



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**APLICAÇÃO DA CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM AO
PROCESSO DE DESVOLATIZAÇÃO DE XISTO**

AUTOR: Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa

Dissertação submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas - SP

Abril de 2001

I

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE



721.0692

UNIDADE CC
 N.º CHAMADA:
T/ UNICAMP
P649a
 V. _____ Ex. _____
 TOMBO BC/ 46764
 PROC. 16- 892/01
 C ☐ D ☒
 PREC. R\$11,00
 DATA 27/10/01
 N.º CPD _____

CM00161031-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P649a

Pimentel, Wagner Roberto de Oliveira.

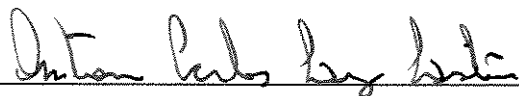
Aplicação da cinética de primeira ordem ao processo de desvolatilização de xisto / Wagner Roberto de Oliveira Pimentel. –Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

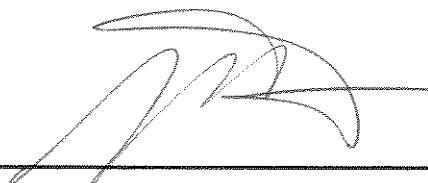
1. Xisto. 2. Pirólise. 3. Matéria orgânica. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Wagner Roberto de Oliveira Pimentel e aprovada em 27 de Abril de 2001 pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes membros:



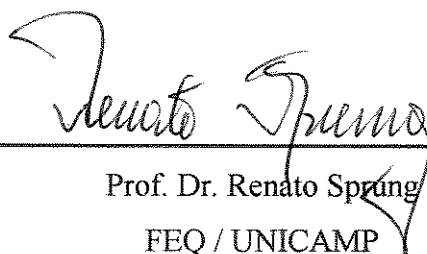
Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa

FEQ / UNICAMP



Prof. Dr. Marcio Luiz de Souza Santos

FEM / UNICAMP

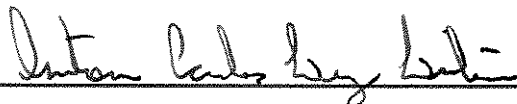


Prof. Dr. Renato Sprung

FEQ / UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida pelo Engenheiro Químico Wagner Roberto de Oliveira Pimentel e aprovada pela Comissão Julgadora em 27 de Abril de 2001.



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa

Orientador

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

“O mistério das cousas, onde está ele?

Onde está ele que não aparece

Pelo menos a mostrar-nos que é mistério?

Que sabe o rio disso e que sabe a árvore?

E eu, que não sou mais do que eles, que sei disso?

Sempre que olho para as cousas e penso no que os homens pensam delas

Rio como um regato que soa fresco numa pedra.

Porque o único sentido oculto da cousas

É elas não terem sentido oculto nenhum.

É mais estranho do que todas as estranhezas

E do que os sonhos de todos os poetas

E os pensamentos de todos os filósofos,

Que as cousas sejam realmente o que parecem ser

E não haja nada que compreender.

Sim, eis o que os meus sentidos aprenderam sozinhos

As cousas não têm significação: têm existência.

As cousas são o único sentido oculto das cousas.”

Alberto Caeiro (Fernando Pessoa)

O Guardador de Rebanho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por tudo que fizeram durante a minha vida. Sempre serei grato a vocês pelo carinho, dedicação, estímulo, educação e principalmente amor. Dedico este trabalho a vocês.

À Luciana pela sua paciência, compreensão, estímulo e amor dado durante todo o trabalho.

Aos meus irmãos: Welber, Wangles e Welma pelo carinho e amor. Obrigado por vocês fazerem parte da minha vida.

Aos meus tios (Paulo, Pedro, José, Lourival e Gabriel) e tias (Adeilda, Alaíde, Divonete, Margarida) que sempre estimularam para que eu seguisse em meus estudos. Em especial a minha tia Adeilda que é a “minha” segunda mãe.

Aos meus primos: Alexandro, Alana, Aldir, Roberto, Robson, Edilene, Emerson, Everson, Rubens e Zé Orlando, pela amizade, respeito e carinho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa pela ajuda, amizade, orientação e o constante estímulo neste trabalho de pesquisa. Um verdadeiro exemplo de pesquisador e ser humano.

A todos os amigos que estiveram presentes comigo na casa B3, na moradia: Sérgio, Felipe, Ronaldo, Fabiano, Marcelo, Ribamar e Mardonny. Agradeço a todos pela convivência agradável e a ajuda dada no início do mestrado.

Aos meus amigos de Maceió que estão por aqui (Édler, Luciana, Emerson, Joseane, Elaine, Karla e Wanda) e por aqueles que estão em Alagoas (Gianny, Clisney, Adeilton, Socorro, Orlando, Cícero, José,)

Aos meus colegas da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) que fizeram parte desta “luta”. Em especial aos amigos Francisleo, Alvaro e Osvaldo.

Aos meus companheiros de laboratório de desenvolvimento de processos em sistemas particulados (LDPSP): Jean, Lázaro, Paulo e Eliana.

Aos professores do Departamento de Termofluidodinâmica (DTF) pelo conhecimento adquirido nessa jornada e ao técnico Celso pela ajuda dada com o equipamento termogravimétrico.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa de mestrado. À PETROBRÁS S. A., pelas amostras de xisto da Formação Irati bem como pelos dados das análises da composição de xisto.

A todos que direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

RESUMO

O xisto é uma rocha sedimentar que abriga matéria orgânica intimamente disseminada na sua estrutura mineral. A matéria orgânica pode, sob ação do calor, se transformar em petróleo. Este processo chama-se pirólise e ocorre em temperaturas acima de 350°C. A energia contida no xisto é, em termos mundiais, maior que a contida no carvão e muito maior que a contida nas reservas de petróleo convencional, daí o interesse em desenvolver processos de pirólise. Para a modelagem de reatores de desvolatilização de xisto são requeridos adequados valores para os parâmetros relevantes. Entre estes destacam-se os parâmetros cinéticos: a energia de ativação e o fator de frequência. Um dos mecanismos mais propostos para a cinética de desvolatilização de xisto tem sido o de primeira ordem referente à concentração de material volátil. Trata-se de um mecanismo simples, que pode ser facilmente incorporado à modelagem de reatores. Contudo, a análise dos dados existentes indica uma incoerência de resultados, que traz incertezas quanto ao uso indiscriminado do mecanismo de primeira ordem. As incertezas podem advir não apenas da origem dos xistos, mas também da forma de obtenção dos resultados experimentais e da forma de tratamento desses resultados. Neste trabalho foram feitos: 1) Obtenção de dados experimentais de desvolatilização dos xistos da Formação Irati (Brasil) e de New Brunswick (Canadá). 2) Tratamento dos dados utilizando o mecanismo cinético global em uma única etapa de primeira ordem e o mecanismo de duas etapas de primeira ordem. 3) Análises sobre a adequação destes mecanismos para descrever o fenômeno. Foram utilizadas as equações disponíveis na literatura para obtenção dos parâmetros cinéticos. Os resultados obtidos mostraram que as equações que utilizam os valores de conversão são mais confiáveis que as equações que utilizam valores derivativos na obtenção dos parâmetros cinéticos. Os parâmetros cinéticos obtidos demonstraram ser função da taxa de aquecimento utilizada na análise termogravimétrica. O mecanismo cinético que utiliza duas etapas de primeira ordem mostrou ser mais adequado que o de uma etapa.

Palavras-chave: Xisto, Cinética, Desvolatilização, Pirólise, Mecanismos de primeira ordem.

ABSTRACT

Oil shale is a sedimentary rock made up of a complex organic matter scattered throughout a mineral matrix. The organic matter produces petroleum upon heating above 350°C. The interest on oil shale derives from the fact that the extratable energy from shale reserves is greater than from coal and petroleum. The modelling of oil shale devolatilization requires values for the many parameters involved in the process. Among them, and by far the most important, are the kinetic parameters, i.e., the energy of activation and the frequency factor. A kinetic mechanism for oil shale devolatilization suggests a first order rate equation in relation to the oil shale volatile matter concentration. It is simple, and can be readily incorporated into reactor modelling. Unfortunately, the existent data indicates a scatter of values. This arises not only from the different oil shales used, but also from the experimental way they were generated and subsequently processed. This investigation carried out the following: 1) the experimental obtaining of devolatilization data from the Irati Formation (Brazil) and from New Brunswick (Canada); 2) the obtaining of the kinetic data considering first order reactions, using one and two steps for the devolatilization process; 3) assessed the ability of the first order reaction to describe the experimental data. Several equations which relate the experimental data to the kinetic parameters were employed. The results indicate that those equations which use the conversion values are more adequate than the equations which need derivative terms. The mechanism with two steps is also better than the one with one step. The kinetic parameters for the devolatilization process are a function of the heating rate.

Key-words: oil shale, kinetics, devolatilization, pyrolysis, first order rate equation.

SUMÁRIO

	PÁGINA
- Resumo	XIII
- Abstract	XV
- Sumário	XVII
- Lista de Tabelas	XX
- Lista de Figuras	XXIV
- Nomenclatura	XXIX
- Capítulo 1: INTRODUÇÃO	01
1.1- Definições.	01
1.2- Histórico do xisto.	02
1.3- O xisto no Brasil.	03
1.4- Principais ocorrências do xisto no Brasil.	05
1.5- A Formação Irati.	06
1.6- O processo Petrosix.	07
- Capítulo 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1- Introdução à cinética de desvolatilização do xisto.	10
2.2- Outros mecanismos utilizados na cinética do xisto.	12
2.3- Modelagem da desvolatilização do xisto.	14
2.4- O mecanismo de primeira ordem para cinética de desvolatilização do xisto.	17
2.5- Métodos de obtenção dos parâmetros cinéticos para um mecanismo de primeira ordem.	19
2.5.1- Método isotérmico.	19
2.5.2- Método não isotérmico.	21

2.6- Variáveis que influenciam no processo de desvolatilização do xisto.	23
2.6.1- Tamanho da partícula.	23
2.6.2- Massa da amostra.	24
2.6.3- Vazão e natureza do gás.	25
2.6.4- Pressão.	26
- Capítulo 3: OBJETIVOS	32
- Capítulo 4: MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1- Materiais.	33
4.2- Métodos .	34
4.2.1-Termogravimetria não isotérmica.	36
4.2.2- Condições de operação para termogravimetria não isotérmica.	38
4.2.3- Curvas termogravimétricas.	39
- Capítulo 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1- Confiabilidade dos resultados.	42
5.2- Tratamento dos dados termogravimétricos.	47
5.3- Obtenção dos parâmetros cinéticos.	50
5.3.1- Método da equação de Arrhenius.	50
5.3.2- Método da equação de Coats e Redfern.	57
5.3.3- Método da equação de Friedman.	63
5.3.4- Método Integral.	67
5.3.5- Método da equação de Chen e Nuttall.	72
5.3.6- Método da equação Freeman e Carroll.	76

CONT.	PÁGINA
5.3.7- Método Diferencial.	79
5.3.8- Método da equação de Van Heek.	84
5.4- Comparação e resumo dos resultados.	88
- Capítulo 6: CONCLUSÕES	98
- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
- APÊNDICE A: Dedução das equações usadas para obtenção dos parâmetros cinéticos	107
- APÊNDICE B: Curvas TGA e DTG para os xistos estudados	117
- APÊNDICE C: Programa utilizado para obtenção dos parâmetros cinéticos por meio dos dois mecanismos estudados	134
- APÊNDICE D: Curvas obtidas pelo método de Freeman e Carroll	142
- APÊNDICE E: Dados experimentais da perda de massa para os xistos de New Brunswick e Irati nas taxas de aquecimento estudadas	145

LISTA DE TABELAS

PÁGINA

- TABELA 2.6.1: Condições de operação aplicadas no estudo da cinética de pirólise do xisto por diferentes pesquisadores.	27
- TABELA 4.1.1: Análises do xisto de Irati.	33
- TABELA 4.1.2: Análise do xisto de New Brunswick.	35
- TABELA 4.2.1: Condições programadas para o aquecimento das amostras de xisto de Irati.	37
- TABELA 4.2.2: Condições programadas para o aquecimento das amostras de xisto de New Brunswick.	38
- TABELA 4.2.3: Condições para análises termogravimétrica baseadas no estudo de Lisboa (1997).	38
- TABELA 4.2.4: Condições programadas para o aquecimento das amostras de xisto de New Brunswick em taxas de aquecimento iguais as estudadas por Lisboa (1997).	39
- TABELA 5.1.1: Massa perdida das amostras (em %) ao final do processo de desvolatilização dos xistos de Irati e New Brunswick.	45
- TABELA 5.3.1: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através da equação do tipo Arrhenius. Mecanismo em uma etapa.	52
- TABELA 5.3.2: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através da equação do tipo Arrhenius. mecanismo de duas etapas consecutivas.	53
- TABELA 5.3.3: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através da equação do tipo Arrhenius. Mecanismo em uma etapa.	54

- TABELA 5.4.3: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através da equação do tipo Arrhenius. Mecanismo de duas etapas consecutivas.	54
- TABELA 5.3.5: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Coats e Redfern. Mecanismo em uma etapa.	58
- TABELA 5.3.6: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Coats e Redfern. Mecanismo de duas etapas consecutivas.	59
- TABELA 5.3.7: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do Método de Coats e Redfern. Mecanismo em uma etapa.	60
- TABELA 5.3.8: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método de Coats e Redfern. Mecanismo de duas etapas consecutivas.	60
- TABELA 5.3.9: Parâmetros Cinéticos para o Xisto de New Brunswick Utilizando o método de Friedman.	65
- TABELA 5.3.10: Parâmetros cinéticos para o xisto de Irati utilizando o método de Friedman.	65
- TABELA 5.3.11: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método Integral. Mecanismo em uma etapa.	69
- TABELA 5.3.12: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método Integral. Mecanismo de duas etapas consecutivas.	69
- TABELA 5.3.13: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método Integral. Mecanismo em uma etapa	70

- TABELA 5.3.14: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método Integral. Mecanismo de duas etapas consecutivas.	70
- TABELA 5.3.15: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Chen e Nuttall. Mecanismo em uma etapa.	73
- TABELA 5.3.16: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Chen e Nuttall. Mecanismo de duas etapas consecutivas.	75
- TABELA 5.3.17: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método de Chen e Nuttall. Mecanismo em uma etapa.	75
- TABELA 5.3.18: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método de Chen e Nuttall. Mecanismo de duas etapas consecutivas.	76
- TABELA 5.3.19: Parâmetros cinéticos para o xisto de New Brunswick utilizando o método de Freeman e Carroll.	78
- TABELA 5.3.20: Parâmetros cinéticos para o xisto de Irati utilizando o método de Freeman e Carroll.	79
- TABELA 5.3.21: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método Diferencial.	81
- TABELA 5.3.22: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método Diferencial.	82
- TABELA 5.3.21: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Van Heek.	85
- TABELA 5.3.22: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método de Van Heek.	85
-TABELA 5.4.1: Energias de ativação obtidas pelos métodos que utilizaram o mecanismo em uma etapa de primeira ordem para os xistos estudados. Os valores estão em kJ/mol.	88

- TABELA 5.4.2: Fatores de frequência obtidos pelos métodos que utilizaram o mecanismo de primeira ordem para os xistos estudados. Os valores estão em 1/s.	89
- TABELA 5.4.3: Energias de ativação obtidas pelos métodos que utilizaram o mecanismo de duas etapas de primeira ordem para o xisto de New Brunswick. Os valores estão em kJ/mol.	90
- TABELA 5.4.4: Fatores de frequência obtidos pelos métodos que utilizaram o mecanismo de duas etapas de primeira ordem para o xisto de New Brunswick. Os valores estão em 1/s.	91
- TABELA 5.4.5: Energias de ativação obtidas pelos métodos que utilizaram o mecanismo de duas etapas de primeira ordem para o xisto de Irati. Os valores estão em kJ/mol.	93
- TABELA 5.4.6: Fatores de frequência obtidos pelos métodos que utilizaram o mecanismo de duas etapas de primeira ordem para o xisto de Irati. Os valores estão em 1/s.	93
- TABELA 5.4.7: Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os de Lisboa (1997). Xisto de New Brunswick.	96
- TABELA E.1: Tempo entre amostragens em função da taxa de aquecimento.	145
- TABELA E.2: Dados experimentais para o xisto de New Brunswick nas diferentes taxas de aquecimento estudadas.	146
- TABELA E.3: Dados experimentais para o xisto de Irati nas diferentes taxas de aquecimento estudadas.	152

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
- FIGURA 1.6.1: Esquema do processo Petrosix.	09
- FIGURA 2.3.1: Pirólise de uma partícula de xisto.	17
- FIGURA 4.2.1: Esquema do analisador termogravimétrico utilizado na obtenção dos dados.	37
- FIGURA 4.2.2: Curva TGA IRA 01-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 5°C/min.	40
- FIGURA 4.2.3: Curva TGA NB 01-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 5°C/min.	40
- FIGURA 4.2.4: Curva DTG IRA 01-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 5°C/min.	41
- FIGURA 4.2.5: Curva DTG NB 01-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 5°C/min.	41
- FIGURA 5.1.1: Reprodutibilidade da análise termogravimétrica a 19°C/min.	43
- FIGURA 5.1.2: Reprodutibilidade da análise termogravimétrica a 48°C/min.	43
- FIGURA 5.1.3: Repetibilidade da análise termogravimétrica a 5°C/min.	44
- FIGURA 5.1.4: Desvolatilização do xisto de New Brunswick sob diferentes taxas de aquecimento.	45
- FIGURA 5.1.5: Desvolatilização do xisto de Irati sob diferentes taxas de aquecimento.	46
- FIGURA 5.2.1: Conversão em função do tempo para o xisto de New Brunswick em diferentes taxas de aquecimento.	48
- FIGURA 5.2.2: Conversão em função do tempo para o xisto de Irati em diferentes taxas de aquecimento.	48
- FIGURA 5.3.1: Curvas obtidas pelo método da equação de Arrhenius para o xisto de New Brunswick em diferentes taxas de aquecimento.	52

- FIGURA 5.3.2: Curvas obtidas pelo método da equação de Arrhenius para o xisto de Irati em diferentes taxas de aquecimento.	53
- FIGURA 5.3.3: Ajustes para equação de arrhenius aplicado ao xisto de New Brunswick. taxa de aquecimento de 20°C/min.	55
- FIGURA 5.3.4: Ajustes para equação de arrhenius aplicado ao xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 20°C/min.	55
- FIGURA 5.3.5: Gráfico do método de Coats e Redfern para o xisto de New Brunswick.	58
- FIGURA 5.3.6: Gráfico do método de Coats e Redfern para o xisto de Irati.	59
- FIGURA 5.3.7: Ajustes para o método de Coats e Redfern aplicado ao xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 50°C/min.	62
- FIGURA 5.3.8: Ajustes para o método de Coats e Redfern aplicado ao xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 50°C/min.	62
- FIGURA 5.3.9: Gráfico do método de Friedman para o Xisto de New Brunswick.	64
- FIGURA 5.3.10: Gráfico do método de Friedman para o xisto de Irati.	64
- FIGURA 5.3.11: Energia cinética obtida pelo método de Friedman em função da conversão para os xistos de Irati e New Brunswick	66
- FIGURA 5.3.12: Gráfico do método Integral para o xisto de New Brunswick para as quatro taxas de aquecimento usadas.	68
- FIGURA 5.3.13: Gráfico do método Integral para o xisto de Irati para as quatro taxas de aquecimento usadas.	68
- FIGURA 5.3.14: Ajustes para o método Integral aplicado ao xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 20°C/min.	71
- FIGURA 5.3.15: Ajustes para o método Integral aplicado ao xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 20°C/min.	71
- FIGURA 5.3.16: Gráfico do método de Chen e Nuttall para o xisto de New Brunswick para as quatro taxas de aquecimento usadas.	74
- FIGURA 5.3.17: Gráfico do método de Chen e Nuttall para o xisto de Irati para as quatro taxas de aquecimento usadas.	74

- FIGURA 5.3.18: Método de Freeman e Carroll para o Xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 5°C/min.	77
- FIGURA 5.3.19: : Método de Freeman e Carroll para o xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 5°C/min.	78
- FIGURA 5.3.20: Gráfico do método Diferencial na sua forma linearizada para o xisto de New Brunswick nas taxas de aquecimento estudadas.	80
- FIGURA 5.3.21: Gráfico do método Diferencial na sua forma linearizada para o xisto de Irati nas taxas de aquecimento estudadas.	81
- FIGURA 5.3.22: Gráfico do método Diferencial para o xisto de New Brunswick nas taxas de aquecimento estudadas.	83
- FIGURA 5.3.23: Gráfico do método Diferencial para o xisto de Irati nas taxas de aquecimento estudadas.	83
- FIGURA 5.3.24: Gráfico do método de Van Heek na sua forma linearizada para o xisto de New Brunswick nas taxas de aquecimento estudadas.	86
- FIGURA 5.3.25: Gráfico do método de Van Heek na sua forma linearizada para o xisto de Irati nas taxas de aquecimento estudadas.	86
- FIGURA 5.3.26: Gráfico do método de Van Heek para o xisto de New Brunswick nas taxas de aquecimento estudadas.	87
- FIGURA 5.3.27: Gráfico do método de Van Heek para o xisto de Irati nas taxas de aquecimento estudadas.	87
- FIGURA 5.4.1: Curvas pelo método Integral obtidas no presente estudo e por Lisboa (1997). Xisto de New Brunswick, taxa de aquecimento de 19°C/min..	95
- FIGURA B.1: Curva TGA NB 01-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 5°C/min.	117
- FIGURA B.2: Curva TGA NB 02-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 10°C/min.	118

- FIGURA B.3: Curva TGA NB 02-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 10°C/min.	118
- FIGURA B.4: Curva TGA NB 03-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.	119
- FIGURA B.5: Curva TGA NB 03-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.	119
- FIGURA B.6: Curva TGA NB 04-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.	120
- FIGURA B.7: Curva TGA NB 04-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.	120
- FIGURA B.8: Curva TGA IRA 01-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 5°C/min.	121
- FIGURA B.9: Curva TGA IRA 02-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 10°C/min.	121
- FIGURA B.10: Curva TGA IRA 02-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 10°C/min.	122
- FIGURA B.11: Curva TGA IRA 03-1. Xisto de Irati com Taxa de aquecimento de 20°C/min.	122
- FIGURA B.12: Curva TGA IRA 03-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 20°C/min.	123
- FIGURA B.13: Curva TGA IRA 04-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 50°C/min.	123
- FIGURA B.14: Curva TGA IRA 04-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 50°C/min.	124
- FIGURA B.15: Curva DTG NB 01-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 5°C/min.	124
- FIGURA B.16: Curva DTG NB 02-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 10°C/min.	125
- FIGURA B.17: Curva DTG NB 02-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 10°C/min.	125

- FIGURA B.18: Curva DTG NB 03-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.	126
- FIGURA B.19: Curva DTG NB 03-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.	126
- FIGURA B.20: Curva DTG NB 04-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.	127
- FIGURA B.21: Curva DTG NB 04-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.	127
- FIGURA B.22: Curva DTG IRA 01-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 5°C/min.	128
- FIGURA B.23: Curva DTG IRA 02-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 10°C/min.	128
- FIGURA B.24: Curva TGA IRA 02-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 10°C/min	129
- FIGURA B.25: Curva DTG IRA 03-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 20°C/min.	129
- FIGURA B.26: Curva DTG IRA 03-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 20°C/min.	130
- FIGURA B.27: Curva DTG IRA 04-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 50°C/min.	130
- FIGURA B.28: Curva DTG IRA 04-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 50°C/min.	131
- FIGURA B.29: Curva TGA COMP 48-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.	131
- FIGURA B.30: Curva TGA COMP 48-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.	132
- FIGURA B.31: Curva TGA COMP 19-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.	132

- FIGURA B.32: Curva TGA COMP 19-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.	133
- FIGURA D.1: Método de Freeman e Carrol para o Xisto de New Brunswick.. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	142
- FIGURA D.2: Método de Freeman e Carrol para o Xisto de New Brunswick Taxa de aquecimento de 20°C/min.	142
- FIGURA D.3: Método de Freeman e Carrol para o Xisto de New Brunswick.. Taxa de aquecimento de 50°C/min.	143
- FIGURA D.4: Método de Freeman e Carrol para o Xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	143
- FIGURA D.5: Método de Freeman e Carrol para o Xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 20°C/min.	144
- FIGURA D.6: Método de Freeman e Carrol para o Xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 50°C/min.	144

NOMENCLATURA

A_c	Área superficial do núcleo [m ²]
c_p	Calor específico da partícula [J/kg.K]
C_v	Concentração de matéria volátil [mol/m ³]
C_{v0}	Concentração inicial de matéria volátil [mol/m ³]
E	Energia de ativação [J/mol]
h	Coefficiente de transferência convectiva de calor [W/m ² .K]
k	Constante de taxa da reação [s ⁻¹]
k_0	Fator de frequência ou Fator pré exponencial [s ⁻¹]
k_p	Condutividade térmica da partícula [W/m.K]

m	Massa da amostra de xisto [kg]
m_f	Massa final da amostra de xisto [kg]
m_o	Massa inicial da amostra de xisto [kg]
N_V	Quantidade de material volátil [mol]
N_{Vo}	Quantidade inicial de material volátil [mol]
r	Coordenada radial [m]
r_c	Raio do núcleo não reagido da partícula [m]
r_p	Raio da partícula [m]
R	Constante dos gases [J/mol.K]
R_r	Taxa da reação [mol/m ³ .s]
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
T_g	Temperatura do gás [K]
T_o	Temperatura inicial [K]
T_w	Temperatura das paredes do reator [K]
V_p	Volume da partícula [m ³]
X	Conversão

LETRAS GREGAS

β	Taxa de aquecimento [K/s]
ε_p	emissividade do xisto
ΔH_r	Calor de reação [J/mol]
ρ_p	Densidade da partícula [kg/m ³]

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Definições

A origem da palavra xisto em português é proveniente da palavra grega “*schistos*” que tem o significado de dividido. Trata-se de um termo geologicamente impróprio, mas de uso generalizado para designar uma rocha sedimentar que contém uma complexa matéria orgânica intimamente disseminada em sua estrutura mineral que, por aquecimento, fornece óleo e gás.

Na nomenclatura geológica moderna, faz-se uma distinção entre os termos xisto e folhelho. Xisto é uma rocha metamórfica cujos componentes apresentam uma orientação bem definida em forma de camadas, indicando a principal característica deste tipo de rocha que é a xistosidade; enquanto folhelho é uma rocha sedimentar de estrutura semelhante, laminada, desfazendo-se em folhas, porém sem apresentar metamorfismo sensível, ou seja, não sofre transformação em sua estrutura quando sujeitas a novas condições de temperatura, pressão ou fortes atritos (Leinz e Amaral, 1998). Dessas definições, conclui-se que os materiais mencionados como xisto betuminoso ou xisto pirobetuminoso devem ser denominados, com mais propriedade, folhelho betuminoso ou folhelho pirobetuminoso. O hábito antigo, entretanto, faz tolerar essa incorreção, sobretudo porque a palavra xisto é mais curta e também define uma propriedade da rocha que é a xistosidade (formação em camadas). Neste trabalho a palavra xisto será usada como sinônimo de folhelho.

Dependendo do tipo de deposição da sua matéria orgânica e também da reação química ocorrida ao longo do tempo, o xisto pode ser classificado como betuminoso ou pirobetuminoso. O xisto betuminoso contém, disseminada em sua estrutura mineral, matéria orgânica quase fluida, denominada de **betume natural**, da qual o seu óleo é facilmente extraído, sob ação de solventes orgânicos comuns. Já o xisto pirobetuminoso possui uma complexa mistura orgânica disseminada em sua estrutura, denominada **querogênio**, que é insolúvel em solventes orgânicos. Alguns tipos de xistos

pirobetuminosos apresentam também o betume natural em sua estrutura porém em quantidades reduzidas.

O processo mais utilizado para o aproveitamento industrial dos xistos pirobetuminosos consiste na decomposição térmica da matéria orgânica do xisto. Este processo é denominado de **pirólise**. Nos níveis de temperatura usualmente empregados, o material orgânico volatiliza da rocha bruta, deixando um resíduo carbonáceo remanescente sobre a matriz inorgânica termicamente alterada. O **óleo de xisto** constitui a porção líquida do material volatilizado, enquanto que a fração gasosa constitui o **gás de pirólise**.

Sob aquecimento, o querogênio é primeiramente convertido a betume e este, em seguida, é convertido a óleo e gás. A segunda etapa é denominada **desvolatilização**, porque a matéria orgânica é liberada da matriz sólida na forma de gás e óleo.

1.2 – Histórico do xisto (Speight, 1991)

O xisto e a tecnologia empregada no seu processamento possuem uma longa história. O xisto foi fonte de óleo em 800 D. C. e os depósitos britânicos de xisto foram explorados em tempos fenicianos. O uso de xisto foi relatado na Áustria em 1350. A primeira patente para o óleo de xisto (Patente da coroa britânica N.º 330) foi emitida a Martin Eele, Thomas Hancock e William Portlock. A utilização do xisto em escala industrial, no entanto, não se seguiu imediatamente. Só em 1838 a primeira planta em escala industrial foi posta em funcionamento. Logo surgiram plantas na Escócia (1850), Austrália (1865) e Brasil (1881). Além de ser uma fonte de produtos de óleo de xisto refinado, foi descoberto que a torbanite, um tipo especial de xisto rico em matéria orgânica, era útil para aumentar a luminosidade de chamas de gás usado na iluminação de ambientes. Isto propiciou um mercado importante para a prematura indústria escocesa do xisto e depois para a indústria australiana de xisto, quando o depósito de torbanite escocês foi esgotado.

Próximo de 1870, a torbanite australiana foi exportada para a Grã Bretanha, Estados Unidos, Itália, França e Holanda. A invenção da “*Welbach gas mantle*” e o advento do querosene de alta qualidade e baixo custo do petróleo americano resultou no fim deste período. Com o aumento da necessidade de transporte de líquidos, as operações do xisto australiano se consolidaram. Plantas de xistos surgiram em outros lugares, tais como na Nova Zelândia (1900), Suíça (1915), Suécia (1921), Estônia (1921), Espanha (1922), China (1929) e África do Sul (1935). O auge deste estágio de desenvolvimento do xisto foi

atingido pouco depois da segunda guerra mundial. No entanto, a indústria do xisto na Estônia e nas vizinhanças da província de Leningrado prosperaram tranqüilamente, com muito do xisto minerado sendo queimado diretamente em plantas de geração de energia elétrica com 10% sendo retornado para fornecer um estoque químico e pequenas quantidades de produtos refinados.

Os japoneses iniciaram em 1926 a produção comercial de óleo de xisto dos grandes depósitos chineses de xisto na província de Fushun na Manchúria. Retortas aperfeiçoadas foram instaladas neste complexo em 1941 para fornecer um importante suprimento de combustíveis líquidos para as forças japonesas durante a segunda guerra mundial. Em Maoming, no sul da China, um segundo projeto de xisto foi desenvolvido. A produção do óleo de xisto teve um pico por volta de 1975 e, desde então, tem sido substituído pelo petróleo.

O xisto é a maior fonte de hidrocarbonetos conhecida no mundo e é encontrado em quase todos os países em quantidades e características variáveis, indicando um potencial com reservas inferidas equivalente a quase 3,3 trilhões de barris de óleo, o que corresponde a mais de três vezes as reservas provadas de petróleo. Apesar disto, o futuro do xisto é incerto. Claramente, este futuro será influenciado pelos preços e abastecimentos internacionais de petróleo não refinado. Na realidade, o crescente interesse no xisto durante os anos 70 foi devido grandemente aos altos preços e a escassa fonte de petróleo não refinado. Com o declínio nos preços e com o aumento da oferta de petróleo, diminuiu o interesse no xisto e em outras fontes de combustíveis. Portanto, é difícil prever por quanto tempo isto continuará.

1.3 – O xisto no Brasil

As primeiras tentativas de se obter o óleo de xisto por meio de um processamento térmico ocorreu em 1881, em Taubaté (SP), e em Maraú (BA), épocas em que já se reconhecia o grande valor do petróleo e ainda se punha em dúvida a possibilidade de encontrá-lo algum dia em nosso País. Ambos os empreendimentos tiveram suas raízes na indústria escocesa. De lá vieram as instalações e também os técnicos e os promotores dos empreendimentos.

A tentativa em Taubaté foi realizada pela Cia. de Gás e Óleos Minerais de Taubaté, que visou inicialmente à produção de gás de iluminação e, logo depois, à produção de óleos. Foi concedido um privilégio para a exploração do xisto betuminoso da região de

Tremembé-Taubaté ao escocês Carlos Normanton, que o cedeu a Companhia acima referida da qual era associado. Foram montadas 20 retortas de 750 kg de capacidade, importadas da Escócia. Os trabalhos foram dirigidos primeiro pelo próprio Normanton, que não sendo técnico, foi depois substituído por um especialista patricio, Geo Laing, que não foi capaz de impedir a paralisação dos trabalhos da empresa, em 1897. No período de funcionamento, a companhia forneceu gás de iluminação a Taubaté e vendeu essência denominada petroline, querosene, óleos lubrificantes, graxas e parafina. Durante a primeira guerra mundial voltou à atividade aquela velha instalação, produzindo gasolina e óleo combustível; depois, só foram realizadas pequenas campanhas a título experimental.

Outra tentativa para a produção de óleo de xisto no Brasil realizou-se em Maraú, em 1891, onde a firma John Grant Co., com capital escocês, montou uma bateria de retortas importadas da Escócia, uma destilaria de óleo e uma fábrica de ácido sulfúrico. A usina destinava-se à exploração do *bog-head*, ou turfa de Maraú (marauito). Foram grandes os obstáculos na retortagem porque o marauito revelou ter uma condutividade térmica muito baixa, diminuindo consideravelmente o rendimento da instalação. Em Maraú produziram-se essências leves, querosene, óleos lubrificantes e velas de parafina. A empresa teve duração efêmera por não poder competir com os produtos do petróleo importado.

Em 1935, em São Mateus do Sul (PR), uma usina instalada por Roberto Angewitz chegou a produzir 318 litros de óleo de xisto por dia.

Em 1949, o governo federal decidiu investigar cientificamente as potencialidades do xisto e a viabilidade econômica de sua industrialização. Em 1950, criou-se a Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso (CIXB), em atendimento a uma recomendação do Conselho de Segurança Nacional. Com a criação da Petrobrás em 1953, todo o acervo da CIXB foi incorporado à companhia e mais tarde, para a Superintendência da Industrialização do Xisto (SIX), unidade especialmente criada em 1954 para desenvolver estudos sobre o aproveitamento do xisto do Vale do Paraíba (SP), em continuação aos trabalhos da CIXB.

A partir de 1957, a SIX voltou o seu interesse para o xisto (folhelhos pirobetuminosos) do Irati. Tendo comprovada a melhor qualidade dessas rochas oleígenas, passaram elas a constituir objeto prioritário da preocupação dos trabalhos da SIX. Em 1958, os técnicos da Petrobrás desenvolveram um novo processo de transformação de xisto que recebeu o nome de **Petrosix**. Os estudos prosseguiram posteriormente em São Mateus do Sul (PR), onde entrou em operação em 1972 uma retorta protótipo com 35 m de altura e 5,5

m de diâmetro e capacidade para 65 t/h de xisto, que viria a comprovar a viabilidade técnica do processo Petrosix, além de testar equipamentos e levantar dados básicos para projetos de usinas industriais. O processo de consolidação da tecnologia Petrosix chegaria ao fim em dezembro de 1991, quando entrou em operação o módulo industrial com 11 m de diâmetro e capacidade de 260 t/h.

A SIX processa diariamente 7.800 toneladas de xisto pirobetuminoso que geram 3.870 barris de óleo de xisto, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liqüefeito de xisto e 75 toneladas de enxofre.

1.4 – Principais ocorrências do xisto no Brasil (Abreu, 1973)

O Brasil possui a segunda maior reserva de xisto do mundo, sendo a primeira localizada nos Estados Unidos. Ocorrem no Brasil diversos depósitos de rochas oleígenas que estão localizados nos estados da Bahia, Alagoas, Ceará, Maranhão (xistos do período Cretáceo), Amazonas, Pará (xistos do período Devoniano), Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina (Formação Irati - xistos do período Permiano), São Paulo (xisto do período Terciário), Goiás e Amapá.

Amazonas e Pará. O Devoniano da Bacia Amazônica encerra grandes espessuras de folhelhos pretos com matéria orgânica, que aflora em extensas áreas, ao longo da parte norte e sul do Amazonas. Os teores de matéria orgânica são baixos demais para torná-los aptos para a produção de óleo ou gás em retortas, pois eles contêm teores de 8 a 12% de materiais voláteis, devendo ser encarados como possível rocha geradora de petróleo na Bacia Amazônica e não como matéria para fornecimento de óleo de xisto.

Maranhão. Conhecem-se vários afloramentos de rochas pirobetuminosas em Codó e Barra do Corda. O material de Codó é um folhelho preto que já foi usado, em 1916, em experiências para a produção de gás na cidade de São Luís, fornecendo 210 m³ de gás por tonelada de xisto. A capital foi iluminada com esse produto durante 5 dias. O material de Codó, por destilação seca, pode produzir 200 a 240 litros de óleo por tonelada de xisto. O xisto presente na Barra do Corda produz 180 a 200 litros por tonelada de xisto. Em nenhum dos pontos mencionados há grandes reservas visíveis.

Ceará. É conhecida há muito uma camada pouco espessa de material pirobetuminoso, estudado ainda no século passado por cientistas franceses. O material destilado produz entre 200 e 240 litros de óleo asfáltico por tonelada de xisto, de alto teor

de enxofre e de tratamento difícil. Pela pequena quantidade, o material não apresenta interesse econômico.

Alagoas. Em vários pontos da costa (Riacho Doce, Camaragibe, Garça Torta) afloram na praia camadas de xisto que por destilação seca produzem de 120 a 200 litros de óleo por tonelada de xisto. A dificuldade de exploração desses folhelhos resulta do fato de estarem na praia e, mais para o interior, de estarem cobertos pela Formação Barreiras, não sendo possível a extração a céu aberto.

Bahia. Alguns dos folhelhos silticos do Supergrupo Bahia podem ser considerados xistos porém pobres demais para uma utilização como tal. Na Bacia Cretácea de Almada, próximo a Ilhéus, também há folhelhos desse tipo, mais ricos, porém em quantidades que não despertam interesse.

São Paulo (Vale do Paraíba). No curso médio, o rio Paraíba do Sul corre sobre uma bacia de água doce, que encerra quantidades enormes de xisto. Essa bacia se estende entre Quiririm e Roseira, no Estado de São Paulo, numa distância de 32 Km, tendo uma largura de 4 a 10 Km e profundidade que passa, em alguns pontos, de 300 m. Os folhelhos oleígenos são camadas argilosas impregnadas de querogênio, na proporção de 25 a 30% de matéria orgânica para 70 a 75% de argilas (na matéria seca); *in loco*, o xisto contém elevado teor de umidade, que passa geralmente de 30%.

Após vários anos de pesquisas sobre o xisto do Vale do Paraíba, tendo em vista a sua qualidade inferior, em comparação com o xisto da Formação Irati, resolveu a SIX relegá-lo a um segundo plano. A umidade do xisto do Vale do Paraíba é bem mais elevada do que a do xisto da Formação Irati.

1.5 – A Formação Irati

A Formação Irati constitui parte da seqüência do chamado Grupo Passa Dois, que pertence ao conjunto de sedimentos paleozóico da Idade Permiana da bacia do Paraná. As condições ambientais na época da deposição, cerca de 250 milhões de anos, foram próprias à produção de grande quantidade de detritos orgânicos, a maior parte correspondendo a restos vegetais e em menor quantidade de animais, que vieram a originar a matéria orgânica presente no xisto da Formação Irati. A matriz inorgânica constitui-se de argilas, pirita e carbonatos.

Após muitos anos de pesquisa, a SIX selecionou três áreas prioritárias para a realização de estudos com vistas à exploração dos xistos de Irati: região de São Mateus do sul (PR); regiões de São Gabriel e Dom Pedrito (RS).

No Rio Grande do Sul, apenas a camada inferior do xisto apresenta teor médio de óleo compensatório, na região de São Gabriel é de 6,55% e na de Dom Pedrito, 7,41%. Para a área estudada na região de São Gabriel, as reservas de óleo foram estimadas em 150 milhões de barris, enquanto para área estudada de Dom Pedrito foram estimadas em 350 milhões de barris.

O xisto da Formação Irati em São Mateus do Sul ocorre em duas camadas, separadas por uma camada intermediária estéril, constituída por dolomitos e folhelhos com teor de óleo muitíssimo baixo.

A espessura média da camada superior é de 6,5 m e o teor médio de óleo (base seca) de 6,4%. A camada inferior apresenta uma espessura média de 3,2 m e um teor médio de óleo (base seca) de 9,1%. O xisto na camada inferior é mais resistente e, na lavra, faz-se necessário o uso de explosivos para o afrouxamento do material antes da remoção.

A jazida de São Mateus do Sul, com 82 Km², possui uma reserva média de 600 milhões de barris de óleo, 10 milhões de toneladas de enxofre, 4,5 milhões de toneladas de G.L.X. (gás liqüefeito do xisto) e 22 milhões de m³ de gás combustível leve.

1.6 – O processo Petrosix

Desenvolvido pela Petrobrás, o processo Petrosix, que emprega um leito móvel, tem como principal característica a simplicidade operacional.

Depois de minerado a céu aberto, o xisto vai para um britador, que reduz as pedras a tamanhos que variam de 6 a 70 mm. Estas pedras são peneiradas e então levadas a uma retorta, onde são pirolisadas.

Na retorta, as partículas de xisto são distribuídas no topo do reator, de onde se movem lentamente por gravidade, num leito compactado, para a parte inferior do reator. O calor para a pirólise é fornecido por uma corrente gasosa de elevada temperatura que entra na zona de retortagem e se mistura com uma segunda corrente, injetada pela base da retorta, para recuperar o calor do xisto já retortado (ver Figura 1.6.1). Neste percurso as partículas de xisto são aquecidas da temperatura ambiente até 500°C. O material orgânico presente no xisto (querogênio) é pirolizado e volatilizado.

No vaso de pirólise formam-se 4 zonas distintas, por onde escoam as partículas de xisto, na seguinte sequência:

a) *Zona de secagem* – aqui o xisto frio entra em contato com a corrente ascendente de gases quentes, aquecendo-se e liberando toda a água contida, que se incorpora à corrente de gases na forma de vapor.

b) *Zona de aquecimento* – após as partículas perderem toda a sua umidade, elas atravessam esta zona, onde a quantidade de calor recebida eleva a temperatura até o ponto no qual se inicia a pirólise, isto é, começa o desprendimento de hidrocarbonetos.

c) *Zona de pirólise* – neste local ocorre o crequeamento da matéria orgânica, desprendendo-se vapores de óleo, gases de pirólise e vapor d'água.

d) *Zona de resfriamento* – o xisto já retornado sofre resfriamento nesta zona, perdendo grande parte do calor para o fluxo gasoso de reciclo frio ascendente.

Em seguida, o xisto retornado é descarregado num coletor, misturado com água e bombeado em suspensão até uma represa. Os vapores ascendentes, provenientes da zona de pirólise, se condensam logo abaixo do topo da retorta ao entrar em contato com o xisto frio, formando uma neblina de óleo que é arrastada pelo gás.

A mistura de fluidos compostas por gases, vapor d'água e neblina de óleo, deixa a retorta logo abaixo do topo, atravessando um conjunto coletor de partículas sólidas e líquidas (óleo pesado), constituído de um ciclone e de um precipitador eletrostático.

O fluxo gasoso contendo gases, vapores de hidrocarbonetos e vapor d'água é pressurizado e dividido em duas partes. Uma das partes é reciclada, subdividindo-se em duas correntes gasosas: uma delas constitui o reciclo frio (temperatura de 160°C) sendo inserida na base da retorta; a outra corrente atravessa o aquecedor de gás de processo, aquecendo-se à temperatura de 600°C a 700°C. A corrente de gases aquecidos é injetada através do distribuidor de gases situado no primeiro terço da altura do vaso.

A segunda parte do fluxo gasoso dirige-se para a linha de descarga atravessando sucessivamente as seguintes seções:

1) Recuperação de óleo leve, onde são coletadas, por condensação, grande parte do vapor d'água e hidrocarbonetos a partir do pentano (C_5H_{12});

2) Recuperação do enxofre, onde a quase totalidade do gás sulfídrico (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2) e gás carbônico (CO_2) são retirados por um processo convencional, para em seguida sofrerem o tratamento do processo Claus modificado obtendo-se o enxofre;

3) Recuperação do G.L.X. (gás liquefeito de xisto) constituído de propano (C_3H_8), propeno (C_3H_6), butano (C_4H_{10}) e buteno (C_4H_8). A mistura de gás remanescente, que constitui o gás combustível, é composta principalmente de hidrogênio (H_2), metano (CH_4), etano (C_2H_6), eteno (C_2H_4), monóxido de carbono (CO) e nitrogênio (N_2).

O óleo produzido é vendido diretamente para as indústrias e também é enviado para a refinaria de Araucária (Repar), no Paraná. A nafta é toda processada pela Repar, produzindo gasolina. O G.L.X. e o enxofre são vendidos diretamente para terceiros.

