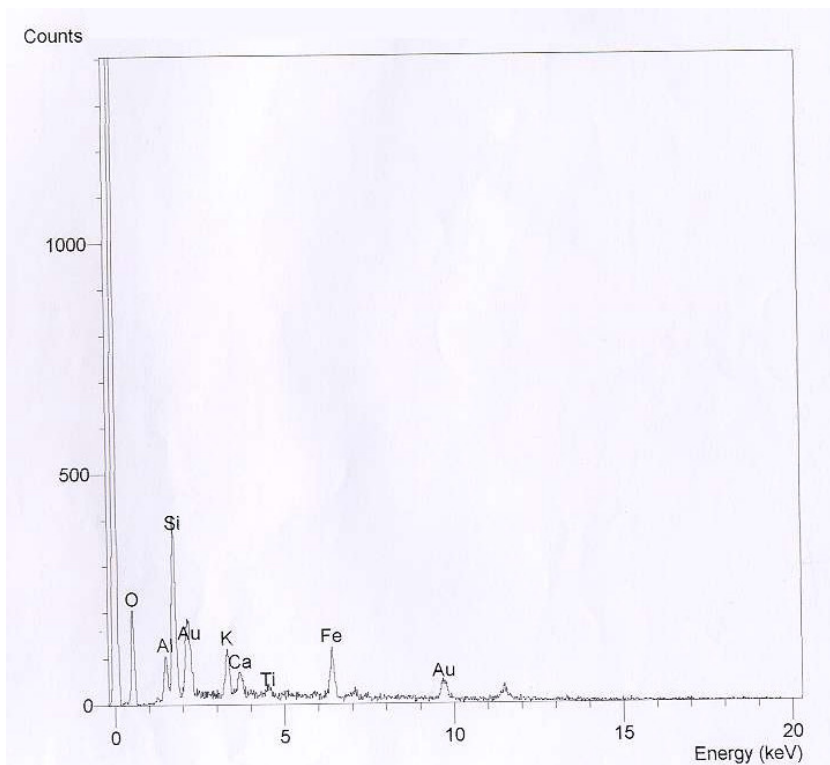


Figura 183 - EDS do folhelho B-S – após a imersão em 20% KCOOH.

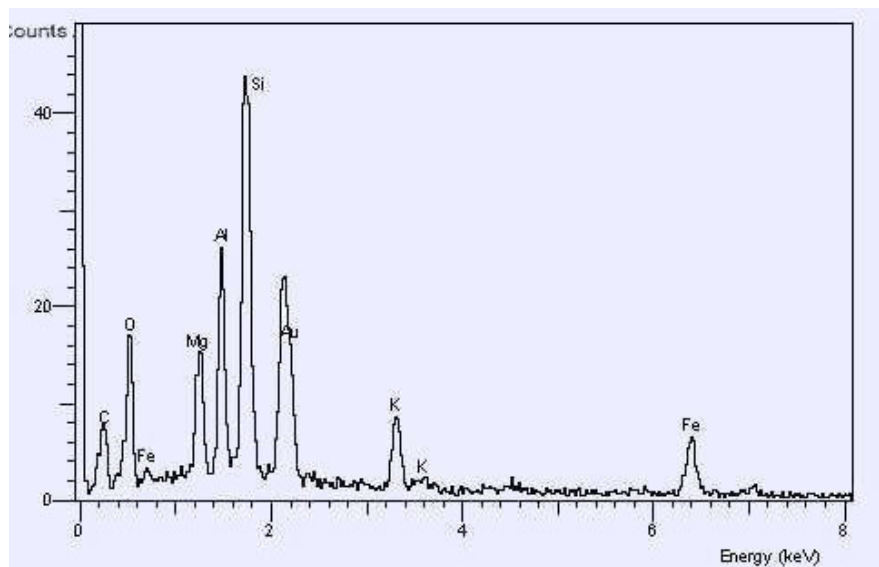


Figura 184 - EDS do Folhelho B-S após a imersão em 30% CsCOOH.