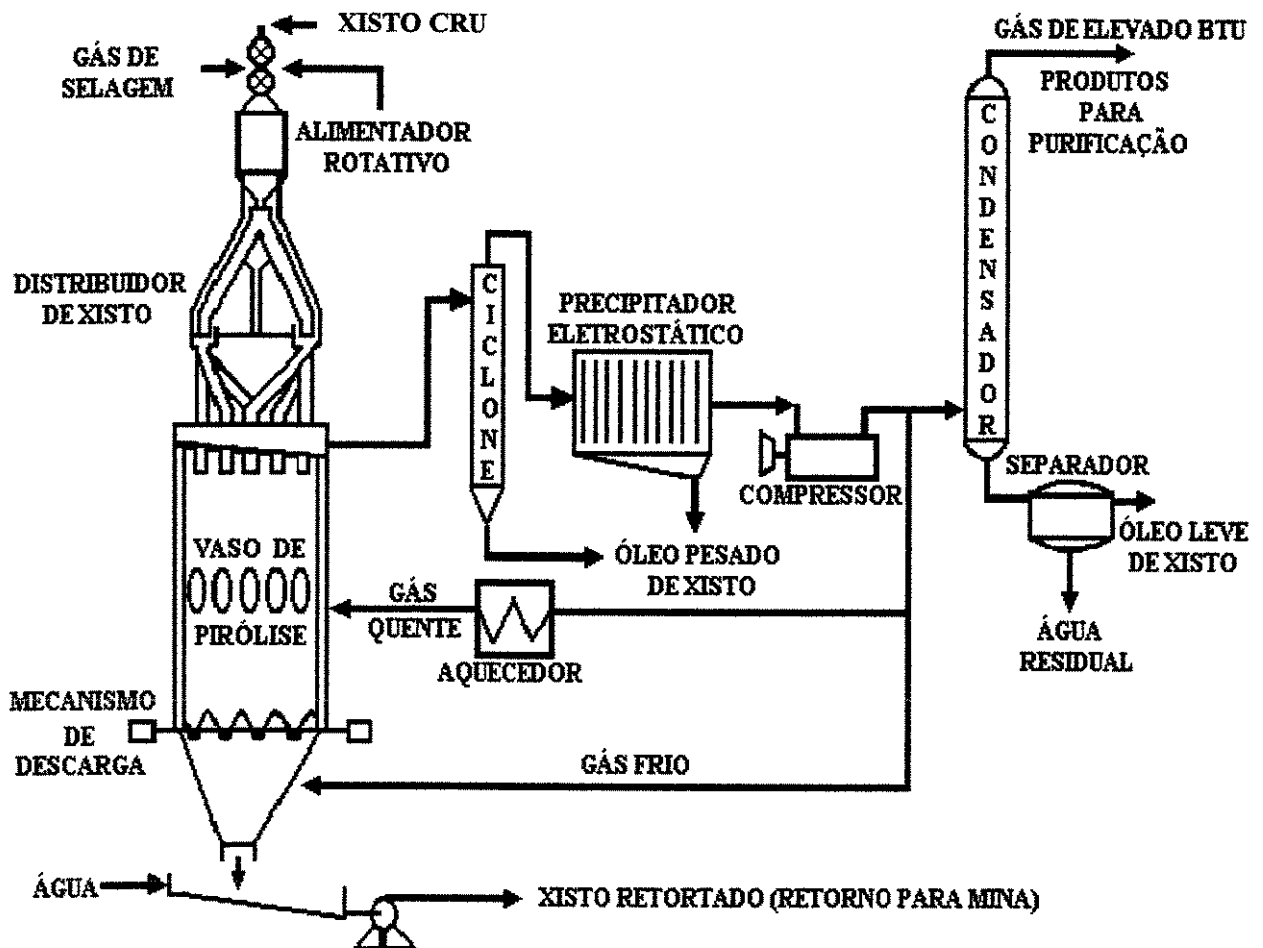


Figura 1.6.1: Esquema do processo Petrosix.

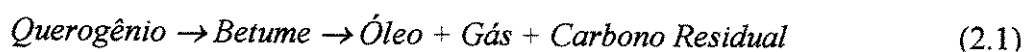
CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Introdução à Cinética de Desvolatilização do Xisto

O xisto abriga na sua matriz mineral matéria orgânica intimamente disseminada em sua estrutura. A matéria orgânica é constituída em quase sua totalidade de querogênio, que é insolúvel em solventes orgânicos comuns, e de uma pequena fração de betume natural que é solúvel em solvente orgânicos. O aquecimento do xisto em temperaturas acima de 350°C é a forma mais usada para se extrair a matéria orgânica presente.

Os primeiros ensaios com relação ao mecanismo associado as alterações térmicas da matéria orgânica dos xistos datam de 1913 (Capudi, 1990). Estudos posteriores mostraram que, por aquecimento, a matéria orgânica no xisto aumentava a sua solubilidade em solventes orgânicos, sem contudo render a totalidade dos produtos de pirólise. Desta forma, ficava descartada, em princípio, a hipótese da decomposição térmica direta (em uma única etapa) do querogênio aos produtos finais de pirólise. Foi proposto então a formação de um intermediário (betume) na formação dos produtos finais de pirólise, conforme esquema abaixo:



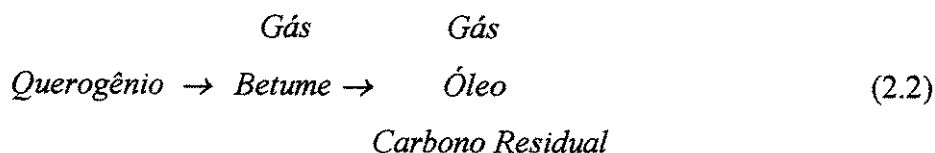
Franks e Goodier (1922) verificaram que esta decomposição inicial do querogênio poderia ocorrer em temperaturas baixas, na faixa de 200 a 300°C.

O mecanismo acima, apesar de simples, é sustentado pelo fato de que a quantidade de betume solúvel aumenta durante o primeiro momento da reação e subseqüentemente diminui até desaparecer completamente enquanto o óleo e gás são produzidos.

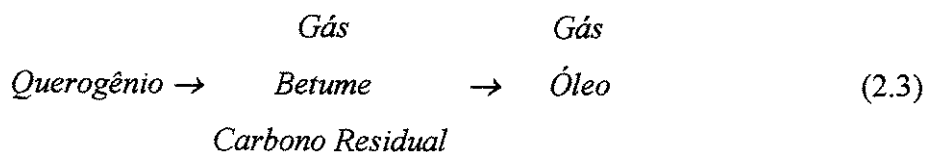
No entanto, o mecanismo 2.1 não trata de muitos aspectos da reação que ainda estão em debate (Lisbôa, 1997). Por exemplo, ainda não é claro se o óleo é produzido na primeira etapa, porém é mais aceitável que o gás seja produzido na primeira etapa. Alguns pesquisadores afirmam que o carbono residual é produzido só na primeira etapa, enquanto outros dizem que é produzido somente na segunda etapa. Não está claro se o querogênio é

convertido totalmente, porque não existe uma forma confiável de distinguir entre querogênio não reagido e carbono residual.

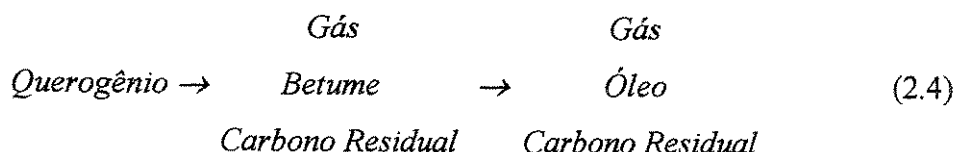
Um dos estudos experimentais mais completos do processo foi realizado por Hubbard e Robinson (1950). Eles estudaram a decomposição do querogênio no xisto do Colorado em temperaturas de 400 a 525°C, em atmosfera inerte e pressões atmosféricas. Foram medidos os produtos da decomposição. O betume (definido como material orgânico solúvel em benzeno que se formou durante o período de aquecimento e que não vaporizou, permanecendo no xisto) e o gás foram os primeiros produtos a se formarem. Sob aquecimento adicional, ocorre decomposição térmica do betume para formar os produtos finais de pirólise: gás (definido como vapores não condensáveis escapando da amostra de xisto), óleo (definido como hidrocarbonetos condensáveis e outros compostos orgânicos escapando da amostra de xisto) e o carbono residual (definido como porção insolúvel ao benzeno remanescente no xisto esgotado). Não foi realizada nenhuma medida do carbono residual. Eles sugeriram o seguinte mecanismo:



Allred (1966) analisou os mesmos dados e concluiu que o carbono residual foi produzido somente na primeira etapa. Ele considerou que a quantidade total de betume, gás e óleo permaneceu constante após 50% de conversão do querogênio e propôs o seguinte mecanismo:



Depois, Braun e Rothman (1975) estudaram os mesmos dados de Hubbard e Robinson (1950) e concluíram que se o período de pré aquecimento fosse considerado, os dados estariam em concordância com o seguinte mecanismo de duas etapas:



2.2 – Outros Modelos Utilizados na Cinética do Xisto

Os modelos descritos anteriormente, apesar de simples, não representam o complexo processo de pirólise em uma completa faixa de condições.

Outros pesquisadores tentaram obter modelos mais complexos com a finalidade de descrever aspectos importantes do processo, cujos modelos iniciais não levaram em conta. Por outro lado, um mecanismo detalhado da decomposição do xisto é quase que impossível de se obter devido ao grande grau de heterogeneidade do processo.

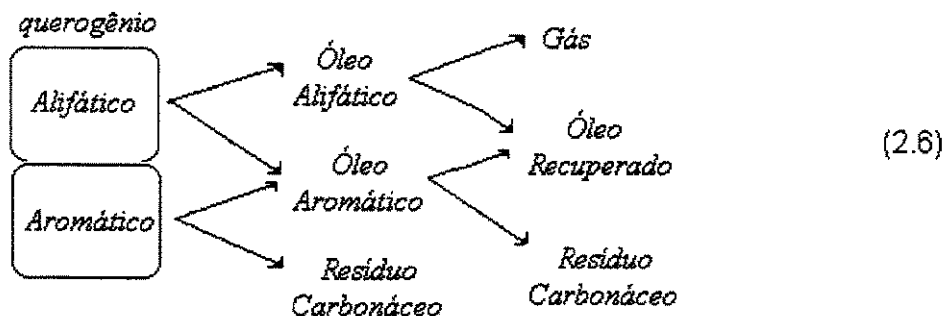
Por exemplo, as características químicas dos 10 – 20% do óleo produzido inicialmente é significativamente diferente do restante do óleo formado. Wang e Noble (1983) propuseram um modelo cinético baseado na formação de óleo durante a decomposição de xisto da Formação Green River no Colorado, Estados Unidos. O esquema cinético consiste de cinco reações paralelas, individuais e de primeira ordem e está representado abaixo:



O termo *Composto Orgânico* engloba o querogênio e o betume presentes no xisto antes do processo.

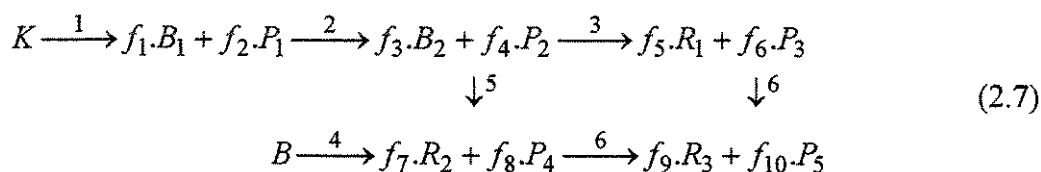
Os resultados experimentais obtidos mostraram que as energias de ativação obtidas estavam em concordância com a faixa que eles dispunham na época para energia de ativação num modelo de primeira ordem (145 – 210 kJ/mol). O esquema cinético acima não levou em conta a formação de gás e carbono residual que são fatores integrantes do processo.

Um outro modelo cinético para geração de óleo foi proposto por Burnham e Happe (1984). Este modelo propõe a formação de resíduo carbonáceo (ou carbono residual) e de gás, porém não considerou o betume inicialmente presente no xisto da Formação Green River. O querogênio foi dividido em duas frações: Uma alifática e outra aromática. O mecanismo proposto foi:



Apesar de ter detectado os intermediários indicados no modelo cinético, este trabalho não levou em conta a formação de betume intermediário na reação, bem como a evolução de gás durante a decomposição, o que tornou o mecanismo incompleto.

Skala et al. (1989) desenvolveram um modelo de múltiplas etapas para descrever o complexo processo de pirólise de uma forma mais formal. Partindo das informações disponíveis na época, eles construíram o seguinte esquema consistindo de etapas de primeira ordem:



Onde K e B denotam o querogênio e betume no xisto, respectivamente. B_1 , B_2 e R_1 - R_3 denotam os intermediários não volatilizados e produtos (sólido e líquido), respectivamente. P_1 - P_5 denotam os produtos volatilizados (vapores e gases) e f_1 - f_{10} são os coeficientes estequiométricos.

O modelo mostrou-se concordar de forma satisfatória com os dados experimentais do xisto da Iugoslávia estudado. No entanto, os próprios autores reconheceram a dificuldade para se obter os parâmetros cinéticos para cada etapa do mecanismo proposto.

Além disso, houve a necessidade de serem realizados pré tratamentos físicos e químicos na amostra de xisto e o uso simultâneo dos métodos termogravimétricos (TGA) e calorimétricos (DSC).

Burnham e Braun (1985) desenvolveram um modelo matemático para a pirólise do xisto de Green River que utilizava 67 equações diferenciais ordinárias de primeira ordem e não linear. Tratava-se de um mecanismo específico para este xisto, pois os autores dispunham de muitos dados experimentais para evolução de óleo, gás e o craqueamento do óleo para uma ampla faixa de condições de pirólise, obtidos anteriormente por outros pesquisadores. Os resultados obtidos pelos autores tiveram uma boa concordância com os dados experimentais, porém eles reconheceram que o modelo apresentava muitas falhas devido as simplificações feitas por causa do elevado número de equações.

Rajeshwar e Dubow (1982) propuseram reexaminar os dados cinéticos de decomposição térmica do querogênio à luz dos modelos existentes para reações de decomposição no estado sólido. Eles concluíram que em temperaturas acima de 475°C a difusão dos produtos passa a exercer grande controle na cinética global da reação, indicando que o modelo de primeira ordem seria inadequado para temperaturas acima de 475°C. Para temperaturas inferiores, eles concluíram que o modelo de primeira ordem poderia descrever de forma satisfatória o processo. No entanto, os dados cinéticos foram extraídos de Hubbard e Robinson (1950), os quais trabalharam com partículas grandes de xisto (ver Tabela 2.6.1) e as análises foram realizadas sob condições isotérmicas, e sob estas condições podem fornecer resultados errôneos com relação ao modelo cinético.

Além dos modelos descritos acima, outros modelos foram desenvolvidos visando explicar o comportamento cinético do processo de decomposição. Da revisão feita para esses modelos, pode-se observar que esses modelos não trazem uma melhoria significativa se comparados ao modelo global de primeira ordem.

2.3 – Modelagem da desvolatilização do xisto

Quando uma partícula esférica de xisto à temperatura ambiente é colocada num meio à temperatura elevada em atmosfera inerte, a temperatura da partícula é aumentada de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_p c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_p \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] - R_r \Delta H_r \quad (2.8)$$

onde:

- $\rho_p \rightarrow$ Densidade da partícula;
- $c_p \rightarrow$ Calor específico da partícula;
- $k_p \rightarrow$ Condutividade térmica da partícula;
- $R_r \rightarrow$ Taxa da reação;
- $\Delta H_r \rightarrow$ Calor de reação;
- $r \rightarrow$ Coordenada radial;
- $t \rightarrow$ Tempo;
- $T \rightarrow$ Temperatura.

a qual está sujeita as seguintes condições de contorno e inicial:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 & \text{em } r &= 0 \\ -k_p \frac{\partial T}{\partial r} &= h(T - T_g) + \sigma \varepsilon_p (T^4 - T_w^4) & \text{em } r &= r_p \\ T &= T_0 & \text{em } t &= 0 \end{aligned}$$

À medida que a temperatura da partícula aumenta, o querogênio presente no xisto se decompõe produzindo betume que se vaporiza produzindo óleo vaporizado e gás combustível. O processo de desvolatilização obedece a um mecanismo de núcleo não reagido, conforme fotografias mostradas por Granoff e Nuttall (1977). Assumindo-se uma reação de primeira ordem em relação à concentração de material volátil C_v , a velocidade da reação de desvolatilização é dada por:

$$\frac{1}{A_c} \frac{dN_v}{dt} = -kC_v = -kC_{v0}$$

Substituindo $N_v = N_{v0}(1 - X)$, obtém-se:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{A_c k C_{v0}}{N_{v0}} = \frac{A_c k C_{v0}}{C_{v0} V_p} = \frac{A_c k}{V_p}$$

Como $A_c = 4\pi r_c^2$ e $V_p = \frac{4\pi r_p^3}{3}$, a equação de balanço material para uma partícula esférica de raio constante r_p e raio variável do núcleo não reagido r_c é dada por:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3r_c^2}{r_p^3} k \quad (2.9)$$

na qual:

$$X = 0 \quad \text{em} \quad t = 0$$

O raio do núcleo não reagido r_c está relacionado com a conversão X por:

$$X = 1 - \left(\frac{r_c}{r_p} \right)^3$$

Então,

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{r_p^3}{3r_c^2} \frac{dX}{dt}$$

Introduzindo o último resultado na Equação (2.6), obtém-se

$$\frac{dr_c}{dt} = -k \quad (2.10)$$

na qual:

$$r_c = r_p \quad \text{em} \quad t = 0$$

As Equações (2.8) a (2.10) foram resolvidas por Lisboa (1997) usando o método das linhas proposto por Schiesser (1990, 1994). No caso, o sistema de equações foi resolvido para uma partícula de 1,3 cm e o resultado comparado com os resultados experimentais. Um resultado típico é mostrado na Figura 2.3.1.

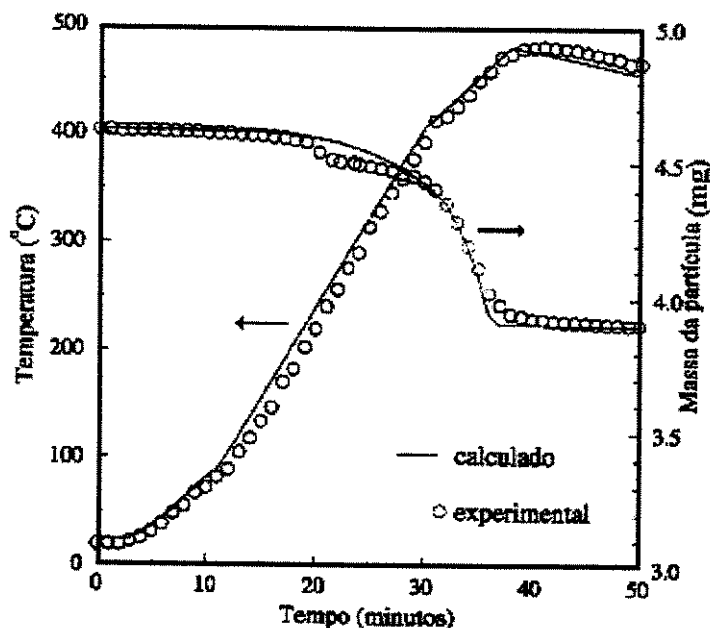


Figura 2.3.1: Pirólise de uma partícula de xisto. Extraído de Lisboa (1997).

2.4 – O mecanismo de primeira ordem para cinética de desvolatilização do xisto

A maioria dos trabalhos sobre cinética de decomposição térmica do xisto utilizou um mecanismo de primeira ordem.

O querogênio é uma mistura heterogênea de compostos orgânicos muito complexa e os produtos são formados por muitas reações diferentes envolvendo seus componentes. Por esta razão, uma expressão global de primeira ordem simplifica grandemente a representação da taxa de decomposição.

Logo, do ponto de vista da engenharia, este modelo simples fornece um número reduzido de parâmetros cinéticos que facilita o seu uso na modelagem do processo, como descrito no item 2.3.

Quanto a pirólise, os estudos cinéticos podem focalizar-se em:

♦ **Decomposição da matéria orgânica:** Nesta categoria, os parâmetros cinéticos referem-se à decomposição (pirólise) da matéria orgânica (querogênio mais betume natural). As medidas ou estimativas de voláteis (óleo, água e gás), betume intermediário e carbono residual são requeridas. Água e óleo são coletados por condensação. Betume é extraído da matriz mineral com um solvente orgânico. A quantidade de gás é obtida por diferença entre a massa total inicial e a massa total final. O carbono residual é considerado como parte do querogênio não reagido. Este modelo foi seguido por: Hubbard e Robison (1950), Diricco e Barrick (1956), Allred (1966) e Rajeshwar e Dubow (1982).

♦ **Desvolatilização da matéria orgânica:** Nesta categoria, os parâmetros cinéticos referem-se à perda de massa que ocorre com o xisto durante o processo de decomposição. A perda de massa é monitorada por um sistema que mede continuamente a massa da amostra de xisto. Esta categoria difere da anterior porque aqui não são considerados os produtos não voláteis, tais como betume intermediário e carbono residual. Este modelo foi seguido por: Haddadin e Mizyed (1974), Campbell e Koskinas (1978), Thakur e Nuttall Jr. (1987), Rajeshwar (1981), Capudi (1990), Dogan e Uysal (1996), Lisboa (1997), Jaber e Probert (2000) e Torrente e Gálan (2001).

♦ **Produção de óleo ou gás:** Nesta categoria, os parâmetros cinéticos referem-se à quantidade de óleo ou gás produzido no processo. Este modelo foi seguido por: Campbell e Koskinas (1978), Capudi (1990), Shih e Sohn (1980), Yang e Sohn (1984). Também podem ser estudados os componentes do óleo ou gás formados. Neste caso, os parâmetros cinéticos não referem-se a toda quantidade de óleo ou gás produzido, mas aos seus componentes. Este foi o procedimento seguido por: Wang e Noble (1983), Burnham e Braun (1985), Campbell e Koskinas (1978), Campbell et al. (1980).

♦ **Produção de intermediários:** Nesta categoria, mecanismos complexos são considerados, os quais levam em conta um grupo de reações em série e paralelo, cada qual com seus reagentes e produtos que podem ser descritos para obter os muitos parâmetros cinéticos envolvidos. Este modelo foi seguido por: Skala et al. (1987,1990).

Segundo Lisboa (1997): “ Duas razões tornam o estudo da desvolatilização da matéria orgânica especialmente atrativo: A grande precisão dos dados experimentais e a sua importância para projetos de planta de pirólise.

Os estudos de desvolatilização do xisto podem ser realizados em aparelhos termogravimétricos padrões, os quais são capazes de reduzir a um mínimo os efeitos da resistência de transporte. Isto permite a obtenção de dados experimentais precisos. Como o aparelho termogravimétrico padrão utiliza partículas de tamanho reduzido e em pequenas quantidades, as medidas cinéticas de perda de massa representam a cinética química.

O segundo atrativo dos estudos de desvolatilização é que a produção de óleo e gás são de interesse para projetos em engenharia. Os estudos de desvolatilização da matéria orgânica nos fornecem a produção de óleo, gás e água, porém a produção de água é usualmente abaixo de 1%. Os estudos de decomposição da matéria orgânica, produção de componentes do óleo ou gás e produção de intermediários do processo podem fornecer detalhes úteis mas não essenciais do ponto de vista de projeto.”

Por causa das razões citadas acima, o presente estudo vai fornecer parâmetros cinéticos que descrevem a desvolatilização da matéria orgânica inicialmente presente no xisto.

2.5 – Métodos de Obtenção dos parâmetros cinéticos para um mecanismo de primeira ordem

2.5.1 – Método isotérmico

O procedimento para obtenção dos parâmetros cinéticos de desvolatilização de xisto pelo método isotérmico é o mais simples e conhecido. Supondo-se que a reação seja de primeira ordem em relação a concentração de material volátil C_v , então:

$$\frac{dC_v}{dt} = -kC_v \quad (2.11)$$

Se a conversão X é definida como a razão entre o material volatilizado e o volatilizável, isto é,

$$X = \frac{C_{Vo} - C_V}{C_{Vo}} \quad (2.12)$$

onde:

C_{Vo} concentração inicial de matéria volátil

então, a introdução da Equação (2.12) na Equação (2.11) produz:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (2.13)$$

onde

$$X = 0 \text{ em } t = 0$$

A integração da Equação (2.13) sujeita a condição inicial produz:

$$-\ln(1 - X) = kt \quad (2.14)$$

Assim, um gráfico de $-\ln(1 - X)$ versus t produz uma linha reta cuja inclinação é a constante de taxa da reação k para aquela temperatura. Se o experimento for realizado para diferentes temperaturas, pode-se obter um conjunto de pontos relacionando os valores de k com as temperaturas. Se a constante da reação k segue a equação de Arrhenius :

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (2.15)$$

Então, um gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$ produz uma linha reta cujo coeficiente angular vale $-E/R$ (daí determinamos a energia de ativação E) e o coeficiente linear corresponde ao fator de frequência k_0 . Este procedimento foi seguido por diversos autores, os quais estão indicados na Tabela 2.6.1.

2.5.2 Método não isotérmico

O método de análise não isotérmico foi proposto para corrigir um problema que aparecia no método isotérmico, qual seja, o de que durante o período de aquecimento da amostra para que ela atingisse a temperatura desejada, já era perdido material em quantidades significativas. No caso do xisto, o material remanescente, além de menor, é de outra qualidade. Para contornar este problema, o método não isotérmico obtém os dados experimentais a uma taxa de aquecimento constante β , definida como:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2.16)$$

Onde β é usualmente na faixa de 1 a 60 °C/min. Para obter os parâmetros cinéticos, a Equação (2.13) é modificada pela introdução das Equações (2.15) e (2.16) para dar:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{k_o}{\beta} e^{-E/RT} (1 - X) \quad (2.17)$$

A Equação (2.17) é a equação básica da qual diversas outras equações são derivadas, as quais permitem o cálculo dos parâmetros cinéticos. Estas equações (ver deduções de cada equação no apêndice A) foram obtidas para que os dados experimentais fossem tratados por meio de ajustes dos mínimos quadrados, facilitando a obtenção dos parâmetros cinéticos. A seguir, são apresentadas as equações encontradas na literatura, as quais foram aplicadas ao estudo da cinética de pirólise de xistos:

- **Método da equação de Friedman (1965)** (aplicada ao xisto por Shih e Sohn (1980) e Yang e Sohn (1984)):

$$-\ln \frac{dX}{dt} = -\ln[k_o(1 - X)] + \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (2.18)$$

- **Método da equação de Arrhenius** (aplicada por Rajeshwar (1981), Shih e Sohn (1980) e Torrente e Gálan (2001)):

$$-\ln\left(\frac{dX/dT}{1-X}\right) = -\ln\left[\frac{k_0}{\beta}\right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

- **Método da equação de Freeman e Carroll** (1958) (aplicada por Rajeshwar (1981)):

$$-\frac{\Delta \ln(dX/dT)}{\Delta \ln(1-X)} = -1 + \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-X)} \quad (2.20)$$

- **Método da equação de Coats e Redfern** (1964) (aplicada por Rajeshwar (1981), Thakur e Nuttal Jr. (1987), Capudi (1990) e Gersten et.al. (2000)):

$$-\ln\left(\frac{-\ln(1-X)}{T^2}\right) = -\ln\left[\frac{k_0 R}{\beta E} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.21)$$

- **Método Integral** (aplicado por Shih e Sohn (1980), Yang e Sohn (1984), Dogan e Uysal (1996), Jaber e Probert (2000) e Torrente e Gálan (2001)):

$$-\ln\left(\frac{-\beta \ln(1-X)}{RT^2}\right) + \ln\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) = -\ln\left[\frac{k_0}{E}\right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.22)$$

- **Método Diferencial** (aplicado por Shih e Sohn (1980) e Torrente e Gálan(2001)):

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{-E/RT} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] \quad (2.23)$$

- **Método da equação de Van Heek et al.** (1967,1968) (aplicado por Campbell et al. (1980) e Wang e Noble (1983)):

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT} - \frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{-E/RT} \right] \quad (2.24)$$

- **Método da equação de Chen e Nuttall** (1979) (aplicada por Thakur e NuttaL Jr. (1987) e Capudi (1990)):

$$-\ln \left[\frac{E + 2RT}{T^2} \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) \right] = -\ln \left[\frac{k_0 R}{\beta} \right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.25)$$

2.6 – Variáveis que influenciam no processo de desvolatilização do Xisto

Esta seção mostra os estudos realizados por diversos pesquisadores no intuito de obter condições adequadas de operação de um equipamento termogravimétrico, ou seja, em condições nas quais os efeitos de resistência de transporte sejam desprezíveis. Os parâmetros relevantes para uma análise termogravimétrica são: vazão e natureza do gás, massa da amostra, tamanho da partícula, taxa de aquecimento e pressão.

Observando a Tabela 2.6.1 vemos que não há uma uniformidade nas condições de operação para as análises termogravimétricas realizadas e que poucos foram os trabalhos que procuraram obter condições adequadas para o processo de pirólise. Assim, fazendo uma análise das melhores condições de operação para se obter os parâmetros cinéticos buscar-se-ão valores para os parâmetros relevantes de uma análise termogravimétrica. Charlesworth (1985) criticou esta falta de uniformidade nos procedimentos experimentais executados por outros pesquisadores o que poderia explicar os discrepantes valores obtidos para os parâmetros cinéticos para um xisto específico.

2.6.1 – Tamanho da partícula

O tamanho da partícula influencia os resultados fornecidos pelo aparelho termogravimétrico. No decorrer de uma análise termogravimétrica existe a necessidade da amostra estar inteiramente numa mesma temperatura, não podendo ocorrer uma diferença

de temperatura entre as partículas ou um gradiente de temperatura no interior de uma partícula.

Este gradiente de temperatura é determinado pelo tamanho das partículas e pela condutividade térmica do material que as constitui. Sabe-se que para cada material existe um tamanho mínimo de partícula acima da qual a isotermicidade não pode ser garantida. Assim, vemos que a amostra deverá possuir partículas de tamanhos reduzidos.

Analisando a Tabela 2.6.1 vemos que a maioria dos pesquisadores levaram em conta esse fator e trabalharam com tamanhos de partículas reduzidos.

Haddadin e Mizyed (1974) observaram uma relação inversa entre o tamanho das partículas e os parâmetros cinéticos obtidos. Ao se reduzir o tamanho das partículas, os valores obtidos para os parâmetros cinéticos aumentavam.

Su e Yang (1995), trabalhando com dois tipos de xistos (um pobre e outro rico em óleo) também estudaram a influência do tamanho da partícula na cinética de pirólise. Utilizando partículas com diversas distribuições granulométricas, eles verificaram que o tamanho da partícula afeta as taxas de perda de massa e que esse efeito é mais acentuado para o xisto pobre em óleo.

Galan e Smith (1983) estudaram os efeitos de transporte que podem afetar a taxa global de pirólise de xisto do Colorado. Dentre estes efeitos, estava o tamanho das partículas (resistência ao transporte intrapartícula). Eles concluíram que para partículas menores que 0,4 mm a taxa global do processo de pirólise não era alterada.

Lisbôa (1997) também analisou a influência do tamanho da partícula no processo de pirólise para o xisto de New Brunswick (Canadá), mantendo as outras variáveis fixas. Ele observou que para partículas com tamanho máximo de 0,25 mm os resultados produzidos eram os mesmos.

2.6.2 – Massa da amostra

A massa da amostra a ser colocada em um TGA pode alterar os resultados fornecidos. Dependendo da quantidade a ser colocada, a transferência de calor para as partículas no interior da amostra pode ser dificultada pelas partículas situadas no exterior da amostra.

Galan e Smith (1983) avaliaram os efeitos da massa da amostra no processo de pirólise de xisto. Eles utilizaram valores extremos de massa e concluíram que para massa de 1,361 g ocorre um retardamento na taxa de perda de massa, o que foi atribuído ao

gradiente de temperatura dentro da amostra. Para massa de 250 mg não foi observado o retardamento da taxa.

Lisbôa (1997) também analisou a influência da massa da amostra no processo de pirólise, mantendo as outras variáveis fixas. Ele trabalhou com dois valores de massa (5,81 e 21,8 mg), e observou que os resultados fornecidos eram os mesmos.

Analisando a Tabela 2.6.1, vemos que alguns estudos utilizaram valores elevados para a massa da amostra e que os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos possivelmente não representam o processo de pirólise nas condições desejadas.

2.6.3 – Vazão e natureza do gás

Durante uma análise de TGA, um gás de arraste flui continuamente ao redor da amostra. A vazão de gás não deve ser baixa pois assim não conseguiria evitar a formação de uma atmosfera autógena, a qual poderia alterar a velocidade da reação. Além disso, a vazão não deve ser muita elevada pois poderia influir na transferência de calor do forno para a amostra. Desta forma, deve-se trabalhar com uma vazão que atenda as necessidades citadas acima.

Na Tabela 2.6.1, observa-se que praticamente não há informações sobre a vazão de gás nos estudos até o início da década de 80. Muitos desses artigos afirmavam apenas que a vazão de gás utilizada era baixa.

Galan e Smith (1983) analisaram os efeitos da vazão de gás no processo de pirólise de xisto. Eles utilizaram dois valores de vazões (150 e 900 ml/min.) e concluíram que para vazões elevadas ocorre um retardamento na taxa global do processo.

Lisbôa (1997) analisou também a influência da vazão de gás no processo de pirólise. Em seu estudo, foi utilizado condições extremas de vazão do equipamento (60 e 300 ml/min.) e verificou que vazões dentro dessa faixa não afetam o resultado fornecido pelo analisador termogravimétrico.

Com relação à natureza do gás utilizado na análise, podemos observar que os gases inertes utilizados nas análises são: hélio, argônio e nitrogênio. Lisbôa (1997) utilizou nitrogênio e hélio como gás de arraste sob as condições idênticas de operação (exceto quanto a natureza do gás) e verificou que as curvas de perda de massa eram iguais. Levando-o a concluir que não há efeito algum associado a natureza destes dois gases.

2.6.4 – Pressão

A grande maioria dos trabalhos relacionados à cinética de pirólise do xisto utilizaram pressões atmosféricas, pois foram baseados nos estudos efetuados pelos seguintes pesquisadores:

Diricco e Barrick (1956) que avaliaram o processo a pressões reduzidas, medindo as quantidades de óleo, gás e betume formados no decorrer da reação. Este autores concluíram ser desprezível o efeito de pressões reduzidas entre 50 e 625mm Hg (0,066 e 0,822 atmosferas).

Wang e Noble (1983) avaliaram o processo a pressões abaixo e acima da atmosférica, na faixa de 78 a 765 kPa (0,77 a 7,5 atmosferas), verificando os rendimentos de óleo global e algumas frações dos componentes do óleo. Os autores observaram que, a uma dada temperatura, os rendimentos de óleo decrescem com o aumento da pressão no sistema.

Na Tabela 2.6.1 encontra-se um resumo das condições de operação utilizadas pelos pesquisadores. A tabela mostra as variáveis analisadas acima (exceto a pressão), o tipo de equipamento, a faixa de temperatura ao qual o modelo cinético foi estudado, a técnica termogravimétrica utilizada e o mecanismo aplicado. Os trabalhos foram listados em ordem cronológica.

Tabela 2.6.1: Condições de operação aplicadas no estudo da cinética de pirólise do xisto por diferentes pesquisadores:

Autores (DATA)	Gás Utilizado	Vazão de gás (ml/min)	Tamanho da partícula (mm)	Massa da amostra (mg)	Equipamento	Faixa de temperatura (°C)	Mecanismo	Técnica utilizada
Hubbard e Robinson (1950)	Hélio	—	50,8	—	Construído em laboratório	350 – 525	2 etapas consecutivas de 1ª ordem	Isotérmica
Diricco e Barrick (1956)	Nitrogênio	—	—	85 . 10 ³	Construído em laboratório	250 – 465	Cinética Global de 1ª ordem	Isotérmica
Allred (1966)	Nitrogênio	—	9,2 a 50,8	250 - 2000	Construído Em Laboratório	400 – 615	Reação autocatalítica (Betume int.)	Isotérmica
Haddadin e Mizyed (1974)	Nitrogênio	—	44 . 10 ⁻³	200	Padrão	218 – 518	2 etapas consecutivas de 1ª ordem	Não isotérmica
Braun e Rothman (1975)	Hélio	—	—	85 . 10 ³	Construído em laboratório	250 – 465	Cinética Global de 1ª ordem	Isotérmica
Granoff e Nuttall Jr. (1977)	Nitrogênio	1000	12,7 (esférica) e 76x300 (cilindrica)	200	Padrão	300 – 500	Cinética Global de 1ª ordem	Não isotérmica
Campbell e Stout (1978)	Argônio	—	< 800 . 10 ⁻³	60 – 80	Construído em laboratório	325 – 525	Cinética Global de 1ª ordem	Isotérmica e Não isotérmica

Tabela 2.6.1: Condições de operação aplicadas no estudo da cinética de pirólise do xisto por diferentes pesquisadores (continuação):

Autores (DATA)	Gás Utilizado	Vazão de gás (ml/min)	Tamanho da partícula (mm)	Massa da amostra (mg)	Equipamento	Faixa de temperatura (°C)	Mecanismo	Técnica utilizada
Chen e Nuttall (1979)	Nitrogênio	—	50	200	Padrão	300 – 500	Cinética Global de 1ª ordem	Não isotérmica
Shih e Sohn (1980)	Nitrogênio	60	0,3 a 2,4	80 . 10 ³	Construído em laboratório	325 – 525	Cinética Global de 1ª ordem	Não isotérmica
Rajeshwar (1981)	Nitrogênio	—	—	(10 – 20) . 10 ³	Padrão	200 – 600	2 etapas consecutivas	Não isotérmica
Rajeshwar e Dubow (1982)	Hélio	—	50,8	—	Construído em laboratório	400 – 500	Controlado pela difusão	Isotérmica
Galan e Smith (1983)	Nitrogênio	150 - 900	0,27 a 4,0	(0,25 – 1,36) . 10 ³	Construído em laboratório	300 – 430	Ordem zero em relação à concentração de querogênio	Isotérmica e Não isotérmica
Wang e Noble (1983)	Nitrogênio	60	1,0	—	Padrão	350 – 500	5 reações paralelas	Não isotérmica
Yang e Sohn (1984)	Nitrogênio	60	0,3 a 2,4	70 . 10 ³	Construído em laboratório	200 – 525	Cinética Global de 1ª ordem	Não isotérmica

Tabela 2.6.1: Condições de operação aplicadas no estudo da cinética de pirólise do xisto por diferentes pesquisadores (continuação):

Autores (DATA)	Gás Utilizado	Vazão de gás (ml/min)	Tamanho da partícula (mm)	Massa da amostra (mg)	Equipamento	Faixa de temperatura (°C)	Mecanismo	Técnica utilizada
Feng e Smith (1985)	Hélio	80	0,27	5	Padrão	400 – 500	Cinética global de 1ª ordem	Isotérmica
Charlesworth (1985)	Nitrogênio e Hélio	80	0,27	5	Padrão	400 – 445	Cinética Global de 1ª ordem	Isotérmica
Braun e Burnham (1986)	Nitrogênio	–	(0,5 - 2,4) . 10 ⁻³	–	–	250 – 900	Cinética Global de 1ª ordem (modelagem)	Não isotérmica
Skala et al. (1987)	Nitrogênio	15	< 63 . 10 ⁻³	10	Padrão	380 – 580	Cinética Global de 1ª ordem	Não isotérmica
Ekstrom e Callaghan (1987)	Hélio	40	0,46	4 - 5 (isot.) 100 (Não isot.)	Construído em laboratório	300 – 600	Cinética Global de 1ª ordem	Isotérmico e Não isotérmica
Thakur e Nuttall Jr. (1987)	Nitrogênio	–	< 0,074	25	Padrão	300 – 500	2 etapas consecutivas	Isotérmico e Não isotérmica
Skala et al. (1989 e 1990)	Nitrogênio	15	< 63 . 10 ⁻³	10	Padrão	320 – 600	1ª ordem, 2 etapas consecutivas e múltiplas etapas	Não isotérmica

Tabela 2.6.1: Condições de operação aplicadas no estudo da cinética de pirólise do xisto por diferentes pesquisadores (continuação):

Autores (DATA)	Gás Utilizado	Vazão de gás (ml/min)	Tamanho da partícula (mm)	Massa da amostra (mg)	Equipamento	Faixa de temperatura (°C)	Mecanismo	Técnica utilizada
Capudi (1990)	Nitrogênio	60 - 80	0,053 – 0,595	10 (isot.) 20 (não isot.)	Padrão	350 – 525	2 etapas consecutivas de 1ª ordem	Isotérmica e Não isotérmica
Li e Qian (1991)	Nitrogênio	—	10 - 60	—	Construído em laboratório	350 – 550	Cinética Global de 1ª ordem	Não isotérmica
Lin (1991)	Hélio	—	50,8	—	Construído em laboratório	350 – 525	Múltiplas etapas consecutivas	Isotérmica
Su e Yang (1995)	Nitrogênio	100	< 0,075 e 0,3 – 2,0	50	Padrão	320 – 600	Cinética de 1ª ordem para 3 etapas consecutivas	Não isotérmica
Dogan e Uygul (1996)	Hélio	200	0,7 – 2,6	50	Padrão	25 - 700	2 etapas consecutivas de 1ª ordem	Não isotérmica
Lisbôa (1997)	Nitrogênio e Hélio	60 - 300	< 0,074 e < 0,25	10 - 30	Padrão	110 – 900	Cinética Global de 1ª ordem	Isotérmica e Não isotérmica

Tabela 2.6.1: Condições de operação aplicadas no estudo da cinética de pirólise do xisto por diferentes pesquisadores (continuação):

Autores (DATA)	Gás Utilizado	Vazão de gás (ml/min)	Tamanho da partícula (mm)	Massa da amostra (mg)	Equipamento	Faixa de temperatura (°C)	Mecanismo	Técnica utilizada
Khraisha (1998)	Nitrogênio	100	0,18 – 0,355	500	Construído Em Laboratório	375 – 475	2 etapas consecutivas de 1ª ordem	Isotérmica
Williams e Ahmad (1999)	Nitrogênio	–	< 0,5	–	Padrão	250 – 620	2 etapas consecutivas de 1ª ordem	Não isotérmica
Gersten et al. (2000)	Argônio	25	0,05 – 0,40	23	Padrão	275 – 550	Cinética Global de 1ª ordem	Não isotérmica
Jaber e Probert (2000)	Nitrogênio e CO ₂	50	< 0,85	15	Padrão	200 – 550	2 etapas consecutivas de 1ª ordem	Não isotérmica
Torrente e Galán (2001)	Nitrogênio	80	0,25 – 0,93 isotérmica 0,25 Não isotérmica	4	Padrão	350 – 500	Cinética Global de 1ª ordem	Isotérmica e Não isotérmica

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

Da revisão bibliográfica realizada, vemos que a cinética de desvolatilização de xisto talvez possa ser escrita por uma reação de primeira ordem relativa à concentração do material a ser desvolatilizado. Isto tem sido feito com diferentes graus de sucesso por diversos pesquisadores. O método consiste em obter dados experimentais da perda de massa e da temperatura da amostra ao longo do tempo e interpretar estes dados segundo uma reação de primeira ordem. Lisboa (1997) obteve divergências significativas entre os métodos.

Desta forma, este trabalho tem como objetivos:

- Obtenção de dados experimentais de desvolatilização de xisto da Formação Irati (Brasil) e de New Brunswick (Canadá), utilizando um equipamento termogravimétrico padrão;
- Interpretação dos dados experimentais segundo uma cinética de primeira ordem;
- Apresentar uma análise mais completa sobre a adequação deste mecanismo para descrever o fenômeno.

O trabalho proposto contribuirá para a obtenção de um procedimento de projeto para o processo de desvolatilização de xisto. Os parâmetros cinéticos são importantes para a descrição do fenômeno.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Materiais

Dois diferentes xistos foram utilizados neste trabalho para obtenção dos parâmetros cinéticos do processo de desvolatilização: o primeiro é proveniente da formação Irati, localizado na região de São Mateus do Sul – PR, que é explorado pela PETROBRAS. O segundo xisto é proveniente de New Brunswick, no Canadá, o qual foi também utilizado por Lisbôa (1997) para obtenção dos parâmetros cinéticos.

O xisto da formação Irati foi fornecido pela PETROBRAS bem como as análises do mesmo. Na Tabela 4.1.1 encontram-se as características médias deste xisto.

Tabela 4.1.1: Análises do xisto de Irati (Fonte SIX-PETROBRAS)

Material Volátil (% em peso)		
600°C	13,75	
900°C	17,25	
Finos de Xisto (% em peso)		
Cinzas	80,40	
Composição Elementar (% em peso)		
	Camada Superior	Camada Inferior
Carbono Total	12,31	14,50
Hidrogênio	1,85	2,05
Carbono Mineral	0,32	0,23
Enxofre Total	4,45	5,53
Nitrogênio	Não consta	Não consta
Perda ao Fogo (% em peso)		
	Camada Superior	Camada Inferior
	23,31	31,10

Tabela 4.1.1 (continuação): Análises do xisto de Irati (Fonte SIX-PETROBRAS)

	Ensaio Fischer (% em peso)
Óleo	9,01
Água	1,84
Gás	2,09
Resíduo	87,06

A amostra do xisto de Irati é proveniente das duas camadas de xisto presentes na formação. A camada superior é pobre (5% de óleo) e espessa (6 m) enquanto a camada inferior é rica (12% de óleo) e fina (4 m). Assim, qualquer mudança no conteúdo médio de óleo pode vir de variações de uma dessas origens, ou seja, espessura ou quantidade de óleo das duas camadas.

A amostra de xisto proveniente de New Brunswick foi a mesma utilizada por Lisboa (1997) em seu trabalho de doutorado e serviu para testar a confiabilidade dos resultados fornecidos pelo equipamento usado neste trabalho. As características deste xisto estão descritas na Tabela 4.1.2. Os dados do ensaio Fischer foram obtidos de Salib et. al. (1986).

O ensaio Fischer é uma análise não padrão, porém utilizada para caracterizar diferentes xistos por meio de óleo e gás produzidos. Este tipo de ensaio é tido como uma referência na indústria de xisto e institutos de pesquisa para determinar a eficiência do processo de pirólise do xisto.

O equipamento utilizado neste trabalho é um analisador termogravimétrico padrão TGA-50 da SHIMADZU CORPORATION (ver esquema na Figura 4.2.1).

4.2 – Métodos

A *termogravimetria* é uma técnica na qual a massa de uma dada amostra é monitorada no decorrer do tempo enquanto a temperatura da amostra é elevada por meio de uma curva previamente programada. A análise ocorre dentro de uma atmosfera específica.

Muitos fabricantes e usuários preferem chamar esta técnica de *análise termogravimétrica* (TGA). O equipamento é chamado de *termobalança* ou *analisador termogravimétrico*. Com o intuito de acentuar as etapas numa curva termogravimétrica, a

curva *termogravimétrica derivativa* (DTG) é freqüentemente obtida. Em outras palavras, é obtido também um gráfico da taxa de mudança de massa no decorrer do tempo.

Tabela 4.1.2: Análises do xisto de New Brunswick (Extraído de Lisboa (1997)).

	Análise final (% em peso)
Carbono (orgânico)	10,60
Carbono (inorgânico)	2,70
Hidrogênio	2,05
Nitrogênio	0,51
Oxigênio	6,82
Enxofre	0,92
Cinzas	73,78
	Análise de cinzas (% em peso)
SiO ₂	41,90
Al ₂ O ₃	10,4
Fe ₂ O ₃	4,38
CaO	9,03
MgO	3,57
	Ensaio Fischer (% em peso)
Óleo	7,76
Água	1,80
Gás	1,14
Resíduo	89,30

As análises termogravimétricas têm sido feitas usando equipamentos padrões ou construídos em laboratório como indicado na Tabela 2.6.1. Esses equipamentos são capazes de aquecer uma dada amostra de acordo com uma determinada curva de temperatura e ao mesmo tempo medir a massa da amostra e/ou a massa dos produtos.

A Figura 4.2.1 mostra um esquema simplificado do aparelho termogravimétrico e em destaque o sistema de medição das variáveis do processo.

Inicialmente um reservatório metálico (platina) é colocado no analisador termogravimétrico e então é feita a tara. Em seguida é retirado o reservatório do analisador termogravimétrico para medir a massa da amostra.

A amostra é colocada no reservatório e é medida numa balança analítica para que fique abaixo de 20 mg. Em seguida, o sistema (amostra e reservatório) vai para o analisador termogravimétrico, o qual realiza a medida precisa da massa. Neste ponto, a amostra e o reservatório estão dentro do forno.

De acordo com uma curva pré estabelecida para o aquecimento da amostra o analisador termogravimétrico começa a operar. No decorrer da análise, a temperatura da amostra é medida através de um termopar que está próximo do fundo do reservatório. A massa da amostra vai sendo continuamente medida através da balança. Um gás de arraste (N_2 de pureza elevada) flui continuamente durante a análise para evitar a formação de atmosferas autógenas e a possível incidência de reações secundárias.

A temperatura máxima a ser alcançada pelo sistema é de 540°C. Segundo Lisboa (1997): “A presença de carbonatos impõe um limite superior para a temperatura no processo de pirólise de xisto, pois evita as reações de decomposição endotérmica de carbonatos que iniciam em 550°C. Muitos xistos iniciam a volatilização a 300°C, alguns gases leves evoluem até mesmo em 250°C. Um típico processo de pirólise ocorre em temperaturas de até 500°C.”

Uma outra justificativa para o fato da temperatura máxima ser de 540°C é verificar se as reações de decomposição dos carbonatos ocorrem em temperaturas inferiores a de 550°C e assim teremos um indicativo da temperatura final de pirólise da amostra em estudo.

4.2.1 – Termogravimetria não isotérmica

Nesse estudo, não foram realizados ensaios de termogravimetria isotérmica devido a falha existente no método indicada no Capítulo 2. Os ensaios de termogravimetria não isotérmica seguiram o procedimento descrito anteriormente.

As Tabelas 4.2.1 e 4.2.2 mostram as condições estabelecidas para o aquecimento das amostras de xisto da Formação Irati e de New Brunswick baseadas no estudo feito por Lisboa (1997). Nestas tabelas encontram-se os valores medidos para as massas da amostra no início da análise termogravimétrica. Tais valores ficaram entre 16,0 e 18,0 mg. As análises para cada taxa de aquecimento foram realizadas em duplicata.

Inicialmente a amostra era aquecida numa taxa de aquecimento de 20°C/min até 110°C e permanecia nesta temperatura por 30 minutos para garantir a remoção de umidade presente na amostra. As análises indicaram que este tempo foi mais que suficiente para remoção da umidade presente na amostra.

Em seguida, a amostra era aquecida numa taxa de aquecimento constante, β , até atingir a temperatura final de 540°C onde era mantida por 10 minutos.

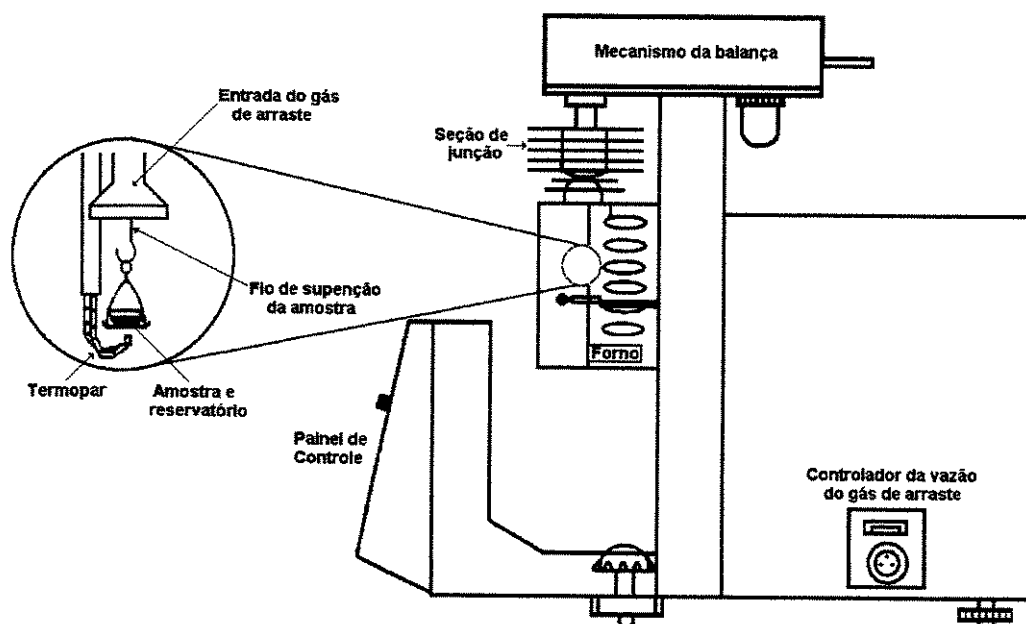


Figura 4.2.1: Esquema do analisador termogravimétrico utilizado na obtenção dos dados.

Tabela 4.2.1: Condições programadas para o aquecimento das amostras de xisto de Irati.

ANÁLISE	Tempo de secagem (minutos)	Taxa de aquecimento (β) (°C/min)	Tempo mantido na temperatura final (minutos)	Tempo entre amostragem (s)	Massa da amostra (mg)
IRA 01-1	30	5	10	20	17,24
IRA 01-2	30	5	10	20	16,56
IRA 02-1	30	10	10	10	16,78
IRA 02-2	30	10	10	10	17,13
IRA 03-1	30	20	10	5	16,63
IRA 03-2	30	20	10	5	16,90
IRA 04-1	30	50	10	2	16,54
IRA 04-2	30	50	10	2	16,81

Tabela 4.2.2: Condições programadas para o aquecimento das amostras de xisto de New Brunswick

ANÁLISE	Tempo de secagem (minutos)	Taxa de aquecimento (β) (°C/min)	Tempo mantido na temperatura final (minutos)	Tempo entre amostragem (s)	Massa da amostra (mg)
NB 01-1	30	5	10	20	16,95
NB 01-2	30	5	10	20	17,37
NB 02-1	30	10	10	10	16,75
NB 02-2	30	10	10	10	17,50
NB 03-1	30	20	10	5	17,12
NB 03-2	30	20	10	5	16,75
NB 04-1	30	50	10	2	16,43
NB 04-2	30	50	10	2	16,14

Segundo Lisboa (1997), as taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50°C/min foram escolhidas baseadas em valores similares cujo uso é aplicado em reatores de leitos móveis, de jorro e fluidizados.

4.2.2 – Condições de operação para termogravimetria não isotérmica

Inicialmente o interesse foi verificar a confiabilidade dos resultados fornecidos pelo TGA. Assim, buscou-se efetuar as análises dentro das condições estudadas por Lisboa (1997). As condições de operação estão indicadas nas Tabelas 4.2.3 e 4.2.4.

Tabela 4.2.3: Condições para análises termogravimétricas baseadas no estudo de Lisboa (1997).

Gás utilizado	Tamanho da partícula (mm)	Vazão de gás (ml/min)	Massa da amostra (mg)
N ₂	< 0,074	100	16 – 18

Tabela 4.2.4: Condições programadas para o aquecimento das amostras de xisto de New Brunswick em taxas de aquecimento iguais as estudadas por Lisboa (1997).

ANÁLISE	Tempo de secagem (minutos)	Taxa de aquecimento (β) ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Tempo mantido na temperatura final (minutos)	Tempo entre Amostragem (s)	Massa da amostra (mg)
COMP 48-1	30	48	10	2	16,35
COMP 48-2	30	48	10	2	16,52
COMP 19-1	30	19	10	5	16,93
COMP 19-2	30	19	10	5	17,38

Sob tais condições procurou-se verificar a reprodutibilidade das análises conforme será descrito no capítulo seguinte.

4.2.3 – Curvas Termogravimétricas

As Figuras 4.2.2 e 4.2.3 nos mostram as curvas das análises termogravimétricas obtidas usando as condições dadas nas Tabelas 4.2.1 e 4.2.2 para os xisto de Irati (TGA IRA 01-1) e New Brunswick (TGA NB 01-1), respectivamente. Em ambas as curvas a taxa de aquecimento foi de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As Figuras 4.2.4 e 4.2.5 mostram as curvas obtidas pela termogravimetria diferencial (curvas DTG) para o xisto de Irati (DTG IRA 01-1) e para o xisto de New Brunswick (DTG NB 01-1) na mesma análise que obteve as curvas indicadas nas Figuras 4.2.2 e 4.2.3.

As curvas termogravimétricas citadas relacionam a perda de massa, a temperatura e a taxa de perda de massa com o tempo. As demais curvas obtidas para taxas de aquecimento de 10, 20 e $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ estão no apêndice B.

No apêndice E encontram-se os dados experimentais da massa perdida da amostra nas taxas de aquecimento empregadas no presente estudo. A temperatura inicial da amostra foi de 110°C e a temperatura final foi de 540°C .

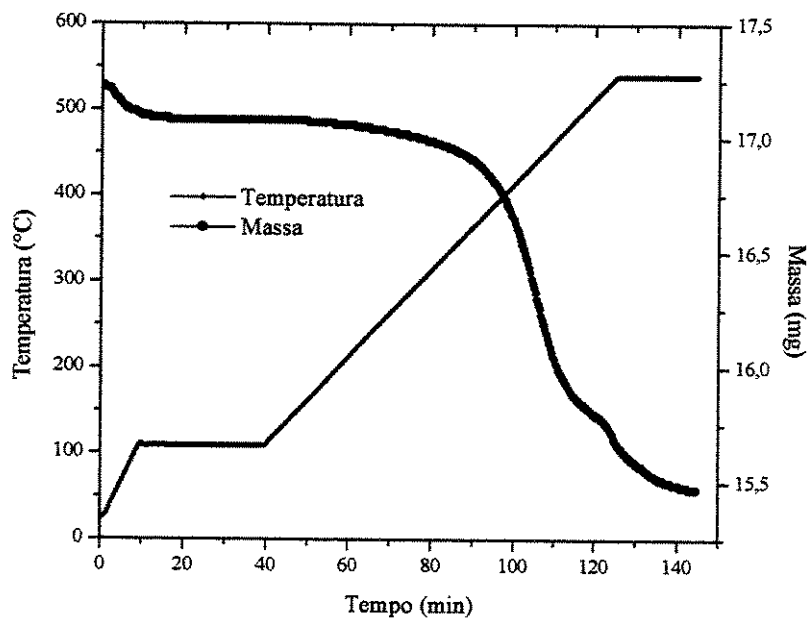


Figura 4.2.2: Curva TGA IRA 01-1. Xisto de Irati com Taxa de Aquecimento de 5°C/min.

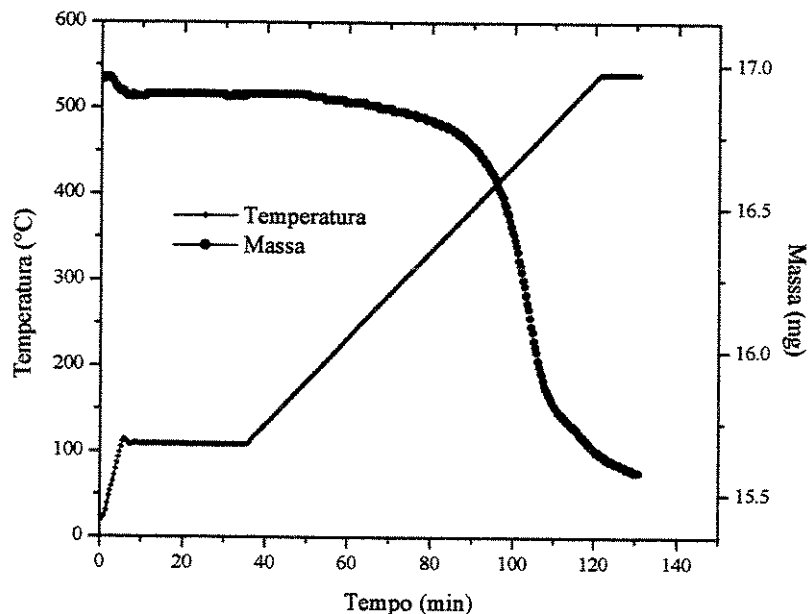


Figura 4.2.3: Curva TGA NB 01-1. Xisto de New Brunswick com Taxa de Aquecimento de 5°C/min.

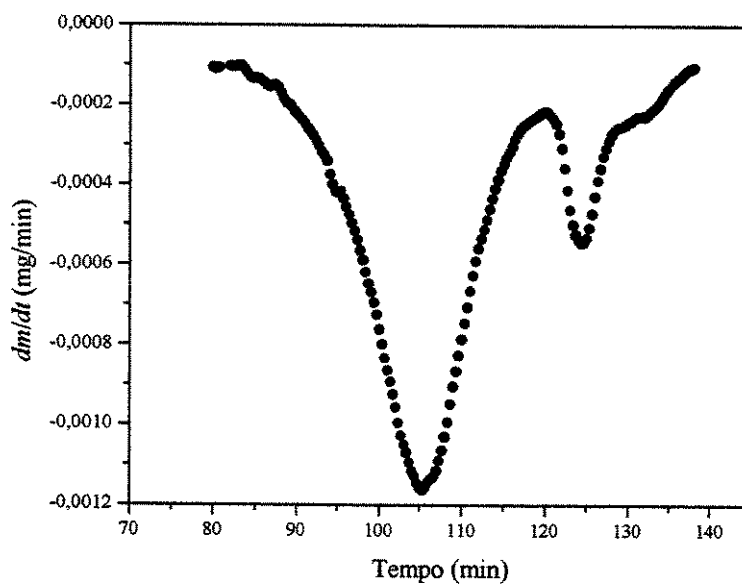


Figura 4.2.4: Curva DTG IRA 01-1. Xisto de Irati com Taxa de Aquecimento de 5°C/min.

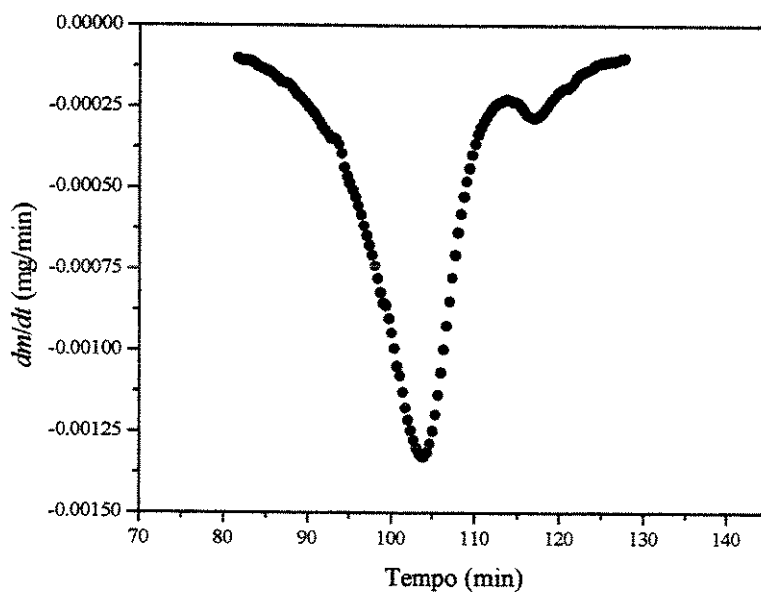


Figura 4.2.5: Curva DTG NB 01-1. Xisto de New Brunswick com Taxa de Aquecimento de 5°C/min.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Confiabilidade dos resultados

Neste trabalho, serão utilizados os termos *reprodutibilidade* e *repetibilidade* para verificar a confiabilidade dos resultados fornecidos pelo TGA.

A *reprodutibilidade* está relacionada com a capacidade da análise reproduzir dados termogravimétricos de um outro aparelho e um outro operador sob as mesmas condições de estudo.

A *repetibilidade* está relacionada com a variação de resultado de análises feitas com o mesmo equipamento, na mesma condição de operação e com o mesmo operador.

As Figuras 5.1.1 e 5.1.2 mostram as curvas obtidas pelo aparelho termogravimétrico em estudo e por Lisboa (1997) que utilizou um aparelho termogravimétrico de outro fabricante (TGS-2 da Perkin-Elmer). As taxas de aquecimento foram de 48 e 19°C/min e as condições de operação foram citadas no Capítulo 4. As curvas termogravimétricas obtidas para essas taxas de aquecimento estão no apêndice B.

Para as Figuras 5.1.1 e 5.1.2 foi considerado como massa inicial da amostra a massa medida na temperatura de 110°C e a massa final a temperatura de 510°C.

Pode-se observar que, em ambas as figuras, as curvas possuem o mesmo comportamento, com uma pequena diferença na fase final da análise, pois os dados de Lisboa (1997) apresentaram uma perda de massa ligeiramente superior à obtida pelo presente estudo. Com base nesses resultados, observa-se que o aparelho termogravimétrico utilizado nesse estudo reproduziu satisfatoriamente os dados obtidos por Lisboa (1997).

Para verificar a repetibilidade dos resultados de uma análise, procurou-se seguir as condições de operação indicadas na Tabela 4.2.3. Foram realizadas quatro análises termogravimétricas com taxa de aquecimento de 5°C/min para o xisto de New Brunswick. O intervalo de temperatura estudado foi de 110 a 510°C.

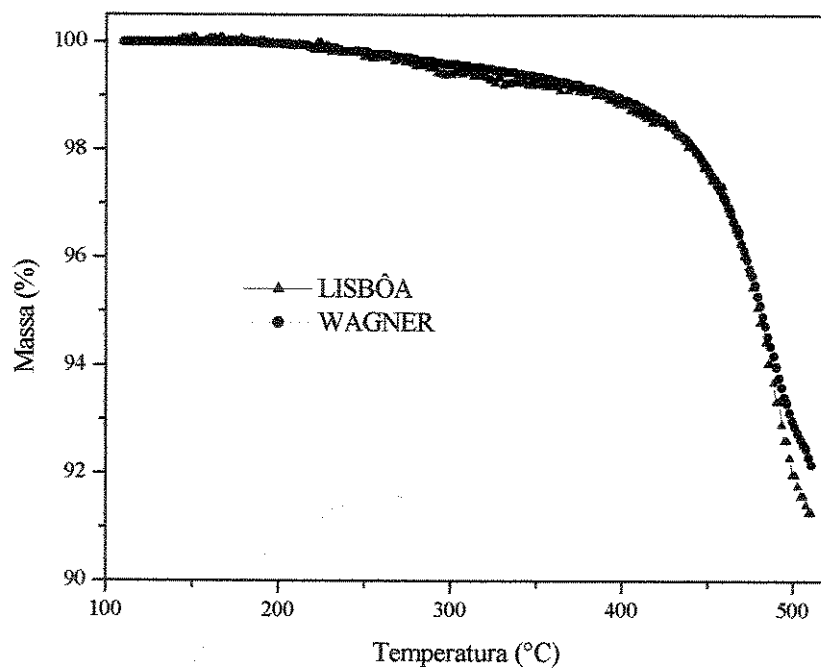


Figura 5.1.1: Reprodutibilidade da análise termogravimétrica a 19°C/min.

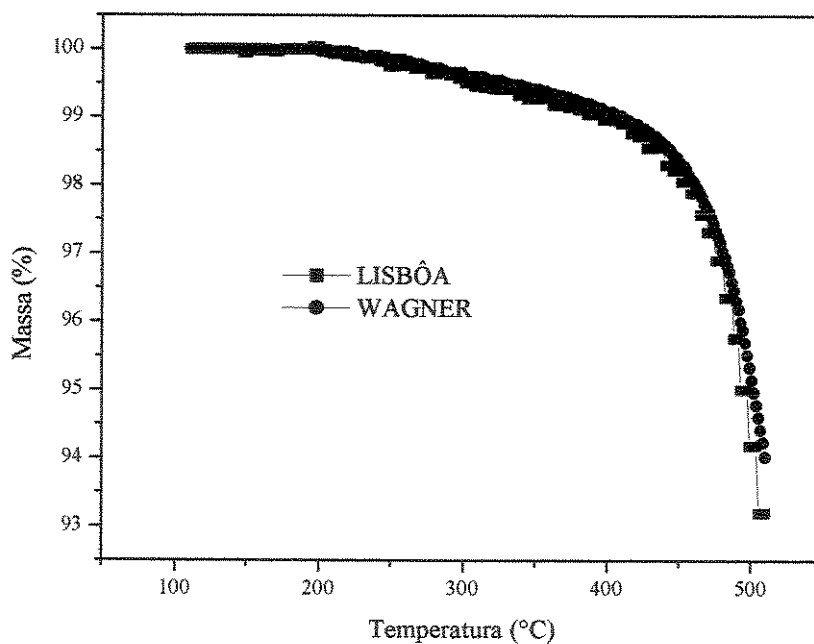


Figura 5.1.2: Reprodutibilidade da análise termogravimétrica a 48°C/min.

A Figura 5.1.3 mostra as quatro análises termogravimétricas realizadas. Observa-se que as curvas apresentam o mesmo comportamento e são quase coincidentes em uma mesma taxa de aquecimento. Os valores percentuais da massa perdida para cada análise foram próximos e apresentou um valor médio de $6,82 \pm 0,15 \%$.

Estes resultados indicam que o equipamento utilizado foi capaz de reproduzir bem a análise termogravimétrica com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob as mesmas condições de operação.

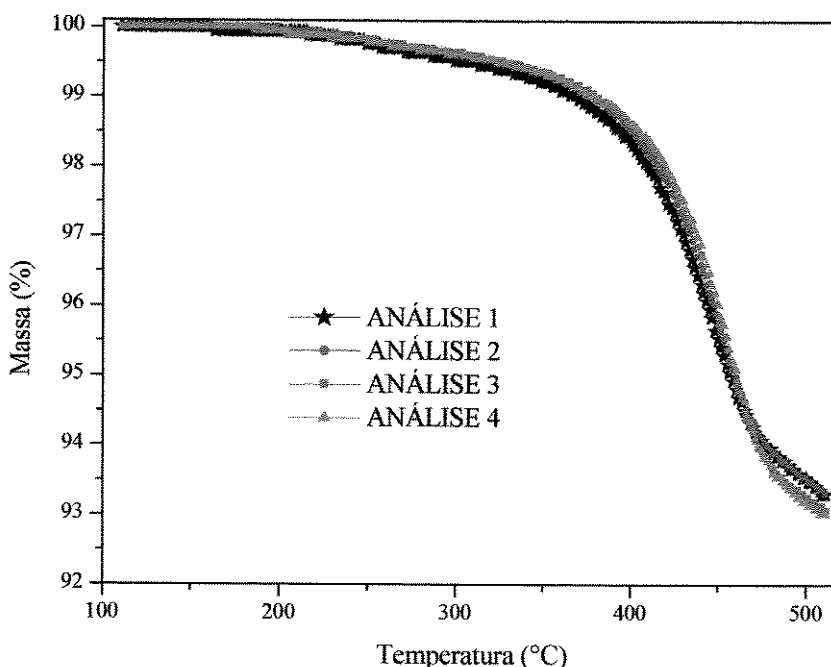


Figura 5.1.3: Repetibilidade da análise termogravimétrica a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Os resultados obtidos para os testes de repetibilidade e reprodutibilidade confirmam que o aparelho termogravimétrico utilizado no presente estudo fornece resultados confiáveis. No entanto, foram realizadas análises em duplicata para cada taxa de aquecimento aplicada aos xistos estudados para confirmar cada análise.

As Figuras 5.1.4 e 5.1.5 foram obtidas utilizando as condições dadas nas Tabelas 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3.

Observa-se mais uma vez que, para uma dada taxa de aquecimento, as curvas são quase coincidentes, indicando mais uma vez que o equipamento fornece resultados

confiáveis. Também é observado a influência da taxa de aquecimento no processo de desvolatilização dos xistos estudados. A faixa de temperatura estudada foi de 110 – 540°C.

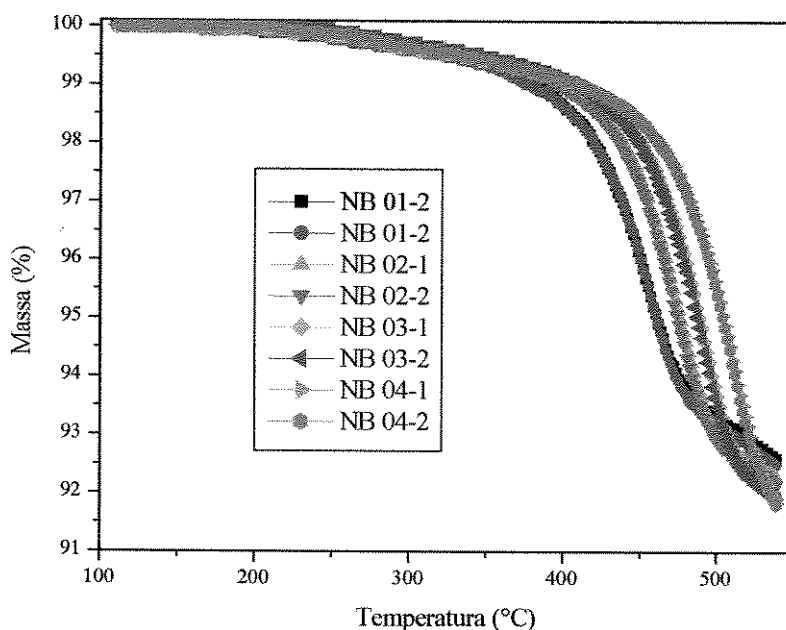


Figura 5.1.4: Desvolatilização do xisto de New Brunswick sob diferentes taxas de aquecimento.

A Tabela 5.1.1 apresenta, para cada xisto, a massa final (em %) de cada análise realizada.

Observa-se nesta tabela que o xisto da formação Irati apresentou uma perda de massa maior que o xisto de New Brunswick. Isto está de acordo com os valores fornecidos das análises do ensaio Fischer, mostrados nas Tabelas 4.1.1 e 4.1.2, ou seja, pelo fato do xisto de Irati apresentar um maior teor em óleo se comparado ao xisto de New Brunswick, espera-se que a perda de massa seja maior para o xisto de Irati..

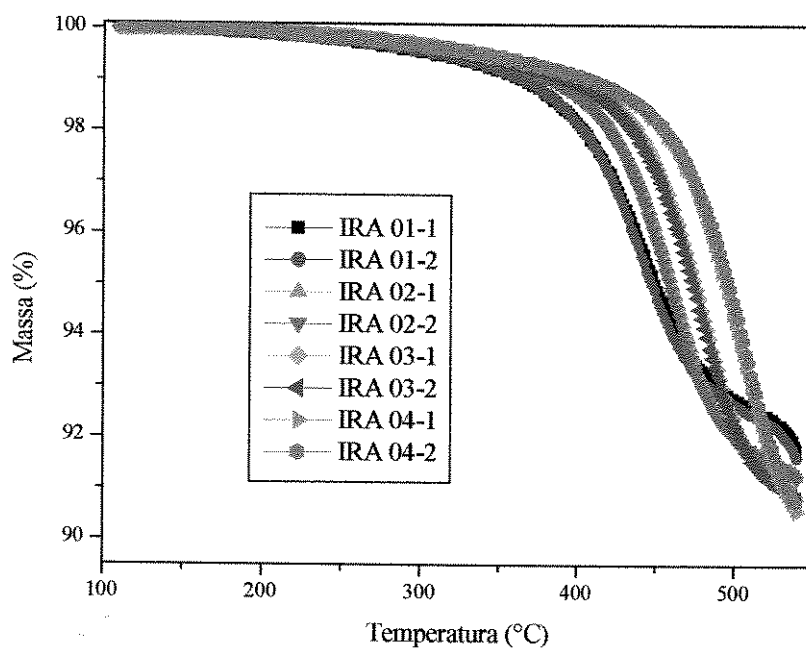


Figura 5.1.5: Desvolatilização do xisto de Irati sob diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 5.1.1: Massa perdida das amostras (%) ao final do processo de desvolatilização dos xistos de Irati e New Brunswick..

XISTO					
IRATI			NEW BRUNSWICK		
ANÁLISE	MASSA	MÉDIA	ANÁLISE	MASSA	MÉDIA
IRA 01-1	8,20	8,29 ± 0,13	NB 01-1	7,40	7,45 ± 0,07
IRA 01-2	8,37		NB 01-2	7,50	
IRA 02-1	8,74	8,76 ± 0,04	NB 02-1	7,73	7,79 ± 0,08
IRA 02-2	8,79		NB 02-2	7,85	
IRA 03-1	9,18	9,17 ± 0,01	NB 03-1	8,09	8,08 ± 0,01
IRA 03-2	9,17		NB 03-2	8,08	
IRA 04-1	9,44	9,35 ± 0,12	NB 04-1	8,15	8,17 ± 0,03
IRA 04-2	9,26		NB 04-2	8,20	

5.2 – Tratamento dos Dados Termogravimétricos

Os dados experimentais da perda de massa, temperatura e taxa de perda de massa foram obtidos para o xisto de Irati e New Brunswick pela técnica de TGA não isotérmica, conforme as Figuras 4.2.2 - 4.2.5 e os gráficos mostrados no apêndice B. Taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50°C/min foram usadas para obtenção de tais dados.

Para utilizarmos as equações listadas na Seção 2.5.2, foi necessário transformar os dados experimentais obtidos para que as equações pudessem ser aplicadas.

Na termogravimetria dos xistos estudados, a perda de massa experimentada pelo material está diretamente associada à produção de voláteis. Define-se a *conversão* ou *rendimento relativo de voláteis* (Capudi, 1990) como a relação entre o material volatilizado e o material volatizável. A expressão matemática que define a conversão é:

$$X = \frac{m_o - m}{m_o - m_f} \quad (5.1)$$

onde:

$X \rightarrow$ conversão ou rendimento relativo de voláteis;

$m_o \rightarrow$ massa inicial da amostra (temperatura de 110°C) dada em mg;

$m_f \rightarrow$ massa final da amostra (temperatura de 540°C) dada em mg;

$m \rightarrow$ massa da amostra (temperatura entre 110 e 540°C) dada em mg.

Em geral, após o período de secagem das amostras (temperatura de 110°C) não houve variação na massa das amostras até temperaturas de 180°C. Como descrito no Capítulo 4, o valor para a temperatura final de 540°C foi escolhido com a finalidade de evitar a contribuição da perda de massa por reações de decomposição de carbonatos, as quais liberam CO₂.

As Figuras 5.2.1 e 5.2.2 mostram a relação entre a conversão calculada pela Equação 5.1 e o tempo nas quatro taxas de aquecimento estudadas, para os xisto de Irati e New Brunswick.

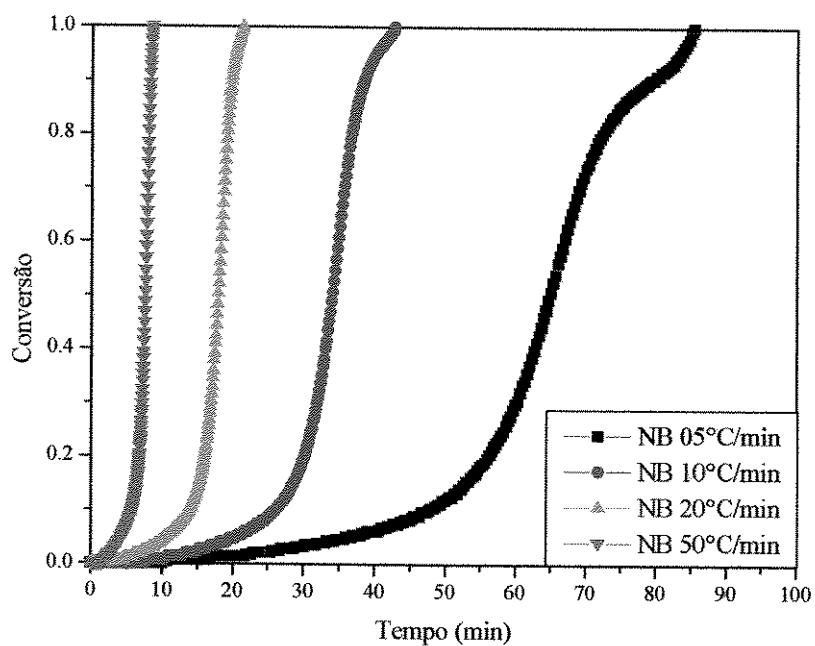


Gráfico 5.2.1: Conversão em função do tempo para o xisto de New Brunswick em diferentes taxas de aquecimento.

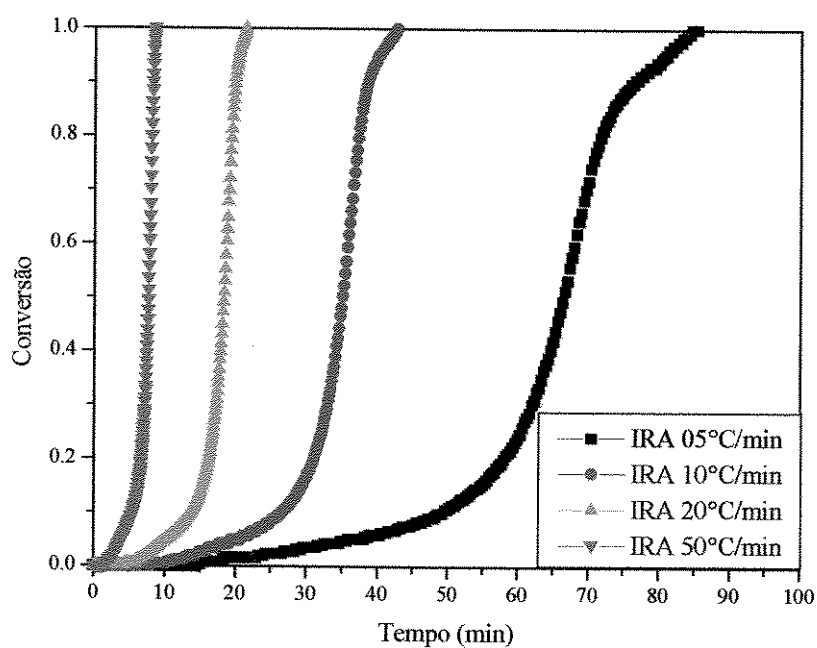


Gráfico 5.2.2: Conversão em função do tempo para o xisto de Irati em diferentes taxas de aquecimento.

Para determinar os parâmetros cinéticos das equações apresentadas na Seção 2.5.2, as quais necessitam de valores derivativos, é necessário fazer algumas transformações na taxa de perda de massa (fornecida nas análises).

Derivando ambos os membros da Equação 5.1 em relação ao tempo, obtém-se:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{m_o - m_f} \frac{dm}{dt} \quad (5.2)$$

Na Equação 5.2, a unidade para a taxa de perda de massa (dm/dt) é em mg/min e a unidade da taxa de conversão (dX/dt) é em 1/min.

Os valores obtidos pela Equação 5.2 foram aplicados nas equações de Friedman (Equação 2.18), de Van Heek (Equação 2.24) e do método diferencial (Equação 2.23).

Para as equações de Arrhenius (Equação 2.19) e de Freeman e Carroll (Equação 2.23), a taxa de conversão definida na Equação 5.2 foi modificada para que os parâmetros cinéticos fossem obtidos. Logo:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX}{dt} \frac{dT}{dT} = \frac{dX}{dT} \frac{dT}{dt}$$

No entanto, dT/dt é a taxa de aquecimento (β) dada em °C/min definida pela Equação 2.16, então:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= \beta \frac{dX}{dT} \Rightarrow \\ \Rightarrow \quad \frac{dX}{dT} &= \frac{1}{\beta} \frac{dX}{dt} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Na Equação 5.3, a taxa de conversão em relação a temperatura (dX/dT) é dada em 1/°C.

5.3 – Obtenção dos Parâmetros Cinéticos

Os dados foram interpretados segundo uma cinética de primeira ordem por meio das equações apresentadas na Seção 2.5.2. Foram testados dois mecanismos para verificar qual o melhor se aplica a desvolatilização dos xistos estudados: o mecanismo de uma etapa de primeira ordem e o mecanismo de duas etapas de primeira ordem.

A seguir, as equações são apresentadas juntamente com os gráficos obtidos e os parâmetros cinéticos calculados para cada taxa de aquecimento.

5.3.1 – Método da Equação de Arrhenius:

A equação do tipo Arrhenius:

$$-\ln\left(\frac{dX/dt}{1-X}\right) = -\ln\left[\frac{k_0}{\beta}\right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

é usada para determinar os parâmetros cinéticos por meio da aplicação dos dados experimentais na Equação 2.19 que fornece os gráficos mostrados nas Figuras 5.3.1 e 5.3.2. O coeficiente angular da reta de ajuste nos fornece E/R e o ponto de interseção com o eixo das coordenadas nos dá $-\ln(k_0/\beta)$.

Nas Figuras 5.3.1 e 5.3.2 foram observados comportamentos semelhantes aos obtidos por Lisboa (1997) para valores de X se aproximando da unidade. Devido à natureza logarítmica da equação, quando X se aproxima de 1,0 o logaritmo no primeiro membro da Equação 2.19 tende a $-\infty$. No presente estudo, as Figuras 5.3.1 e 5.3.2 mostraram esta características pois as curvas ficaram mais acentuadas na faixa de conversão $0,9 < X < 1,0$. Na taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ este comportamento fica mais evidente.

Para valores da conversão acima de 0,9 temos temperaturas acima de 510°C , ou seja, temperaturas próximas das temperaturas em que ocorrem as reações de decomposição dos carbonatos. Isto pode ser um indicativo de que na região onde $0,9 < X < 1,0$ as reações de liberação de CO_2 estejam ocorrendo em conjunto com as reações finais de pirólise.

Observa-se também que na região onde $0,6 < X < 0,9$ para o xisto de Irati e $0,7 < X < 0,9$ para o xisto de New Brunswick há um decréscimo seguido de um aumento na taxa de reação, o qual, segundo Lisboa (1997), pode ser interpretado como um aumento na liberação de gases e óleos vaporizados provenientes das reações complexas de pirólise.

Neste caso, não podemos considerar que ocorra alguma reação de liberação de CO₂ pois as temperaturas envolvidas nessa faixa de conversão estão abaixo de 500°C.

Com relação aos valores de X próximos de zero observa-se um comportamento de decréscimo seguido de aumento e novamente outro decréscimo na taxa de reação (ficou mais acentuado na taxa de 50°C/min). Para este comportamento nenhuma interpretação física é disponível. Para taxa de aquecimento de 5 e 10°C/min observa-se pontos de descontinuidade das curvas indicadas nas Figuras 5.3.1 e 5.3.2. Isto provavelmente deve ser atribuído a erros experimentais decorrentes da extrema sensibilidade do equipamento.

A determinação dos parâmetros cinéticos usando a equação de Arrhenius fica limitada a uma dada faixa de temperatura devido aos comportamentos descritos acima para valores de X próximo da unidade e de zero.

As Tabelas 5.3.1 e 5.3.2 mostram os resultados obtidos para o xisto de New Brunswick com relação à energia de ativação e ao fator de frequência para cada taxa de aquecimento seguidos da faixa de temperatura utilizada. Os ajustes foram realizados sobre a parte “linear” que aparece no Gráfico 5.3.1. No entanto, a Tabela 5.3.1 mostra os parâmetros cinéticos para o modelo global de uma etapa e a Tabela 5.3.2 refere-se ao modelo de duas etapas.

As Tabelas 5.3.1 e 5.3.2 também mostram os somatórios dos desvios quadráticos obtidos através do somatório das diferenças quadráticas entre o valor experimental e o valor calculado pela reta de ajuste. Ou seja,

$$SDQ = \sum_{i=1}^n (Y_{exp} - Y_{calc})^2 \quad (5.4)$$

Onde: $SDQ \rightarrow$ somatório dos desvios quadráticos;

$n \rightarrow$ número de pontos experimentais utilizados para obtenção da reta de ajuste;

$Y_{exp} \rightarrow$ valor obtido com o ponto experimental;

$Y_{calc} \rightarrow$ valor calculado pela reta de ajuste.

Semelhantemente às Tabelas 5.3.1 e 5.3.2, as Tabelas 5.3.3 e 5.3.4 mostram os resultados para o xisto de Irati.

Para ambos os xistos estudados, o mecanismo que aplica duas etapas de primeira ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais visto que este mecanismo

apresentou os somatórios dos desvios quadráticos inferiores em relação ao modelo global de primeira ordem (uma única etapa).

As Figuras 5.3.3 e 5.3.4 demonstram visualmente o que foi descrito acima. Foi escolhida a taxa de aquecimento de 20°C/min para mostrar que o modelo de duas etapas é o que melhor representa o fenômeno, porém a característica deste gráfico foi a mesma para as demais taxas de aquecimento estudadas.

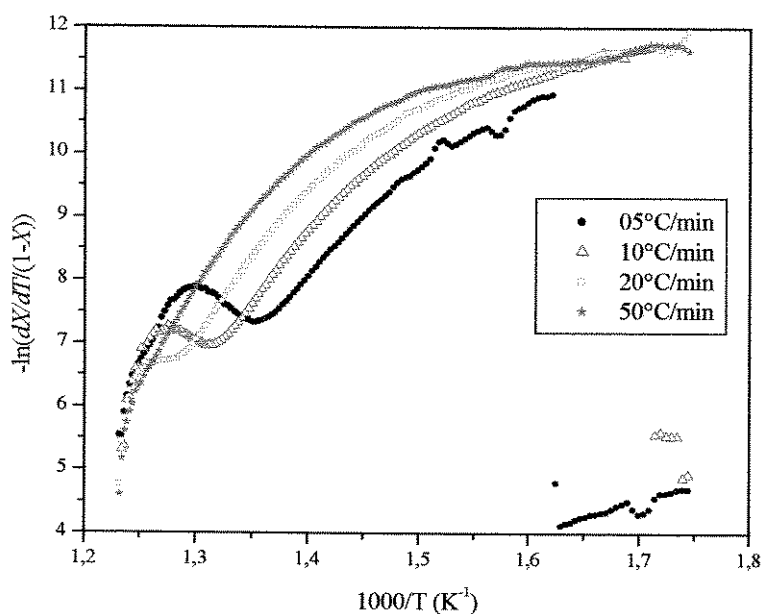


Figura 5.3.1: Curvas obtidas pelo método da equação de Arrhenius para o xisto de New Brunswick em diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 5.3.1: Parâmetros cinéticos para pirólise do xisto de New Brunswick obtidos através da equação do tipo Arrhenius. Mecanismo de uma etapa.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	149,63	$2,31 \cdot 10^6$	662 – 734	0,14
10	144,47	$1,06 \cdot 10^6$	651 – 753	1,57
20	177,02	$2,69 \cdot 10^8$	689 – 773	0,70
50	195,99	$1,82 \cdot 10^{12}$	717 – 788	0,31

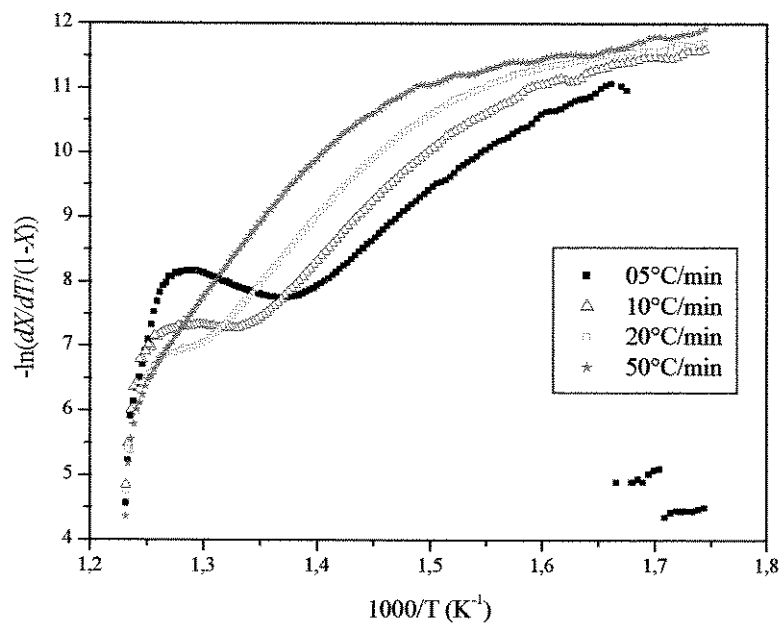


Figura 5.3.2: Curvas obtidas pelo método da equação de Arrhenius para o xisto de Irati em diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 5.3.2: Parâmetros cinéticos para pirólise do xisto de New Brunswick obtidos através da equação do tipo Arrhenius. Mecanismo de duas etapas consecutivas.

Taxa de aquecimento (°C/min)	<i>E</i> (kJ/mol)	<i>k</i> _o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	<i>SDQ</i>
Primeira etapa				
5	120,05	1,20 . 10 ⁴	662 – 687	0,05
10	103,41	7,01 . 10 ²	651 – 700	0,07
20	134,54	1,94 . 10 ⁵	689 – 725	0,03
50	157,95	1,29 . 10 ⁷	717 - 751	0,13
Segunda etapa				
5	162,62	2,06 . 10 ⁷	687 - 734	-
10	186,86	1,19 . 10 ⁹	700 - 753	-
20	211,54	6,80 . 10 ¹⁰	725 - 773	-
50	232,01	1,82 . 10 ¹²	751 - 788	-

Tabela 5.3.3: Parâmetros cinéticos para pirólise de Irati obtidos através da equação do tipo Arrhenius. Mecanismo de uma etapa.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	101,59	$6,73 \cdot 10^2$	602 - 709	0,78
10	125,80	$5,80 \cdot 10^4$	634 - 725	0,70
20	134,94	$3,33 \cdot 10^5$	641 - 754	1,79
50	178,75	$4,77 \cdot 10^8$	699 - 790	0,28

Tabela 5.3.4: Parâmetros cinéticos para pirólise de Irati obtidos através da equação do tipo Arrhenius. Mecanismo de duas etapas consecutivas.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
Primeira etapa				
5	76,84	5,82	602 - 651	0,06
10	90,05	80,54	634 - 672	0,05
20	87,63	64,59	641 - 687	0,07
50	144,14	$1,44 \cdot 10^6$	699 - 732	0,11
Segunda etapa				
5	124,09	$3,59 \cdot 10^4$	651 - 709	-
10	152,57	$5,80 \cdot 10^6$	672 - 725	-
20	166,57	$6,44 \cdot 10^7$	687 - 754	-
50	195,23	$6,40 \cdot 10^9$	732 - 790	-

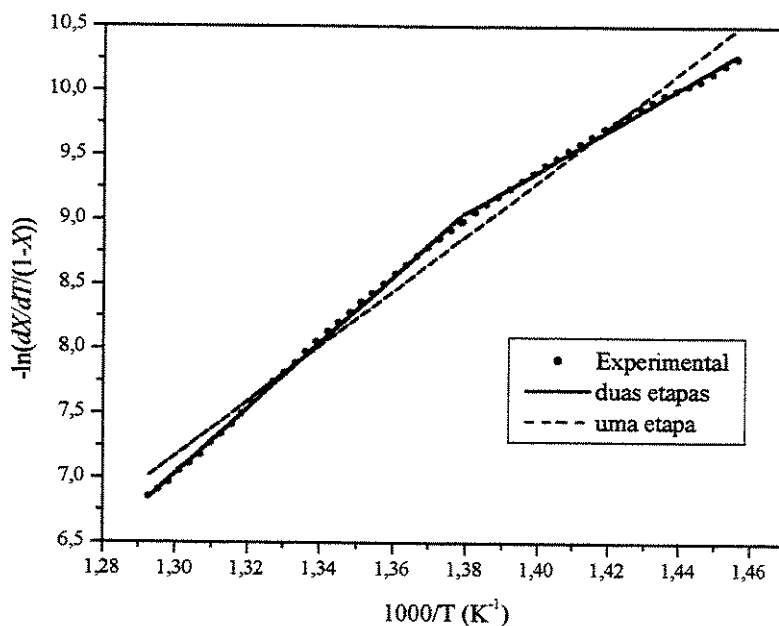


Figura 5.3.3: Ajustes para equação de Arrhenius aplicado ao xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 20°/min

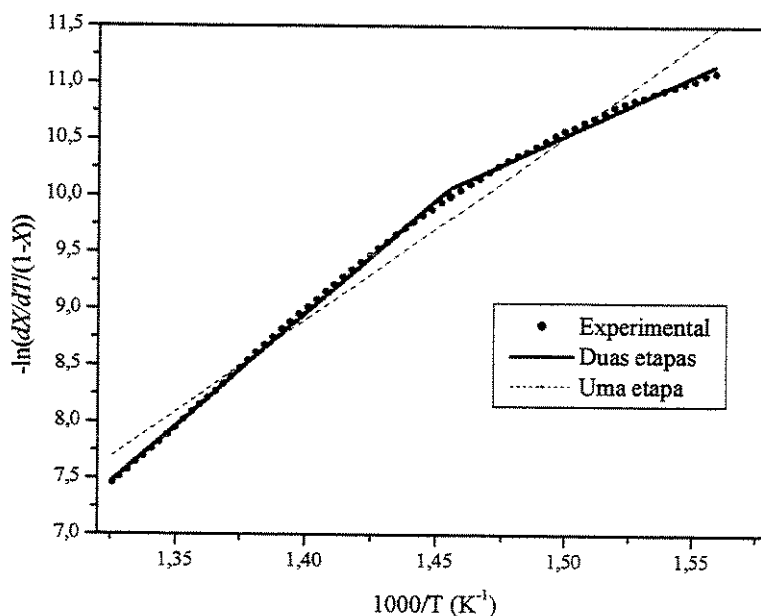


Figura 5.3.4: Ajustes para equação de Arrhenius aplicado ao xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 20°/min

A energia de ativação média para o xisto de New Brunswick na primeira etapa do processo de desvolatilização foi de 129 ± 23 kJ/mol e para segunda etapa foi de 198 ± 30 kJ/mol. Lisboa (1997) usou a mesma equação para o xisto de New Brunswick (a amostra foi a mesma); no entanto ele aplicou o modelo global em uma única etapa e o valor obtido para a energia de ativação foi de 142 kJ/mol. Neste trabalho, o valor obtido para este modelo foi de 135 ± 32 kJ/mol, o qual é um valor próximo ao obtido por Lisboa mesmo trabalhando com faixas de temperatura diferentes.

Para o xisto de Irati, a energia de ativação média foi de 100 ± 30 kJ/mol para primeira etapa do processo de pirólise e de 160 ± 29 kJ/mol para a segunda etapa.

Nota-se que os desvios padrões calculados para as energias de ativação médias são consideravelmente elevados e que a energia de ativação é função da taxa de aquecimento utilizada. Assim sendo, os valores médios para energia de ativação não têm significado nesse estudo. Apesar de que, no decorrer deste estudo, foram utilizados os valores médios da energia de ativação para compará-los com outros valores médios sugeridos por outros pesquisadores.

Com relação ao fator de frequência, observa-se que há uma grande discrepância entre os valores obtidos para diferentes taxas de aquecimento obtidas para ambos os xistos estudados. Essa discrepância entre os valores deve-se principalmente a inclinação da reta de ajuste aliada a natureza da função logarítmica usada no cálculo do fator de frequência. Dispersões similares foram encontradas por Lisboa (1997), Rajeshwar (1981) e Shih e Sohn (1980).

O método da equação de Arrhenius é um método simples e envolve um esforço reduzido, se comparado aos outros métodos, na obtenção dos parâmetros cinéticos. No entanto, o método apresenta falhas para valores de conversão próximo da unidade e valores próximos de zero.

O método mostrou também que a faixa de conversão (ou temperatura) para obtenção dos parâmetros cinéticos modificava de acordo com a taxa de aquecimento usada. Por exemplo, para o xisto de Irati a faixa de conversão obtida para taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ foi de 0,1 – 0,5 e para taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ foi de 0,1 – 0,8. Isto deve-se ao tempo que a amostra leva para atingir temperaturas de pirólise, pois em taxas de aquecimento alta a amostra atinge rapidamente tais temperaturas enquanto que em taxas de aquecimento baixas a amostra leva um tempo maior para atingir temperaturas de pirólise.

As Figuras 5.2.1 e 5.2.2 mostram o tempo que cada análise leva para atingir a temperatura final de pirólise. O modelo de duas etapas de primeira ordem descrito pela Equação 2.2 mostrou ser melhor ajustado aos dados experimentais no método da equação de Arrhenius, resultado semelhante foi obtido por Rajeshwar (1981) trabalhando com o xisto de Green River, Colorado - EUA.

5.3.2 – Método da equação de Coats e Redfern:

A Equação de Coats e Redfern (1964):

$$-\ln\left(\frac{-\ln(1-X)}{T^2}\right) = -\ln\left[\frac{k_0 R}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.21)$$

Permite o cálculo dos parâmetros cinéticos com o auxílio das curvas mostradas nas Figuras 5.3.5 e 5.3.6. Neste método, é feita a consideração de que o primeiro termo do lado direito da equação permanece essencialmente constante, ou seja, $1 - 2RT/E \approx 1$.

Observando as curvas nas Figuras 5.3.5 e 5.3.6 constata-se que o comportamento é semelhante ao descrito na literatura, ou seja, nas regiões onde $0,10 < X < 0,90$, cada curva pode descrever duas reações consecutivas, de acordo com o mecanismo proposto na Equação 2.4. Foram determinados os parâmetros cinéticos para os mecanismos de uma e duas etapas, conforme as Figuras 5.3.7 e 5.3.8.

As Tabelas 5.3.5 e 5.3.6 mostram os resultados obtidos para o xisto de New Brunswick com relação à energia de ativação e o fator de frequência para cada taxa de aquecimento seguidos da faixa de temperatura utilizada. A Tabela 5.3.5 mostra os parâmetros cinéticos para o mecanismo de uma etapa e a Tabela 5.3.6 refere-se ao mecanismo de duas etapas. Também mostram os somatórios dos desvios quadráticos obtidos aplicando os dois modelos estudados na cinética de primeira ordem.

Semelhantemente as Tabelas 5.3.5 e 5.3.6, as Tabelas 5.3.7 e 5.3.8 mostram os resultados para o xisto de Irati.

Analisando a Equação 2.21, observa-se que em $X \rightarrow 0$ e em $X \rightarrow 1$ os valores da ordenada nas Figuras 5.3.5 e 5.3.6 tendem a $+\infty$ e $-\infty$, respectivamente.

Em $X < 0,10$, a conversão procede a taxas muito baixas. Segundo Capudi (1990), que obteve parâmetros cinéticos para o xisto de Irati utilizando a Equação 2.21: “ a perda

de massa que ocorre nesta faixa de conversão está associada à perdas que envolvem um fenômeno físico de evaporação tais como a remoção de água de constituição de argilas, e eventualmente, a saída de frações leves provenientes do betume natural inerente ao material em estudo”.

Para $X > 0,9$ há um decréscimo na taxa para em seguida aumentar novamente com uma inclinação mais acentuada. Como nesta faixa de conversão temos temperaturas elevadas (acima de 510°C), supõe-se que a provável causa sejam as reações nas quais o CO_2 é liberado.

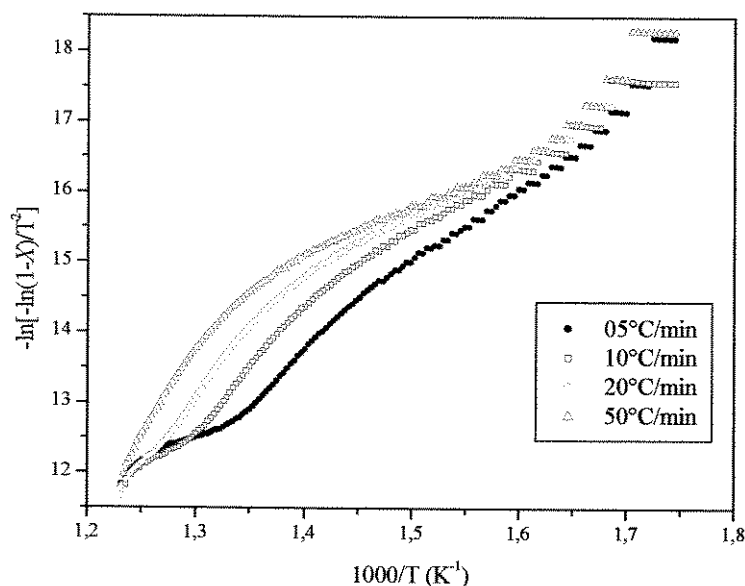


Figura 5.3.5: Curvas obtidas do método de Coats e Redfern para o xisto de New Brunswick.

Tabela 5.3.5: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Coats e Redfern. Mecanismo de uma etapa.

Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	104,03	46,00	632 - 741	0,76
10	114,17	$3,38 \cdot 10^2$	657 - 761	1,07
20	113,19	$3,86 \cdot 10^2$	667 - 779	1,85
50	124,23	$4,00 \cdot 10^3$	694 - 803	2,10

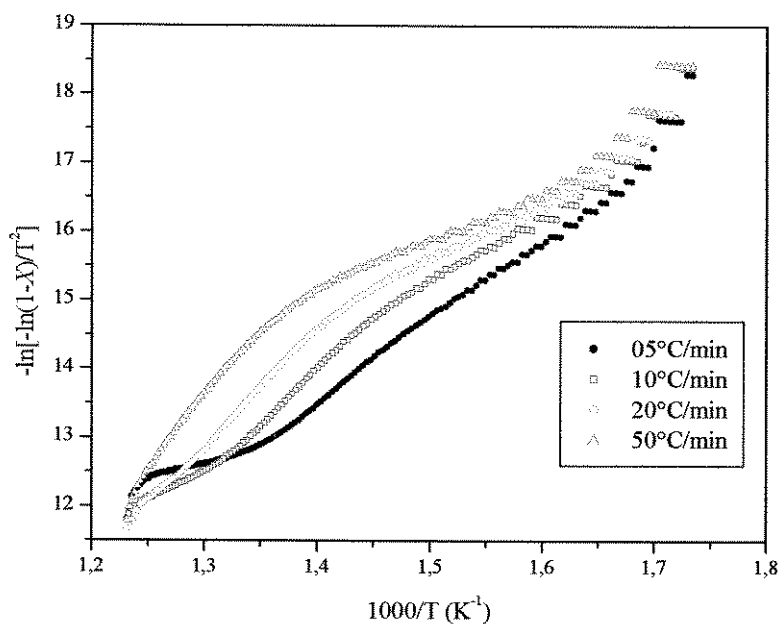


Figura 5.3.6: Curvas obtidas pelo método de Coats e Redfern para o xisto de Irati.

Tabela 5.3.6: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Coats e Redfern. Mecanismo de duas etapas consecutivas.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
Primeira etapa				
5	83,28	$8,34 \cdot 10^2$	632 - 691	0,04
10	87,07	$2,19 \cdot 10^3$	657 - 715	0,06
20	79,77	$8,36 \cdot 10^2$	667 - 729	0,09
50	84,03	$3,32 \cdot 10^3$	694 - 754	0,13
Segunda etapa				
5	135,27	$1,15 \cdot 10^7$	691 - 741	-
10	158,62	$6,68 \cdot 10^8$	715 - 761	-
20	166,84	$3,05 \cdot 10^9$	729 - 779	-
50	186,70	$9,55 \cdot 10^{10}$	754 - 803	-

Tabela 5.3.7: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método de Coats e Redfern. Mecanismo de uma etapa.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	100,60	30,90	623 - 734	0,20
10	114,08	$4,49 \cdot 10^2$	647 - 754	0,64
20	127,22	$5,39 \cdot 10^3$	675 - 778	0,60
50	117,69	$1,38 \cdot 10^3$	681 - 798	2,06

Tabela 5.3.8: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método de Coats e Redfern. Mecanismo de duas etapas consecutivas.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
Primeira etapa				
5	88,82	$3,07 \cdot 10^3$	623 - 676	0,02
10	86,15	$2,26 \cdot 10^3$	647 - 693	0,04
20	92,65	$1,01 \cdot 10^4$	675 - 717	0,03
50	76,28	$8,29 \cdot 10^2$	681 - 738	0,10
Segunda etapa				
5	112,83	$2,79 \cdot 10^5$	676 - 734	-
10	136,16	$2,09 \cdot 10^8$	693 - 754	-
20	149,97	$2,45 \cdot 10^8$	717 - 779	-
50	163,17	$2,37 \cdot 10^9$	738 - 798	-

As Figuras 5.3.7 e 5.3.8 e os desvios apresentados nas Tabelas 5.3.5 – 5.3.8 confirmam que o mecanismo de duas etapas é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Pode-se verificar isso visualmente através dos gráficos descritos e por comparação dos desvios apresentados para cada um dos mecanismos indicados nas Tabelas 5.3.5 – 5.3.8. O mesmo mecanismo de duas etapas foi usado por Rajeshwar (1981) que trabalhou com o xisto de Green River, Colorado - EUA, Thakur e Nuttall Jr. (1987) que trabalhou com o xisto do Marrocos, Capudi (1990) que trabalhou com o xisto de Irati e Lisboa (1997) que trabalhou com o xisto de New Brunswick e Irati.

A energia de ativação média para o xisto de New Brunswick na primeira etapa do processo de desvolatilização foi de 83 ± 3 kJ/mol e para segunda etapa foi de 161 ± 21 kJ/mol. Lisboa (1997) obteve, trabalhando com a mesma amostra, valores para energia de ativação de 33 kJ/mol e 99 kJ/mol para a primeira e segunda etapa, respectivamente.

Para o xisto de Irati, a energia de ativação média foi de 86 ± 7 kJ/mol para primeira etapa do processo de desvolatilização e de 140 ± 22 kJ/mol para a segunda etapa. Capudi (1990) obteve valores para energia de ativação de 29 kJ/mol e 92 kJ/mol para a primeira e segunda etapa, respectivamente. Lisboa (1997) obteve valores médios de 55 kJ/mol e 135 kJ/mol para a primeira e segunda etapas, respectivamente.

Nota-se que, nesses casos, há uma diferença considerável nas energias de ativação obtidas neste trabalho e as obtidas pelos pesquisadores citados. Lisboa (1997) afirma que este método gráfico de determinação dos valores da energia de ativação é muito dependente da mudança de pontos experimentais selecionados para ser aproximado pelos segmentos de linha reta. O número de pontos usados por Lisboa (1997) para determinar os parâmetros cinéticos não ultrapassavam de 13 pontos e o de Capudi (1990) não ultrapassaram de 15 pontos, para o método em questão. Neste trabalho o número de pontos experimentais esteve entre 65 e 70 pontos, cobrindo uma faixa mais ampla de temperatura (ver Tabela 5.4.7 contendo a faixa de temperatura utilizada para cada taxa de aquecimento).

Para determinar os parâmetros cinéticos, utilizou-se um programa para fazer ajustes das curvas mostradas nas Figuras 5.3.5 e 5.3.6 por meio de duas retas. O programa fornecia o ponto experimental de melhor ajuste, ou seja, fornecia o par de retas que davam o menor somatório dos desvios quadráticos. O apêndice C mostra o programa que fornece o par de retas de melhor ajuste.

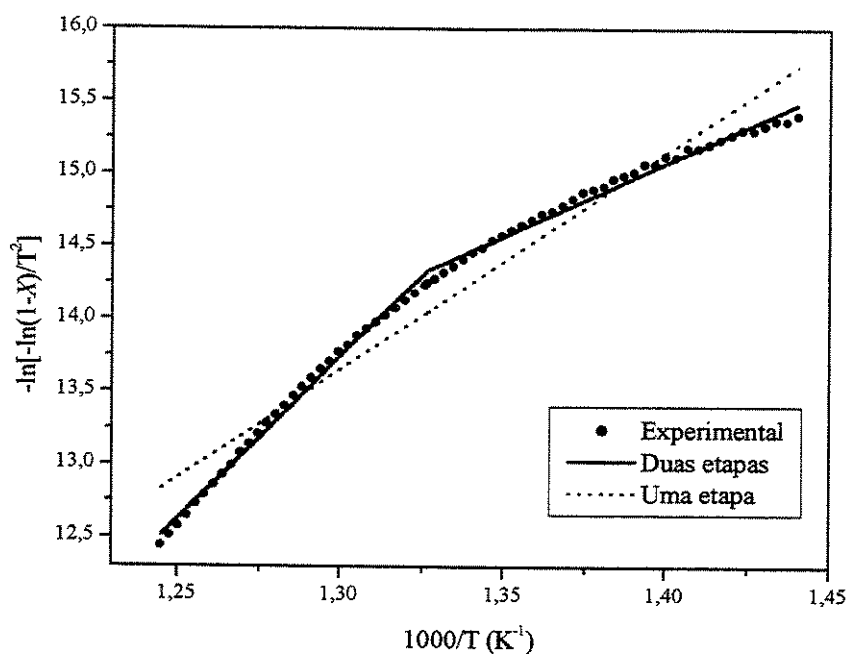


Figura 5.3.7: Ajustes para o método de Coats e Redfern aplicado ao xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 50°/min.

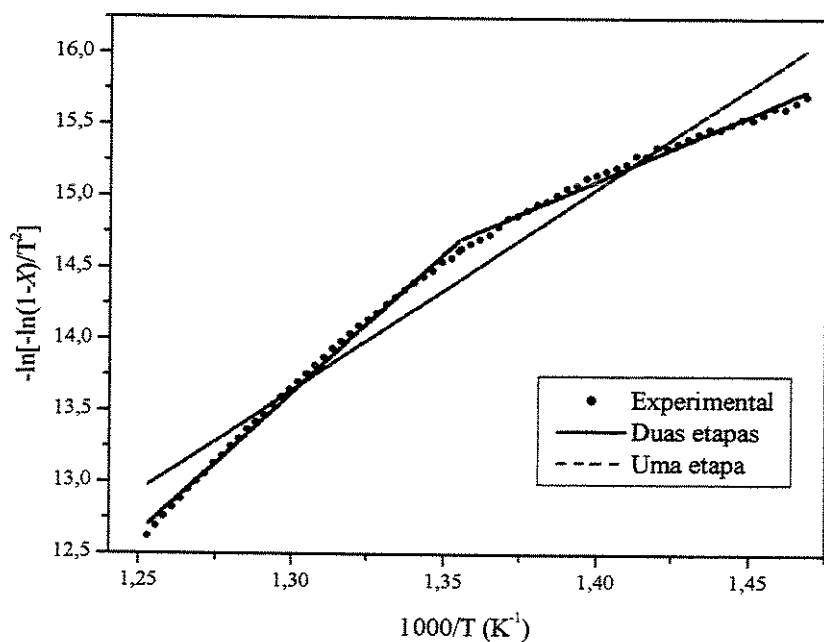


Figura 5.3.8: Ajustes para o método de Coats e Redfern aplicado ao xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 50°/min.

Os fatores de frequência calculados apresentaram grande discrepância entre os valores obtidos para diferentes taxas de aquecimento obtidas para ambos os xistos estudados, principalmente na segunda etapa da reação. Essa discrepância entre os valores deve-se principalmente a inclinação da reta de ajuste aliada a natureza da função logarítmica usada no cálculo do fator de frequência.

5.3.3 – Método de Friedman:

O método de Friedman (1965) é caracterizado pela equação:

$$-\ln \frac{dX}{dt} = -\ln[k_0(1-X)] + \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (2.18)$$

Este método difere dos demais métodos porque os resultados das análises em diferentes taxas de aquecimento são usadas simultaneamente para obter os parâmetros cinéticos. O método requer que o primeiro termo do lado direito da Equação 2.18 seja mantido constante.

A única forma de realizar isto é fazer pares de pontos dX/dt e $1/T$ no mesmo valor de X , o qual pode ser obtido de análises em diferentes taxas de aquecimento.

Os parâmetros cinéticos são obtidos por meio de gráficos tais como as Figuras 5.3.9 e 5.3.10. Cada curva necessitou de dados das análises nas quatro taxas de aquecimento usadas nesse estudo.

As conversões escolhidas estavam entre 0,2 e 0,8 para gerar os dados das curvas nos Gráficos 5.3.9 e 5.3.10. O coeficiente angular das retas de ajustes, as quais também estão mostradas nos gráficos, fornece o valor de E/R e o coeficiente linear dá $-\ln[k_0(1-X)]$.

Valores para conversão de 0,1 e 0,9 não entraram na determinação dos parâmetros cinéticos pelos motivos já citados nos métodos já discutidos, isto é, para $X \leq 0,10$ temos uma taxa de conversão muito baixa a qual não está diretamente associada ao processo de pirólise dos xistos e para $X \geq 0,90$ temos as possíveis reações de decomposição dos carbonatos ocorrendo nesta faixa de conversão.

As tabelas 5.3.9 e 5.3.10 mostram os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos dos xistos de New Brunswick e Irati, respectivamente.

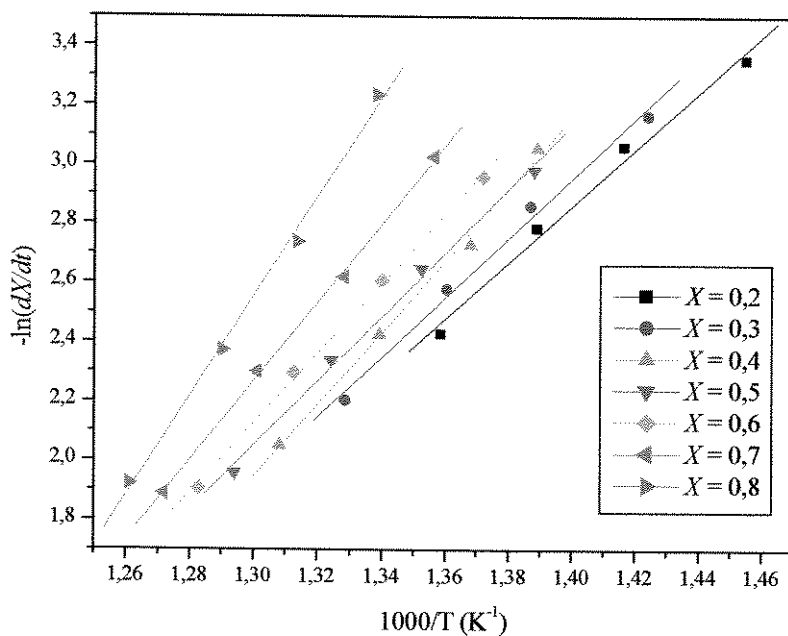


Figura 5.3.9: Curvas obtidas pelo método de Friedman para o xisto de New Brunswick

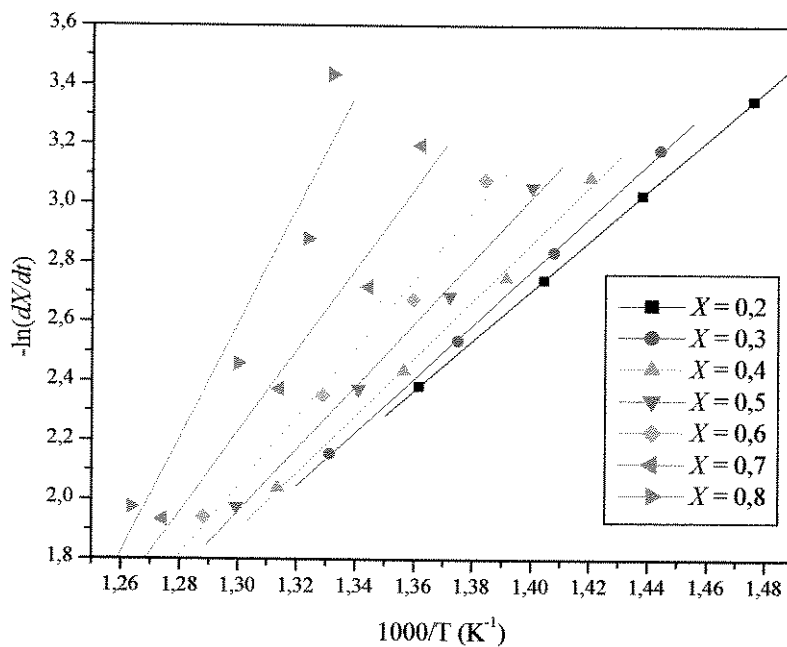


Gráfico 5.3.10: Curvas obtidas pelo método de Friedman para o xisto de Irati.

Tabela 5.3.9: Parâmetros cinéticos para o xisto de New Brunswick utilizando o método de Friedman.

X	E (kJ/mol)	k_0 (1/s)	SDQ
0,2	79,58	$7,85 \cdot 10^2$	0,05
0,3	83,96	$1,71 \cdot 10^3$	0,04
0,4	101,52	$3,11 \cdot 10^4$	0,04
0,5	90,38	$5,88 \cdot 10^3$	0,04
0,6	98,11	$2,28 \cdot 10^4$	0,02
0,7	110,80	$1,92 \cdot 10^5$	0,02
0,8	140,19	$2,14 \cdot 10^7$	0,05

Tabela 5.3.10: Parâmetros cinéticos para o xisto de Irati utilizando o método de Friedman.

X	E (kJ/mol)	k_0 (1/s)	SDQ
0,2	70,25	$1,90 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
0,3	75,59	$3,71 \cdot 10^2$	0,01
0,4	80,68	$1,25 \cdot 10^3$	0,03
0,5	88,21	$4,58 \cdot 10^3$	0,04
0,6	96,41	$1,89 \cdot 10^4$	0,07
0,7	113,54	$3,05 \cdot 10^5$	0,13
0,8	161,04	$5,34 \cdot 10^8$	0,23

Este método foi usado por Shih e Sohn (1980) que trabalharam com o xisto do Colorado e por Yang e Sohn (1984) que trabalharam com xisto da China. Em ambos os estudos, eles utilizaram este método para verificar se a reação era de primeira ordem, o que foi verificado nos dois estudos. Tendo garantida a validade do uso da cinética de primeira ordem eles utilizaram outros métodos para obtenção dos parâmetros cinéticos.

No presente trabalho, partiu-se do pressuposto de que a cinética a ser utilizada é de primeira ordem, portanto, sendo desnecessário determinar a ordem da reação através deste método.

Os dados referentes a energia de ativação para ambos os xisto foram colocados em gráfico para verificar qual o comportamento da energia de ativação diante da conversão. A Figura 5.3.11 mostra que com o aumento da conversão há um aumento na energia de ativação. A única exceção ocorreu para conversão de 0,40 para o xisto de Irati, o qual provavelmente está associado a um erro experimental ocorrido em pelo menos uma das taxas de aquecimento usadas nesse estudo.

O uso da Equação de Friedman (1965) não forneceu, neste estudo, um indicativo de qual mecanismo melhor se ajusta ao processo estudado. Se fosse seguido o procedimento seguido por Shih e Sohn (1980) os parâmetros cinéticos obtidos seriam referentes a um mecanismo de uma etapa de primeira ordem.

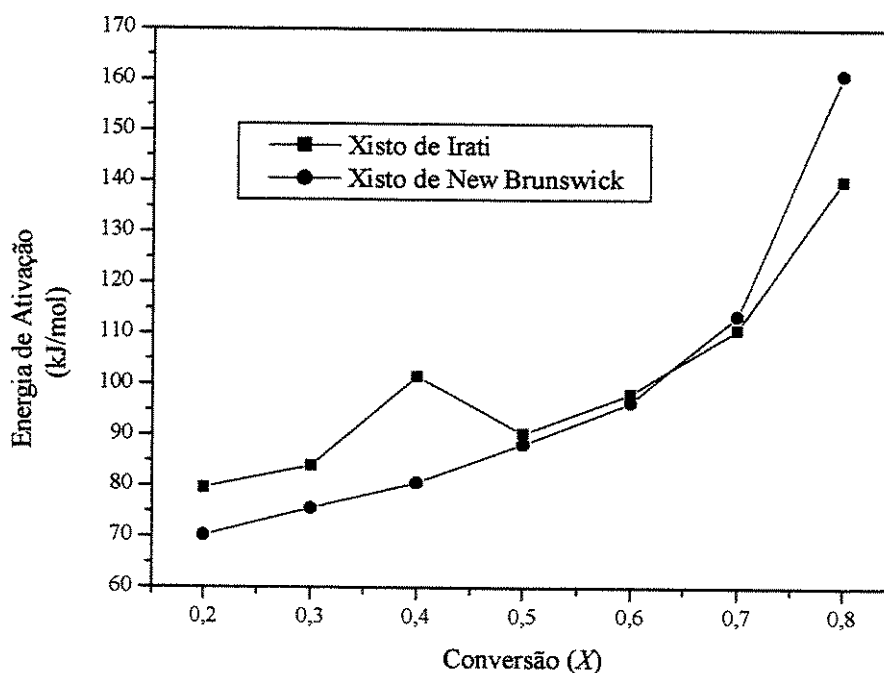


Gráfico 5.3.11: Energia cinética obtida pelo método de Friedman em função da conversão para os xistos de Irati e New Brunswick.

5.3.5 – Método Integral:

O método Integral de cálculo dos parâmetros cinéticos é baseado na equação:

$$- \ln \left(\frac{-\beta \ln(1-X)}{RT^2} \right) + \ln \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) = - \ln \left[\frac{k_0}{E} \right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.22)$$

Este método não requer valores derivativos tais como dX/dT , ao quais são requeridos para a maioria dos outros métodos listados na seção 2.5.2. Os parâmetros cinéticos podem ser obtidos de curvas tais como as curvas mostradas nas Figuras 5.3.12 e 5.3.13. O coeficiente angular dos segmentos de linha reta fornece E/R enquanto o coeficiente linear dá $-\ln[k_0/R]$.

Pode-se observar que a Equação 2.22 demanda uma tentativa inicial para o valor da energia de ativação. Esta primeira tentativa permite o cálculo de um segundo valor da energia de ativação que pode ser comparado ao primeiro. Se a diferença entre os dois valores for maior que um valor pré estabelecido, o novo valor da energia de ativação pode ser usado para calcular um terceiro valor e assim se segue até que uma boa convergência seja obtida.

As Tabelas 5.3.11 – 5.3.14 mostram os parâmetros cinéticos para ambos os modelos estudados aplicados aos dois xistos em estudo.

Observa-se das curvas obtidas nas Figuras 5.3.14 e 5.3.15 que são melhor ajustadas por dois segmentos de reta, ou seja, o mecanismo de duas etapas novamente demonstra ser melhor ajustado ao processo de desvolatilização em relação ao mecanismo de uma etapa. No entanto, a diferença entre os modelos não demonstraram ser acentuadas como nos outros métodos citados anteriormente (Arrhenius e Coats e Redfern).

Este método também mostra o desvio que a curva apresenta fugindo de um padrão de linha reta em valores acima da temperatura de 510°C. Como discutido anteriormente, acima desta temperatura as reações de liberação de CO₂ estejam provavelmente ocorrendo e este método, assim como o método de Arrhenius, foi capaz de indicar esta característica.

Para valores de baixa conversão, ou temperaturas inferiores a 330°C, as figuras mostraram que a conversão ocorre a taxas muito baixas pois os valores da ordenada se mantém constante por intervalos regulares de temperaturas.

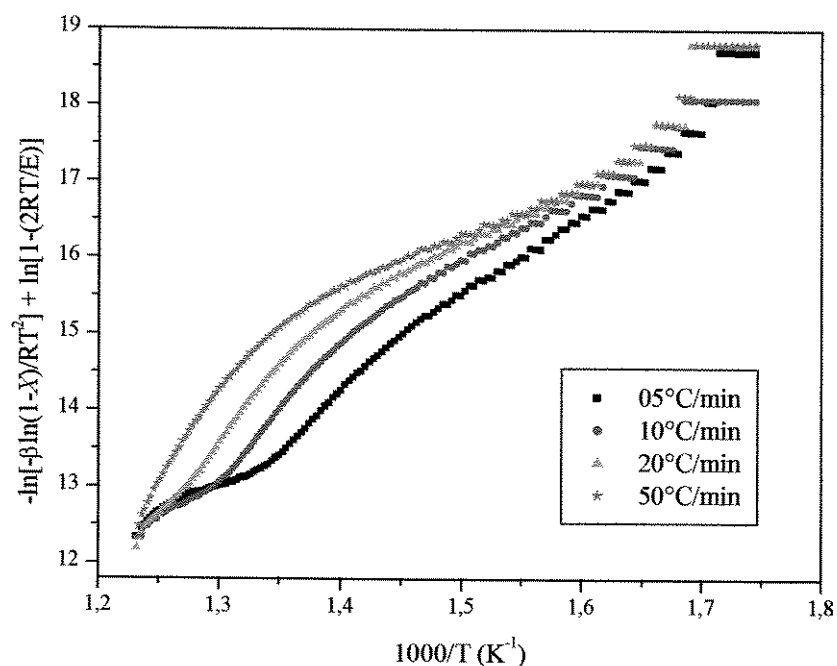


Figura 5.3.12: Curvas obtidas pelo método Integral para o xisto de New Brunswick nas quatro taxa de aquecimento utilizadas.

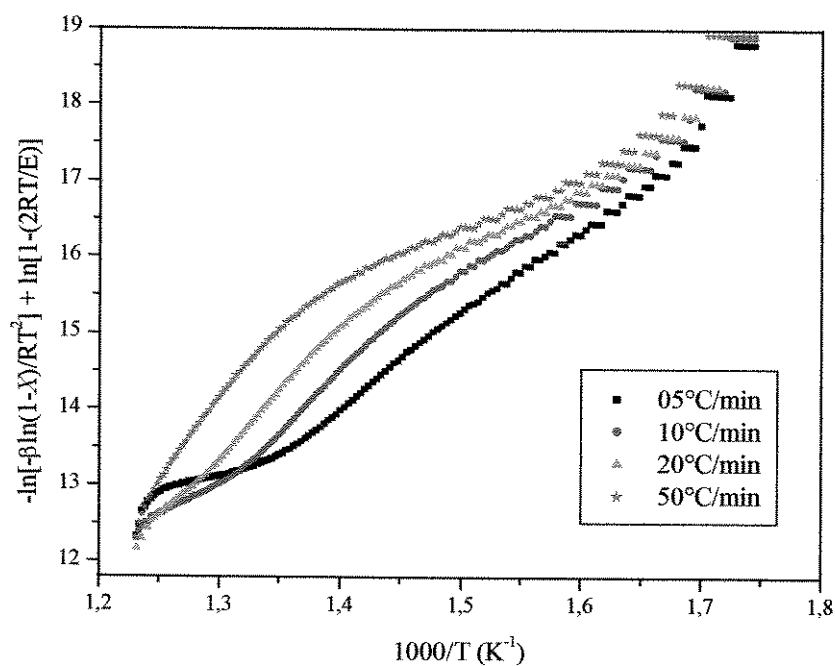


Figura 5.3.13: Curvas obtidas pelo método Integral para o xisto de Irati nas quatro taxa de aquecimento utilizadas.

Tabela 5.3.11: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método Integral. Mecanismo de uma etapa.

Taxa de Aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	K_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	105,14	$6,33 \cdot 10^4$	634 - 741	0,75
10	103,28	$2,69 \cdot 10^4$	646 - 753	1,05
20	117,20	$2,14 \cdot 10^5$	672 - 779	1,59
50	120,63	$2,41 \cdot 10^5$	693 - 800	1,89

Tabela 5.3.12: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método Integral. Mecanismo de duas etapas consecutivas.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	K_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
Primeira etapa				
5	83,34	$9,31 \cdot 10^2$	634 - 691	0,04
10	80,69	$3,70 \cdot 10^2$	646 - 709	0,06
20	82,98	$4,12 \cdot 10^2$	672 - 730	0,08
50	81,53	$2,30 \cdot 10^2$	693 - 751	0,12
Segunda etapa				
5	135,74	$1,35 \cdot 10^7$	691 - 741	---
10	148,24	$6,11 \cdot 10^7$	709 - 753	---
20	168,78	$1,12 \cdot 10^9$	730 - 779	---
50	179,90	$3,41 \cdot 10^9$	751 - 800	---

Tabela 5.3.13: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método Integral. Mecanismo de uma etapa.

taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	102,22	$4,68 \cdot 10^4$	628 - 733	0,17
10	114,74	$2,81 \cdot 10^5$	647 - 754	0,64
20	119,54	$3,98 \cdot 10^5$	665 - 773	0,97
50	118,70	$1,77 \cdot 10^5$	686 - 793	1,40

Tabela 5.3.14: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método Integral. Mecanismo de duas etapas consecutivas.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	K_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
Primeira etapa				
5	90,05	$4,43 \cdot 10^3$	628 - 678	0,02
10	86,94	$1,50 \cdot 10^3$	647 - 694	0,03
20	82,91	$4,80 \cdot 10^2$	665 - 711	0,03
50	79,23	$1,47 \cdot 10^2$	686 - 738	0,07
segunda etapa				
5	113,95	$3,81 \cdot 10^5$	678 - 733	---
10	136,68	$1,24 \cdot 10^7$	694 - 754	---
20	147,46	$4,36 \cdot 10^7$	711 - 773	---
50	160,43	$1,61 \cdot 10^8$	738 - 793	---

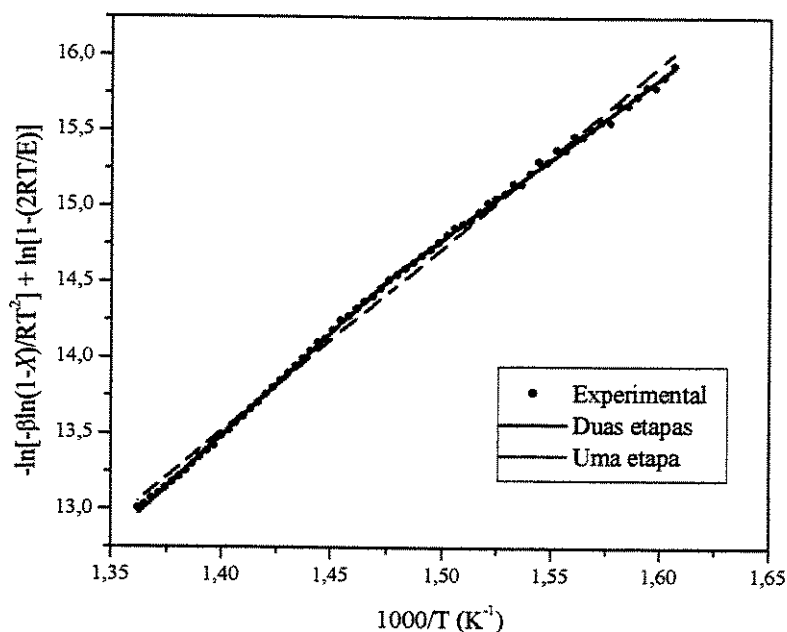


Figura 5.3.14: Ajustes para equação do método Integral aplicado ao xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 20°/min

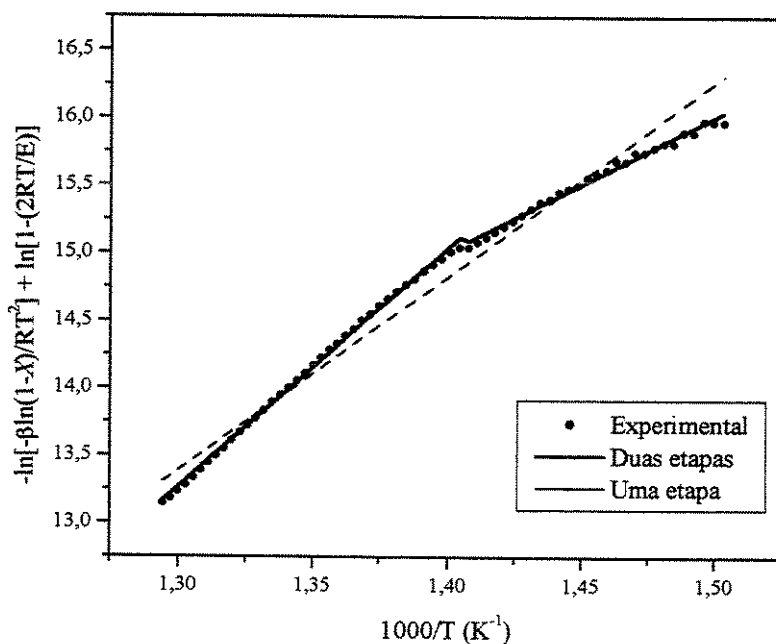


Figura 5.3.15: Ajustes para equação do método Integral aplicado ao xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 20°/min

Os valores obtidos para energia de ativação para cada etapa ficaram próximos, se comparados aos outros modelos. Neste método os fatores de frequência obtidos não apresentaram uma dispersão significativa nos valores como ocorreu nos outros métodos. Este método apresentou os somatórios dos desvios quadráticos inferiores aos demais métodos estudados.

Encontra-se no anexo C o programa utilizado para obter os parâmetros cinéticos através do procedimento iterativo descrito anteriormente.

Lisbôa (1997) usou este método para obtenção dos parâmetros cinéticos, os valores obtidos foram de 42 e 104 kJ/mol para a primeira e segunda etapas para o xisto de New Brunswick e de 41 e 97 kJ/mol para o xisto de Irati. Neste trabalho, os valores foram de 82 ± 1 kJ/mol e 158 ± 20 kJ/mol para o xisto de New Brunswick e de 85 ± 5 kJ/mol e 140 ± 20 kJ/mol para o xisto de Irati. Os valores diferem bastante, principalmente para o xisto de New Brunswick cuja amostra foi a mesma. O mesmo aconteceu quando foram comparado os parâmetros cinéticos deste trabalho com aqueles obtidos por Lisbôa no método de Coats e Redfern. A mesma justificativa dada no método de Coats e Redfern é válida para este método, ou seja, que este método de determinação dos parâmetros cinéticos é muito dependente da escolha dos pontos experimentais que foram selecionados para serem aproximados por segmentos de linhas retas.

Os autores que usaram este método afirmam que trata-se de um método confiável para obtenção dos parâmetros cinéticos. Shin e Sohn (1980) criticaram o uso de valores derivativos na obtenção dos parâmetros cinéticos. Os trabalhos mais recentes, tais como o de Torrente e Galán (2000) e o de Jaber e Probert (2001) usaram diretamente este método pois acreditavam na sua confiabilidade.

5.3.5 – Método da equação de Chen e Nuttall:

O método sugerido por Chen e Nuttall (1979) é outro método iterativo para obtenção dos parâmetros cinéticos. É baseado na equação:

$$-\ln\left[\frac{E + 2RT}{T^2} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right] = -\ln\left[\frac{k_0 R}{\beta}\right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.25)$$

Este método é similar ao método Integral. Um valor inicial para a energia de ativação é usado na equação para que seja inicializado o processo iterativo. As Figuras 5.3.16 e 5.3.17 mostram as curvas obtidas para o xisto de New Brunswick e o xisto de Irati. A forma dos gráficos se assemelham aos gráficos obtidos pelo método Integral.

Observa-se novamente que o mecanismo de duas etapas é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Uma análise dos desvios quadráticos obtidos nas Tabelas 5.3.15 e 5.3.16 para o xisto de New Brunswick e nas Tabelas 5.3.17 e 5.3.18 para o xisto de Irati mostram que o mecanismo de duas etapas apresentou os menores desvios quadráticos.

Assim como no método Integral, os valores médios obtidos para a energia de ativação utilizando o método de Chen e Nuttall (1978) não foram comparáveis aos obtidos por Lisboa (1997) para o xisto de New Brunswick e Capudi (1990) para o xisto de Irati.

Lisboa (1997) obteve valores da energia de ativação de 40 e 100 kJ/mol para a primeira e segunda etapas, respectivamente. Neste trabalho os valores foram de 83 ± 3 kJ/mol e 160 ± 18 kJ/mol. Capudi (1990) obteve valores de 30 e 93 kJ/mol para a primeira e segunda etapas, respectivamente. No presente trabalho os valores foram de 87 ± 2 kJ/mol e 142 ± 23 kJ/mol.

Novamente, a justificativa para essa discrepância entre os valores obtidos neste trabalho e os valores obtidos por outros pesquisadores está na mudança de pontos experimentais selecionados para ser aproximado por segmentos de reta.

Thakur e Nuttall Jr. (1987) determinaram os parâmetros cinéticos para o xisto do Marrocos utilizando este método. Eles também concluíram que o modelo de duas etapas foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos por eles.

Tabela 5.3.15: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Chen e Nuttall. Mecanismo de uma etapa.

Taxa de Aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	105,00	$1,31 \cdot 10^4$	634 – 741	0,75
10	116,60	$3,19 \cdot 10^5$	657 – 765	1,22
20	112,35	$1,75 \cdot 10^5$	668 – 775	1,52
50	120,50	$2,33 \cdot 10^6$	693 – 800	1,88

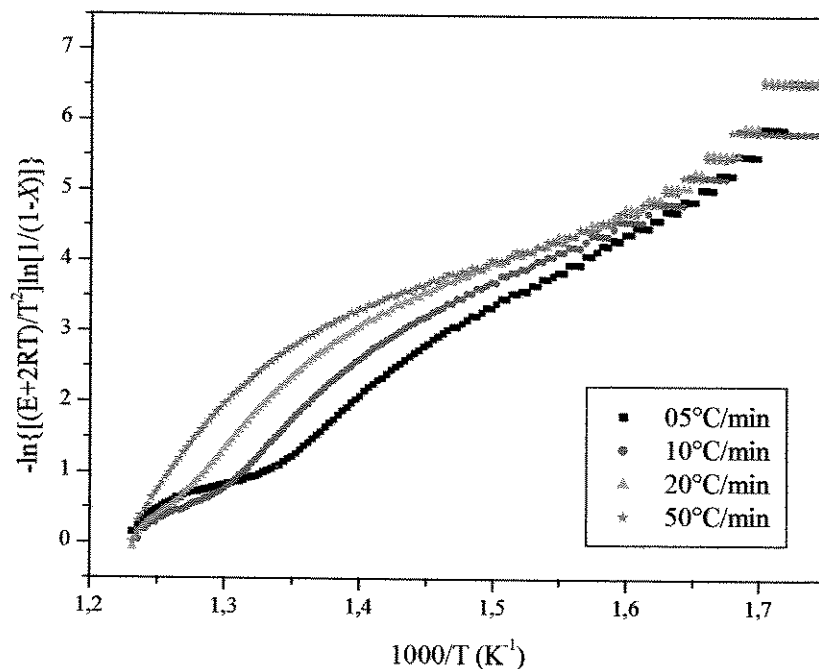


Figura 5.3.16: Curvas obtidas pelo método de Chen e Nuttall para o xisto de New Brunswick nas quatro taxa de aquecimento usadas.

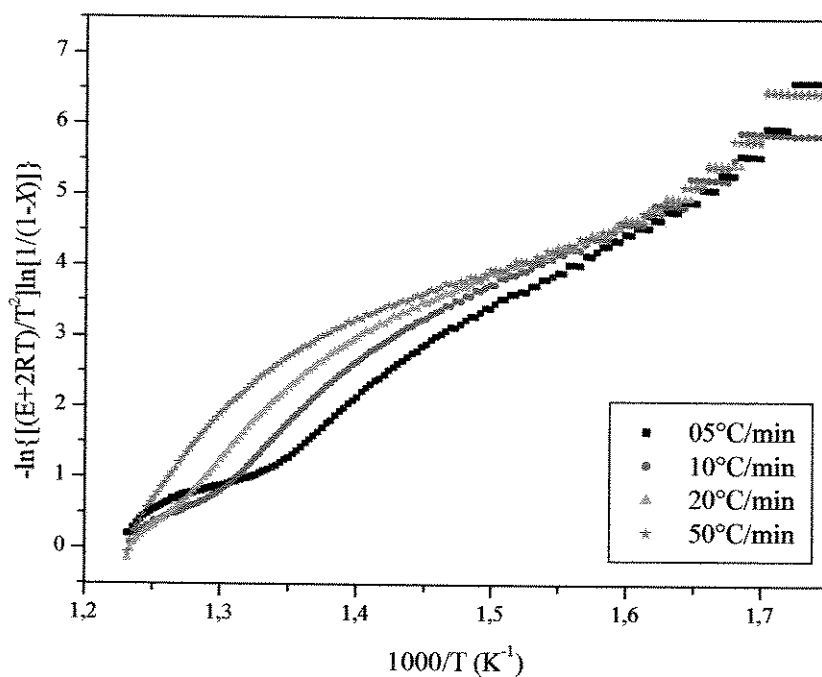


Figura 5.3.17: Curvas obtidas pelo método de Chen e Nuttall para o xisto de Irati nas quatro taxa de aquecimento usadas.

Tabela 5.3.16: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Chen e Nuttall. Mecanismo de duas etapas consecutivas.

Taxa de Aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
Primeira etapa				
5	83,25	$1,31 \cdot 10^3$	634 – 691	0,04
10	87,63	$3,19 \cdot 10^3$	657 – 716	0,06
20	80,54	$1,75 \cdot 10^3$	668 – 729	0,08
50	81,39	$5,26 \cdot 10^3$	693 – 751	0,12
Segunda etapa				
5	135,67	$1,59 \cdot 10^7$	691 – 741	---
10	159,94	$1,04 \cdot 10^9$	716 – 765	---
20	164,90	$3,00 \cdot 10^9$	729 – 775	---
50	179,86	$4,36 \cdot 10^{10}$	751 – 800	---

Tabela 5.3.17: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método de Chen e Nuttall. Mecanismo de uma etapa.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	98,80	$2,44 \cdot 10^5$	618 – 724	0,21
10	113,27	$4,33 \cdot 10^5$	645 – 752	0,68
20	124,38	$3,65 \cdot 10^6$	670 – 778	0,84
50	130,65	$1,32 \cdot 10^7$	694 – 801	1,34

Tabela 5.3.18: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método de Chen e Nuttall. Mecanismo de duas etapas consecutivas.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
Primeira etapa				
5	88,81	$3,44 \cdot 10^3$	618 – 678	0,03
10	84,24	$1,88 \cdot 10^3$	645 – 691	0,03
20	87,34	$4,31 \cdot 10^3$	670 – 714	0,04
50	89,10	$1,39 \cdot 10^4$	694 – 745	0,08
Segunda etapa				
5	115,06	$4,61 \cdot 10^5$	678 – 724	---
10	135,51	$2,27 \cdot 10^7$	691 – 752	---
20	149,16	$2,57 \cdot 10^8$	714 – 778	---
50	170,17	$8,98 \cdot 10^9$	745 – 801	---

5.3.4 – Método da equação de Freeman e Carroll:

A equação de Freeman e Carroll (1958):

$$-\frac{\Delta \ln(dX/dT)}{\Delta \ln(1-X)} = -1 + \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-X)} \quad (2.20)$$

permite o cálculo dos parâmetros cinéticos para o xisto de New Brunswick e o xisto de Irati através das Figuras 5.3.18 e 5.3.19, respectivamente. O coeficiente angular das retas de ajuste mostradas nessas figuras fornece E/R e o coeficiente linear fornece a ordem da reação. Nesse estudo, a ordem cinética foi presumida ser de primeira ordem, por isso a constante 1 aparece na Equação 2.20. Assim, a equação de Freeman e Carroll (1965) permite o cálculo da energia de ativação e da ordem da reação.

Semelhantemente ao método de Friedman, este método mostra somente segmentos de linha reta, ou seja, não há um indicativo de que o processo ocorra em duas etapas. Nas regiões de baixa e alta conversão, as curvas fogem totalmente de um padrão de linha reta.

As Figuras 5.3.18 e 5.3.19 foram obtidas para o xisto de New Brunswick e de Irati para uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As demais figuras com as taxas de aquecimento restantes estão no apêndice D.

As Tabelas 5.3.19 e 5.3.20 apresentam os valores obtidos para energia de ativação e da ordem da reação calculados segundo a Equação 2.20. A coluna mostrando a ordem da reação indica que é válida a consideração inicial da cinética de primeira ordem para o processo de desvolatilização. Os valores obtidos para ordem cinética ficaram próximos da unidade.

Os valores médios para energia de ativação obtidos neste trabalho foram inferiores aos obtidos por Lisboa (1997). Os valores obtidos aqui foram 65 ± 10 kJ/mol para o xisto de Irati e 75 ± 9 kJ/mol para o xisto de New Brunswick.

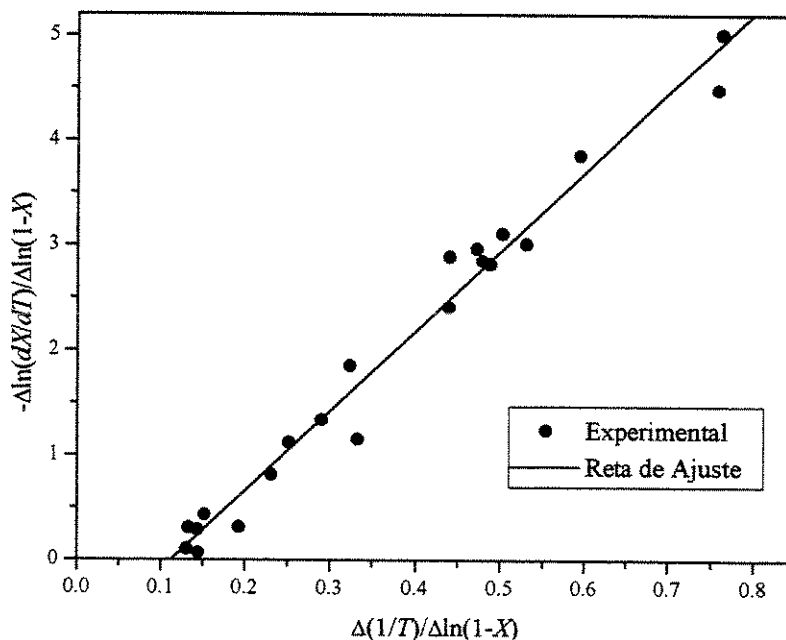


Figura 5.3.18: Método de Freeman e Carroll para o xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 5°C/min.

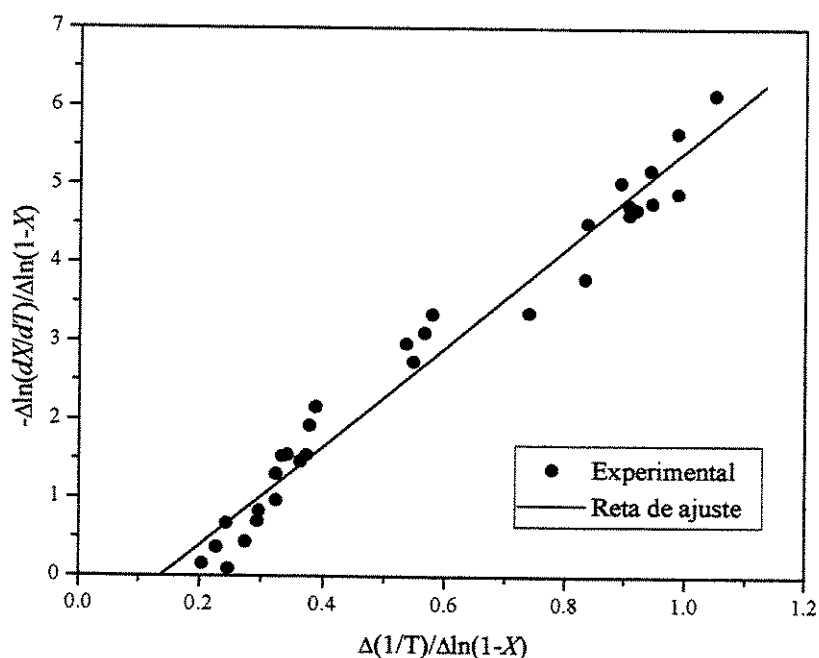


Figura 5.3.19: Método de Freeman e Carroll para o xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 5°C/min.

Tabela 5.3.19: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método de Freeman e Carroll.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	Faixa de temperatura (K)	SDQ	Ordem da reação
5	63,12	645 – 727	0,23	0,9
10	79,06	686 – 748	0,23	0,8
20	73,52	673 – 765	0,11	0,6
50	85,55	720 - 785	0,22	1,0

Tabela 5.3.20: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método de Freeman e Carroll.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	Faixa de temperatura (K)	SDQ	Ordem da reação
5	52,51	627 - 714	0,35	0,9
10	62,04	610 - 734	0,23	0,8
20	70,53	687 - 753	0,17	0,9
50	75,99	704 - 783	0,16	0,8

Este método não determina os valores do fator de frequência bem como não foi capaz de indicar se o mecanismo de duas etapas melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos, como ocorreu nos métodos estudados até aqui. As energias de ativação obtidas foram inferiores as obtidas pelos outros métodos. As faixas de temperatura estudadas para cada taxa de aquecimento também foram inferiores as faixas de temperaturas estudadas pelos outros métodos.

5.3.7 – Método Diferencial:

O método Diferencial:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT} - \frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{-E/RT} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] \quad (2.23)$$

determina os valores da energia de ativação e do fator de frequência a partir das curvas DTG (ver tais curvas no apêndice B).

Os valores da energia cinética (E) e do fator de frequência (k_0) podem ser obtidos pelo ajuste da Equação 2.23 aos dados experimentais, usando o tratamento dos mínimos quadrados repetidos.

Inicialmente a Equação 2.23 é linearizada para que o método dos mínimos quadrados repetidos possa ser aplicado. A forma linearizada da Equação 2.23 é dada por:

$$-\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) - \frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{-E/RT} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) = -\ln(k_0) + \frac{E}{RT} \quad (5.5)$$

Este método difere do método Integral porque necessita usar um valor inicial para o fator de frequência além do valor inicial da energia de ativação, mostrando o caráter fortemente não linear deste método.

Assim, um valor de E e k_0 são inicialmente usados e são determinados os novos valores de E e k_0 os quais são comparados aos valores iniciais. Se a diferença entre os novos valores e os anteriores forem maior que um erro aceitável, os novos valores de E e k_0 são usados para calcular outros valores até que o critério de convergência seja atingido. Este procedimento foi usado por Shih e Sohn (1980) e Torrente e Gálan (2001)

As Figuras 5.3.20 e 5.3.21 foram obtidas usando a Equação 5.5 e o procedimento descrito acima para o xisto de New Brunswick e o xisto de Irati, respectivamente. A partir destas figuras os parâmetros cinéticos foram determinados. As Tabelas 5.3.21 e 5.3.22 mostram os parâmetros cinéticos obtidos bem como a faixa de temperatura estudada e os somatórios dos desvios quadráticos dos ajustes para cada taxa de aquecimento.

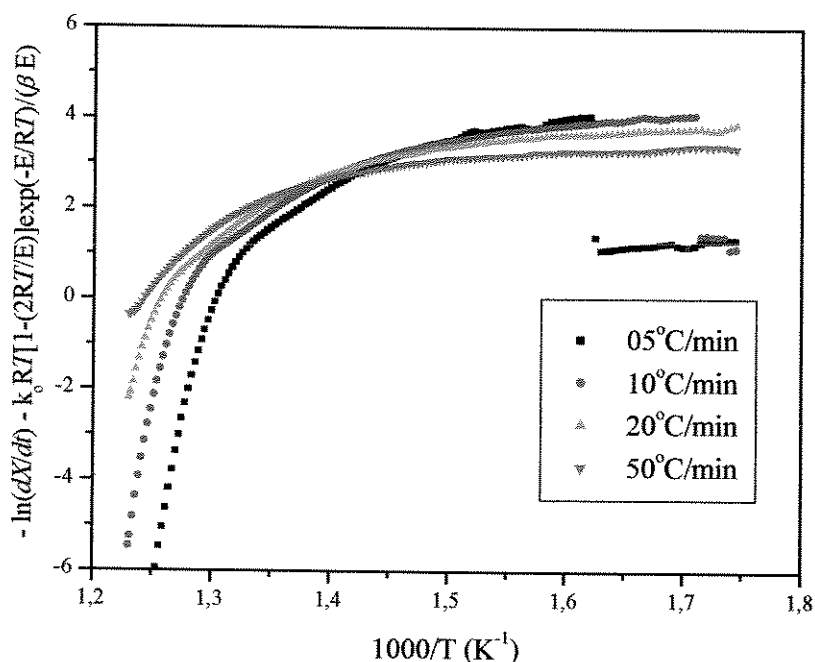


Figura 5.3.20: Curvas obtidas pelo método Diferencial na sua forma linearizada para o xisto de New Brunswick nas taxas de aquecimento estudadas.

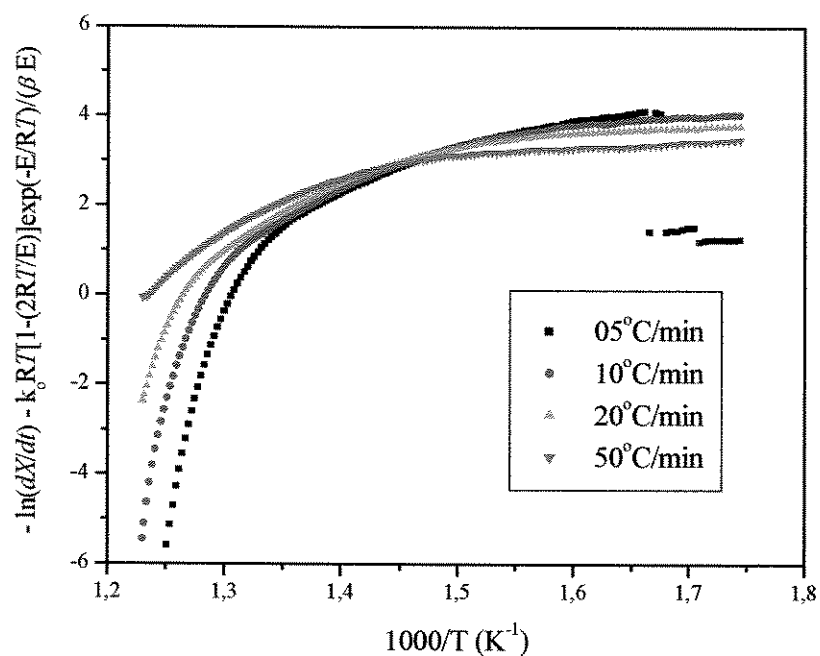


Figura 5.3.21: Curvas obtidas pelo método Diferencial na sua forma linearizada para o xisto de Irati nas taxas de aquecimento estudadas.

Tabela 5.3.21: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método Diferencial.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	146,47	$9,19 \cdot 10^7$	679 - 766	2,13
10	168,08	$3,52 \cdot 10^9$	704 - 783	2,04
20	189,94	$1,20 \cdot 10^{11}$	718 - 794	1,90
50	204,52	$1,29 \cdot 10^{12}$	736 - 805	1,46

Tabela 5.3.22: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método Diferencial.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	125,81	$3,35 \cdot 10^6$	663 - 771	2,47
10	131,98	$1,15 \cdot 10^7$	682 - 780	1,91
20	144,74	$1,07 \cdot 10^8$	704 - 791	1,81
50	179,85	$3,40 \cdot 10^{10}$	724 - 808	1,26

Pela forma com se apresentam as curvas nas Figuras 5.3.20 e 5.3.21, o mecanismo de duas etapas poderia ter se ajustado melhor em relação ao mecanismo de uma etapa, no entanto, os valores obtidos para energia de ativação na segunda etapa da reação foram negativos e os valores do fator de frequência foram inferiores a um, indicando que este método falha para o mecanismo de duas etapas quando aplicado ao procedimento de ajustes repetitivos. A justificativa para isto é a natureza fortemente não linear da equação do método Diferencial.

Seguindo o mesmo procedimento descrito por Shih e Sohn (1980) e Torrente e Gálan (2001), os valores dos parâmetros cinéticos listados nas Tabelas 5.3.21 e 5.3.22 são usados na Equação 2.23 e os valores de dX/dt são determinados na faixa de temperatura estudada para o processo de desvolatilização. As Figuras 5.3.22 e 5.3.23 mostram as curvas obtidas seguindo este procedimento juntamente com os dados experimentais obtidos das curvas DTG.

Os valores obtidos para o fator de frequência em ambos os xistos estudados foram discrepantes e os valores para energia de ativação também não foram próximos como os obtidos pelos outros métodos iterativos. Neste trabalho, os valores médios para energia de ativação foram de 146 ± 24 kJ/mol para o xisto de Irati e de 177 ± 25 kJ/mol para o xisto de New Brunswick. Resultados semelhantes foram obtidos por Torrente e Gálan (2001) que trabalharam com xisto da Espanha e obteve uma energia de ativação de 130 ± 24 kJ/mol.

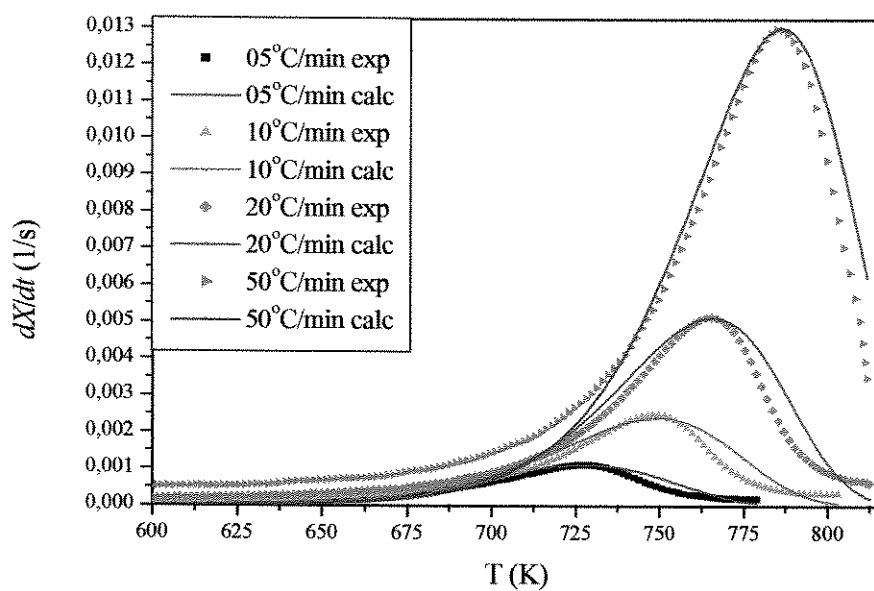


Figura 5.3.22: Curvas obtidas pelo método Diferencial para o xisto de New Brunswick nas taxas de aquecimento estudadas.

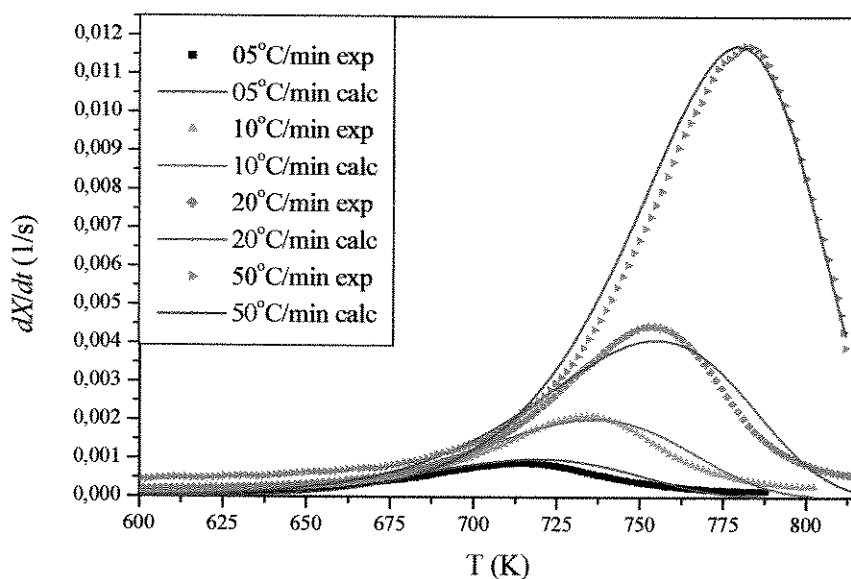


Figura 5.3.23: Curvas obtidas pelo método Diferencial para o xisto de Irati nas taxas de aquecimento estudadas.

Dentre os métodos estudados até aqui, o método Diferencial apresentou os maiores somatórios dos desvios quadráticos indicando que é o menos preciso dentre os métodos estudados. Conclusão semelhante foi obtida por Shih e Sohn (1980) e Torrente e Gálan (2001) que concluíram que o uso de dados de conversão na obtenção dos parâmetros cinéticos são mais confiáveis.

5.3.8 – Método da Equação de Van Heek:

O método da equação de Van Heek (1967,1968):

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT} - \frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{-E/RT} \right] \quad (2.24)$$

determina, assim como o método Diferencial, os valores da energia de ativação e do fator de frequência a partir das curvas DTG.

Este método é uma simplificação do método Diferencial pois elimina o termo $[1 - (2RT/E)]$ da Equação 2.23. Este método é muito pouco aplicado ao xisto. Da revisão bibliográfica feita, apenas o trabalho de Wang e Noble (1983) utilizou este método para obtenção dos parâmetros cinéticos.

O procedimento é o mesmo seguido pelo método Diferencial para obtenção dos parâmetros cinéticos e a Equação 2.24 é linearizada para que o método dos mínimos quadrados repetidos possa ser aplicado. A forma linearizada da Equação 2.24 é dada por:

$$-\ln \left(\frac{dX}{dt} \right) - \frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{-E/RT} = -\ln(k_0) + \frac{E}{RT} \quad (5.6)$$

Usando os dados experimentais na Equação 5.6 obtemos as Figuras 5.3.24 e 5.3.25 para os xistos de New Brunswick e Irati, respectivamente. Destas curvas, os parâmetros cinéticos foram obtidos e os resultados estão listados nas Tabelas 5.3.23 e 5.3.24. Os desvios quadráticos obtidos por este modelo ficaram próximos aos obtidos pelo método Diferencial, e em geral foram inferiores aos do método Diferencial.

Assim como no método Diferencial, o modelo de duas etapas não se adequou ao presente método. Mais uma vez, a natureza fortemente não linear da equação fez com que isto ocorresse.

Tabela 5.3.23: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de New Brunswick obtidos através do método da equação de Van Heek.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	125,04	$2,91 \cdot 10^6$	671 - 761	1,83
10	149,83	$2,22 \cdot 10^8$	692 - 771	1,70
20	160,74	$1,60 \cdot 10^9$	710 - 780	1,96
50	190,82	$1,66 \cdot 10^{11}$	741 - 802	1,08

Tabela 5.3.24: Parâmetros cinéticos para desvolatilização do xisto de Irati obtidos através do método da equação de Van Heek.

Taxa de aquecimento (°C/min)	E (kJ/mol)	k_o (1/s)	Faixa de temperatura (K)	SDQ
5	164,94	$2,03 \cdot 10^9$	681 - 764	2,28
10	182,08	$3,24 \cdot 10^{10}$	709 - 780	1,71
20	199,58	$5,60 \cdot 10^{11}$	731 - 792	1,69
50	212,82	$4,71 \cdot 10^{12}$	740 - 805	0,97

Os valores obtidos para o fator de frequência em ambos os xistos estudados foram discrepantes e os valores para energia de ativação também não foram próximos como ocorreu com o método Diferencial. No presente trabalho, os valores médios para energia de ativação foram de 146 ± 24 kJ/mol para o xisto de Irati e de 177 ± 25 kJ/mol para o xisto de New Brunswick.

Os valores dos parâmetros cinéticos listados nas Tabelas 5.3.23 e 5.3.24 são usados na Equação 2.24 e os valores de dX/dt são determinados na faixa de temperatura estudada para o processo de desvolatilização. As Figuras 5.3.26 e 5.3.27 mostram as curvas obtidas

seguindo este procedimento juntamente com os dados experimentais obtidos da curvas DTG.

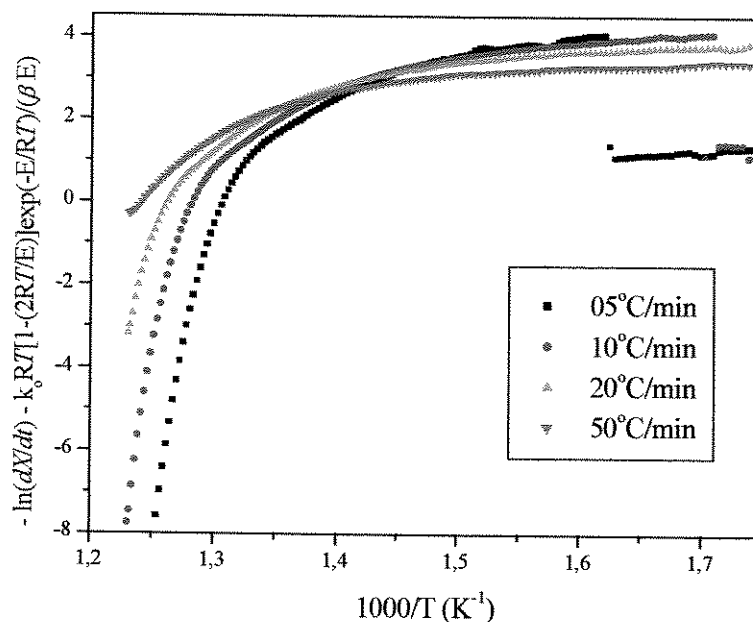


Figura 5.3.24: Curvas obtidas pelo método da equação de Van Heek na sua forma linearizada para o xisto de New Brunswick nas taxas de aquecimento estudadas.

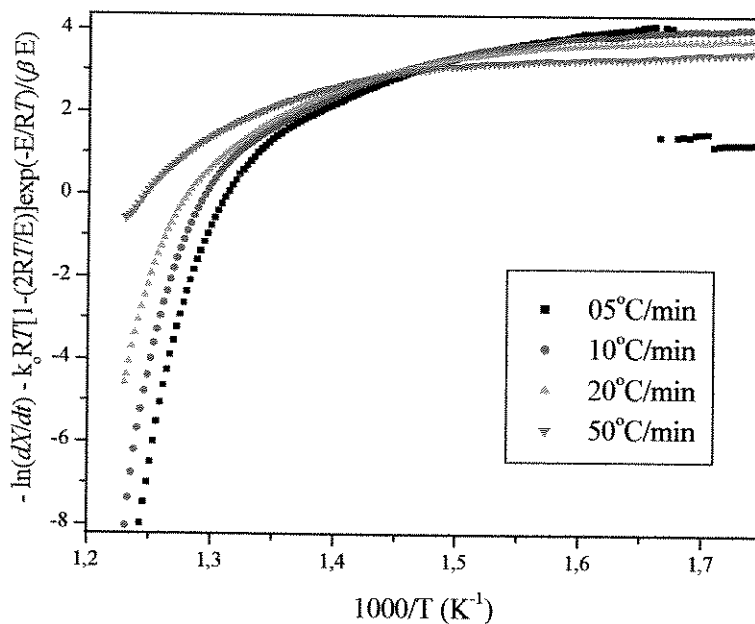


Figura 5.3.25: Curvas obtidas pelo método da equação de Van Heek na sua forma linearizada para o xisto de Irati nas taxas de aquecimento estudadas.

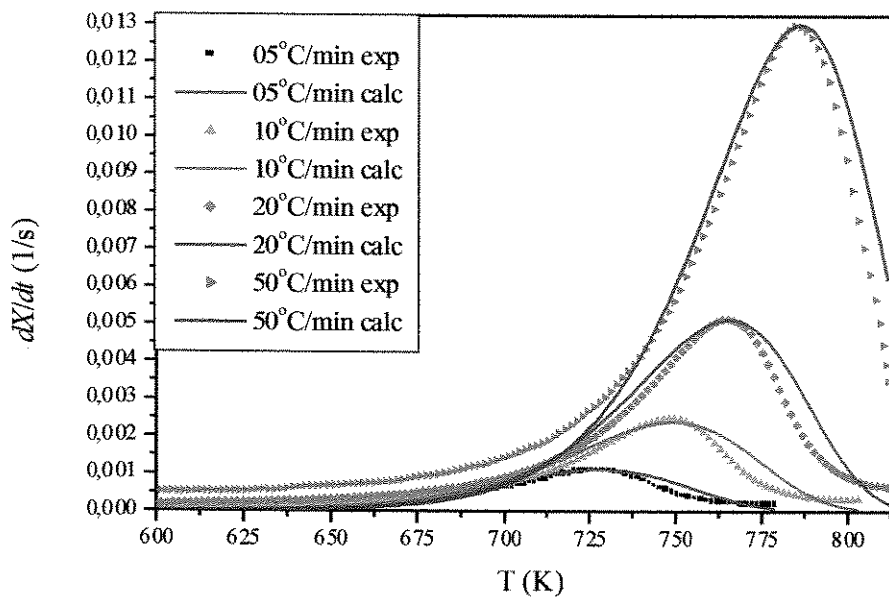


Figura 5.3.26: Curvas obtidas pelo método da equação de Van Heek para o xisto de New Brunswick nas taxas de aquecimento estudadas.

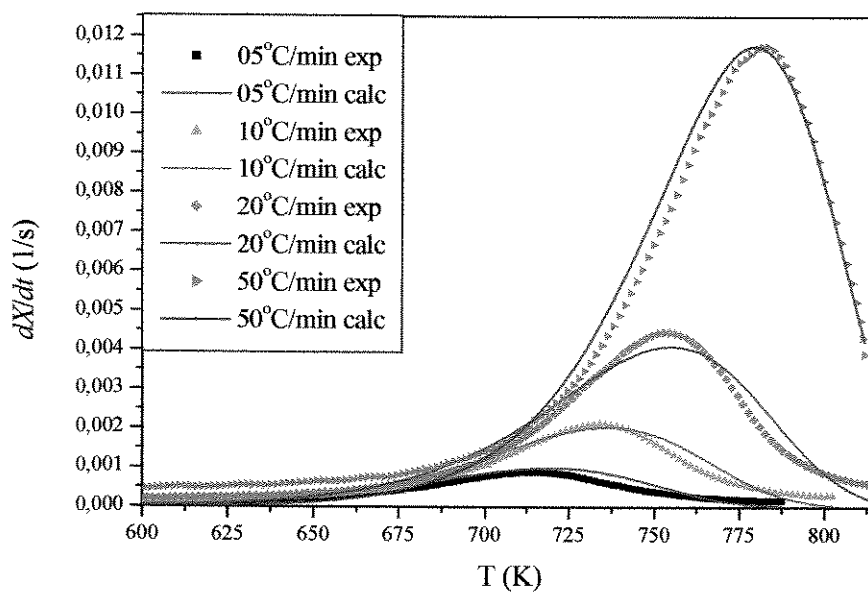


Figura 5.3.27: Curvas obtidas pelo método da equação de Van Heek para o xisto de Irati nas taxas de aquecimento estudadas.

5.4 – Resumo dos resultados obtidos:

As Tabelas 5.4.1 e 5.4.2 mostram os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos de Friedman, Freeman e Carroll, Diferencial e de Van Heek os quais utilizaram o mecanismo em uma etapa de primeira ordem. Observa-se, na Tabela 5.4.1, que entre estes métodos há uma considerável diferença nos valores da energia cinética numa dada taxa de aquecimento. Essa diferença é menos acentuada entre os métodos Diferencial e de Van Heek pois são métodos semelhantes. No entanto, os valores das energias cinéticas variam bastante dentro de um dado método quando mudamos a taxa de aquecimento, por exemplo, o método Diferencial apresentou valores de 126 kJ/mol para uma taxa de aquecimento de 5°C/min para o xisto de Irati e de 180 kJ/mol para uma taxa de aquecimento de 50°C/min, o que dá uma diferença considerável de 54 kJ/mol.

Tabela 5.4.1: Energias de ativação obtidas pelos métodos que utilizaram o mecanismo em uma etapa de primeira ordem para os xistos estudados. Os valores estão em kJ/mol.

Método	Taxa de aquecimento (°C/min)			
	5	10	20	50
Xisto de New Brunswick				
Friedman	-	-	-	-
Freeman e Carroll	63	79	74	86
Diferencial	146	168	190	209
Van Heek	165	182	200	213
Xisto de Irati				
Friedman	-	-	-	-
Freeman e Carroll	53	62	71	76
Diferencial	126	132	145	180
Van Heek	125	150	161	191

A Tabela 5.4.2 mostra os valores obtidos para o fator de frequência pelos métodos Diferencial e Van Heek, uma vez que o método de Freeman e Carroll não determina este parâmetro cinético e o método de Friedman determina o fator de frequência em função da conversão escolhida. Observa-se que, numa dada taxa de aquecimento, os valores para o fator de frequência foram discrepantes nos métodos Diferencial e de Van Heek, exceto na taxa de aquecimento de 50°C/min para o xisto de New Brunswick e na taxa de 5°C/min para o xisto de Irati. Nestes casos, os fatores de frequência estão na mesma ordem de grandeza. Esta diferença existente entre os métodos numa dada taxa de aquecimento é atribuída a simplificação feita no método de Van Heek.

Como discutido anteriormente, o valor do fator de frequência aumenta quando a taxa de aquecimento aumenta em um dado método. Isto é atribuído a natureza logarítmica das equações usadas na determinação deste parâmetro cinético aliada a inclinação da reta de ajuste obtida que é modificada com a mudança na taxa de aquecimento aplicada.

Tabela 5.4.2: Fatores de frequência obtidos pelos métodos que utilizaram o mecanismo em uma etapa de primeira ordem para os xistos estudados. Os valores estão em 1/s.

Método	Taxa de aquecimento (°C/min)			
	5	10	20	50
Xisto de New Brunswick				
Diferencial	$9,19 \cdot 10^7$	$3,52 \cdot 10^9$	$1,20 \cdot 10^{11}$	$1,29 \cdot 10^{12}$
Van Heek	$2,03 \cdot 10^9$	$3,24 \cdot 10^{10}$	$5,60 \cdot 10^{11}$	$4,71 \cdot 10^{12}$
Xisto de Irati				
Diferencial	$3,35 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^7$	$1,07 \cdot 10^8$	$3,40 \cdot 10^{10}$
Van Heek	$2,91 \cdot 10^6$	$2,22 \cdot 10^8$	$1,60 \cdot 10^9$	$1,66 \cdot 10^{11}$

Os métodos citados mostram que a energia cinética do xisto de New Brunswick é superior a do xisto de Irati, o que está de acordo com o descrito na literatura (Lisbôa,1997 e Capudi,1990). No entanto, o mecanismo analisado aqui foi o mecanismo de desvolatilização em uma etapa de primeira ordem sendo que o mecanismo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de duas etapas de primeira ordem, como será visto a seguir.

As Tabelas 5.4.3 e 5.4.4 mostram os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos da equação de Arrhenius, Coats e Redfern, Integral e Chen e Nuttall para o mecanismo de duas etapas de primeira ordem aplicado ao xisto de New Brunswick e as Tabelas 5.4.5 e 5.4.6 mostram os parâmetros cinéticos para o xisto de Irati.

Nas Tabelas 5.4.3 e 5.4.5 nota-se que os valores para energia cinética estão próximos se compararmos os métodos numa determinada taxa de aquecimento; a exceção é o método da equação de Arrhenius o qual apresentou valores superiores em relação aos outros métodos. Vale destacar que o método da equação de Arrhenius utiliza valores derivativos para obtenção dos parâmetros cinéticos e os demais métodos analisados aqui usaram apenas os valores de conversão na obtenção de tais parâmetros.

Tabela 5.4.3: Energias de ativação obtidas pelos métodos que utilizaram o mecanismo de duas etapas de primeira ordem para o xisto de New Brunswick. Os valores estão em kJ/mol.

Método	Taxa de aquecimento (°C/min)			
	5	10	20	50
Primeira etapa				
Arrhenius	120	103	135	158
Coats e Redfern	83	87	80	84
Integral	83	81	83	82
Chen e Nuttall	83	88	81	81
Segunda etapa				
Arrhenius	163	187	212	232
Coats e Redfern	135	159	167	187
Integral	136	148	169	180
Chen e Nuttall	136	160	165	180

Shih e Sohn (1980) criticaram o uso de valores derivativos na obtenção dos parâmetros cinéticos e concluíram que os parâmetros cinéticos obtidos através do uso da conversão e da temperatura são mais confiáveis. O presente estudo confirma isto; os métodos que utilizam apenas os valores de conversão em função do tempo ou da temperatura (Coats e Redfern, Integral e Chen e Nuttall) apresentaram os somatórios dos desvios quadráticos inferiores em relação aos métodos que utilizam valores derivativos.

Observa-se que os métodos que utilizaram apenas a conversão na obtenção dos parâmetros cinéticos tiveram os valores das energias de ativação próximos dentro numa mesma taxa de aquecimento.

Tabela 5.4.4: Fatores de frequência obtidos pelos métodos que utilizaram o mecanismo de duas etapas de primeira ordem para o xisto de New Brunswick. Os valores estão em 1/s.

Método	Taxa de aquecimento (°C/min)			
	5	10	20	50
Primeira etapa				
Arrhenius	$1,20 \cdot 10^4$	$7,01 \cdot 10^2$	$1,94 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^7$
Coats e Redfern	$8,34 \cdot 10^4$	$2,19 \cdot 10^4$	$8,36 \cdot 10^2$	$3,32 \cdot 10^3$
Integral	$9,31 \cdot 10^2$	$3,70 \cdot 10^2$	$4,12 \cdot 10^2$	$2,30 \cdot 10^2$
Chen e Nuttall	$1,31 \cdot 10^3$	$3,19 \cdot 10^3$	$1,75 \cdot 10^3$	$5,26 \cdot 10^3$
Segunda etapa				
Arrhenius	$2,06 \cdot 10^7$	$1,19 \cdot 10^9$	$6,80 \cdot 10^{10}$	$1,82 \cdot 10^{12}$
Coats e Redfern	$1,15 \cdot 10^7$	$6,68 \cdot 10^8$	$3,05 \cdot 10^9$	$9,55 \cdot 10^{10}$
Integral	$1,35 \cdot 10^7$	$6,11 \cdot 10^7$	$1,12 \cdot 10^9$	$3,41 \cdot 10^9$
Chen e Nuttall	$1,59 \cdot 10^7$	$1,04 \cdot 10^9$	$3,00 \cdot 10^9$	$4,36 \cdot 10^{10}$

Na primeira etapa da desvolatilização, os valores para energia de ativação ficaram próximos se comparamos métodos diferentes e taxas de aquecimento diferentes, exceto para o método da equação de Arrhenius, o que indica que a taxa de aquecimento não influencia no processo durante esta etapa. Com relação ao fator de frequência, os valores estiveram entre $3,70 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ e $8,34 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ para o xisto de New Brunswick e entre $1,47 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ e $1,39 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ para o xisto de Irati. Tais dispersões estão associadas a natureza logarítmica das equações na obtenção do fator de frequência.

Na segunda etapa da desvolatilização observa-se que, dentro de uma determinada taxa de aquecimento, os valores da energia cinética ficaram próximos exceto os do método de Arrhenius. No entanto, a energia de ativação aumenta quando a taxa de aquecimento aumenta no mesmo método, mostrando que a taxa de aquecimento influencia. Isto também

ocorreu para o fator de frequência, mostrando que a taxa de aquecimento influencia na obtenção dos parâmetros cinéticos nesta etapa do processo.

Uma possível explicação para o fato da taxa de aquecimento influenciar na segunda etapa da reação reside no aumento da liberação de gases e óleos vaporizados que ocorre durante esta etapa do processo quando a taxa de aquecimento é aumentada.

Na primeira etapa, ocorre a conversão de querogênio à betume, com liberação de frações leves de gás. Nesta etapa, segundo Capudi (1990), ocorre a quebra de ligações na macromolécula do querogênio formando moléculas menores (formação de betume), porém não ocorre o desprendimento destas moléculas da estrutura mineral. A liberação de gases leves está associada à saída de moléculas menores que não estão associadas ou fracamente associadas à estrutura do querogênio.

Na segunda etapa, ocorrem quebras das ligações das moléculas de betume, formando moléculas de tamanhos inferiores, as quais desprendem-se da estrutura mineral, aumentando assim a taxa de liberação de gases e óleos vaporizados do xisto. Com o aumento na taxa de aquecimento da amostra em estudo ocorre uma redução no tempo de reação do processo e muitas reações que ocorreriam apenas na primeira etapa possivelmente passam a ocorrer juntamente com as reações da segunda etapa aumentando ainda mais a taxa de liberação de gases e óleos vaporizados na segunda etapa.

A evidência que sustenta o descrito anteriormente são os gráficos obtidos pelos métodos Integral, Chen e Nuttall e Coats e Redfern. Analisando os gráficos obtidos por estes métodos, observa-se que as curvas na taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ são de fácil visualização do local onde o processo de desvolatilização termina pois há uma alteração no comportamento da curva em temperaturas elevadas. Isto não ocorre para taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pois nas curvas obtidas é quase imperceptível a região onde o processo de desvolatilização termina. As temperaturas finais de pirólise também são diferentes em cada modelo estudado, por exemplo, no método Integral aplicado ao xisto de New Brunswick esta temperatura foi de 470°C para taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e de 527°C para taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabela 5.4.5: Energias de ativação obtidas pelos métodos que utilizaram o mecanismo de duas etapas de primeira ordem para o xisto de Irati. Os valores estão em kJ/mol.

Método	Taxa de aquecimento (°C/min)			
	5	10	20	50
Primeira etapa				
Arrhenius	77	90	88	144
Coats e Redfern	89	86	93	76
Integral	90	87	83	79
Chen e Nuttall	89	84	87	89
Segunda etapa				
Arrhenius	124	153	167	195
Coats e Redfern	113	136	150	163
Integral	113	137	147	160
Chen e Nuttall	115	136	149	170

Tabela 5.4.6: Fatores de frequência obtidos pelos métodos que utilizaram o mecanismo de duas etapas de primeira ordem para o xisto de Irati. Os valores estão em 1/s.

Método	Taxa de aquecimento (°C/min)			
	5	10	20	50
Primeira etapa				
Arrhenius	5,82	80,54	64,59	$1,44 \cdot 10^6$
Coats e Redfern	$3,07 \cdot 10^3$	$2,26 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^4$	$8,29 \cdot 10^2$
Integral	$4,43 \cdot 10^3$	$1,50 \cdot 10^3$	$4,80 \cdot 10^2$	$1,47 \cdot 10^2$
Chen e Nuttall	$3,44 \cdot 10^3$	$1,88 \cdot 10^3$	$4,13 \cdot 10^3$	$1,39 \cdot 10^4$
Segunda etapa				
Arrhenius	$3,59 \cdot 10^4$	$5,80 \cdot 10^6$	$6,44 \cdot 10^{10}$	$6,40 \cdot 10^{12}$
Coats e Redfern	$2,79 \cdot 10^5$	$2,09 \cdot 10^7$	$2,45 \cdot 10^8$	$2,37 \cdot 10^9$
Integral	$3,81 \cdot 10^5$	$1,24 \cdot 10^7$	$4,36 \cdot 10^7$	$1,61 \cdot 10^8$
Chen e Nuttall	$4,61 \cdot 10^5$	$2,27 \cdot 10^7$	$2,57 \cdot 10^8$	$8,98 \cdot 10^9$

No presente estudo, as discrepâncias entre os resultados obtidos foram devidas aos métodos que utilizam valores derivativos para obtenção dos parâmetros cinéticos. Métodos como o Diferencial, Van Heek, Friedman, Freeman e Carroll apresentaram falhas descritas anteriormente e não se ajustaram ao mecanismo de duas etapas.

O único método que emprega o uso de valores derivativos na obtenção dos parâmetros que foi capaz de ajustar-se ao mecanismo de duas etapas de primeira ordem foi o método da equação de Arrhenius. Porém, os resultados obtidos por este método não foram próximos aos obtidos pelos métodos que utilizaram a conversão na obtenção dos parâmetros cinéticos, se considerarmos a mesma taxa de aquecimento. O que reforça o fato de que os métodos Integral, de Coats e Redfern e o de Chen e Nuttall fornecem resultados mais confiáveis.

Sabe-se da literatura (Levenspiel, 1989; Smith, 1977) que os métodos que utilizam valores de conversão diretamente (equação na sua forma integral) para obtenção dos parâmetros cinéticos são utilizados primeiramente por serem mais simples e rápidos. Já os métodos que utilizam valores derivativos (equação na sua forma diferencial) são aplicados nos casos onde não se consegue bons ajustes através dos métodos que utilizam equações na forma integral, pois são métodos mais complicados (em geral) e possuem erros associados a natureza das aproximações efetuadas na obtenção de tais valores derivativos.

Um outro ponto de discussão refere-se as faixas de temperaturas escolhidas em cada método para obtenção dos parâmetros cinéticos. Estas faixas de temperaturas escolhidas podem variar não somente entre os métodos estudados, mas também entre diferentes trabalhos. A Tabela 5.4.7 mostra os resultados obtidos por Lisboa (1997) e os resultados obtidos neste trabalho para os métodos de Coats e Redfern, Integral e de Chen e Nuttall, visto que são os mais confiáveis métodos de obtenção dos parâmetros cinéticos.

Observa-se, na Tabela 5.4.7, que mesmo utilizando a mesma amostra de xisto de New Brunswick e que os resultados foram reproduzíveis (como demonstrado na Seção 5.1), as faixas de temperaturas utilizadas foram diferentes em cada taxa de aquecimento estudada. Isto ocorreu em todos os métodos mostrados na Tabela 5.4.7.

O Gráfico 5.4.1 mostra as curvas obtidas utilizando o método Integral para taxa de aquecimento de 19°C/min aplicada ao xisto de New Brunswick. Observa-se que as faixas de temperatura utilizadas na obtenção dos parâmetros cinéticos são diferentes, o que

modifica as inclinações e os coeficientes lineares das retas de ajuste, alterando, por sua vez, os valores dos parâmetros cinéticos.

As faixas de temperatura são escolhidas baseadas no comportamento das curvas obtidas por cada método, ficando a critério do pesquisador analisar a faixa onde ocorre o processo de desvolatilização. Na Tabela 5.4.7 nota-se que o parâmetros cinéticos obtidos no presente estudo foram diferentes dos obtidos por Lisboa mesmo considerando um dado método e uma taxa de aquecimento específica. Este fato indica que a faixa de temperatura escolhida para se obter os parâmetros cinéticos também influencia nos resultados.

Para validar o descrito acima, consideremos na Tabela 5.4.7 os resultados obtidos no presente trabalho para taxa de aquecimento de 5°C/min. Observa-se que as faixas de temperaturas nos métodos estão próximas e os parâmetros cinéticos obtidos nessas faixas também estão próximos com relação ao fator de frequência e são iguais em relação à energia de ativação.

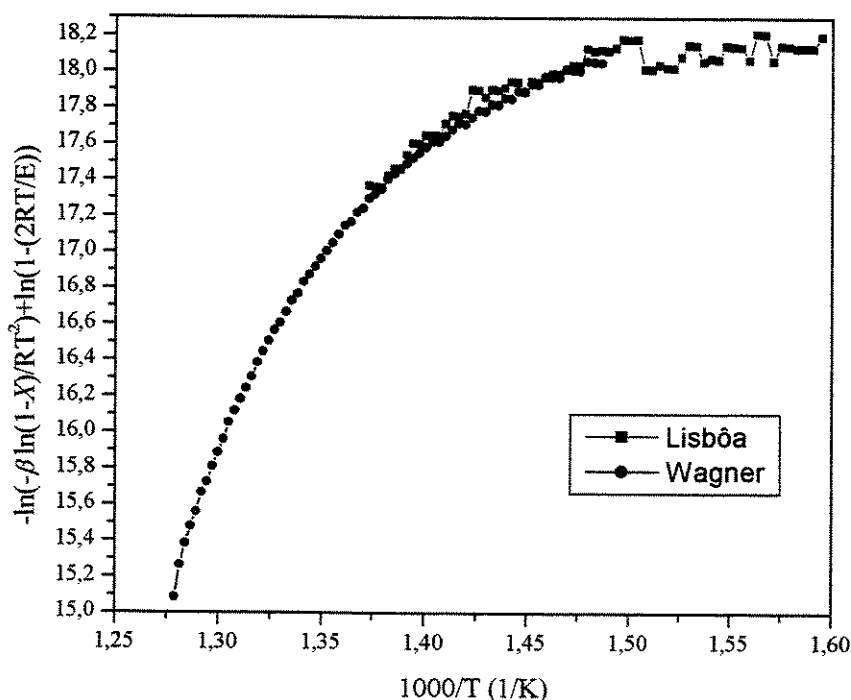


Figura 5.4.1: Curvas pelo método Integral obtidas no presente estudo e por Lisboa (1997). Xisto de New Brunswick, taxa de aquecimento de 19°C/min.

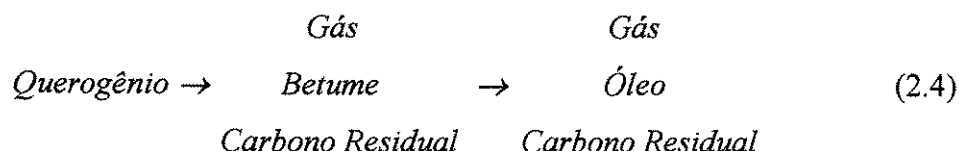
Capítulo 5: Resultados e Discussões

Tabela 5.4.7: Comparação dos resultados obtidos neste trabalho e os obtidos por Lisbôa (1997). Xisto de New Brunswick..

Método de Coats e Redfern								
$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	5		10		20		50	
Pesquisador	Lisbôa	Pimentel	Lisbôa	Pimentel	Lisbôa	Pimentel	Lisbôa	Pimentel
Faixa de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	322 - 427	359 - 468	352 - 446	384 - 488	360 - 458	394 - 506	374 - 485	421 - 530
E_1 (kJ/mol)	48	83	66	87	54	80	53	84
K_{o1} (1/s)	1,7	$8,34 \cdot 10^2$	75	$2,19 \cdot 10^3$	17	$8,36 \cdot 10^2$	24	$3,32 \cdot 10^3$
E_2 (kJ/mol)	118	135	150	159	128	167	144	188
K_{o2} (1/s)	$1,71 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^7$	$6,13 \cdot 10^8$	$6,68 \cdot 10^8$	$6,81 \cdot 10^6$	$3,05 \cdot 10^9$	$3,09 \cdot 10^8$	$9,55 \cdot 10^{10}$
Método Integral								
$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	5		10		20		50	
Pesquisador	Lisbôa	Pimentel	Lisbôa	Pimentel	Lisbôa	Pimentel	Lisbôa	Pimentel
Faixa de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	322 - 412	361 - 468	352 - 473	373 - 480	354 - 446	389 - 506	367 - 467	420 - 527
E_1 (kJ/mol)	35	83	59	81	37	83	37	82
K_{o1} (1/s)	0,1	$9,31 \cdot 10^2$	19	$3,70 \cdot 10^2$	0,6	$4,12 \cdot 10^2$	1	$3,41 \cdot 10^9$
E_2 (kJ/mol)	87	136	134	148	96	169	101	180
K_{o2} (1/s)	$2,67 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^7$	$1,96 \cdot 10^9$	$6,11 \cdot 10^7$	$3,30 \cdot 10^6$	$1,12 \cdot 10^9$	$1,16 \cdot 10^7$	$2,30 \cdot 10^2$
Método de Chen e Nuttall								
$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	5		10		20		50	
Pesquisador	Lisbôa	Pimentel	Lisbôa	Pimentel	Lisbôa	Pimentel	Lisbôa	Pimentel
Faixa de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	332 - 412	361 - 476	351 - 442	384 - 473	360 - 439	395 - 505	379 - 464	420 - 528
E_1 (kJ/mol)*	34	83	55	88	34	81	37	81
K_{o1} (1/s)	0,3	$1,31 \cdot 10^3$	27	$3,19 \cdot 10^3$	1	$1,75 \cdot 10^3$	0,8	$5,26 \cdot 10^3$
E_2 (kJ/mol)	80	136	135	160	84	165	92	180
K_{o2} (1/s)	$3,95 \cdot 10^3$	$1,59 \cdot 10^7$	$1,19 \cdot 10^8$	$1,04 \cdot 10^9$	$1,88 \cdot 10^4$	$3,00 \cdot 10^9$	$9,98 \cdot 10^4$	$4,36 \cdot 10^{10}$

* os índices 1 e 2 referem-se a primeira e segunda etapas do processo de desvolatilização, respectivamente.

Com base nos resultados obtidos, observa-se que o mecanismo 2.4 mostrado na Seção 2.1 é visto ser o modelo que melhor representa o processo de desvolatilização dos xistos estudados, ou seja:



Este mecanismo foi escolhido pois é visto ter aplicabilidade geral na cinética de decomposição térmica dos xistos (Karabakan e Yürüm, 1998), mesmo não sendo realizadas análises para saber se realmente ocorre a formação de carbono residual e betume na primeira etapa do processo de desvolatilização e de carbono residual na segunda etapa do processo.

Sabe-se que o querogênio é uma mistura heterogênea complexa de compostos orgânicos, e que na sua decomposição ocorrem muitas reações complexas ou grupos de reações que resultam na produção de diferentes tipos de produtos, variando de um átomo de carbono por molécula (CH_4) até compostos contendo mais de 30 átomos de carbono por molécula (Khraisha, 1996). O mecanismo que descreve este processo em sua totalidade é quase que impossível de ser obtido. Assim, em termos de engenharia, a aplicação de um mecanismo que utilize pseudo reações de primeira ordem simplifica a representação do processo de pirólise de xisto e facilita a inclusão do mesmo na modelagem de reatores de pirólise de xistos.

Neste trabalho, ficou claro que a taxa de aquecimento influencia na obtenção dos parâmetros cinéticos. O que era de se esperar, pois pirólises sob diferentes taxas de aquecimento fornecem óleos em quantidade e qualidade diferentes (Wang e Noble, 1983). Observou-se que, nas equações estudadas, quando a taxa de aquecimento era modificada para valores superiores, os parâmetros cinéticos e a temperatura final de pirólise aumentavam.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

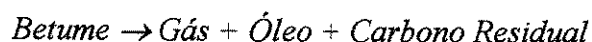
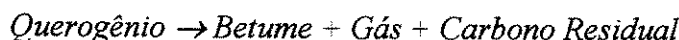
Neste trabalho, foi proposto estudar a aplicação da cinética de primeira ordem ao processo de desvolatilização de dois tipos de xistos: o xisto de New Brunswick proveniente do Canadá e o xisto brasileiro da Formação Irati. Os dados experimentais foram obtidos usando um analisador termogravimétrico padrão. Em seguida, os dados experimentais foram tratados usando dois modelos encontrados na literatura, o modelo de uma etapa de primeira ordem e o modelo de duas etapas de primeira ordem. Foram utilizadas as equações encontradas na literatura para obtenção dos parâmetros cinéticos no intuito de verificar quais fornecem os resultados mais confiáveis.

A seguir, são apresentadas as conclusões extraídas deste trabalho:

- Os métodos que usaram valores derivativos para obtenção dos parâmetros cinéticos mostraram falhas e os desvios quadráticos obtidos pelos ajustes foram superiores aos obtidos pelos métodos que utilizam os valores de conversão. Além disso, os métodos Diferencial, Van Heek, Friedman, Freeman e Carroll não determinaram os parâmetros cinéticos para o mecanismo em duas etapas de primeira ordem.
- O método da equação de Arrhenius foi o único método que utiliza valores derivativos capaz de calcular os parâmetros cinéticos para o modelo de duas etapas. No entanto, apresentou valores da energia de ativação e do fator de frequência superiores aos obtidos pelos outros métodos que também se ajustaram ao modelo de duas etapas. Este método também apresentou desvios superiores e faixas de temperatura reduzidas em relação aos valores obtidos pelos métodos que utilizam apenas a conversão.

- Os métodos de Coats e Redfern, Integral e Chen e Nuttall mostraram os menores desvios quadráticos e os valores dos parâmetros cinéticos ficaram próximos em uma dada taxa de aquecimento. Porém o método de Coats e Redfern apresentou uma dispersão maior entre os seus valores nas diferentes taxas de aquecimento estudadas.

- O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de duas etapas de primeira ordem. Este modelo segue o seguinte esquema:



- Os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos Integral e de Chen e Nuttall para a primeira etapa foram próximos e não apresentaram dependência com relação as taxas de aquecimento usadas. Na segunda etapa, os parâmetros cinéticos aumentam a medida que a taxa de aquecimento aumenta.

- Os resultados mostram que os métodos iterativos Integral e de Chen e Nuttall são os mais confiáveis para serem utilizados na obtenção dos parâmetros cinéticos. O método de Coats e Redfern pode ser usado para determinar os parâmetros cinéticos os quais poderão ser utilizados como valores iniciais nos métodos iterativos.

Espera-se que os resultados obtidos no presente trabalho sejam de utilidade para que se estabeleça um procedimento de projeto para o processo de desvolatilização de xisto, visto que os parâmetros cinéticos são importantes para a descrição do fenômeno. Espera-se também que trabalhos futuros com xistos de diferentes regiões utilizem os métodos de obtenção dos parâmetros cinéticos recomendados neste trabalho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 – Realização de estudos envolvendo outros xistos para verificar se o modelo de duas etapas possui aplicabilidade geral no processo de pirólise.
- 2 – Utilização de taxas de aquecimento inferiores a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para verificar o comportamento das curvas obtidas pelos métodos sugeridos no estágio final de pirólise para obter valores mais precisos da temperatura final de pirólise.
- 3 – Utilização de métodos calorimétricos em conjunto com os métodos termogravimétricos para obtenção de detalhes mecanísticos do processo de pirólise, principalmente em temperaturas elevadas onde o processo demonstra ser mais complexo.
- 4 – Montagem de um equipamento mais completo para realização de análises termogravimétricas não isotérmicas no qual constaria um sistema para condensação do óleo vaporizado para verificar a influência da taxa de aquecimento na formação dos produtos finais de pirólise e um cromatógrafo para análises dos produtos gasosos formados

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S. F., *Recursos Minerais do Brasil*, Vol. 2, Edgard Blücher, 2ª edição, São Paulo – SP, (1973).
- ALLRED, V. D., *Kinetics of Oil Shale Pyrolysis*, Chemical Eng. Progress, vol. 62, nº 8, 55 – 60 (1966).
- BRAUN, R. L., ROTHMAN, A. J., *Oil-shale Pyrolysis: Kinetics and Mechanism of Oil Production*, Fuel, vol. 54, 129 – 131 (1975).
- BURNHAM, A. K., BRAUN, R. L., *General Kinetic Model of Oil Shale Pyrolysis*, In Situ, vol. 9, nº 1, 1 – 23 (1985).
- BURNHAM, A. K., HAPPE J. A., *On the Mechanism of Kerogen Pyrolysis*, Fuel, vol. 63, 1353 – 1356 (1984).
- CAMPBELL, J. H., KOSKINAS, G. J., GALLEGOS, G., GREGG, M., *Gas Evolution During Oil Shale Pyrolysis. 1- Nonisothermal rate measurements*, Fuel, vol. 59, 718 – 725 (1980).
- CAMPBELL, J. H., KOSKINAS, G. J., GALLEGOS, G., GREGG, M., *Gas Evolution During Oil Shale Pyrolysis. 2- Kinetics and stoichiometric analysis*, Fuel, vol. 59, 727 – 732 (1980).
- CAMPBELL, J. H., KOSKINAS, G. J., STOUT, N. D., *Kinetics of Oil Generation from Colorado Oil Shale*, Fuel, vol. 57, 372 – 376 (1978).

- CAPUDI, G., *Cinética e Mecanismo da Decomposição Térmica de Xisto da Formação Irati*, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (1990).
- CHARLESWORTH, J. M., *Oil Shale Pyrolysis 2. Kinetics and Mechanism of Hydrocarbon Evolution*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 24, 1125 – 1132 (1985).
- CHEN, W. J., NUTTALL Jr., H. E., *TGA Study of Colorado Shale and New Model for Pyrolysis*, Proceedings of the 86th AIChE National Meeting, Houston, USA (1979).
- COATS, A. W., REDFERN, J. P., *Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data*, Nature, vol. 201, 68 – 69 (1964).
- DIRICCO, L., BARRICK, P. L., *Pyrolysis of Oil Shale*, Industrial and Eng. Chemistry, vol. 48, n° 8, 1316 – 1319 (1956).
- DOGAN, O. M., UYSAL, B. Z., *Non isothermal pyrolysis kinetics of three Turkish Oil Shale*, Fuel, vol. 75, 1424 – 1428 (1996).
- DOYLE, C. D., *Series Approximation to the Equation of Thermogravimetric Data*, Nature, vol. 207, 290 – 291 (1965).
- EKSTROM, A., CALLAGHAM, G., *The Pyrolysis Kinetics of some Australian Oil Shales*, FUEL, Vol. 66, 331 - 337 (1987).
- FENG, H. Y., SMITH, J. M., *Rates of Pyrolysis of Colorado Oil Shale*, AIChE Journal, Vol. 31, N° 5, 721 - 728 (1985).
- FRANKS, A. J., GOODIER, B. D., *Preliminary Study of the Organic Matter of Colorado Oil Shales*, Quart. Colorado School Mines, vol. 17, n° 4, Supp. A, (1922).

- FREEMAN, E. S., CARROL, B., *The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate*, Journal of Physical Chemistry, vol. 62, 394 – 397 (1958).
- FRIEDMAN, H. L., *Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic*, Journal of Polymer Science: Part C, n° 6, 183 – 195 (1965).
- GALAN, M. A., SMITH, J. M., *Pyrolysis of Oil Shale: Experimental Study of Transport Effects*, AIChE Journal, Vol. 29, N° 4, 604 - 610 (1983).
- GERSTEN, J. FAINBERG, V., HETSRONI, G., SHINDLER, Y., *Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Polypropylene, Oil Shale and their mixture*, Fuel, Vol. 79, 1679 - 1686 (2000).
- GRANOFF, B., NUTTALL Jr., H. E., *Pyrolysis Kinetics for Oil-Shale Praticles*, Fuel, vol. 56, 234 – 240 (1977).
- HADDADIN, R. A., MIZYED, F. A., *Thermogravimetric Analysis Kinetics of Jordan Oil Shale*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., vol. 13, n° 13, 332 – 336 (1974).
- HAINES, P. J., *Thermal Metholds of Analysis – Principles, Applications and Problems*, Blackie Academic and Professional, 1° ed., London, (1995).
- HILL, C. G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*, John Wiley & Sons, Inc., 1° ed., New York, (1977).
- HUBBARD, A. B., ROBINSON, W. E., *A Thermal Decomposition Study of Colorado Oil Shale*, USA Bureal of Mines Report of Investigations 4744, USA (1950).

Referências Bibliográficas

- JABER, J. O., PROBERT, S. D., *Non Isothermal Thermogravimetry and Decomposition Kinetics Study of Two Jordanian Oil Shales Under Different Processing Condition*, Fuel Processing Technology, vol. 63, 57 - 70 (2000).
- KARABAKAN, A., Y K., *Kinetics of Isothermal Pyrolysis of Jordan Oil Shales*, Energy Convers., Vol. 39, nº 3/4, 157 - 165 (1998).
- KHRAISHA, Y. K., *Kinetics of Isothermal Pyrolysis of Jordan Oil Shales*, Energy Convers., Vol. 39, nº 3/4, 157 - 165 (1998).
- LEINZ, V., AMARAL, S. E., *Geologia Geral*, Editora Nacional, 13ª edição rev., São Paulo – SP, (1998).
- LEVENSPIEL, O., *The Chemical Reactor Omnibook*, OSU book stores, Inc., 1º ed., Oregon, (1989).
- LI, S., QIAN, J., *Study of the Pyrolysis of Maoming Oil Shale Lumps*, FUEL, Vol. 70, 1371 - 1375 (1991).
- LIN, S. H., *Effect of Induction on the Kinetics of Oil Shale Pyrolysis*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 24, nº 5, 673 - 676 (1991).
- LISBÔA, A. C. L., *Investigation on Oil Shale Particle Reactions*, Tese de Doutorado, Faculty of Chemical and Bio-Resource Engineering, The University of British Columbia (1997).
- RAJESHWAR, K., *The Kinetics of the Thermal Decomposition of Green River Oil Shale by Thermogravimetry*, Thermochemica Acta, vol. 45, 253 – 263 (1981).
- RAJESHWAR, K., DUBOW, J., *On the Validity of a First-Order Kinetics for the Thermal Decomposition of Oil Shale Kerogen*, Thermochemica Acta, vol. 54, 71 – 85 (1982).

Referências Bibliográficas

- SALIB, P. F., BARUA, S. K., FURIMSKY, E., *Retorting Oil Shale From New Brunswick, Canada*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 64, 1001 – 1007 (1986).
- SCHIESSER, W. E., *The Numerical Method of Lines: Integration of Partial Differential Equations*, Academic Press, San Diego (1990).
- SCHIESSER, W. E., *Computational Mathematics in Engineering and Applied Science: ODEs, DAEs and PDEs*, CRC Press, Boca Ranton (1994).
- SHIH, S. M., SOHN, H. Y., *Nonisothermal Determination of the Intrinsic Kinetics of Oil Generation from Oil Shale*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 19, 420 – 426 (1980).
- SKALA, D., KOPSCH, H., SOKIC, M., NEUMANN, H. J., JOVANOVIĆ, J., *Thermogravimetrically and Differential Scanning Calorimetrically Derived Kinetics of Oil Shale Pyrolysis*, Fuel, Vol. 66, 1185 - 1191 (1987).
- SKALA, D., KOPSCH, H., SOKIC, M., NEUMANN, H. J., JOVANOVIĆ, J. A., *Modelling and Simulation of Oil Shale Pyrolysis*, Fuel, vol. 68, 168 – 173 (1989).
- SKALA, D., KOPSCH, H., SOKIC, M., NEUMANN, H. J., JOVANOVIĆ, J. A., *Kinetics and Modelling of Oil Shale Pyrolysis*, Fuel, vol. 69, 490 – 497 (1990).
- SPEIGHT, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2ª Edição, Marcel Dekker, Inc., New York (1991).
- SU, J., YANG, J., *Non-isothermal Pyrolysis of Two Kinds of Chinese Oil Shale*, Fuel Science and Technology Int'l., vol. 13, 945 - 956 (1995).
- THAKUR, D. S., NUTTALL Jr., H. E., *Kinetics of Pyrolysis of Moroccan Oil Shale by Thermogravimetry*, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 26, 1351 – 1356 (1987).

Referências Bibliográficas

- TORRENTE, M. G., GÁLAN, M. A., *Kinetics of the Thermal Decomposition of Oil Shale from Puertollano (Spain)*, Fuel, vol. 80, 327 – 334 (2001).
- TRINDADE, L. F. M., *Perspectiva de Expansão da Oferta de Eletricidade no Estado de São Paulo via Fontes Renováveis e Não Renováveis de Energia*, Dissertação de Mestrado, FEM - Unicamp (1997).
- VAN HEEK, K. H., JÜNTGEN, H., PETERS, W., *Berights der Deuts Bunsengesell Schaft fur Physikalische Chemie*, vol. 71, 113 – 121 (1967).
- VAN HEEK, K. H., JÜNTGEN, H., *Determination of Reaction Kinetic Parameters from Nonisothermal Measurements*, *Berights der Deuts Bunsengesell Schaft fur Physikalische Chemie*, vol. 72, 1223 (1968).
- WILLIAMS, P. T., AHMAD, N., *Influence of Process Conditions on the Pyrolysis of Pakistani Oil Shales*, FUEL, vol. 78, 653 - 662 (1999).
- WANG, C., NOBLE, R. D., *Composition and Kinetics of Oil Generation from Non-isothermal Oil Shale Retorting*, Fuel, vol. 62, 529 – 533 (1983).
- YANG, H. S., SOHN, H. Y., *Kinetics of Oil Generation from Oil Shale from Liaoning Province of China*, Fuel, vol. 63, 1511 – 1514 (1984).

APÊNDICE A

Dedução da equações usadas para obtenção dos parâmetros cinéticos

Assumindo que a reação seja de primeira ordem em relação a concentração de material volátil, então:

$$\frac{dC_V}{dt} = -kC_V \quad (2.11)$$

como,

$$X = \frac{C_{Vo} - C_V}{C_{Vo}} \quad (2.12)$$

Assim, a expressão para uma reação de primeira ordem será:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (2.13)$$

Assumindo que a constante da taxa segue a equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Substituindo (2.15) em (2.13), temos:

$$\frac{dX}{dt} = k_0(1 - X) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (A.01)$$

Para análises termogravimétricas não isotérmicas com taxa de aquecimento constante:

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2.16)$$

Substituindo (2.16) em (2.13.1) obtemos:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{k_0}{\beta} (1-X) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Integrando a equação (2.17), temos:

$$\int_0^X \frac{dX}{1-X} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (A.02)$$

Uma aproximação feita por Coats e Redfern (1964) para obtenção da equação usada por eles com a finalidade de determinar os parâmetros cinéticos foi:

$$T_0 = 0 \text{ em } X = 0$$

Logo, a equação (A.02) torna-se:

$$\int_0^X \frac{dX}{1-X} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (A.03)$$

Fazendo a integração por partes no lado direito da equação (A.03), temos:

$$-\ln(1-X) = \frac{k_0}{\beta} \left\{ \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot T - \frac{E}{R} \int_0^T \frac{\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{T} dT \right\} \quad (A.04)$$

Para resolvermos a integral no lado direito da equação (A.04) devemos introduzir uma variável u , tal que:

$$u = \frac{E}{RT} \Rightarrow T = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{u}$$

logo,

$$\frac{du}{dT} = -\frac{E}{RT^2} \Rightarrow dT = \frac{RT^2}{E} \cdot du$$

e os limites de integração são:

$$T = 0 \Rightarrow u \rightarrow \infty$$

$$T = T \Rightarrow u = E/RT$$

Assim,

$$\begin{aligned} \int_0^T \frac{\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{T} dT &= \int_{\infty}^{E/RT} \frac{\exp(-u)}{T} \cdot \frac{-RT^2}{E} du = \int_{\infty}^{E/RT} -\frac{R}{E} \exp(-u) T du \Rightarrow \\ &\Rightarrow \int_0^T \frac{\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{T} dT = \int_{\infty}^{E/RT} -\frac{R}{E} \exp(-u) \frac{E}{R} \frac{1}{u} du = \int_{\infty}^{E/RT} \frac{\exp(-u)}{u} du \Rightarrow \\ &\Rightarrow \int_0^T \frac{\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{T} dT = \int_{E/RT}^{\infty} \frac{\exp(-u)}{u} du \end{aligned}$$

O lado direito da integral na equação acima é dado por:

$$\int_x^{\infty} \frac{\exp(-u)}{u} du = \frac{\exp(-x)}{x} \left(1 - \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} - \frac{3!}{x^3} + \dots \right) \quad (\text{A.05})$$

Portanto,

$$\int_{E/RT}^{\infty} \frac{\exp(-u)}{u} du = \frac{\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{E/RT} \left(1 - \frac{1!}{(E/RT)} + \frac{2!}{(E/RT)^2} - \frac{3!}{(E/RT)^3} + \dots \right) \quad (\text{A.06})$$

Assim, a equação (08) torna-se:

$$-\ln(1-X) = \frac{k_0}{\beta} \left\{ \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot T \cdot \left(\frac{1!}{(E/RT)} - \frac{2!}{(E/RT)^2} + \frac{3!}{(E/RT)^3} - \frac{4!}{(E/RT)^4} + \dots \right) \right\} \quad (\text{A.07})$$

Equações usadas para o cálculo dos parâmetros cinéticos

Vimos que:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 (1-X) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.17)$$

A Equação (2.17) é a equação básica da qual diversas outras são derivadas, as quais permitem o cálculo dos parâmetros cinéticos. Estas equações são:

Método da Equação de Friedman (1965) (aplicada ao xisto por Shih e Sohn (1980) e Yang e Sohn (1984)):

$$-\ln \frac{dX}{dt} = -\ln[k_0(1-X)] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.18)$$

• *Demonstração:*

Tomando o logaritmo da equação (A.01) temos:

$$\begin{aligned} -\ln \frac{dX}{dt} &= -\ln \left[k_0 (1-X) \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right] \Rightarrow -\ln \frac{dX}{dt} = -\ln [k_0 (1-X)] + \ln \left(\exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right) \\ \ln \frac{dX}{dt} &= \ln [k_0 (1-X)] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \Rightarrow -\ln \frac{dX}{dt} = -\ln [k_0 (1-X)] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Método da equação de Arrhenius (aplicada por Rajeshwar (1981) e Shih e Sohn (1980)):

$$-\ln \left(\frac{dX/dt}{1-X} \right) = -\ln \left[\frac{k_0}{\beta} \right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

• *Demonstração:*

Considerando uma taxa de aquecimento constante β ($=dT/dt$) e substituindo na equação (A.01) obtemos a equação (2.17) já formulada anteriormente:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dT} &= \frac{k_0}{\beta} (1-X) \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \Rightarrow \frac{dX/dT}{1-X} = \frac{k_0}{\beta} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{dX/dT}{1-X} \right) &= \ln \left(\frac{k_0}{\beta} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right) \Rightarrow \ln \left(\frac{dX/dT}{1-X} \right) = \ln \left(\frac{k_0}{\beta} \right) + \ln \left(\exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{dX/dT}{1-X} \right) &= \ln \left(\frac{k_0}{\beta} \right) - \frac{E}{RT} \Rightarrow -\ln \left(\frac{dX/dT}{1-X} \right) = -\ln \left(\frac{k_0}{\beta} \right) + \frac{E}{RT} \end{aligned}$$

Método da equação de Freeman e Carroll (1958) (aplicada por Rajeshwar (1981)):

$$-\frac{\Delta \ln(dX/dT)}{\Delta \ln(1-X)} = -1 + \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-X)} \quad (2.20)$$

• *Demonstração:*

Tomando o logaritmo da equação (2.17) temos:

$$\begin{aligned} \ln \frac{dX}{dt} &= \ln \left[\frac{k_0}{\beta} (1-X) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \right] \Rightarrow \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln\left[\frac{k_0}{\beta}\right] + \ln(1-X) + \ln\left(\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\right) \\ &\Rightarrow \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) - \ln[(1-X)] = \ln\left[\frac{k_0}{\beta}\right] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \end{aligned}$$

derivando em relação a $T, X, dX/dT$, resulta em:

$$d \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) - d \ln(1-X) = + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T^2} dT$$

integrando as relações obtidas temos:

$$\Delta \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) - \Delta \ln(1-X) = + \frac{E}{R} \cdot \Delta \frac{1}{T}$$

dividindo por $-\Delta \ln(1-X)$ teremos então:

$$-\frac{\Delta \ln(dX/dT)}{\Delta \ln(1-X)} = -1 + \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-X)}$$

Método da equação de Coats e Redfern (1964) (aplicada por Rajeshwar (1981), Thakur e Nuttal Jr. (1987) e Capudi (1990))

$$-\ln\left(\frac{-\ln(1-X)}{T^2}\right) = -\ln\left[\frac{k_0 R}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.21)$$

• *Demonstração:*

Tomando os dois primeiro termos da série que aparece na equação (A.07), temos que:

$$\begin{aligned} -\ln(1-X) &= \frac{k_0}{\beta} \left\{ \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot T \cdot \left(\frac{RT}{E} - \frac{2R^2 T^2}{E^2}\right) \right\} \Rightarrow \\ \Rightarrow -\ln(1-X) &= \frac{RT^2 k_0}{E\beta} \left\{ \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \right\} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\ln(1-X)}{T^2} &= \frac{Rk_0}{E\beta} \left\{ \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \right\} \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln\left[-\frac{\ln(1-X)}{T^2}\right] &= \ln\left[\frac{Rk_0}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \Rightarrow \\ \Rightarrow -\ln\left[-\frac{\ln(1-X)}{T^2}\right] &= -\ln\left[\frac{Rk_0}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] + \frac{E}{RT} \end{aligned}$$

Método Integral (aplicado por Shih e Sohn (1980) e Yang e Sohn (1984)):

$$-\ln\left(\frac{-\beta \ln(1-X)}{RT^2}\right) + \ln\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) = -\ln\left[\frac{k_0}{E}\right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.22)$$

• *Demonstração:*

Seguindo as mesmas etapas da equação (2.21), chegamos a:

$$-\ln(1-X) = \frac{RT^2 k_0}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Rearranjando:

$$-\frac{\beta \ln(1-X)}{RT^2} \frac{1}{\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)} = \frac{k_0}{E} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Tomando o logaritmo, teremos:

$$\begin{aligned} \ln\left[-\frac{\beta \ln(1-X)}{RT^2}\right] - \ln\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) &= \ln\left(\frac{k_0}{E}\right) - \frac{E}{RT} \Rightarrow \\ \Rightarrow -\ln\left[-\frac{\beta \ln(1-X)}{RT^2}\right] + \ln\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) &= -\ln\left(\frac{k_0}{E}\right) + \frac{E}{RT} \end{aligned}$$

Método Diferencial (aplicado por Shih e Sohn (1980)):

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{-E/RT} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] \quad (2.23)$$

• *Demonstração:*

Vimos que:

$$\begin{aligned} -\ln(1-X) &= \frac{RT^2 k_0}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln(1-X) &= -\frac{RT^2 k_0}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \Rightarrow \\ \Rightarrow (1-X) &= \exp\left[-\frac{RT^2 k_0}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\right] \end{aligned}$$

Aplicando este resultado na equação (03) obtemos:

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dT} &= k_0 \exp\left[-\frac{RT^2 k_0}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) e^{-E/RT}\right] \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dX}{dT} &= k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{RT^2 k_0}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) e^{-E/RT}\right]\end{aligned}$$

Método da equação de Van Heek et al. (1967,1968) (aplicado por Campbell et al. (1980) e Wang e Noble (1983)):

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{-E/RT}\right] \quad (2.24)$$

• *Demonstração:*

Usando apenas o primeiro termo da série existente na equação (09), teremos:

$$\begin{aligned}-\ln(1-X) &= \frac{T k_0}{\beta} \left(\frac{RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \Rightarrow \ln(1-X) = -\frac{RT^2 k_0}{E\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \Rightarrow \\ \Rightarrow (1-X) &= \exp\left[-\frac{RT^2 k_0}{E\beta} e^{-E/RT}\right]\end{aligned}$$

Aplicando este resultado na equação (03) encontramos:

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dT} &= k_0 \exp\left[-\frac{RT^2 k_0}{E\beta} e^{-E/RT}\right] \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dX}{dT} &= k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{RT^2 k_0}{E\beta} e^{-E/RT}\right]\end{aligned}$$

Método da equação de Chen e Nuttall (1979) (aplicada por Thakur e NuttaL Jr. (1987) e Capudi (1990)):

$$-\ln\left[\frac{E+2RT}{T^2} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right] = -\ln\left[\frac{k_0 R}{\beta}\right] + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.25)$$

• *Demonstração:*

Adotando a seguinte aproximação que foi discutida por Doyle (1965):

$$\int_{T_0=0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{RT^2}{E + 2RT} e^{-E/RT}$$

Aplicando na equação (06) obtemos:

$$\begin{aligned} -\ln(1-X) &= \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E + 2RT} e^{-E/RT} \Rightarrow \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = \frac{k_0}{\beta} \frac{RT^2}{E + 2RT} e^{-E/RT} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{E + 2RT}{T^2} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) &= \frac{k_0 R}{\beta} e^{-E/RT} \Rightarrow \ln\left[\frac{E + 2RT}{T^2} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right] = \ln\left(\frac{k_0 R}{\beta}\right) - \frac{E}{R T} \Rightarrow \\ \Rightarrow -\ln\left[\frac{E + 2RT}{T^2} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right] &= -\ln\left(\frac{k_0 R}{\beta}\right) + \frac{E}{R T} \end{aligned}$$

APÊNDICE B

Curvas TGA e DTG para os xistos estudados

A seguir, são apresentadas as curvas das análises termogravimétricas (TGA) e suas respectivas curvas diferenciais (DTG) como citado na Seção 4.2.3. O termo NB refere-se ao xisto de New Brunswick e o termo IRA refere-se ao xisto da Formação Irati. Os números 01, 02, 03 e 04 referem-se as taxas de aquecimento estudadas de 5, 10, 20 e 50°C/min, respectivamente. Os números 1 e 2 que seguem após o traço referem-se as análises realizadas. Assim, por exemplo, quando aparece TGA NB 04-2 refere-se a segunda análise termogravimétrica realizada para o xisto de New Brunswick a uma taxa de aquecimento de 50°C/min..

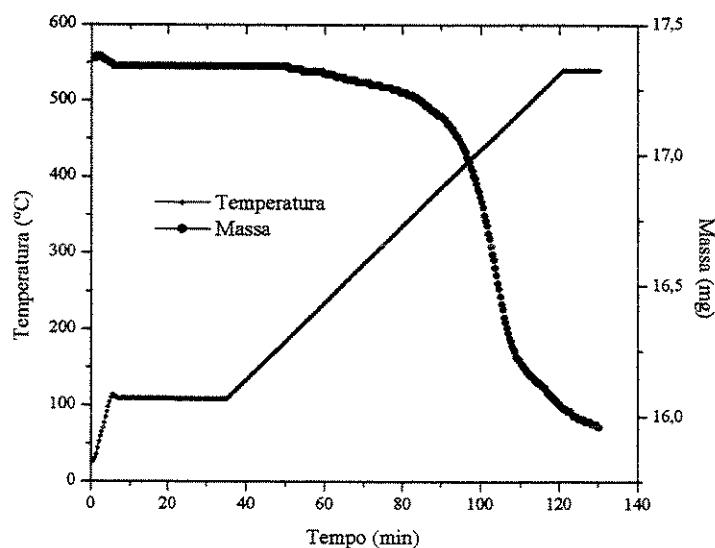


Figura B.1: Curva TGA NB 01-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 5°C/min

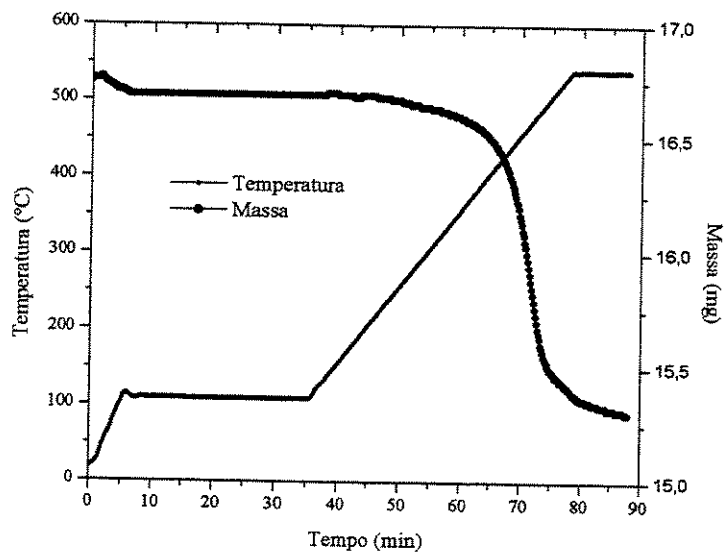


Figura B.2: Curva TGA NB 02-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 10°C/min.

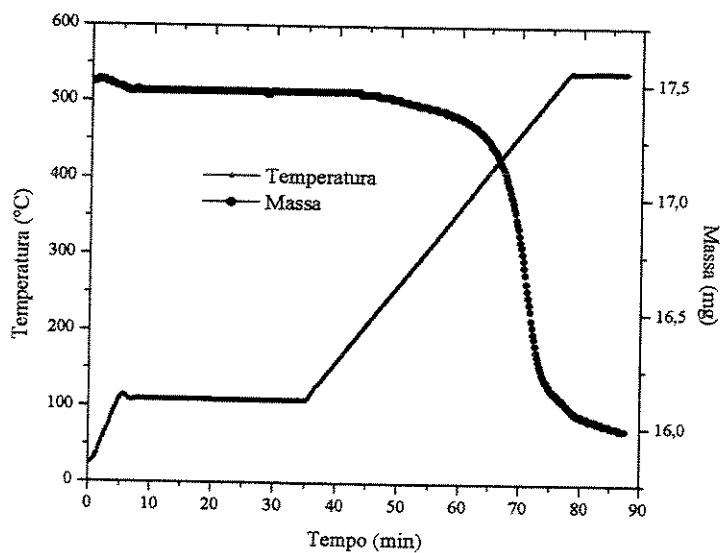


Figura B.3: Curva TGA NB 02-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 10°C/min.

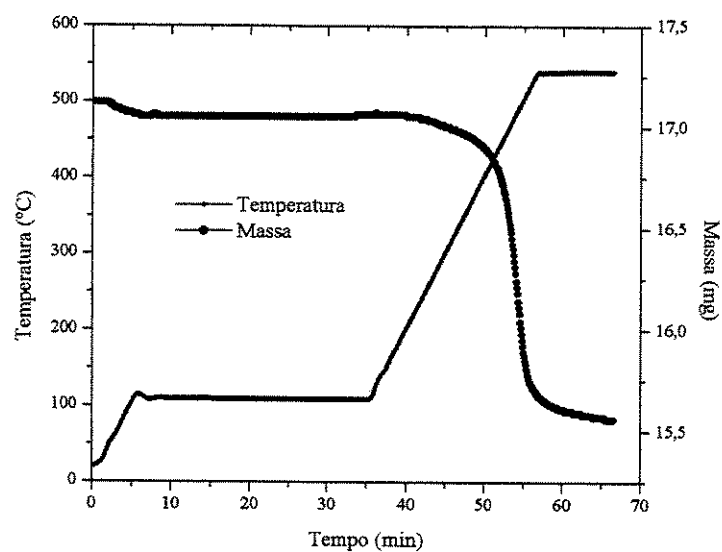


Figura B.4: Curva TGA NB 03-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.

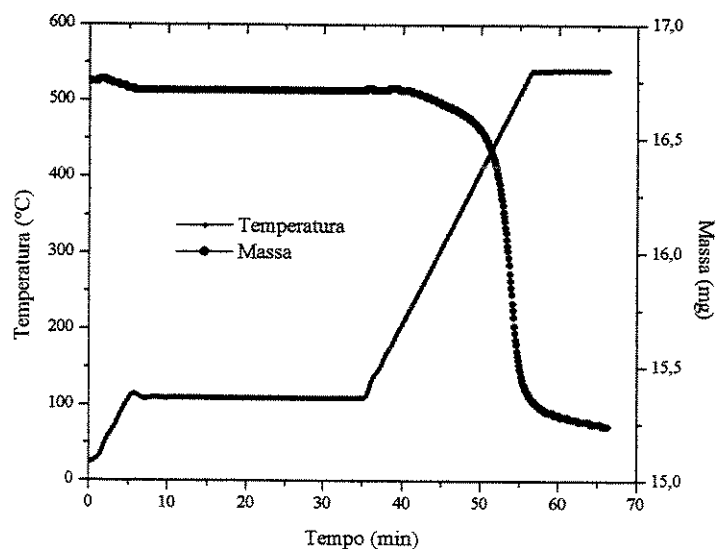


Figura B.5: Curva TGA NB 03-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.

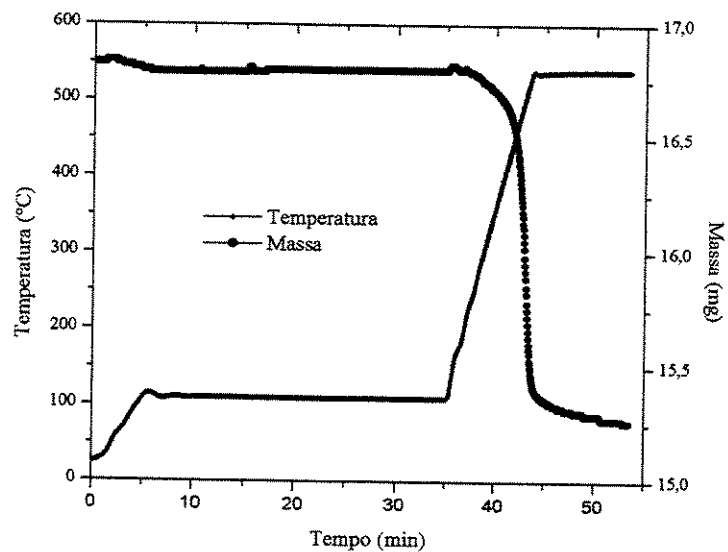


Figura B.6: Curva TGA NB 04-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.

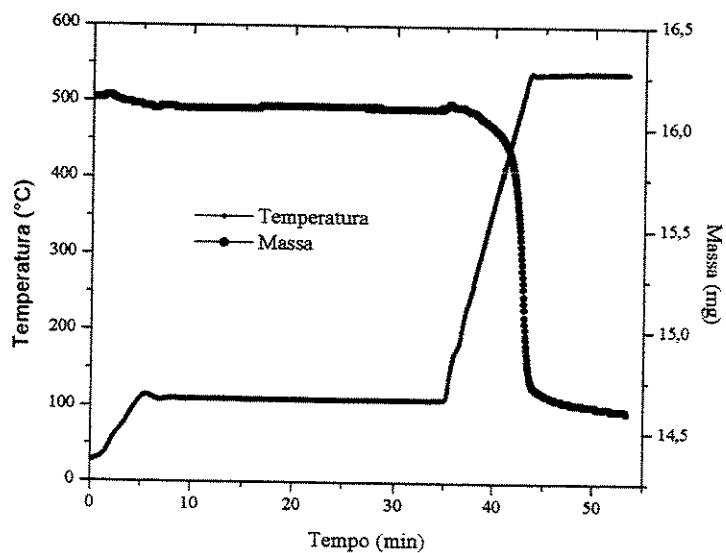


Figura B.7: Curva TGA NB 04-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.

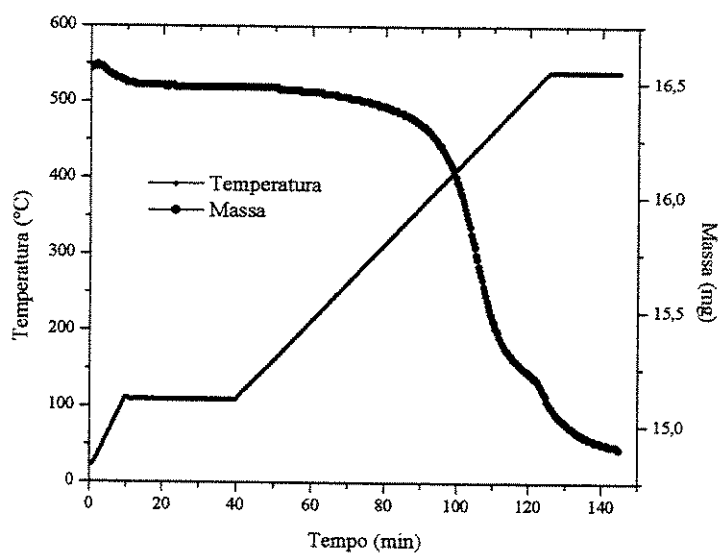


Figura B.8: Curva TGA IRA 01-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 5°C/min.

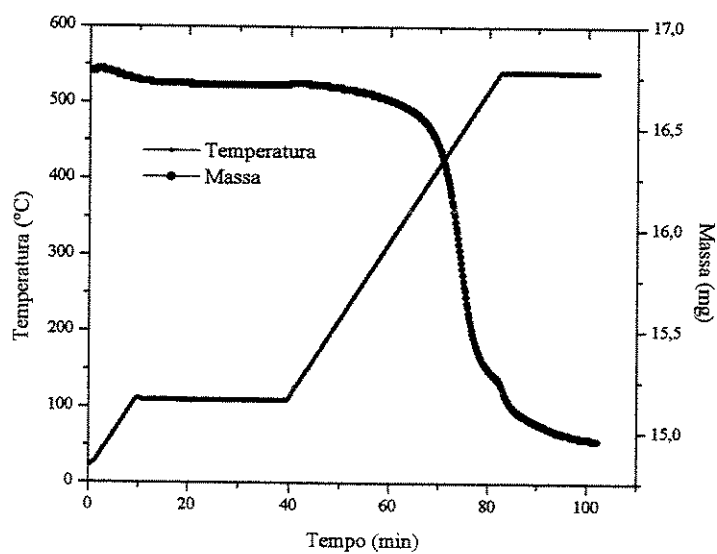


Figura B.9: Curva TGA IRA 02-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 10°C/min.

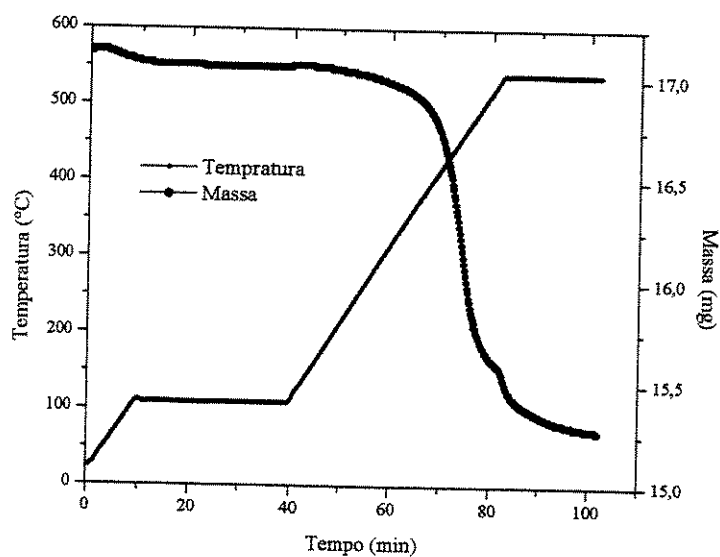


Figura B.10: Curva TGA IRA 02-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

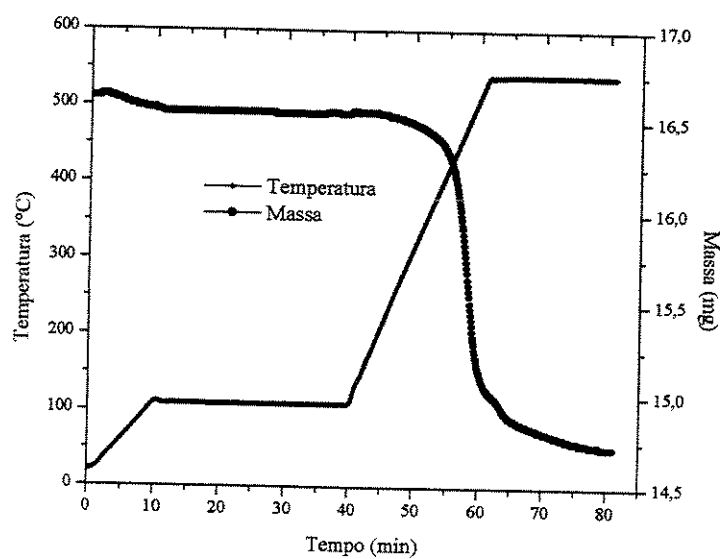


Figura B.11: Curva TGA IRA 03-1. Xisto de Irati com Taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

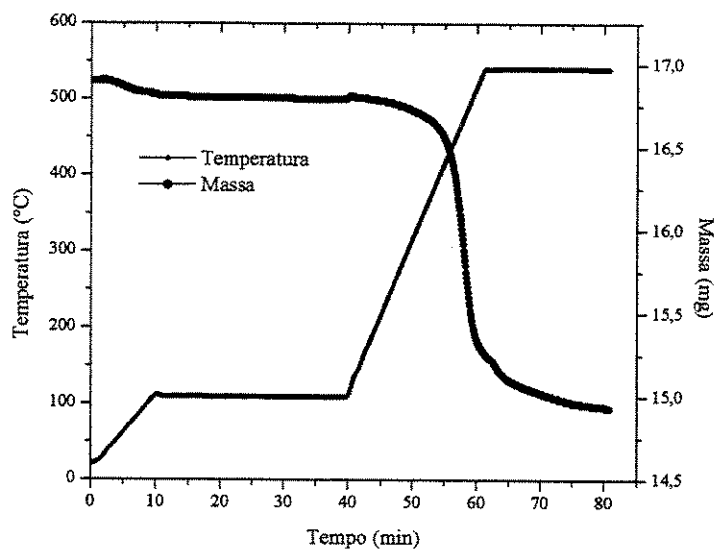


Figura B.12: Curva TGA IRA 03-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 20°C/min.

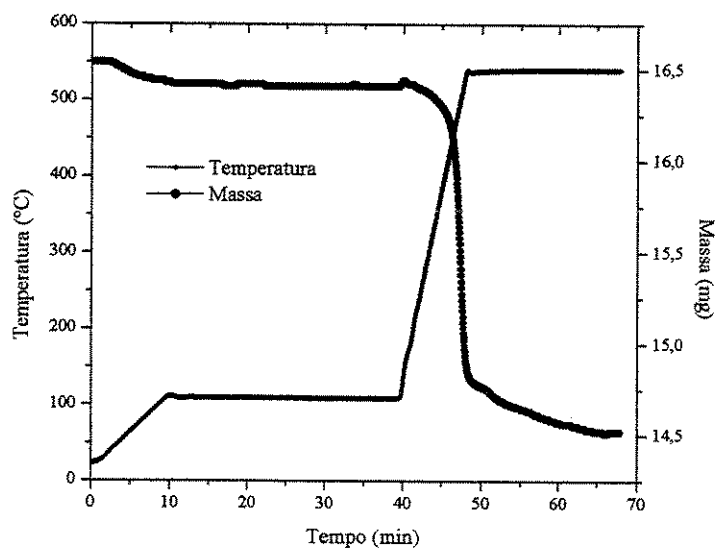


Figura B.13: Curva TGA IRA 04-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 50°C/min.

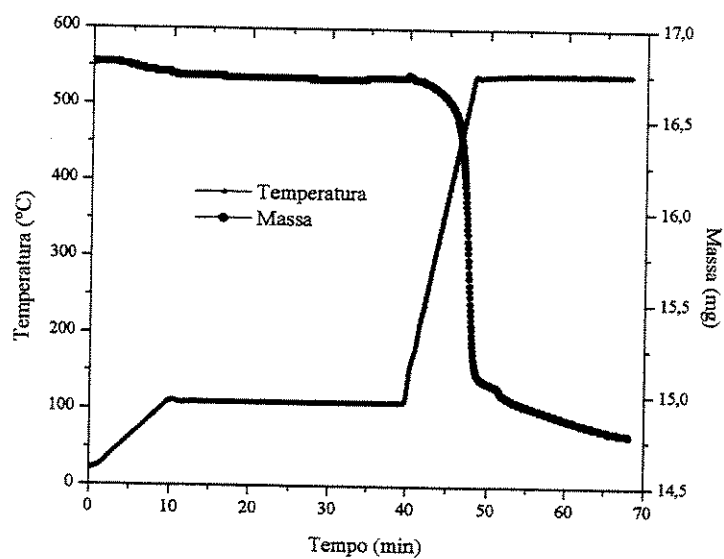


Figura B.14: Curva TGA IRA 04-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 50°C/min.

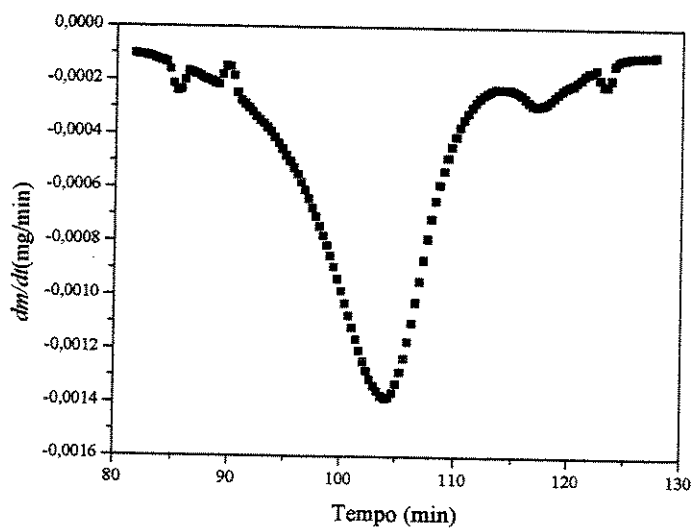


Figura B.15: Curva DTG NB 01-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 5°C/min.

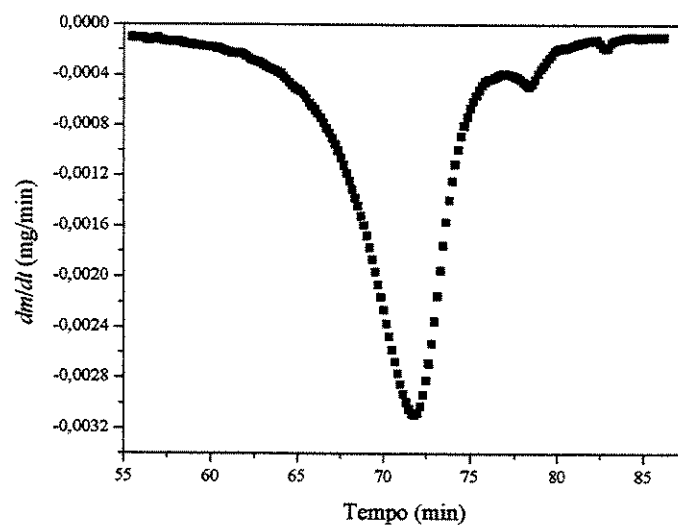


Figura B.16: Curva DTG NB 02-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

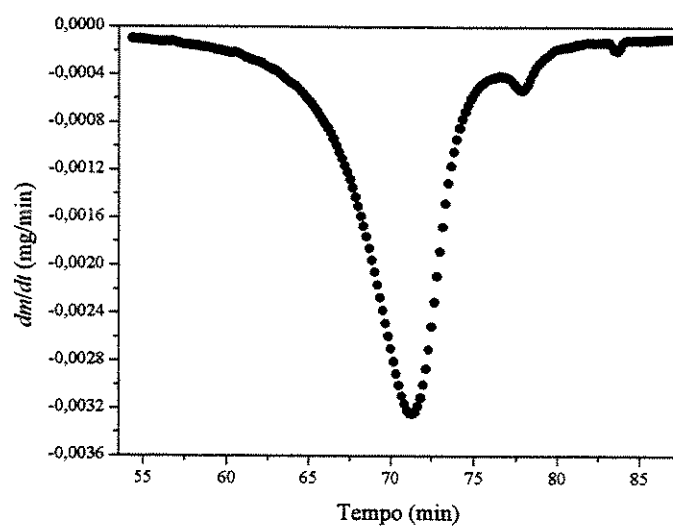


Figura B.17: Curva DTG NB 02-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

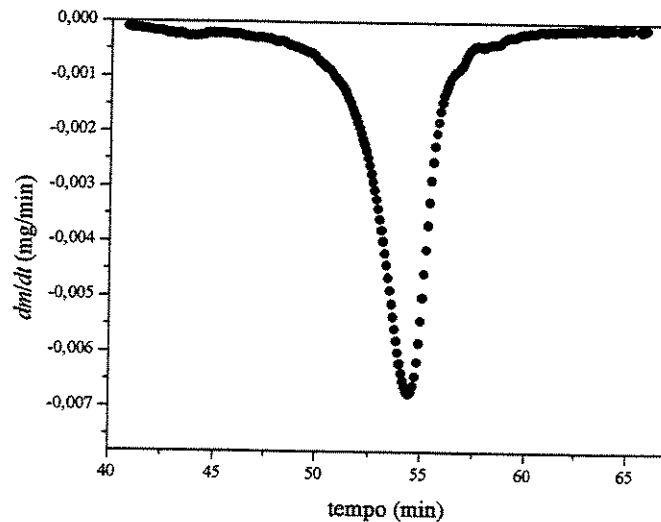


Figura B.18: Curva DTG NB 03-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.

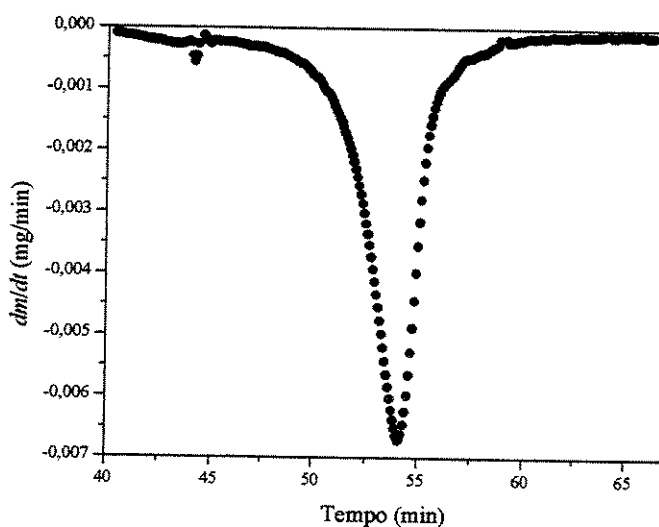


Figura B.19: Curva DTG NB 03-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.

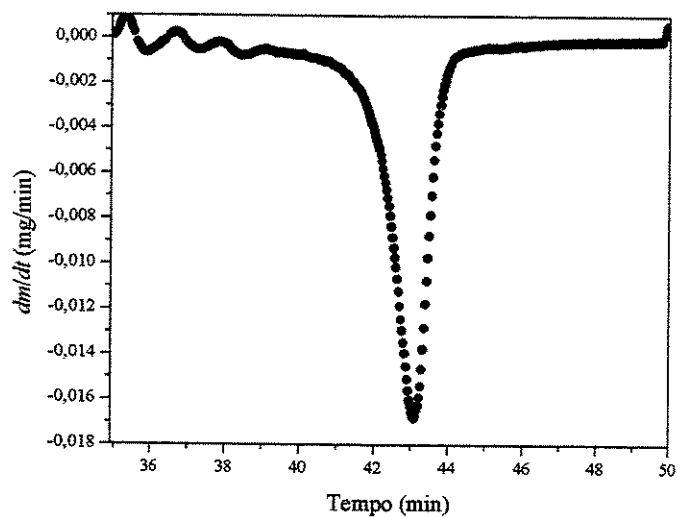


Figura B.20: Curva DTG NB 04-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

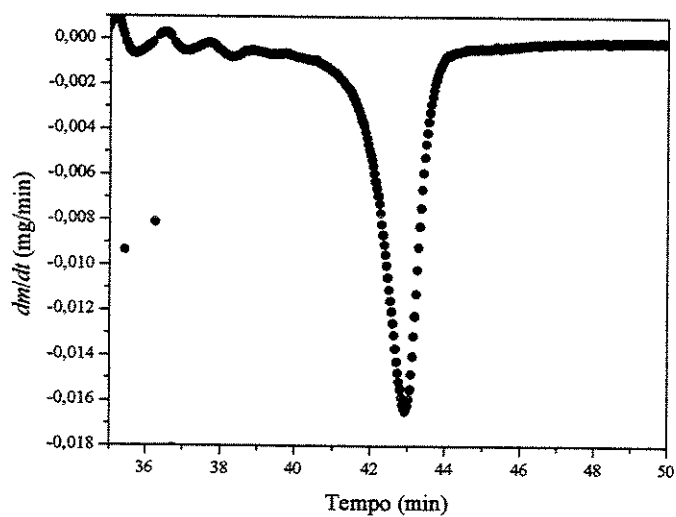


Figura B.21: Curva DTG NB 04-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

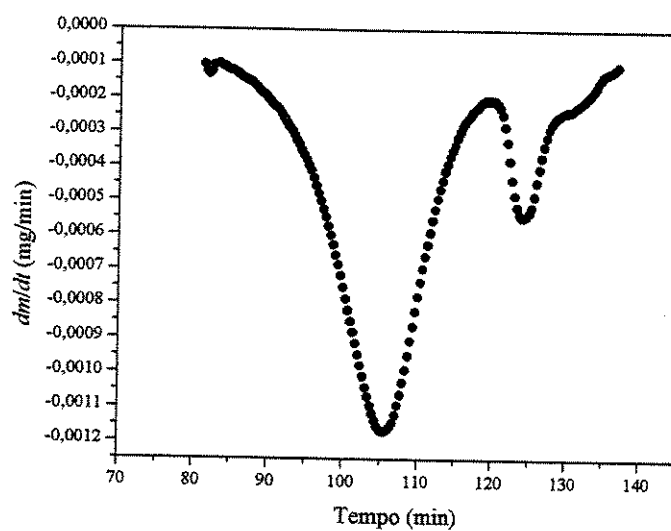


Figura B.22: Curva DTG IRA 01-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 5°C/min.

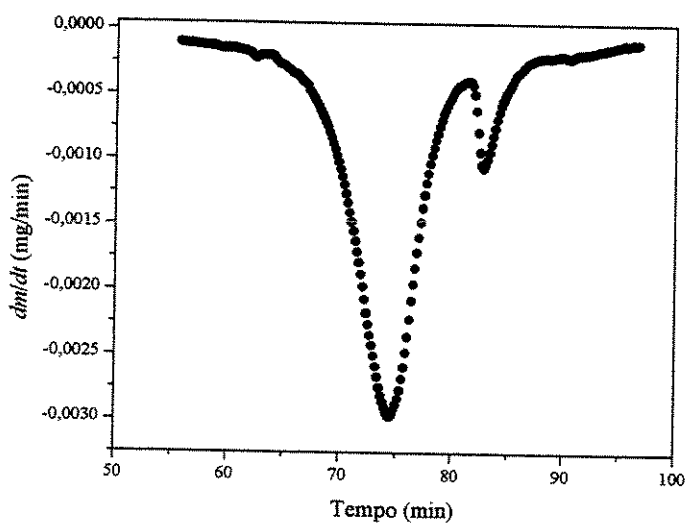


Figura B.23: Curva DTG IRA 02-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 10°C/min.

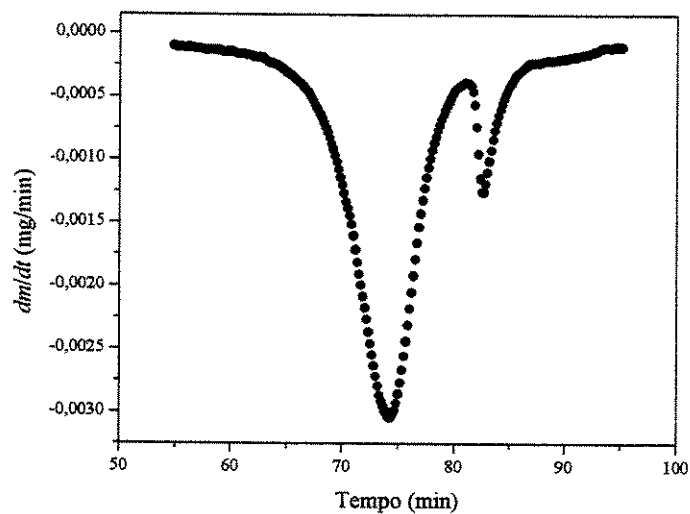


Figura B.24: Curva TGA IRA 02-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 10°C/min

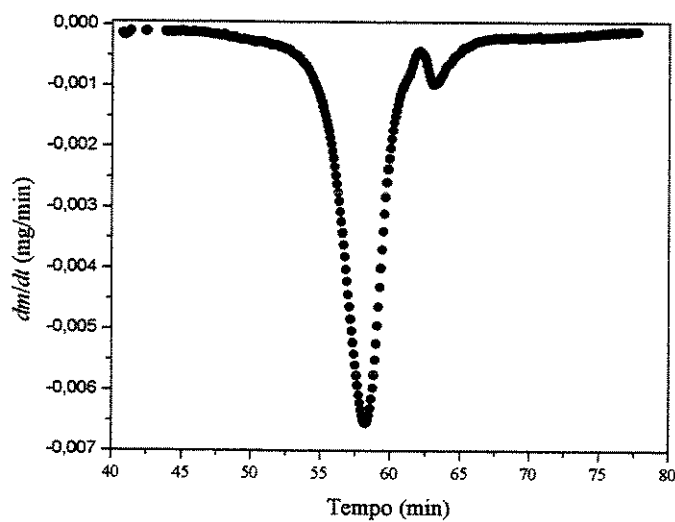


Figura B.25: Curva DTG IRA 03-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de 20°C/min.

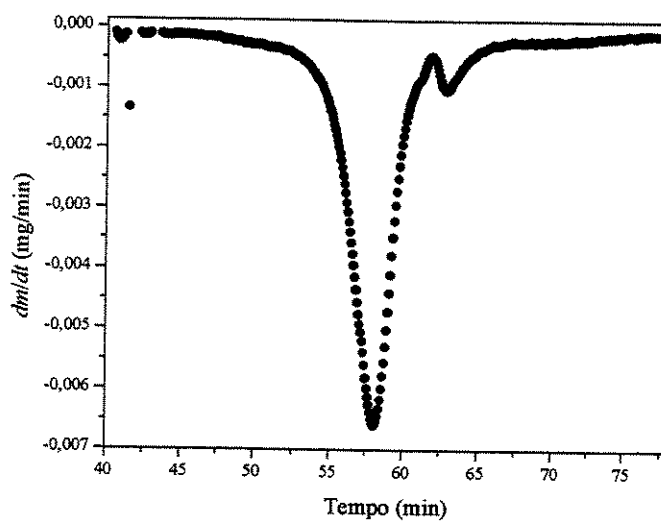


Figura B.26: Curva DTG IRA 03-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

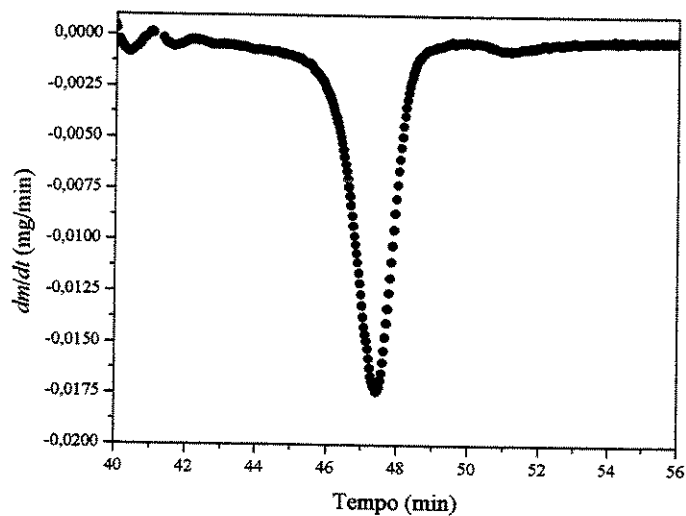


Figura B.27: Curva DTG IRA 04-1. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

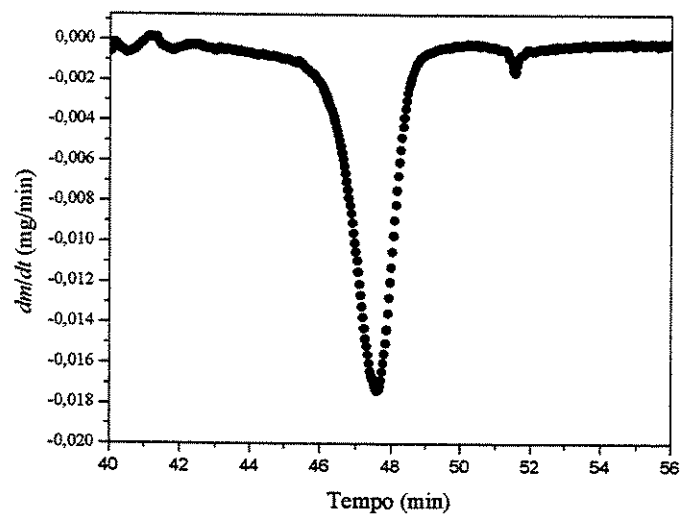


Figura B.28: Curva DTG IRA 04-2. Xisto de Irati com taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

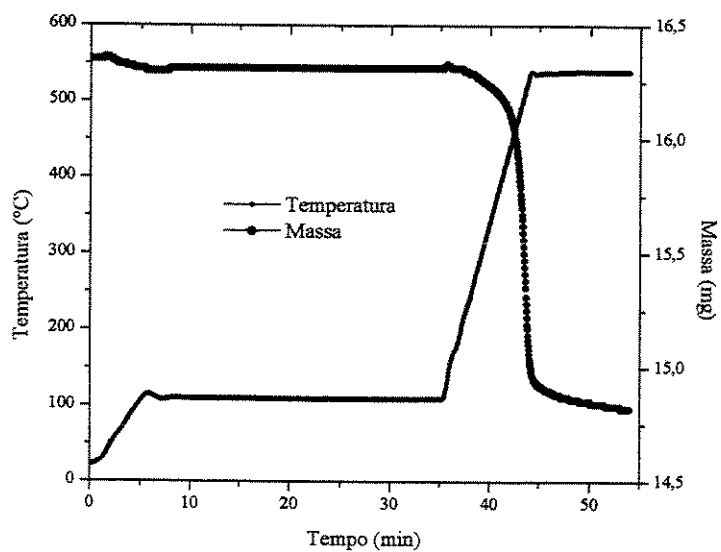


Figura B.29: Curva TGA COMP 48-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

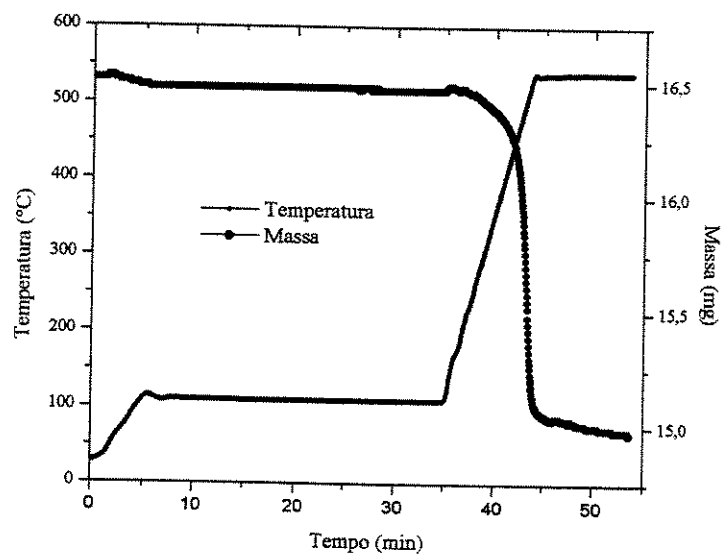


Figura B.30: Curva TGA COMP 48-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 20°C/min.

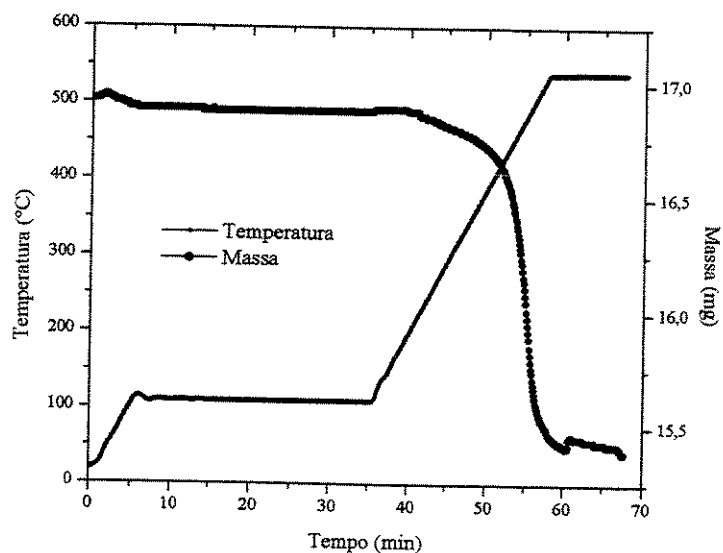


Figura B.31: Curva TGA COMP 19-1. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.

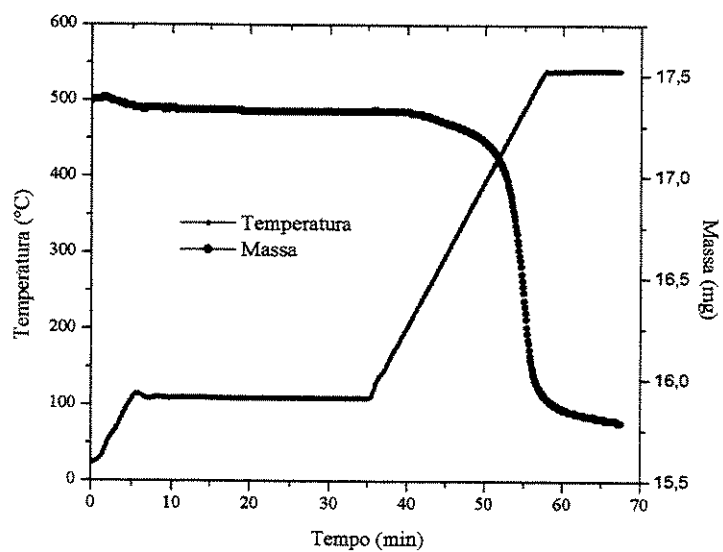


Figura B.32: Curva TGA COMP 19-2. Xisto de New Brunswick com taxa de aquecimento de 50°C/min.

APÊNDICE C

Programa utilizado para obtenção dos parâmetros cinéticos por meio dos dois mecanismos estudados

A seguir, é apresentado o programa usado para realizar os ajustes dos modelos de uma e duas etapas no processo de desvolatilização do xisto. A equação aplicada aqui é a do método integral e a taxa de aquecimento estudada foi de 5°C/min. Os dados de entrada são referentes ao xisto de New Brunswick (Canadá). Para as outras equações utilizou o mesmo programa modificando a forma da equação estudada. O programa está na linguagem FORTRAN 77.

Este programa fornece a reta de ajuste para um mecanismo em uma etapa de primeira ordem e fornece também o par de retas para o mecanismo de duas etapas de primeira ordem.

Necessita-se atribuir um valor inicial para energia de ativação em ambos os mecanismos para que seja feita o ajuste inicial das retas. Em seguida compara o novo valor obtido da energia cinética com o anterior, se a diferença for maior que um erro estabelecido (10^{-7}) então realiza-se um novo ajuste para obtenção de um outro valor. Este procedimento é repetido até que a convergência seja atingida.

Para o mecanismo de duas etapas, este programa fornece as duas melhores retas (menor somatório dos desvios quadráticos) que aproxima os pontos experimentais através de uma das equações utilizadas na obtenção dos parâmetros cinéticos. Inicialmente, o programa realiza a leitura dos pontos experimentais (previamente modificados de acordo com a equação estudada) e em seguida calcula os coeficientes linear e angular para cada uma das retas (primeira e segunda etapas). Determina o somatório dos desvios quadráticos para cada reta ajustada e soma cada desvio obtidos para obtenção do desvio total do par de retas. Em seguida, compara as novas retas ajustadas com as do ajuste anterior, guardando os novos valores se o desvio total for inferior ao desvio obtido pelo ajuste anterior. Caso contrário, mantêm-se o desvio total obtido pelo ajuste anterior.

program ajustes

implicit real*8(a-h,o-z)

dimension x(64), y(64), yc(64),y1(64),y2(64),t(64),conv(64),ye(64)

dimension yd(64),y2e(64),y2d(64),yec(64),ydc(64)

c arquivos de saída dos resultados. UMA05nb.txt refere-se ao arquivo de saída dos

c resultados para o modelo global de uma etapa. DUPLO05nb.txt refere-se ao arquivo de

c saída dos resultados para o modelo de duas etapas. O termo nb está relacionado ao xisto

c de New Brunswick.

open(unit=4, file="UMA05nb.txt")

open(unit=5, file="DUPLO05nb.txt")

c arquivo de leitura dos pontos experimentais

open(unit=1, file="ira05en.txt")

c parâmetros usados para comparação entre o somatório dos desvios e as energias de

c ativação calculadas

quadmin=10000000

erro=0.00000001

c início do programa: leitura dos pontos experimentais que estão no arquivo de entrada

do 1 i=1,64

read(1,*) t(i), conv(i)

1 continue

c taxa de aquecimento aplicada

beta=5.

c equação do tipo integral: determinação do primeiro membro no lado esquerdo da equação

c e determinação dos valores da coluna do eixo das abcissas.

do 2 i=1,64

y1(i)=-LOG((-beta*LOG(1-conv(i)))/(8.31451*(t(i)**2)))

x(i)=1./t(i)

2 continue

c ajuste para o mecanismo em uma etapa de primeira ordem

write(4,3)

3 format(2x,'Equação do tipo Integral. Xisto do Irati ')

write(4,4)

```

4  format(2x,'taxa de aquecimento: 5 C/min ')
c  valor inicial (chute) para energia de ativação para que se inicie o processo de iterações
   EA1= 149628
6  sx=0.0
   sy=0.0
   sx2=0.0
   sxy=0.0
c  calculo do segundo termo no lado esquerdo da equação integral e determinação dos
c  valores da coluna do eixo dos y's
   do 7 i=1,64
       y2(i)=LOG(1-(2*8.31451*t(i)/EA1))
       y(i)=y1(i)+y2(i)
7  continue
c  chamada da subrotina que calcula o somatório dos parâmetros usados para determinação
c  dos coeficientes linear e angular
   do 8 j=1,64
       call somas(x(j),y(j),sx,sy,sx2,sxy)
8  continue
   a=((sy*sx2)-(sx*sxy))/((64*sx2)-(sx*sx))
   b=((64*sxy)-(sy*sx))/((64*sx2)-(sx*sx))
c  comparação entre o valor antigo e o novo valor obtido para a energia de ativação
   EAnew=b*8.31451
   dif=dabs(EAnew-EA1)
c  critério de convergência deste método
   if (dif.gt.erro) then
       EA1=EAnew
       go to 6
   end if
   write(4,9) a,b
9  format(2x,'reta de ajuste único: Y =',f12.6,' + ',f12.6,' * X')
   soma=0.0
   do 10 j=1,64
       soma=soma+(y(j)-a-(b*x(j)))**2

```

```

10 continue
    write(4,11) soma
11 format(2x,'desvio obtido do ajuste único: ',f12.6)
    EA1=EAnew
    Ao=EA1*(EXP(-a))
    write (4,12) EA1/1000,Ao/60.
12 format(2x,'Ea =',f17.6,'(KJ/mol), Ko =:',e15.7,'(1/s)')
    do 13 i=1,64
        yc(i)=a+(b*x(i))
13 continue
c escrevendo os resultados obtidos para o mecanismo em uma etapa de primeira ordem
    write (4,14)
14 format(2x,'temperatura conversao 1000/temperatura Yexperimental
+ Ycalculado: ')
    write(4,15) (t(i),conv(i),1000*x(i),y(i),yc(i),i=1,64)
15 format(1x,f10.6,f11.6,f15.6,2f16.7)
c início do ajuste para um mecanismo de duas etapas de primeira ordem: dados de entrada
c iniciais (chutes) para as energias de ativação na primeira e segunda etapas
    Eae=120050
    Ead=162617
18 do 38 i=3,62
c ajuste para primeira etapa do processo de desvolatilização
    sxe=0.0
    sye=0.0
    sx2e=0.0
    sxye=0.0
    do 20 j=1,i
        y2e(j)=LOG(1-(2*8.31451*t(j)/EAE))
        ye(j)=y1(j)+y2e(j)
        call somas(x(j),ye(j),sxe,sye,sx2e,sxye)
20 continue
c cálculo dos coeficientes angular e linear na reta da primeira etapa
    a1=((sye*sx2e)-(sxe*sxye))/((i*sx2e)-(sxe*sxe))

```

```

    b1=((i*sxye)-(sye*sxe))/((i*sx2e)-(sxe*sxe))
c ajuste para segunda etapa do processo de desvolatilização
    sxd=0.0
    syd=0.0
    sx2d=0.0
    sxyd=0.0
    do 22 k=i,64
        y2d(k)=LOG(1-(2*8.31451*t(k)/EAd))
        yd(k)=y1(k)+y2d(k)
        call somas(x(k),yd(k),sxd,syd,sx2d,sxyd)
22 continue
c cálculo dos coeficientes angular e linear na reta da segunda etapa
    a2=((syd*sx2d)-(sxd*sxyd))/(((65-i)*sx2d)-(sxd*sxd))
    b2((((65-i)*sxyd)-(syd*sxd))/(((65-i)*sx2d)-(sxd*sxd))
c determinação dos desvios na reta da primeira etapa
    somae=0.0
    do 25 j=1,i
        somae=somae+(ye(j)-a1-(b1*x(j)))**2
25 continue
c determinação dos desvios na reta da segunda etapa
    somad=0.0
    do 30 k=i,64
        somad=somad+(yd(k)-a2-(b2*x(k)))**2
30 continue
    somat=somae+somad
c comparação entre os somatórios dos desvios (antigo:quadmin e novo:somat)
    if (somat.lt.quadmin) then
        quadmin=somat
        xref=x(i)
        l=i
        ae=a1
        be=b1
        ad=a2

```

```

        bd=b2
    end if
38  continue
c  comparação entre os valores antigos e os novos valores obtidos para as energias de
c  de ativação na primeira e segunda etapa.
    EAen=be*8.31451
    EAdn=bd*8.31451
    DIFe=dabs(EAen-EAe)
    DIFd=dabs(EAdn-EAd)
c  critério de convergência
    if (DIFe.gt.erro) then
        if (DIFd.gt.erro) then
            EAe=EAen
            EAd=EAdn
            go to 18
        else
            EAe=EAen
            EAd=EAdn
            go to 18
        end if
    else
        if (DIFd.gt.erro) then
            EAe=EAen
            EAd=EAdn
            go to 18
        end if
    end if
    EAe=EAen
    EAd=EAdn
    Aoe=EAe*(EXP(-ae))
    Aod=EAd*(EXP(-ad))
c  ponto de intersecção das retas calculado pelos ajustes
    xinter=(ad-ae)/(be-bd)

```

```

c escrevendo os resultados obtidos para o modelo de duas etapas
  write(5,41)
41  format(2x,'ajustes para o modelo de duas etapas: ')
    write(5,42) ae,be
42  format(2x,'reta do lado esquerdo: Ye =',f12.6,' + ',f12.6,' * X')
    write(5,43) ad,bd
43  format(2x,'reta do lado direito: Yd =',f12.6,' + ',f12.6,' * X')
    write(5,44) 1000*xref
44  format(2x,'ponto de melhor ajuste experimental:',f12.6)
    write(5,45) 1000*xinter
45  format(2x,'ponto de intersecção das retas:',f12.6)
    write(5,46) quadadmin
46  format(2x,'somatório dos desvios:',f12.6)
    write (5,47) EAe/1000,Aoe
47  format(2x,'Eae=',f17.6,'(KJ/mol), Koe=:',e15.7,'(1/s), BAIXAS temp
+eraturas')
    write (5,48) EAd/1000,Aod
48  format(2x,'Ead=',f17.6,'(KJ/mol), Kod=:',e15.7,'(1/s), ALTAS temp
+eraturas')
    write(5,54)
54  format(2x,'temperatura conversao 1000/temperatura Yexperimental
+ Ycalculado: ')
    if (xref.lt.xinter) then
      do 58 k=1,l-1
        yec(k)=ae+be*x(k)
        write(5,55) t(k),conv(k),1000*x(k),ye(k),yec(k),k
55  format(1x,f10.6,f11.6,f15.6,2f16.7,i4)
58  continue
      do 65 k=l,64
        ydc(k)=ad+bd*x(k)
        write(5,62) t(k),conv(k),1000*x(k),yd(k),ydc(k),k
62  format(1x,f10.6,f11.6,f15.6,2f16.7,i4)
65  continue

```

```

end if
if (xref.gt.xinter) then
  do 69 k=1,l
    yec(k)=ae+be*x(k)
    write(5,66) t(k),conv(k),1000*x(k),ye(k),yec(k),k
66    format(1x,f10.6,f11.6,f15.6,2f16.7,i4)
69    continue
    do 80 k=l+1,64
      ydc(k)=ad+bd*x(k)
      write(5,77) t(k),conv(k),1000*x(k),yd(k),ydc(k),k
77    format(1x,f10.6,f11.6,f15.6,2f16.7,i4)
80    continue
  end if
stop
end

```

c subrotina usada para calcular o somatório das variáveis. Os resultados desses somatórios

c serão usados para determinar os coeficientes linear e angular da reta.

```

subroutine somas(x1,y1,sx1,sy1,sx21,sxy1)
implicit real*8(a-h,o-z)
  sx1=sx1+x1
  sy1=sy1+y1
  sx21=sx21+(x1*x1)
  sxy1=sxy1+(x1*y1)
return
end

```

APÊNDICE D

Curvas Obtidas pelo Método de Freeman e Carroll

As curvas a seguir com suas respectivas retas de ajuste foram obtidas seguindo o procedimento descrito na seção 5.3.4. Essas curvas são referentes as taxas de aquecimento de 10, 20 e 50°C/min para os xistos de New Brunswick e Irati, as quais não foram mostradas na seção 5.4.3.

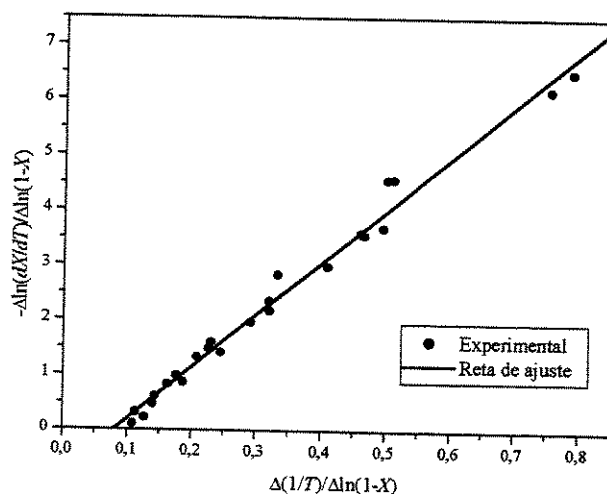


Figura D.1: Método de Freeman e Carrol para o xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

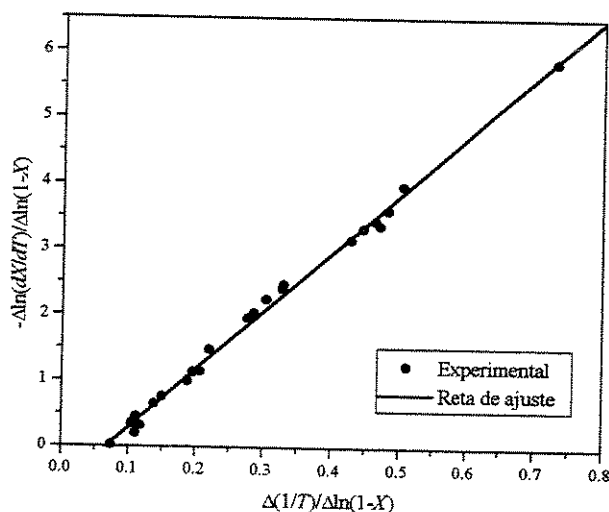


Figura D.2: Método de Freeman e Carrol para o xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 20°C/min.

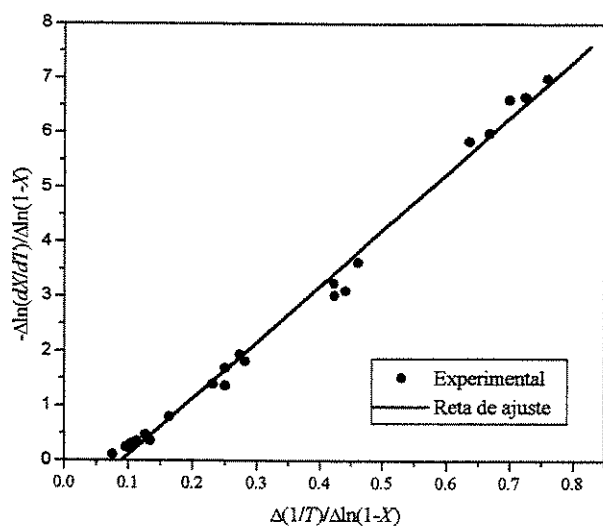


Figura D.3: Método de Freeman e Carrol para o xisto de New Brunswick. Taxa de aquecimento de 50°C/min.

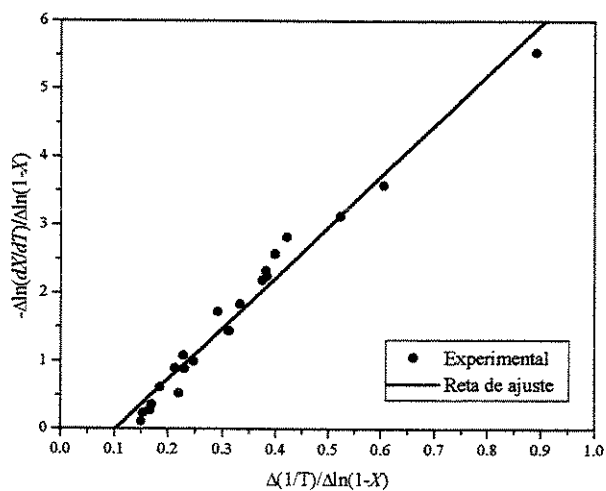


Figura D.4: Método de Freeman e Carrol para o xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

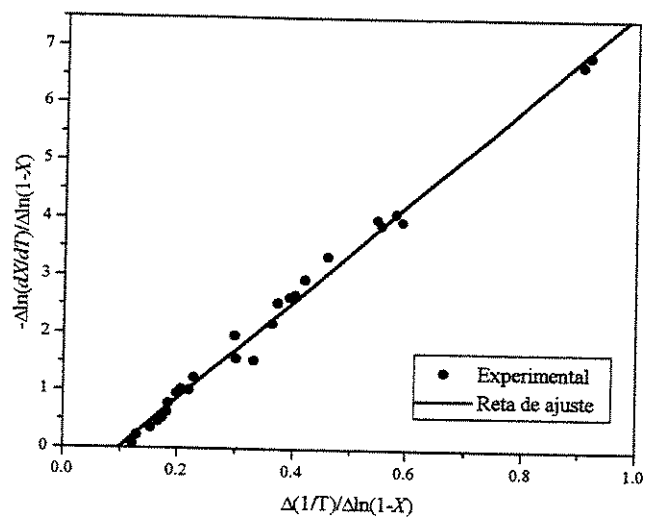


Figura D.5: Método de Freeman e Carrol para o xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 20°C/min.

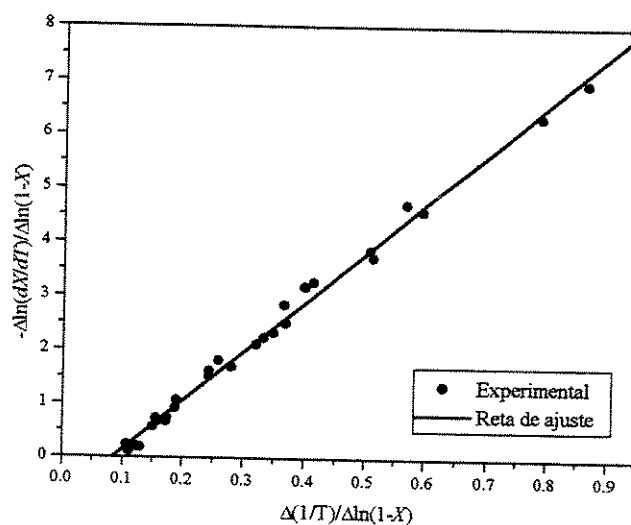


Figura D.6: Método de Freeman e Carrol para o xisto de Irati. Taxa de aquecimento de 50°C/min.

APÊNDICE E

Dados experimentais das análises termogravimétricas

As Tabelas E.2 e E.3 mostram os dados experimentais para as análises termogravimétricas não isotérmica para os xistos de New Brunswick e Irati. Os valores listados nesta tabela referem-se a massa da amostra (mg) em função da taxa de aquecimento empregada. Os números na primeira linha da tabela referem-se as massas das amostras após o período de secagem e estão na temperatura de 110°C. O tempo entre amostragens foi em função da taxa de aquecimento empregada na análise e está indicada na Tabela E.1

Tabela E.1: Tempo entre amostragens em função da taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C/min)	50	20	10	5
Tempo de amostragem (s)	2	5	10	20

Como descrito no capítulo 4, as amostras foram aquecidas e mantidas numa temperatura de 110°C por 30 minutos para garantir a secagem da amostra e em seguida a temperatura de análise foi aumentada numa taxa de aquecimento (β) de 50, 20, 10 e 5°C/min. A temperatura (T) em °C e o tempo (t) em minutos são descritos pela equação:

$$T = t.\beta + 110 \quad (\text{E.1})$$

onde, em $t = 0$ temos os valores das massas das amostras indicados na primeira linha dos dados de perda de massa nas Tabelas E.2 e E.3.

Tabela E.2: Dados experimentais para o xisto de New Brunswick nas diferentes taxas de aquecimento estudadas.

Xisto de New Brunswick							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,80	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,72	16,81	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,72	16,81	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,07	16,72	16,81	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,07	16,72	16,82	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,07	16,72	16,82	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,72	16,82	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,72	16,82	16,12
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,72	16,82	16,12
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,72	16,82	16,12
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,12
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,12
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,12
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,12
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,82	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,11
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,10
16,90	17,34	16,70	17,46	17,06	16,71	16,81	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,71	16,80	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,71	16,80	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,71	16,80	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,71	16,80	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10

Xisto de New Brunswick							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,90	17,34	16,69	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,90	17,34	16,68	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,89	17,34	16,68	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,89	17,34	16,68	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,89	17,33	16,68	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,89	17,33	16,68	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,89	17,33	16,69	17,46	17,06	16,72	16,80	16,10
16,89	17,33	16,69	17,46	17,06	16,72	16,81	16,10
16,89	17,33	16,69	17,45	17,06	16,72	16,81	16,10
16,89	17,33	16,69	17,45	17,06	16,71	16,81	16,10
16,89	17,33	16,69	17,45	17,06	16,71	16,81	16,10
16,89	17,33	16,69	17,45	17,05	16,71	16,81	16,10
16,89	17,33	16,69	17,45	17,05	16,71	16,81	16,10
16,88	17,33	16,69	17,45	17,05	16,71	16,80	16,10
16,88	17,32	16,69	17,45	17,05	16,71	16,80	16,10
16,88	17,32	16,69	17,45	17,05	16,71	16,80	16,10
16,88	17,32	16,69	17,45	17,05	16,71	16,80	16,10
16,88	17,32	16,69	17,45	17,05	16,71	16,80	16,09
16,88	17,32	16,69	17,45	17,05	16,71	16,80	16,09
16,88	17,32	16,69	17,45	17,05	16,71	16,80	16,09
16,88	17,32	16,68	17,45	17,05	16,71	16,80	16,09
16,88	17,32	16,68	17,45	17,05	16,71	16,80	16,09
16,88	17,32	16,68	17,45	17,05	16,71	16,80	16,09
16,88	17,32	16,68	17,45	17,05	16,71	16,79	16,09
16,88	17,32	16,68	17,45	17,05	16,71	16,79	16,09
16,88	17,32	16,68	17,44	17,05	16,71	16,79	16,09
16,88	17,32	16,68	17,44	17,05	16,71	16,79	16,09
16,87	17,32	16,68	17,44	17,05	16,71	16,79	16,08
16,87	17,32	16,68	17,44	17,05	16,70	16,79	16,08
16,87	17,32	16,68	17,44	17,05	16,70	16,79	16,08
16,87	17,31	16,68	17,44	17,04	16,70	16,79	16,08
16,87	17,31	16,68	17,44	17,04	16,70	16,79	16,08
16,87	17,31	16,68	17,44	17,04	16,70	16,79	16,08
16,87	17,31	16,68	17,44	17,04	16,70	16,79	16,08
16,87	17,31	16,67	17,44	17,04	16,70	16,79	16,08
16,87	17,31	16,67	17,44	17,04	16,70	16,79	16,08
16,87	17,31	16,67	17,43	17,04	16,70	16,79	16,08

Xisto de New Brunswick							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
16,87	17,30	16,67	17,43	17,04	16,70	16,78	16,08
16,87	17,30	16,67	17,43	17,04	16,69	16,78	16,08
16,87	17,30	16,67	17,43	17,04	16,69	16,78	16,08
16,87	17,30	16,67	17,43	17,04	16,69	16,78	16,08
16,87	17,30	16,67	17,43	17,03	16,69	16,78	16,08
16,86	17,30	16,67	17,43	17,03	16,69	16,78	16,08
16,86	17,30	16,67	17,43	17,03	16,69	16,78	16,08
16,86	17,30	16,66	17,43	17,03	16,69	16,78	16,08
16,86	17,29	16,66	17,42	17,03	16,69	16,78	16,07
16,86	17,29	16,66	17,42	17,03	16,69	16,78	16,07
16,86	17,29	16,66	17,42	17,03	16,68	16,78	16,07
16,86	17,29	16,66	17,42	17,03	16,68	16,78	16,07
16,86	17,29	16,66	17,42	17,03	16,68	16,77	16,07
16,85	17,29	16,66	17,42	17,02	16,68	16,77	16,07
16,85	17,29	16,65	17,42	17,02	16,68	16,77	16,07
16,85	17,29	16,65	17,41	17,02	16,68	16,77	16,06
16,85	17,28	16,65	17,41	17,02	16,68	16,77	16,06
16,85	17,28	16,65	17,41	17,02	16,67	16,77	16,06
16,85	17,28	16,65	17,41	17,02	16,67	16,76	16,06
16,85	17,28	16,65	17,41	17,01	16,67	16,76	16,06
16,85	17,28	16,65	17,41	17,01	16,67	16,76	16,05
16,85	17,28	16,65	17,41	17,01	16,67	16,76	16,05
16,84	17,28	16,64	17,41	17,01	16,67	16,76	16,05
16,84	17,28	16,64	17,40	17,01	16,66	16,75	16,05
16,84	17,27	16,64	17,40	17,01	16,66	16,75	16,05
16,84	17,27	16,64	17,40	17,01	16,66	16,75	16,05
16,84	17,27	16,64	17,40	17,00	16,66	16,75	16,04
16,84	17,27	16,64	17,40	17,00	16,66	16,75	16,04
16,84	17,27	16,64	17,40	17,00	16,66	16,75	16,04
16,84	17,27	16,64	17,40	17,00	16,65	16,75	16,04
16,83	17,27	16,63	17,39	17,00	16,65	16,74	16,04
16,83	17,26	16,63	17,39	17,00	16,65	16,74	16,04
16,83	17,26	16,63	17,39	17,00	16,65	16,74	16,04
16,83	17,26	16,63	17,39	16,99	16,65	16,74	16,03
16,83	17,26	16,63	17,39	16,99	16,65	16,74	16,03
16,82	17,26	16,63	17,39	16,99	16,65	16,74	16,03

Xisto de New Brunswick							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
16,82	17,26	16,63	17,39	16,99	16,64	16,74	16,03
16,82	17,26	16,63	17,39	16,99	16,64	16,74	16,03
16,82	17,25	16,63	17,38	16,99	16,64	16,73	16,03
16,82	17,25	16,62	17,38	16,99	16,64	16,73	16,03
16,82	17,25	16,62	17,38	16,99	16,64	16,73	16,03
16,82	17,25	16,62	17,38	16,99	16,64	16,73	16,03
16,81	17,25	16,62	17,38	16,98	16,64	16,73	16,02
16,81	17,25	16,62	17,38	16,98	16,64	16,73	16,02
16,81	17,24	16,62	17,38	16,98	16,63	16,73	16,02
16,81	17,24	16,62	17,38	16,98	16,63	16,73	16,02
16,81	17,24	16,61	17,37	16,98	16,63	16,72	16,02
16,81	17,24	16,61	17,37	16,98	16,63	16,72	16,02
16,80	17,24	16,61	17,37	16,98	16,63	16,72	16,02
16,80	17,24	16,61	17,37	16,97	16,63	16,72	16,01
16,80	17,23	16,61	17,37	16,97	16,63	16,72	16,01
16,80	17,23	16,61	17,37	16,97	16,63	16,72	16,01
16,80	17,23	16,61	17,36	16,97	16,62	16,72	16,01
16,79	17,23	16,60	17,36	16,97	16,62	16,71	16,01
16,79	17,23	16,60	17,36	16,97	16,62	16,71	16,01
16,79	17,22	16,60	17,36	16,96	16,62	16,71	16,01
16,79	17,22	16,60	17,36	16,96	16,62	16,71	16,00
16,78	17,22	16,60	17,35	16,96	16,61	16,71	16,00
16,78	17,21	16,59	17,35	16,96	16,61	16,71	16,00
16,78	17,21	16,59	17,35	16,96	16,61	16,70	16,00
16,78	17,21	16,59	17,35	16,96	16,61	16,70	16,00
16,77	17,20	16,59	17,35	16,95	16,61	16,70	16,00
16,77	17,20	16,59	17,34	16,95	16,61	16,70	16,00
16,77	17,19	16,58	17,34	16,95	16,60	16,70	15,99
16,76	17,19	16,58	17,34	16,95	16,60	16,70	15,99
16,76	17,19	16,58	17,34	16,95	16,60	16,69	15,99
16,76	17,18	16,58	17,33	16,95	16,60	16,69	15,99
16,75	17,18	16,58	17,33	16,94	16,60	16,69	15,99
16,75	17,17	16,57	17,33	16,94	16,59	16,69	15,99
16,75	17,17	16,57	17,33	16,94	16,59	16,69	15,98
16,74	17,17	16,57	17,32	16,94	16,59	16,69	15,98
16,74	17,16	16,57	17,32	16,93	16,59	16,68	15,98
16,73	17,16	16,56	17,32	16,93	16,59	16,68	15,98
16,73	17,15	16,56	17,31	16,93	16,58	16,68	15,98
16,72	17,15	16,56	17,31	16,93	16,58	16,68	15,98
16,72	17,15	16,55	17,31	16,93	16,58	16,68	15,97
16,71	17,15	16,55	17,31	16,92	16,58	16,67	15,97

Xisto de New Brunswick							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
16,71	17,14	16,55	17,30	16,92	16,57	16,67	15,97
16,70	17,14	16,55	17,30	16,92	16,57	16,67	15,97
16,70	17,13	16,54	17,29	16,92	16,57	16,67	15,97
16,69	17,12	16,54	17,29	16,91	16,57	16,67	15,96
16,68	17,12	16,53	17,29	16,91	16,56	16,66	15,96
16,68	17,11	16,53	17,28	16,91	16,56	16,66	15,96
16,67	17,10	16,53	17,28	16,90	16,56	16,66	15,96
16,66	17,10	16,52	17,27	16,90	16,55	16,66	15,95
16,66	17,09	16,52	17,27	16,90	16,55	16,66	15,95
16,65	17,08	16,51	17,26	16,89	16,55	16,65	15,95
16,64	17,07	16,51	17,26	16,89	16,54	16,65	15,95
16,63	17,07	16,50	17,25	16,89	16,54	16,65	15,95
16,63	17,06	16,50	17,25	16,88	16,54	16,65	15,94
16,62	17,05	16,49	17,24	16,88	16,53	16,64	15,94
16,61	17,04	16,49	17,23	16,87	16,53	16,64	15,94
16,60	17,03	16,48	17,23	16,87	16,52	16,64	15,93
16,59	17,02	16,47	17,22	16,87	16,52	16,63	15,93
16,57	17,01	16,47	17,21	16,86	16,51	16,63	15,93
16,56	16,99	16,46	17,21	16,86	16,51	16,63	15,92
16,55	16,98	16,45	17,20	16,85	16,50	16,62	15,92
16,54	16,97	16,45	17,19	16,85	16,50	16,62	15,92
16,52	16,95	16,44	17,18	16,84	16,49	16,62	15,91
16,51	16,94	16,43	17,17	16,84	16,49	16,61	15,91
16,49	16,92	16,42	17,16	16,83	16,48	16,61	15,91
16,48	16,91	16,41	17,15	16,82	16,47	16,61	15,90
16,46	16,89	16,40	17,14	16,82	16,47	16,60	15,90
16,44	16,87	16,39	17,13	16,81	16,46	16,60	15,89
16,42	16,86	16,38	17,12	16,80	16,45	16,59	15,89
16,41	16,84	16,37	17,11	16,80	16,45	16,59	15,89
16,39	16,82	16,36	17,09	16,79	16,44	16,58	15,88
16,37	16,80	16,34	17,08	16,78	16,43	16,58	15,88
16,35	16,77	16,33	17,06	16,77	16,42	16,57	15,87
16,32	16,75	16,32	17,05	16,76	16,41	16,57	15,87
16,30	16,73	16,30	17,03	16,75	16,40	16,56	15,86
16,28	16,70	16,29	17,01	16,74	16,39	16,56	15,85
16,25	16,68	16,27	17,00	16,73	16,38	16,55	15,85
16,23	16,65	16,25	16,98	16,72	16,37	16,54	15,84
16,20	16,62	16,23	16,96	16,71	16,35	16,54	15,83
16,17	16,60	16,22	16,94	16,69	16,34	16,53	15,83
16,15	16,57	16,20	16,91	16,68	16,33	16,52	15,82
16,12	16,54	16,17	16,89	16,67	16,31	16,51	15,81
16,09	16,51	16,15	16,87	16,65	16,30	16,50	15,80

Xisto de New Brunswick							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
16,07	16,49	16,13	16,84	16,64	16,28	16,50	15,79
16,04	16,46	16,10	16,81	16,62	16,26	16,49	15,78
16,02	16,43	16,08	16,79	16,60	16,24	16,48	15,77
16,00	16,41	16,05	16,76	16,58	16,23	16,47	15,76
15,97	16,38	16,03	16,73	16,56	16,21	16,46	15,75
15,95	16,36	16,00	16,70	16,54	16,18	16,45	15,74
15,93	16,34	15,97	16,67	16,52	16,16	16,43	15,73
15,92	16,32	15,94	16,63	16,50	16,14	16,42	15,72
15,90	16,30	15,91	16,60	16,48	16,11	16,41	15,70
15,88	16,29	15,88	16,57	16,45	16,09	16,39	15,69
15,87	16,27	15,85	16,54	16,42	16,06	16,38	15,67
15,86	16,26	15,82	16,51	16,40	16,03	16,36	15,66
15,85	16,25	15,79	16,47	16,37	16,01	16,35	15,64
15,84	16,23	15,76	16,44	16,34	15,98	16,33	15,62
15,83	16,22	15,73	16,41	16,31	15,95	16,31	15,60
15,82	16,22	15,70	16,39	16,28	15,91	16,29	15,58
15,81	16,21	15,67	16,36	16,24	15,88	16,27	15,56
15,81	16,20	15,65	16,33	16,21	15,85	16,25	15,54
15,80	16,19	15,63	16,31	16,18	15,82	16,23	15,52
15,79	16,19	15,60	16,29	16,14	15,78	16,21	15,50
15,79	16,18	15,59	16,27	16,11	15,75	16,18	15,47
15,78	16,17	15,57	16,26	16,08	15,72	16,16	15,45
15,78	16,17	15,55	16,25	16,04	15,68	16,13	15,42
15,77	16,16	15,54	16,23	16,01	15,65	16,11	15,39
15,77	16,16	15,53	16,22	15,98	15,62	16,08	15,36
15,76	16,15	15,52	16,21	15,95	15,60	16,05	15,33
15,76	16,15	15,51	16,20	15,92	15,57	16,02	15,30
15,75	16,14	15,50	16,20	15,89	15,55	15,98	15,27
15,75	16,14	15,49	16,19	15,87	15,53	15,95	15,24
15,74	16,13	15,49	16,18	15,85	15,51	15,92	15,21
15,74	16,13	15,48	16,18	15,83	15,49	15,89	15,17
15,74	16,13	15,48	16,17	15,81	15,48	15,85	15,14
15,73	16,12	15,47	16,16	15,80	15,46	15,82	15,11
15,73	16,12	15,46	16,16	15,78	15,45	15,78	15,07
15,72	16,11	15,46	16,15	15,77	15,44	15,75	15,04
15,71	16,11	15,46	16,15	15,76	15,43	15,72	15,01
15,71	16,10	15,45	16,15	15,75	15,42	15,69	14,98
15,70	16,09	15,45	16,14	15,74	15,42	15,66	14,96
15,70	16,09	15,44	16,14	15,74	15,41	15,63	14,93
15,69	16,08	15,44	16,13	15,73	15,40	15,60	14,91
15,69	16,08	15,44	16,13	15,72	15,40	15,58	14,89
15,68	16,07	15,43	16,12	15,72	15,39	15,56	14,87

Apêndice E

Xisto de New Brunswick							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
15,68	16,07	15,43	16,12	15,71	15,39	15,53	14,85
15,67	16,06	15,42	16,12	15,71	15,38	15,52	14,83
15,67	16,06	15,42	16,11	15,70	15,38	15,50	14,82
15,66	16,05	15,42	16,11	15,70	15,37	15,49	14,81
15,66	16,05	15,41	16,10	15,69	15,37	15,47	14,80
15,65	16,04	15,41	16,10	15,69	15,36	15,46	14,79
15,65	16,04	15,40	16,09	15,68	15,36	15,45	14,78
15,65	16,03	15,40	16,09	15,68	15,36	15,44	14,77
15,64	16,03	15,39	16,08	15,67	15,35	15,43	14,76
15,64	16,03	15,39	16,08	15,67	15,35	15,43	14,76

Tabela E.3: Dados experimentais para o xisto de Irati nas diferentes taxas de aquecimento estudadas.

Xisto de Irati							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
17,08	16,48	16,71	17,06	16,55	16,80	16,42	16,73
17,08	16,48	16,71	17,07	16,55	16,80	16,42	16,73
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,42	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,81	16,42	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,56	16,81	16,43	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,56	16,81	16,43	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,56	16,81	16,43	16,75
17,08	16,48	16,72	17,07	16,56	16,81	16,44	16,75
17,08	16,48	16,72	17,07	16,56	16,81	16,44	16,75
17,08	16,48	16,72	17,07	16,56	16,81	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,56	16,81	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,56	16,81	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,56	16,81	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,81	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,44	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,43	16,74
17,08	16,48	16,72	17,07	16,55	16,80	16,43	16,74

.....

[illegible]

Xisto de Irati							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
17,06	16,46	16,70	17,04	16,54	16,78	16,40	16,71
17,06	16,46	16,69	17,04	16,54	16,78	16,40	16,71
17,05	16,46	16,69	17,04	16,54	16,78	16,40	16,71
17,05	16,46	16,69	17,04	16,54	16,78	16,40	16,71
17,05	16,46	16,69	17,04	16,54	16,78	16,40	16,71
17,05	16,45	16,69	17,04	16,54	16,78	16,40	16,71
17,05	16,45	16,69	17,04	16,54	16,78	16,40	16,71
17,05	16,45	16,69	17,04	16,53	16,77	16,40	16,71
17,05	16,45	16,69	17,04	16,53	16,77	16,40	16,70
17,05	16,45	16,69	17,04	16,53	16,77	16,40	16,70
17,05	16,45	16,69	17,04	16,53	16,77	16,40	16,70
17,05	16,45	16,69	17,04	16,53	16,77	16,40	16,70
17,05	16,45	16,69	17,04	16,53	16,77	16,40	16,70
17,04	16,45	16,69	17,04	16,53	16,77	16,40	16,70
17,04	16,45	16,69	17,04	16,53	16,77	16,40	16,70
17,04	16,45	16,69	17,03	16,53	16,77	16,39	16,70
17,04	16,45	16,68	17,03	16,53	16,77	16,39	16,70
17,04	16,44	16,68	17,03	16,53	16,77	16,39	16,70
17,04	16,44	16,68	17,03	16,53	16,77	16,39	16,70
17,04	16,44	16,68	17,03	16,53	16,76	16,39	16,70
17,04	16,44	16,68	17,03	16,53	16,76	16,39	16,70
17,04	16,44	16,68	17,03	16,52	16,76	16,39	16,70
17,03	16,44	16,68	17,03	16,52	16,76	16,39	16,70
17,03	16,44	16,68	17,03	16,52	16,76	16,39	16,70
17,03	16,44	16,68	17,03	16,52	16,76	16,39	16,69
17,03	16,44	16,68	17,03	16,52	16,76	16,39	16,69
17,03	16,43	16,67	17,02	16,52	16,76	16,39	16,69
17,03	16,43	16,67	17,02	16,52	16,76	16,39	16,69
17,03	16,43	16,67	17,02	16,52	16,76	16,38	16,69
17,03	16,43	16,67	17,02	16,52	16,76	16,38	16,69
17,02	16,43	16,67	17,02	16,52	16,75	16,38	16,69
17,02	16,43	16,67	17,02	16,52	16,75	16,38	16,69
17,02	16,43	16,67	17,02	16,51	16,75	16,38	16,69
17,02	16,42	16,67	17,01	16,51	16,75	16,38	16,68
17,02	16,42	16,66	17,01	16,51	16,75	16,38	16,68
17,02	16,42	16,66	17,01	16,51	16,75	16,38	16,68
17,01	16,42	16,66	17,01	16,51	16,75	16,37	16,68
17,01	16,42	16,66	17,01	16,51	16,75	16,37	16,68

Xisto de Irati							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
17,01	16,42	16,66	17,01	16,51	16,74	16,37	16,68
17,01	16,42	16,66	17,01	16,51	16,74	16,37	16,68
17,01	16,41	16,66	17,00	16,50	16,74	16,37	16,68
17,01	16,41	16,65	17,00	16,50	16,74	16,37	16,68
17,01	16,41	16,65	17,00	16,50	16,74	16,37	16,68
17,00	16,41	16,65	17,00	16,50	16,74	16,37	16,67
17,00	16,41	16,65	17,00	16,50	16,74	16,37	16,67
17,00	16,41	16,65	17,00	16,50	16,74	16,37	16,67
17,00	16,41	16,65	17,00	16,50	16,73	16,37	16,67
17,00	16,40	16,65	17,00	16,50	16,73	16,36	16,67
17,00	16,40	16,65	16,99	16,50	16,73	16,36	16,67
16,99	16,40	16,64	16,99	16,49	16,73	16,36	16,67
16,99	16,40	16,64	16,99	16,49	16,73	16,36	16,67
16,99	16,40	16,64	16,99	16,49	16,73	16,36	16,67
16,99	16,40	16,64	16,99	16,49	16,73	16,36	16,66
16,99	16,40	16,64	16,99	16,49	16,72	16,36	16,66
16,99	16,39	16,64	16,99	16,49	16,72	16,36	16,66
16,98	16,39	16,64	16,98	16,49	16,72	16,36	16,66
16,98	16,39	16,63	16,98	16,48	16,72	16,35	16,66
16,98	16,39	16,63	16,98	16,48	16,72	16,35	16,66
16,98	16,38	16,63	16,98	16,48	16,72	16,35	16,66
16,98	16,38	16,63	16,98	16,48	16,72	16,35	16,66
16,97	16,38	16,63	16,98	16,48	16,71	16,35	16,65
16,97	16,38	16,63	16,97	16,48	16,71	16,35	16,65
16,97	16,38	16,62	16,97	16,48	16,71	16,35	16,65
16,97	16,37	16,62	16,97	16,47	16,71	16,34	16,65
16,97	16,37	16,62	16,97	16,47	16,71	16,34	16,65
16,96	16,37	16,62	16,97	16,47	16,71	16,34	16,65
16,96	16,37	16,62	16,97	16,47	16,71	16,34	16,65
16,96	16,37	16,62	16,96	16,47	16,70	16,34	16,64
16,96	16,36	16,61	16,96	16,47	16,70	16,34	16,64
16,95	16,36	16,61	16,96	16,47	16,70	16,34	16,64
16,95	16,36	16,61	16,96	16,46	16,70	16,33	16,64
16,95	16,36	16,61	16,96	16,46	16,70	16,33	16,64
16,94	16,35	16,60	16,95	16,46	16,70	16,33	16,64
16,94	16,35	16,60	16,95	16,46	16,69	16,33	16,64
16,94	16,35	16,60	16,95	16,46	16,69	16,33	16,63
16,94	16,34	16,60	16,95	16,46	16,69	16,33	16,63
16,93	16,34	16,60	16,95	16,45	16,69	16,33	16,63
16,93	16,34	16,59	16,94	16,45	16,69	16,32	16,63
16,93	16,33	16,59	16,94	16,45	16,68	16,32	16,63
16,92	16,33	16,59	16,94	16,45	16,68	16,32	16,63

Xisto de Irati							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
16,92	16,33	16,59	16,94	16,45	16,68	16,32	16,62
16,91	16,32	16,59	16,93	16,44	16,68	16,32	16,62
16,91	16,32	16,58	16,93	16,44	16,68	16,32	16,62
16,91	16,31	16,58	16,93	16,44	16,67	16,31	16,62
16,90	16,31	16,58	16,92	16,44	16,67	16,31	16,62
16,90	16,31	16,57	16,92	16,44	16,67	16,31	16,62
16,89	16,30	16,57	16,92	16,43	16,67	16,31	16,61
16,89	16,30	16,57	16,91	16,43	16,67	16,31	16,61
16,88	16,29	16,57	16,91	16,43	16,66	16,31	16,61
16,88	16,29	16,56	16,91	16,43	16,66	16,30	16,61
16,87	16,28	16,56	16,90	16,42	16,66	16,30	16,61
16,86	16,27	16,55	16,90	16,42	16,65	16,30	16,60
16,86	16,27	16,55	16,90	16,42	16,65	16,30	16,60
16,85	16,26	16,55	16,89	16,42	16,65	16,30	16,60
16,84	16,26	16,54	16,89	16,41	16,65	16,29	16,60
16,84	16,25	16,54	16,88	16,41	16,64	16,29	16,60
16,83	16,24	16,54	16,88	16,41	16,64	16,29	16,59
16,82	16,23	16,53	16,87	16,41	16,64	16,29	16,59
16,81	16,23	16,53	16,87	16,40	16,63	16,29	16,59
16,81	16,22	16,52	16,86	16,40	16,63	16,28	16,59
16,80	16,21	16,52	16,86	16,40	16,63	16,28	16,59
16,79	16,20	16,51	16,85	16,39	16,62	16,28	16,58
16,78	16,19	16,50	16,84	16,39	16,62	16,28	16,58
16,77	16,18	16,50	16,84	16,38	16,61	16,27	16,58
16,76	16,17	16,49	16,83	16,38	16,61	16,27	16,58
16,75	16,16	16,49	16,82	16,38	16,60	16,27	16,57
16,74	16,15	16,48	16,82	16,37	16,60	16,27	16,57
16,73	16,14	16,47	16,81	16,37	16,60	16,26	16,57
16,71	16,13	16,46	16,80	16,36	16,59	16,26	16,57
16,70	16,11	16,46	16,79	16,36	16,59	16,26	16,56
16,69	16,10	16,45	16,78	16,35	16,58	16,25	16,56
16,67	16,09	16,44	16,77	16,35	16,57	16,25	16,56
16,66	16,07	16,43	16,76	16,34	16,57	16,25	16,55
16,65	16,06	16,42	16,75	16,33	16,56	16,24	16,55
16,63	16,04	16,41	16,74	16,33	16,55	16,24	16,55
16,61	16,02	16,40	16,72	16,32	16,55	16,24	16,54
16,60	16,01	16,39	16,71	16,31	16,54	16,23	16,54
16,58	15,99	16,37	16,70	16,31	16,53	16,23	16,54
16,56	15,97	16,36	16,68	16,30	16,52	16,22	16,53
16,54	15,95	16,35	16,67	16,29	16,51	16,22	16,53
16,52	15,93	16,33	16,65	16,28	16,50	16,22	16,52
16,50	15,91	16,32	16,64	16,27	16,49	16,21	16,52

Xisto de Irati							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
16,48	15,89	16,30	16,62	16,26	16,48	16,21	16,51
16,46	15,87	16,28	16,60	16,25	16,47	16,20	16,51
16,44	15,84	16,27	16,58	16,24	16,46	16,19	16,50
16,42	15,82	16,25	16,56	16,23	16,45	16,19	16,50
16,39	15,80	16,23	16,54	16,21	16,43	16,18	16,49
16,37	15,78	16,21	16,52	16,20	16,42	16,18	16,49
16,35	15,75	16,19	16,49	16,19	16,40	16,17	16,48
16,33	15,73	16,17	16,47	16,17	16,39	16,16	16,47
16,30	15,70	16,14	16,44	16,16	16,37	16,15	16,47
16,28	15,68	16,12	16,42	16,14	16,35	16,14	16,46
16,26	15,66	16,09	16,39	16,12	16,34	16,14	16,45
16,23	15,64	16,07	16,36	16,10	16,32	16,13	16,44
16,21	15,61	16,04	16,34	16,08	16,30	16,12	16,43
16,19	15,59	16,01	16,31	16,06	16,28	16,11	16,42
16,17	15,57	15,99	16,28	16,04	16,25	16,10	16,42
16,15	15,55	15,96	16,25	16,02	16,23	16,08	16,40
16,13	15,53	15,93	16,22	15,99	16,20	16,07	16,39
16,11	15,51	15,90	16,19	15,97	16,18	16,06	16,38
16,09	15,49	15,87	16,16	15,94	16,15	16,05	16,37
16,07	15,48	15,84	16,13	15,92	16,13	16,03	16,36
16,05	15,46	15,81	16,10	15,89	16,10	16,02	16,34
16,04	15,45	15,78	16,07	15,86	16,07	16,00	16,33
16,02	15,43	15,75	16,04	15,83	16,04	15,98	16,31
16,01	15,42	15,72	16,01	15,80	16,01	15,97	16,30
15,99	15,41	15,70	15,98	15,77	15,98	15,95	16,28
15,98	15,39	15,67	15,96	15,74	15,95	15,93	16,26
15,97	15,38	15,64	15,93	15,71	15,92	15,91	16,24
15,96	15,37	15,62	15,91	15,68	15,88	15,88	16,22
15,95	15,36	15,59	15,88	15,64	15,85	15,86	16,20
15,94	15,35	15,57	15,86	15,61	15,82	15,84	16,18
15,93	15,34	15,55	15,84	15,58	15,79	15,81	16,16
15,92	15,33	15,53	15,83	15,55	15,75	15,79	16,14
15,91	15,33	15,51	15,81	15,51	15,72	15,76	16,11
15,90	15,32	15,49	15,79	15,48	15,69	15,73	16,09
15,89	15,31	15,47	15,78	15,45	15,66	15,70	16,06
15,88	15,31	15,46	15,76	15,42	15,63	15,67	16,03
15,88	15,30	15,45	15,75	15,39	15,60	15,64	16,00
15,87	15,29	15,43	15,74	15,36	15,57	15,61	15,97
15,86	15,29	15,42	15,73	15,33	15,55	15,58	15,94
15,86	15,28	15,41	15,72	15,31	15,52	15,55	15,91
15,85	15,28	15,40	15,71	15,29	15,50	15,51	15,88
15,85	15,27	15,39	15,70	15,26	15,48	15,48	15,84

Apêndice E

Xisto de Irati							
taxa de aquecimento (°C/min)							
5		10		20		50	
análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2	análise 1	análise 2
15,84	15,27	15,38	15,69	15,24	15,46	15,45	15,81
15,84	15,26	15,37	15,68	15,22	15,44	15,41	15,78
15,83	15,26	15,36	15,68	15,21	15,43	15,38	15,74
15,83	15,25	15,35	15,67	15,19	15,41	15,34	15,71
15,82	15,25	15,35	15,66	15,17	15,40	15,31	15,67
15,82	15,24	15,34	15,66	15,16	15,38	15,27	15,64
15,81	15,24	15,33	15,65	15,15	15,37	15,24	15,60
15,81	15,24	15,33	15,64	15,14	15,36	15,21	15,57
15,80	15,23	15,32	15,64	15,13	15,35	15,18	15,54
15,80	15,23	15,32	15,63	15,12	15,34	15,15	15,50
15,79	15,22	15,31	15,63	15,11	15,33	15,12	15,47
15,79	15,22	15,31	15,62	15,10	15,32	15,09	15,44
15,79	15,21	15,30	15,62	15,09	15,32	15,06	15,41
15,78	15,21	15,30	15,62	15,08	15,31	15,04	15,38
15,78	15,20	15,29	15,61	15,08	15,30	15,02	15,36
15,77	15,20	15,29	15,61	15,07	15,30	14,99	15,33
15,76	15,19	15,29	15,60	15,07	15,29	14,97	15,31
15,76	15,18	15,28	15,60	15,06	15,29	14,96	15,29
15,75	15,17	15,28	15,60	15,05	15,28	14,94	15,27
15,74	15,16	15,27	15,59	15,05	15,28	14,93	15,25
15,73	15,15	15,27	15,59	15,04	15,27	14,91	15,23
15,72	15,14	15,27	15,58	15,04	15,27	14,90	15,22
15,71	15,13	15,26	15,58	15,04	15,26	14,89	15,20
15,69	15,11	15,26	15,57	15,03	15,26	14,88	15,19
15,68	15,10	15,25	15,56	15,03	15,25	14,87	15,18
15,67	15,09	15,24	15,55	15,02	15,25	14,86	15,17
15,66	15,08	15,23	15,53	15,02	15,25	14,85	15,16

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE