



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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO DO XISTO DA  
FORMAÇÃO IRATI E DO XISTO DE NEW BRUNSWICK, USANDO  
O CALORÍMETRO DE VARREDURA DIFERENCIAL DSC- 50**

**AUTOR: Lázaro Martínez Lee**

**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

UNIDADE Be  
Nº CHAMADA T/UNICAMP  
M366d  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 50777  
PROC 16-837/02  
C \_\_\_\_\_ DX \_\_\_\_\_  
PREÇO R\$ 11,00  
DATA 11/09/02  
Nº CPD \_\_\_\_\_



CM00173040-1

BIB ID 256544

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

M366d      Martínez Lee, Lázaro  
Determinação do calor específico do xisto da Formação Irati e do xisto de New Brunswick, usando o calorímetro de varredura diferencial DSC-50 / Lázaro Martínez Lee. -- Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Xisto. 2. Calor específico. 3. Calorimetria. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

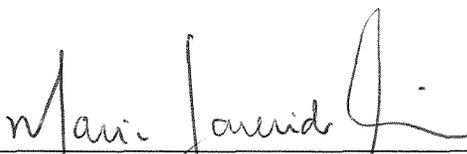
Dissertação de Mestrado defendida por Lázaro Martínez Lee e aprovada em 01 de agosto de 2001 pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes membros:



---

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa

FEQ/ UNICAMP



---

Prof. Dra. Maria Aparecida Silva

FEQ/ UNICAMP

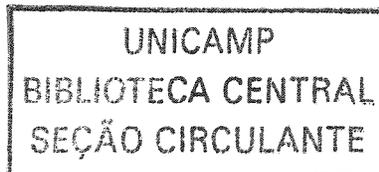


---

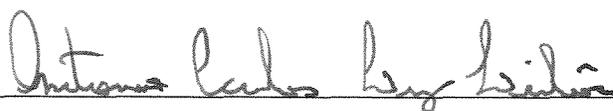
Prof. Dr. José de Alencar Simoni

IQ / UNICAMP

9874286



Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida pelo Engenheiro Químico Lázaro Martinez Lee e aprovada pela Comissão Julgadora em 01 de Agosto de 2001.

A handwritten signature in black ink, reading "Antonio Carlos Luz Lisboa". The signature is written in a cursive style and is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa

Orientador

## AGRADECIMENTOS

Muitas foram e são as pessoas, que através da vida me ajudaram e colaboraram para que eu chegasse onde estou hoje e de alguma forma contribuíram para que eu concluísse o mestrado. Seria mais justo citar todos, como forma de agradecer por tudo aquilo que fizeram por mim durante todos estes anos, mas infelizmente será impossível, pelo que peço desculpas para aqueles que não serão mencionados, mas que ocupam um lugar muito importante em minha vida.

Antes de tudo quero agradecer à minha família e principalmente aos meus pais, Olga e Ernesto, por me trazerem ao mundo. Mesmo sendo pessoas muito simples e humildes, insinaram-me com amor e carinho a ser como eles humildes, honestos, sinceros. Estarei eternamente grato.

À Revolução Cubana por me dar a oportunidade de estudar e realizar todos meus sonhos. Certeza tenho que sem ela seria algo muito difícil.

Aos meus irmãos: Magalys, Maritza, Migdalia, Melva, Ernesto e Mario, por acreditarem sempre em mim e por me ajudado durante todo o tempo que convivemos juntos em uma grande família. Quero agradecer, em especial, à Clara (in memoriam), minha segunda mãe, que me mostrou o verdadeiro amor de mãe e o caminho a seguir na vida.

A minha querida esposa Natalia, que sempre esteve ao meu lado nos momentos difíceis, dando todo o apoio do mundo para que eu me sentisse feliz e torcendo para que tudo desse certo no mestrado, que foi um desafio a mais para encarar em minha vida, mas que valeu a pena.

À minha família brasileira: minha sogra Zezé, meus cunhados José Edson, Fernando, Silvia e Célia, pelo carinho com que me receberam em suas vidas e por todo o

apoio que recebi deles durante estes anos, preocupando-se o tempo todo com minha permanência no Brasil.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa, pela confiança que me deu ao aceitar-me para fazer este mestrado e pela amizade.

Aos professores do Departamento de Termofluidodinâmica (DTF), que me deram aula e sempre acreditaram em mim. Especial agradecimento à Prof. Dra. Maria Aparecida Silva, pela colaboração nas correções e esclarecimentos prestados.

Ao Prof. Dr. Carlos Grosso da FEA, pela ajuda, amizade e apoio constantes na realização deste estudo.

À técnica Cássia do Instituto de Química, por suas dicas, esclarecimento de dúvidas e paciência. Sua ajuda facilitou muito o uso do equipamento. Também, ao técnico Celso do DTF por sua colaboração.

Aos meus amigos de Cuba: José Miguel, Eduardo, Alejandro, Amaury, Rodolfo, Antonio, Idalberto e Roberto, pela amizade, que até hoje conservamos, convertendo-se em uma grande família.

Aos meus amigos brasileiros: Maria Elena, Angela, Marlene, Leani, Tirza, Dominique, Quincas, Luis Carlos, Cacalo, Luisa, Terê, Cleo, Inês, Marcos Aurélio, pelo carinho que deram a mim desde o primeiro dia no Brasil, ajuda e apoio que nunca faltou da sua parte.

Aos meus amigos cubanos no Brasil: Camilo, Manuel (meu compadre), Adolfo, pela amizade, ajuda, orientações e força, que sempre deram e por tornarem este “exílio” uma convivência agradável.

Aos meus colegas e amigos do LDPSP, Wagner, Jean, Paulo e Eliana, pela agradável convivência diária e toda ajuda oferecida no esclarecimento de dúvidas. Ao Pastor, pela sua amizade sincera e pela ajuda dada no início do mestrado. À Samira, pela amiga que tem sido em todos os momentos e pela ajuda constante oferecida.

À Universidade Estadual de Campinas, pela excelente estrutura, que permitiu o desenvolvimento deste trabalho. À CAPES, pelo apoio financeiro concedido através da minha bolsa de mestrado.

## RESUMO

O xisto é uma rocha compacta de origem sedimentar, formada por componentes orgânicos complexos distribuídos numa matriz mineral. A matéria orgânica, chamada querogênio, é liberada sob aquecimento em temperaturas acima de 350 °C. Grande parte do carbono orgânico existente na terra está presente sob a forma de combustíveis fósseis e a maior parte destes encontra-se no xisto. É importante, portanto, conhecer as propriedades térmicas do xisto, como é o caso do calor específico ( $cp$ ). Para determinar o calor específico ( $cp$ ) do xisto da Formação Irati, do Brasil e do xisto de New Brunswick, do Canadá, foi utilizado o calorímetro de varredura diferencial DSC-50 da Shimadzu Corporation. As análises foram feitas em amostras de xistos cru, retornado e queimado. Neste trabalho obteve-se as melhores condições de análise com a finalidade de obter erros mínimos. Os dados experimentais foram processados pelo método de amplitude (método 1) e com a utilização do software TA-50WS (método 2) da Shimadzu. Os resultados foram analisados usando o software estatístico Origin versão 6.0. Foram obtidas equações que descrevem a dependência do calor específico ( $cp$ ) com a temperatura. Os resultados mostraram que os valores de calor específico ( $cp$ ) obtidos destes xistos aumentam com a temperatura. Os valores de calor específico ( $cp$ ) do xisto de New Brunswick foram superiores aos do xisto da Formação Irati, encontrando-se estes no intervalo de temperatura de 100 °C a 300 °C, na faixa de 1,33 – 1,37 J/g °C e 1,30 – 1,37 J/g °C, respectivamente. Foi obtida uma boa repetibilidade dos resultados nas condições ótimas de operação.

**Palavras-chave:** Calorimetria, xisto, calor específico.

## ABSTRACT

Oil shale is a compact rock of sedimentary origin, made up of complex organic components distributed in a mineral matrix. The organic matter, called kerogen is liberated upon heating at temperatures above 350° C. A large part of the organic carbon in the world is present in the form of combustible fossil fuels and most of these are found in oil shale. It is important to know the thermal properties of shale, such as specific heat. In order to determine the specific heat of oil shales from the Irati Formation (Brazil) and from New Brunswick (Canada), a differential scanning calorimetry DSC-50 from the Shimadzu Corporation was used. The analyses were performed on samples of raw, retorted and burned shale. This investigation has as the main objective the obtaining of the optimal conditions for the analysis in order to minimize errors. The experimental data were analyzed by the amplitude method (method 1) and by using TA-50WS software by Shimadzu (method 2). The results were analyzed using the Origin version 6.0 statistical software. The obtained equations describe the effect of specific heat on temperature. The results show that the values of specific heat obtained for these shales increase with temperature. The values of specific heat of the New Brunswick shale were greater than that of the Irati Formation shale. The cp values are in the range 1,33 – 1,37 J/g °C and 1,30 – 1,37 J/g °C for temperatures ranging from 100 to 300 °C, respectively. Good repeatability of the results was obtained in optimal operating conditions.

**Key -words:** Calorimetry, oil shale, specific heat.

## SUMÁRIO

	<b>PÁGINA</b>
- <b>Resumo</b>	XIII
- <b>Abstract</b>	XV
- <b>Sumário</b>	XVII
- <b>Lista de Tabelas</b>	XX
- <b>Lista de Figuras</b>	XXV
- <b>Capítulo 1: INTRODUÇÃO</b>	01
1.1 - Breve histórico.	01
1.2 - História do xisto.	02
1.3 - A industrialização do xisto mundial.	03
1.4 - Reservas de xisto no brasil.	05
1.5 - O processo PETROSIX.	07
- <b>Capítulo 2: OBJETIVOS DO TRABALHO</b>	09
- <b>Capítulo 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	11
3.1 - Análise térmica.	11
3.1.1 - Introdução.	11
3.1.2 - Instrumentos de análise térmica.	11
3.1.3 - Técnicas da análise térmica.	12
3.1.4 - Aplicações da análise térmica.	13
3.2 – Fenômenos térmicos.	13
3.3 – Sistemas térmicos diferenciais: DSC e DTA.	14
3.3.1 - DTA Clássico.	15
3.3.2 - DSC.	16

<b>CONT.</b>	<b>PÁGINA</b>
3.3.2.1 - Tipos de DSC.	17
3.3.2.2 - Operações e funcionamento.	18
3.3.2.3 - Curvas DSC.	20
3.3.2.4 - Aplicações do DSC.	22
3.4 - Propriedades térmicas do xisto.	24
3.4.1 - Decomposição térmica do querogênio.	24
3.4.1.1 - Aspectos mecânicos.	24
3.4.1.2 - Aspectos cinéticos.	26
3.4.1.3 - Estudos termoanalíticos.	28
3.4.1.4 - Propriedades físicas do xisto.	31
3.4.2 - Dados termoquímicos.	32
3.4.2.1 - Calor específico.	32
<b>- Capítulo 4: MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>35</b>
4.1 - Materiais.	35
4.1.1 - Amostras.	35
4.1.2 - Equipamentos.	37
4.2 - Métodos.	38
4.2.1 - Preparação das amostras.	38
4.2.2 - Determinação de calor específico.	39
4.2.3 - Tratamento matemático para o cálculo de calor específico.	40
<b>- Capítulo 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>45</b>

<b>CONT.</b>	<b>PÁGINA</b>
5.1 - Parâmetros relevantes.	45
5.2 - Análises dos dados termogravimétricos	52
5.3 - Resultados obtidos para o calor específico	52
5.3.1- Xisto da Formação Irati	52
5.3.1.1 - Xisto cru de Irati.	52
5.3.1.2 - Xisto retornado de Irati.	54
5.3.1.3 - Xisto queimado de Irati.	56
5.3.2.4 - Comparação dos xistos cru, retornado e queimado de Irati.	57
5.3.2 - Xisto de New Brunswick.	58
5.3.2.1 - Xisto cru de New Brunswick.	58
5.3.2.2 - Xisto retornado de New Brunswick.	60
5.3.2.3 - Xisto queimado de New Brunswick.	61
5.3.2.4 - Comparação dos xistos cru, retornado e queimado de New Brunswick	63
5.4 - Comportamento de $C_p$ vs $T$ para os xistos cru, retornado e queimado da Formação Irati e de New Brunswick	64
<b>- Capítulo 6: CONCLUSÕES</b>	69
<b>- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.</b>	71
<b>- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</b>	73
<b>- APÊNDICE A: Curvas TGA e DTG para os xistos estudados.</b>	79
<b>- APÊNDICE B: Resultados preliminares.</b>	87
<b>- APÊNDICE C: Resultados obtidos.</b>	93
<b>- APÊNDICE D: Curvas DSC para os xistos estudados.</b>	101

## LISTA DE TABELAS

	<b>PÁGINA</b>
- TABELA 1.1: Características dos depósitos de xistos no Brasil	06
- TABELA 3.1: Principais técnicas de análise térmica.	13
- TABELA 3.2: Algumas origens de efeitos endotérmicos e exotérmicos	14
- TABELA 4.1: Análises do xisto de New Brunswick e do xisto de Irati em 100 % em massa	36
- TABELA 4.2: Massas das amostras usadas nos experimentos	43
- TABELA 4.3: Valores de $c_p$ da safira.	44
- TABELA 5.1: Condições experimentais dos testes de DSC: vazão de gás.	46
- TABELA 5.2: Condições experimentais dos testes de DSC: taxa de aquecimento.	49
- TABELA 5.3: Condições experimentais dos testes de DSC: massa da amostra.	50
- TABELA 5.4: Constantes empíricas da equação ajustada para o xisto cru de Irati (método 1).	54
- TABELA 5.5: Constantes empíricas da equação ajustada para o xisto cru de Irati (método 2).	54
- TABELA 5.6: Constantes empíricas da equação ajustada para o xisto retortado de Irati (método 1).	55
- TABELA 5.7: Constantes empíricas da equação ajustada para o xisto retortado de Irati (método 2).	56
- TABELA 5.8: Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto queimado de Irati (método 1).	57
- TABELA 5.9: Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto queimado de Irati (método 2).	57

- TABELA 5.10: Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto cru de NB (método 1).	59
- TABELA 5.11: Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto cru de NB (método 2).	60
- TABELA 5.12: Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto retornado de NB (método 1).	61
- TABELA 5.13: Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto retornado de NB (método 2).	61
- TABELA 5.14: Constantes empíricas para o xisto queimado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 1).	62
- TABELA 5.15: Constantes empíricas para o xisto queimado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 2).	63
- TABELA 5.16. Resultados de <i>cp</i> dos ensaios adicionais realizados com o xisto da Formação Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C.	67
- TABELA B1: Valores de <i>cp</i> do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 20 ml/min.	87
- TABELA B2: Valores de <i>cp</i> do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 50 ml/min.	88
- TABELA B3: Valores de <i>cp</i> do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 100 ml/min.	88

- TABELA B4: Valores de  $cp$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 5 °C/min. 89
- TABELA B5: Valores de  $cp$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. 89
- TABELA B6: Valores de  $cp$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 15 °C/min. 90
- TABELA B7: Valores de  $cp$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massa da amostra de 2,69 mg (amostra 1 e 2) e 2,64 mg (amostra 3). 90
- TABELA B8: Valores de  $cp$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massa da amostra de 4,66 mg (amostra 1); 4,67 mg (amostra 2) e 4,55 mg (amostra 3). 91
- TABELA B9: Valores de  $cp$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massa da amostra de 9,72 mg (amostra 1); 9,63 mg (amostra 2) e 9,61 mg (amostra 3). 91

- TABELA B10: Valores de  $cp$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C na vazão de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massa da amostra de 14,95 mg (amostra 1); 14,60 mg (amostra 2) e 14,58 mg (amostra 3). 92
- TABELA C1: Calor específico do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C. (método 1). 93
- TABELA C2: Calor específico do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C (método 2). 94
- TABELA C3: Calor específico do xisto retornado de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 1). 94
- TABELA C4: Calor específico do xisto retornado de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 2). 95
- TABELA C5: Calor específico do xisto queimado de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 1). 95
- TABELA C6: Calor específico do xisto queimado de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 2). 96
- TABELA C7: Calor específico do xisto cru de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C (método 1). 96
- TABELA C8: Calor específico do xisto cru de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C (método 2). 97
- TABELA C9: Calor específico do xisto retornado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 1). 97

- TABELA C10: Calor específico do xisto retornado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 2). 98
- TABELA C11: Calor específico do xisto queimado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 1). 98
- TABELA C12: Calor específico do xisto queimado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 2). 99

## LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
- FIGURA 1.1: Esquema de uma pedra de xisto.	02
- FIGURA 3.1: Esquema de um instrumento moderno de análise térmica.	12
- FIGURA 3.2: Representação esquemática dos principais sistemas de análise térmica diferencial.	15
- FIGURA 3.3: Curva de DTA típica.	16
- FIGURA 3.4: Esquema do “heat-flux” DSC.	18
- FIGURA 3.5: Curva de DSC de um polímero.	21
- FIGURA 3.6: Curvas TG, DTG E DTA para o xisto Aleksinac obtido em uma taxa de aquecimento de 5 <sup>o</sup> C/min.	30
- FIGURA 3.7: Curvas de DSC para a amostra A.	30
- FIGURA 3.8: Curvas de DSC para a amostra B-500.	31
- FIGURA 4.1: Esquema do DSC-50.	37
- FIGURA 4.2: Diagrama de blocos do sistema de análise térmica.	38
- FIGURA 4.3: Curvas DSC obtidas para determinar o calor específico do xisto de Irati e do xisto de New Brunswick.	41
- FIGURA 5.1: Variação de $c_p$ do xisto cru de Irati em função de temperatura em diferentes vazões de gás.	47
- FIGURA 5.2: Variação de $c_p$ do xisto cru de Irati em função de temperatura em diferentes taxas de aquecimentos.	49
- FIGURA 5.3: Variação de $c_p$ do xisto cru de Irati em função de temperatura em diferentes massas da amostra.	51

CONT.	PÁGINA
- FIGURA 5.4: Variação de $c_p$ com a temperatura para o xisto cru de Irati (método 1 e 2).	53
- FIGURA 5.5: Variação de $c_p$ com a temperatura para o xisto retornado de Irati (método 1 e 2).	55
- FIGURA 5.6: Variação de $c_p$ com a temperatura para o xisto queimado de Irati (método 1 e 2).	56
- FIGURA 5.7: Xistos cru, retornado e queimado de Irati (método 1).	58
- FIGURA 5.8: Variação de $c_p$ com a temperatura para o xisto cru de NB (método 1 e 2).	59
- FIGURA 5.9: Variação de $c_p$ com a temperatura para o xisto retornado de NB (método 1 e 2).	60
- FIGURA 5.10: Variação de $c_p$ com a temperatura para o xisto queimado de NB (método 1 e 2).	62
- FIGURA 5.11: Xistos cru, retornado e queimado de New Brunswick.	63
- FIGURA 5.12: Comportamento de $C_p$ vs $T$ para os xisto cru de Irati e de NB.	63
- FIGURA 5.13: Comportamento de $C_p$ vs $T$ para os xistos retornados de Irati e de NB.	63
- FIGURA 5.14: Comportamento de $C_p$ vs $T$ para os xisto queimados de Irati e de NB.	64
- FIGURA A1: Curvas TGA e DTGA para a amostra 1 do xisto cru de Irati.	79
- FIGURA A2: Curvas TGA e DTGA para a amostra 2 do xisto cru de Irati.	80
- FIGURA A3: Curvas TGA e DTGA para a amostra 3 do xisto cru de Irati.	81
- FIGURA A4: Curvas TGA e DTGA para a amostra 4 do xisto cru de Irati.	82
- FIGURA A5: Curvas TGA e DTGA para a amostra 1 do xisto cru de NB.	83

**CONT.****PÁGINA**

- FIGURA A6: Curvas TGA e DTGA para a amostra 2 do xisto cru de NB.	84
- FIGURA A7: Curvas TGA e DTGA para a amostra 3 do xisto cru de NB.	85
- FIGURA A8: Curvas TGA e DTGA para a amostra 4 do xisto cru de NB.	86
- FIGURA D1: Curvas DSC da amostra 1 do xisto cru de Irati (método 1).	101
- FIGURA D2: Curvas DSC da amostra 1 do xisto cru de Irati (método 2).	102
- FIGURA D3: Curvas DSC da amostra 2 do xisto cru de Irati (método 1).	102
- FIGURA D4: Curvas DSC da amostra 2 do xisto cru de Irati (método 2).	103
- FIGURA D5: Curvas DSC da amostra 3 do xisto cru de Irati (método 1).	103
- FIGURA D6: Curvas DSC da amostra 3 do xisto cru de Irati (método 2).	104
- FIGURA D7: Curvas DSC da amostra 4 do xisto cru de Irati (método 1).	104
- FIGURA D8: Curvas DSC da amostra 4 do xisto cru de Irati (método 2).	105
- FIGURA D9: Curvas DSC da amostra 1 do xisto cru de New Brunswick (método 1).	105
- FIGURA D10: Curvas DSC da amostra 1 do xisto cru de New Brunswick (método 2).	106
- FIGURA D11: Curvas DSC da amostra 2 do xisto cru de New Brunswick (método 1).	106
- FIGURA D12: Curvas DSC da amostra 2 do xisto cru de New Brunswick (método 2).	107
- FIGURA D13: Curvas DSC da amostra 3 do xisto cru de New Brunswick (método 1).	107
- FIGURA D14: Curvas DSC da amostra 3 do xisto cru de New Brunswick (método 2).	108

- FIGURA D15: Curvas DSC da amostra 4 do xisto cru de New Brunswick (método 1).	108
- FIGURA D16: Curvas DSC da amostra 4 do xisto cru de New Brunswick (método 2).	109
- FIGURA D17: Curvas DSC da amostra 1 do xisto retornado de Irati (método 1).	109
- FIGURA D18: Curvas DSC da amostra 1 do xisto retornado de Irati (método 2).	110
- FIGURA D19: Curvas DSC da amostra 2 do xisto retornado de Irati (método 1).	110
- FIGURA D20: Curvas DSC da amostra 2 do xisto retornado de Irati (método 2).	111
- FIGURA D21: Curvas DSC da amostra 3 do xisto retornado de Irati (método 1).	111
- FIGURA D22: Curvas DSC da amostra 3 do xisto retornado de Irati (método 2).	112
- FIGURA D23: Curvas DSC da amostra 4 do xisto retornado de Irati (método 1).	112
- FIGURA D24: Curvas DSC da amostra 4 do xisto retornado de Irati (método 2).	113
- FIGURA D25: Curvas DSC da amostra 1 do xisto retornado de New Brunswick (método 1).	113
- FIGURA D26: Curvas DSC da amostra 1 do xisto retornado de New Brunswick (método 2).	114
- FIGURA D27: Curvas DSC da amostra 2 do xisto retornado de New Brunswick (método 1).	114
- FIGURA D28: Curvas DSC da amostra 2 do xisto retornado de New Brunswick (método 2).	115
- FIGURA D29: Curvas DSC da amostra 3 do xisto retornado de New Brunswick (método 1).	115

- FIGURA D30 : Curvas DSC da amostra 3 do xisto retornado de New Brunswick (método 2).	116
- FIGURA D31: Curvas DSC da amostra 4 do xisto retornado de New Brunswick (método 1).	116
- FIGURA D32: Curvas DSC da amostra 4 do xisto retornado de New Brunswick (método 2).	117
- FIGURA D33: Curvas DSC da amostra 1 do xisto queimado de Irati (método 1).	117
- FIGURA D34: Curvas DSC da amostra 1 do xisto queimado de Irati (método 2).	118
- FIGURA D35: Curvas DSC da amostra 2 do xisto queimado de Irati (método 1).	118
- FIGURA D36: Curvas DSC da amostra 2 do xisto queimado de Irati (método 2).	119
- FIGURA D37: Curvas DSC da amostra 3 do xisto queimado de Irati (método 1).	119
- FIGURA D38: Curvas DSC da amostra 3 do xisto queimado de Irati (método 2).	120
- FIGURA D39: Curvas DSC da amostra 4 do xisto queimado de Irati (método 1).	120
- FIGURA D40: Curvas DSC da amostra 4 do xisto queimado de Irati (método 2).	121
- FIGURA D41: Curvas DSC da amostra 1 do xisto queimado de New Brunswick (método 1).	121
- FIGURA D42: Curvas DSC da amostra 1 do xisto queimado de New Brunswick (método 2).	122
- FIGURA D43: Curvas DSC da amostra 2 do xisto queimado de New Brunswick (método 1).	122
- FIGURA D44: Curvas DSC da amostra 2 do xisto queimado de New Brunswick (método 2).	123

**CONT.****PÁGINA**

- FIGURA D45: Curvas DSC da amostra 3 do xisto queimado de New Brunswick (método 1).	123
- FIGURA D46: Curvas DSC da amostra 3 do xisto queimado de New Brunswick (método 2).	124
- FIGURA D47: Curvas DSC da amostra 4 do xisto queimado de New Brunswick (método 1).	124
- FIGURA D48: Curvas DSC da amostra 4 do xisto queimado de New Brunswick (método 2).	125

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1. Breve Histórico

O aumento da demanda mundial de energia e exploração de combustíveis fósseis convencionais seria o motivo fundamental para uma exploração total destes recursos. O carvão e o óleo têm uma longa história de uso como fontes de energia. O xisto, considerado um substituto não economicamente viável do petróleo, representa um vasto recurso potencial de energia.

Estimativas mostram que de  $1,2 \times 10^{16}$  t de carbono orgânico existente na terra,  $1,07 \times 10^{16}$  t está presente como matéria orgânica insolúvel e a maior quantidade dessa matéria orgânica, que é o querogênio, está contido no xisto. As reservas mundiais de xisto são capazes de produzir aproximadamente  $400 \times 10^9$  t de óleo (Willians, 1983).

O xisto é considerado uma rocha compacta de origem sedimentar, com mais de 33% de conteúdo de matéria orgânica que produz óleo quando destilada, mas não apreciavelmente quando extraído com solventes comuns (Rajeshwar et al., 1979).

A composição típica do xisto inclui matéria orgânica entre 10 e 60%, carbono fixo em torno de 10% e conteúdo de cinza entre 30 e 90%. Um xisto típico pode conter até 13% de carbono orgânico e 87% de matéria mineral.

O xisto está composto por uma matriz orgânica complexa e consistente, a qual está gradualmente distribuída numa matriz mineral. A Figura 1.1 apresenta um esquema de uma pedra de xisto.

De acordo com as características da matéria orgânica existente no xisto, costuma-se dividi-lo em duas classes distintas:

## Capítulo 1: Introdução

---

a) xisto betuminoso - são rochas compactas impregnadas de betume (mistura de hidrocarbonetos naturais) que pode ser extraído pelos solventes comuns de petróleo.

b) xisto pirobetuminoso - nestas rochas o complexo orgânico presente, chamado querogênio, não é solúvel nos solventes orgânicos. A matéria orgânica do xisto pirobetuminoso somente pode ser extraída mediante aquecimento, onde ela é retirada da matriz mineral na forma de óleo e gás.

O querogênio é uma combinação complexa de carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio que sob aquecimento é primeiramente convertido em betume e em seguida em óleo e gás.

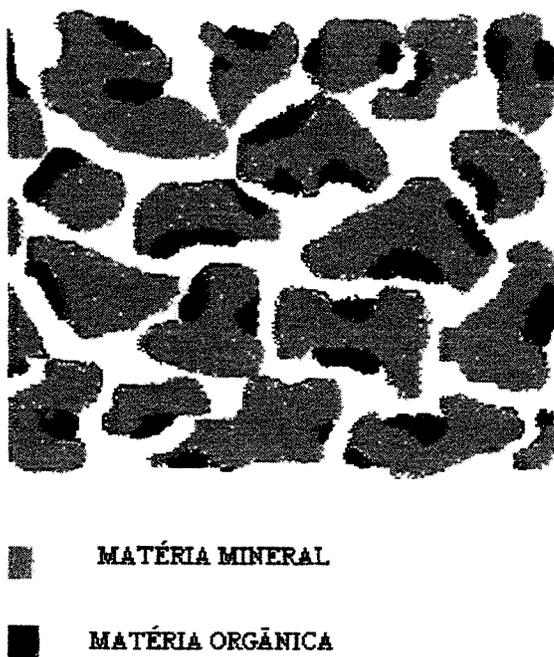


FIGURA 1.1. Esquema de uma pedra de xisto (Lisbôa, 1997).

### 1.2. História do Xisto

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 Austrália em 1350 (Speight, 1990).

Quando se iniciou a exploração comercial dos lençóis petrolíferos por volta de 1859, a indústria do xisto encontrava-se em franco desenvolvimento. Antes de 1800 existiam cerca de 200 pequenas fábricas na costa leste dos EUA que obtinham querosene do xisto betuminoso (betume). Mas, as facilidades de se trabalhar com um material líquido -o petróleo- e a sua abundância cada vez maior, tornou as indústrias de xisto economicamente insustentáveis. Entretanto, todas as pesquisas de aproveitamento do xisto continuaram lentamente até os dias atuais (Pessine, 1977).

Em épocas de crises de energia, o xisto é considerado seriamente como uma das soluções alternativas ao petróleo. Assim, durante a 2ª Guerra mundial, várias indústrias do xisto floresceram, algumas sobrevivendo até há cerca de 10 anos. Com a crise do petróleo de 1973, o problema da industrialização do xisto voltou a ser colocado em pauta, ganhando novo impulso com a intensificação das pesquisas de beneficiamento em todo o mundo (Pessine, 1977).

### **1.3. A industrialização do xisto mundial**

Os primeiros trabalhos de exploração de xisto começaram em 1850, alcançando uma maior relevância durante os anos 1930 e 1940, onde foram muitos os países que começaram a utilizar o xisto em escala industrial. Entre 1955 e 1965, a maioria das indústrias pararam, devido a uma desfavorável situação econômica, causada pela competição de óleo não refinado. Um exemplo disso foi a decadência da indústria de xisto dos Estados Unidos, que apesar de contar com os maiores depósitos de xisto do mundo, tiveram que fechar quase todas suas indústrias (Willians, 1983).

A França foi o primeiro país a começar a produção de óleo a partir do processamento de xisto, começando a usar em 1838 os depósitos da região de Autun e já em 1850 chegando a processar 840 t de xisto por dia.

O efeito econômico sobre a indústria escocesa pode ser julgado pelo aumento do nível das importações de petróleo e a decaída do número de plantas de processamento de xisto. A Escócia processou a torbanita de Bathgate e em 1910 foram produzidos  $318 \times 10^3$  m<sup>3</sup> de óleo a partir de  $3,18 \times 10^6$  t de xisto e já em 1913 a produção escocesa aumentou consideravelmente, processando quase 3,3 milhões de toneladas anuais de xisto. Em

## Capítulo 1: Introdução

1962, devido à difícil situação econômica, a indústria escocesa fechou, tendo a indústria francesa parado pela mesma causa (Willians, 1983).

A exploração de xisto na Austrália começou em 1865, no entanto o nível mais alto de processamento foi de  $34,5 \times 10^3 \text{ m}^3$  de óleo em 1947. Esta indústria funcionou até 1952.

A indústria sueca de xisto começou em 1890, explorando os grandes depósitos de xisto preto de Lower Palaeozoic, processando um máximo de 2 milhões de toneladas de xisto por ano e produzindo  $91 \times 10^3 \text{ m}^3$  de óleo anualmente, parando em 1966.

A indústria espanhola de xisto também encerrou suas atividades em 1966 depois de ter processado 1 milhão de toneladas anuais em 1950.

O xisto rico em torbanita da África do Sul foi retortado em 1935, processando-se  $250 \times 10^3 \text{ t}$  de xisto por ano, sendo este depósito esgotado praticamente em 1962.

A indústria chinesa, centralizada em Fushun, começou em 1909 os trabalhos de processamento de xisto. Em 1938 já tinha processado 15 000 t de xisto para produzir óleo e em 1973 foram processados entre 35 e 50 milhões de toneladas de xisto.

Na antiga URSS a produção de óleo de xisto começou em 1919, na Estônia, onde o xisto foi explorado para fornecer combustível, usado na geração de energia e na retortagem. Em 1937 foram produzidos aproximadamente  $110 \times 10^3 \text{ t}$  de óleo de xisto e em 1973 chegaram a ser processadas 20 milhões de toneladas de xisto (Willians, 1983).

Existem depósitos razoáveis de xisto em muitos outros países. Nenhum deles atingiu um nível de industrialização significativo, inclusive os dois países que possuem as maiores reservas, isto é, EUA e Brasil.

No Brasil, em quase todos os depósitos indicados na Tabela 1.1, houve tentativas de exploração comercial, conseguindo-se inclusive a montagem de pequenas indústrias, como o caso do depósito do Vale do Paraíba e de diversos sítios da Formação Irati (Ribeiro et al., 1964). O depósito de xisto do Vale do Paraíba despertou interesse de industrialização desde o final do século passado. Em 1881 foi implantada a primeira usina comercial de xisto, que operava com 4 retortas "Henderson" de 0,75 t cada, produzindo óleo lubrificante, gás, parafina e um produto semelhante ao querosene. Esta usina durou somente 3 anos. Em seguida diversas tentativas foram feitas, mas todas se frustraram por motivos técnicos,

econômicos e políticos.

Em 1950 o governo brasileiro se interessou pelo xisto do Vale do Paraíba, sendo criado a CIXB (Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso), com o objetivo de estudar os depósitos de xisto do país a fim de proporcionar a sua exploração racional.

Com a criação da Petrobrás, a CIXB foi extinta em 1954, e em seu lugar, foi criada a SIX (Superintendência da Industrialização do Xisto), constituindo-se em uma das unidades da nova empresa estatal.

Das empresas privadas, a última a fechar suas operações foi a CIRB (Companhia Industrial de Rochas Betuminosas), criada em 1948. Dado a entaves de ordem técnicos, econômicas e políticas, esta empresa pediu concordata em 1972 (Pessine, 1977).

Finalmente, a única empresa que atualmente desenvolve trabalhos de pesquisa com xisto é a Petrobras S.A., através de sua unidade, a SIX. Vários pesquisadores de diversas universidades têm estudado algumas formações de xisto do Brasil sob os mais diversos aspectos: o geológico, o químico, e as possibilidades de utilização industrial.

#### **1.4. Reservas de Xisto no Brasil**

Existem depósitos de xisto em quase todos os Estados do Brasil, ocorrendo em geral na forma de afloramentos. Muitos pesquisadores acreditam que ainda existem depósitos desconhecidos. Dos já descobertos, poucos são os que foram realmente dimensionados.

A Tabela 1.1 mostra um resumo das principais características de alguns depósitos existentes no Brasil (Ribeiro et al., 1964). Os valores apresentados na coluna "Análise da rocha" correspondem ao valor médio das medidas; nos Estados indicados nas cinco primeiras colunas o valor médio é computado considerando os diversos depósitos do mesmo Estado; o valor médio do depósito do Vale do Paraíba engloba três camadas de xisto com características geológicas diferentes (papiroáceo, semipapiroáceo e maciço); quanto ao xisto da Formação Irati, os valores médios correspondem às diversas análises das amostras da jazida de São Mateus do Sul.

TABELA 1.1. Características dos Depósitos de Xistos no Brasil (Ribeiro et al., 1964).

Estado	Depósitos	Data da Formação	Análise da rocha (% em peso) kg				Reserva
			Material Volátil	Óleo	Gases	Água	
Pará	Ao longo dos Rios Xingú, Trombetas, etc.	Devoniano	8-12				Desconhecida
Amazonas Maranhão	Codó, Serra da Desordem, Barra do Corda.	Devoniano Cretáceo	8-12				Desconhecida
			10,2	3,0	3,3	83,5	Desconhecida
Alagoas	Camaragibe, Riacho Doce, Bica da Pedra, Maragogy	Cretáceo	8,80	6,1	10,3	74,80	Desconhecida
Bahia	Maraú	Cretáceo	43,0				64.000 t.
São Paulo	Vale de Paraíba	Terciário	8,1	2,28	35,6	54,1	Total: 5,0 bilhões de barris. Econômica: 1,5 bilhões de barris
Estados da Região Sul	Formação Irati	Permiano	7,3	3,0	6,8	82,9	Recuperável: 800 bilhões de barris

O maior depósito brasileiro é o da Formação Irati; a sua localização não poderia ser melhor. Inicia-se em São Paulo, perto de Rio Claro, e se estende até o Uruguai, formando um grande S, sendo interrompido numa curta extensão entre o Rio Grande do Sul e Santa Catarina, próximo aos maiores centros consumidores do País. Desta imensa formação, três áreas foram prioritariamente selecionadas pela Petrobrás para exploração. A primeira destas áreas corresponde à jazida de São Mateus do Sul no Paraná, com 82 km<sup>2</sup> de superfície e

encerra cerca de 647 milhões de barris de óleo; 10 milhões de toneladas de enxofre; 4,5 milhões de toneladas de GLP e 22 bilhões de m<sup>3</sup> de gás combustível leve. As outras duas jazidas estão localizadas no Rio Grande do Sul, nas áreas de D. Pedrito e São Gabriel, e têm as mesmas características de São Mateus do Sul (Pessine, 1997).

### 1.5. O processo PETROSIX

Segundo Varisco (1971), por volta de 1954, a Petrobrás iniciou os estudos para o aproveitamento do xisto do Vale do Paraíba na procura de um método de retortagem, no qual o óleo extraído dos folhelhos alcançasse níveis de preço comparáveis ou menores ao petróleo importado.

Depois de testar vários sistemas de retortagem sem ter chegado a um resultado satisfatório a SIX iniciou, em 1957, em paralelo aos estudos do xisto do Vale do Paraíba, os primeiros testes em laboratório com o xisto da Formação Irati, área de São Mateus do Sul, no Paraná.

Os ótimos resultados conseguidos com o xisto de São Mateus de Sul levaram os técnicos da SIX a efetuar experiências em escala piloto. Através do teste de vários tipos de retortas, aprimorou-se uma variante do processo de retortagem efetuado por gases aquecidos externamente, chegando-se ao predecessor do atual sistema Petrosix, denominado processo RM (Varisco, 1971).

A simplicidade do sistema, as facilidades de controle do processo e os excelentes resultados obtidos (conseguiu-se rendimento sobre o ensaio Fischer em mais de 100 %) provaram a viabilidade técnico-econômica preliminar para um empreendimento industrial, com processamento de 3200 m<sup>3</sup>/dia de rocha. Uma avaliação econômica indicou, pela primeira vez, a competitividade do custo do óleo de xisto com o petróleo importado.

O ensaio Fischer é feito para medir os teores de óleo, gás e outros produtos obtidos na retortagem do xisto. O xisto é moído até a granulometria 1/8 de polegada e colocado em uma retorta elétrica para testes. Devido à pequena granulometria do xisto no ensaio Fischer, o óleo sofre craqueamento que aumenta a produção de gás. Nos processos industriais, o xisto, devido a sua maior granulometria, se comporta diferentemente, sofrendo o óleo

## Capítulo 1: Introdução

---

menor craqueamento, produzindo portanto mais óleo e menos gás. Isto justifica teores de óleo superiores a 100 % dos resultados do ensaio Fischer . Este método é tomado como referência na indústria do xisto e nas instituições de pesquisa para determinar a eficiência do processo de pirólise do xisto.

Diante desses resultados, a SIX não poupou esforços para o aprimoramento desse processo, chegando dessa maneira ao processo denominado PETROSIX.

Este processo de retortagem (Varisco, 1971) caracteriza-se pelo escoamento gravitacional de partículas de xisto, em vasos verticais ou retortas, em contracorrente com um fluxo gasoso aquecido externamente ao vaso, porém capaz de suprir toda a demanda energética necessária a pirólise. O fluxo efluente da retorta composto de neblina de óleo, gases provenientes da pirólise e vapor d'água, atravessa um conjunto coletor de partículas sólidas e líquidas constituído de uma bateria de ciclones e de um ou mais precipitadores eletrostáticos. Após esta seção do sistema, o fluxo gasoso que contém gases, vapores de hidrocarbonetos e vapor d'água em equilíbrio, é pressurizado e dividido em 3 partes. A primeira delas é orientada para a linha de descarga e atravessa sucessivamente as seguintes seções: a) de recuperação de óleo leve, onde os hidrocarbonetos a partir do pentano ( $C_5H_{12}$ ) e grande parte do vapor d'água são coletados por condensação; b) de recuperação de enxofre, onde a quase totalidade de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e gás carbônico ( $CO_2$ ), são retirados por meio de um processo convencional. Em seguida, esses gases sofrem um tratamento até obtenção de enxofre a partir do sulfeto de hidrogênio; c) obtenção de gás liquefeito de petróleo (GLP) com retirada de propano ( $C_3H_8$ ), propenos ( $C_3H_6$ ), butanos ( $C_4H_{10}$ ) e butenos ( $C_4H_8$ ). A mistura gasosa remanescente composta principalmente de hidrogênio ( $H_2$ ), metano ( $CH_4$ ), etano ( $C_2H_6$ ), eteno ( $C_2H_4$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ) e nitrogênio ( $N_2$ ) que constitui o gás combustível resultante poderá ser utilizada, se necessário, como fonte suplementar de calor para o sistema. A segunda parte constitui o reciclo frio e é inserida na base do vaso de pirólise através de um distribuidor de gases. A terceira e última corrente que constitui o transportador de calor da forma externa para o sistema, atravessa o aquecedor de gases de processo onde é aquecida à temperatura adequada para que, ao ser injetada através do distribuidor de gases situado no primeiro terço da altura do vaso, possa fornecer, ao misturar-se com a corrente ascendente de reciclo frio, a temperatura adequada para a pirólise (450 – 550 °C).

## CAPÍTULO 2

### OBJETIVOS

Devido à importância de se conhecer profundamente as propriedades termofísicas do xisto, principalmente o calor específico, é que foi desenvolvido o presente estudo. Ter um bom conhecimento desta propriedade será útil para projetar e otimizar processos de produção de xisto com maior qualidade e eficiência. Por outro lado, a ausência de um método de análise na SIX, para determinar esse parâmetro, foi a motivação principal para realizar este estudo, assim como a existência de poucos estudos de comportamento térmico de xistos por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Os objetivos específicos deste trabalho são listados a seguir:

- 1.- Desenvolver um procedimento experimental e analítico para obter resultados de calor específico.
- 2.- Executar esses procedimentos para xisto cru, xisto retornado e xisto queimado.
- 3.- Sugerir correlações para o cálculo de calor específico.

Neste trabalho utilizou-se o calorímetro de varredura diferencial (DSC-50) para determinar o calor específico de dois tipos diferentes de xistos, um vindo de New Brunswick, Canadá, e outro da Formação Irati, no Brasil.



## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Análise térmica

##### 3.1.1. Introdução

O efeito do calor nas substâncias vem sendo estudado desde a antigüidade, na produção de cerâmica, extração de metais (800 a.C.), manufatura de vidro (3400 a.C.), passando pelas discussões filosóficas dos alquimistas sobre os elementos fogo, ar, terra e água, à análise de minerais (1500 d.C.) e finalmente ao desenvolvimento da termometria e calorimetria. Somente no século XIX os experimentos envolvendo o efeito do calor nas substâncias tornaram-se mais controlados e quantitativos. O estabelecimento do ICTA (Confederação Internacional de Análise Térmica) em 1965, paralelo ao desenvolvimento dos equipamentos de análise, tornou a análise térmica um campo extremamente ativo, com aplicação em diversas áreas de conhecimento (Brown, 1988).

Segundo o comitê de nomenclatura do ICTA, análise térmica é definida como “um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância é determinada em função da temperatura enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura” (Ma et al., 1990).

##### 3.1.2. Instrumentos de Análise Térmica

A Figura 3.1 apresenta um esquema básico de operação de um instrumento moderno de análise térmica. Seu principal componente é um forno, onde a amostra é aquecida (ou resfriada) a uma dada velocidade de aquecimento ou resfriamento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), numa atmosfera controlada. Mudanças na substância são monitoradas por um detetor seletivo que gera um sinal elétrico, que por sua vez é amplificado, armazenado em disquete ou fita magnética e registrado em impressora ou similar. A maioria dos instrumentos de análise

térmica vem acompanhada de microcomputadores e programas específicos que controlam tanto a determinação como a coleta de dados, para cada aplicação (Ma et al., 1990).

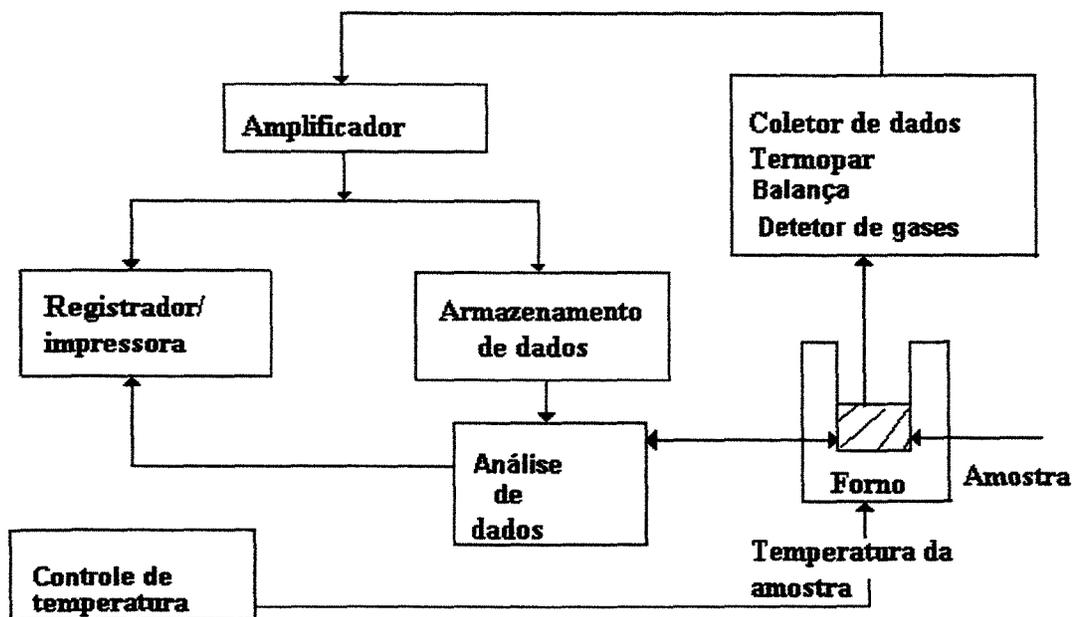


FIGURA 3.1. Esquema de um instrumento moderno de análise térmica.

(Ma et al., 1990).

### 3.1.3. Técnicas de análise térmica

O aquecimento pode modificar propriedades físicas de uma substância. A mudança em cada propriedade é determinada por uma técnica de análise específica. As principais técnicas utilizadas em análise térmica estão resumidas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. Principais técnicas de análise térmica.

PROPRIEDADES	TÉCNICAS	ABREVIACÃO
Massa	Termogravimetria	TG
Temperatura	Análise Térmica Diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria de Varredura Diferencial	DSC
Dimensão	Termodilatometria	-
Mecânica	Análise Termomecânica / Análise Termomecânica Dinâmica	TMA / DMA
Ótica	Termomicroscopia	-
Magnética	Termomagnetometria	TM
Acústica	Termoacustimetria	TS
Desprendimento de gases	Detecção de Gases Liberados/ Análise de Gases Liberados	EGD / EGA

Fonte: (Brown, 1988).

### 3.1.4. Aplicações da análise térmica

As técnicas de análise térmica são utilizadas na determinação de dados térmicos, como capacidade calorífica, variações de entalpias e temperaturas de mudança de estado, assim como também a investigação da estabilidade e decomposição térmica, caracterização de materiais, pureza de substâncias, etc., em produtos tão variados como: materiais biológicos (pedras de rins), materiais de construção (cimento, concreto), catalisadores, vidros, combustíveis, alimentos, entre outros (Dodd e Tonge, 1987).

### 3.2. Fenômenos térmicos

Quando uma substância pura A é aquecida sob atmosfera inerte, o aumento resultante no movimento molecular, atômico ou iônico pode conduzir à fusão, sublimação ou mudança na estrutura cristalina. Se mais de uma substância sólida está presente inicialmente, há possibilidade de haver interação e de se formarem novas fases, tais como soluções sólidas e misturas eutéticas podendo também surgir compostos provenientes de reações de adição ou decomposição dupla. Estas mudanças são quase sempre acompanhadas por mudanças de entalpia e alterações em sua massa (Brown, 1988).

Efeitos endotérmicos e exotérmicos correspondem a mudanças de energia térmica na amostra. Quando uma substância funde, a energia em forma de calor é necessária para romper as interações que mantêm a amostra no estado sólido. A energia aplicada corresponde a um efeito endotérmico. Ebulição e vaporização, fenômenos de mudança de estado, são processos endotérmicos. Por outro lado o congelamento é um processo exotérmico, pois a energia térmica é liberada enquanto a substância se cristaliza (Dodd e Tonge, 1987). Além da fusão e cristalização, existem outras fontes de comportamento exotérmico e endotérmico, apresentados na Tabela 3.2.

TABELA 3.2. Algumas origens de efeitos endotérmicos e exotérmicos.

FENÔMENOS	EXOTÉRMICO	ENDOTÉRMICO
Adsorção	X	
Dessorção		X
Transição cristalina	X	X
Cristalização	X	
Fusão		X
Vaporização		X
Sublimação		X
Degradação oxidativa	X	
Desidratação		X
Oxidação em atm. Gasosa	X	
Redução em atm. gasosa		X

Fonte: (Dodd e Tonge, 1987).

### 3.3. Sistemas térmicos diferenciais: DSC e DTA

A finalidade dos sistemas térmicos diferenciais é registrar a diferença entre as mudanças de entalpia que ocorre entre a amostra e um material de referência quando ambos são aquecidos sob as mesmas condições (Skoog e Leary, 1992). DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial) e DTA (Análise Térmica Diferencial) são técnicas que operam nesta forma. O DSC é uma das técnicas que mais se desenvolveu nos últimos anos, sendo a mais largamente utilizada em análise térmica, com aplicações em várias áreas (Ma et al., 1990; Skoog e Leary, 1992).

O termo DSC foi inicialmente fonte de muita controvérsia devido à confusão com a técnica que a precedeu, o DTA. Estas duas técnicas são muito parecidas, incluindo a aparências das curvas obtidas, mas os princípios e a instrumentação são diferentes (Brown, 1988).

A Figura 3.2 apresenta os sistemas térmicos diferenciais e seus principais elementos.

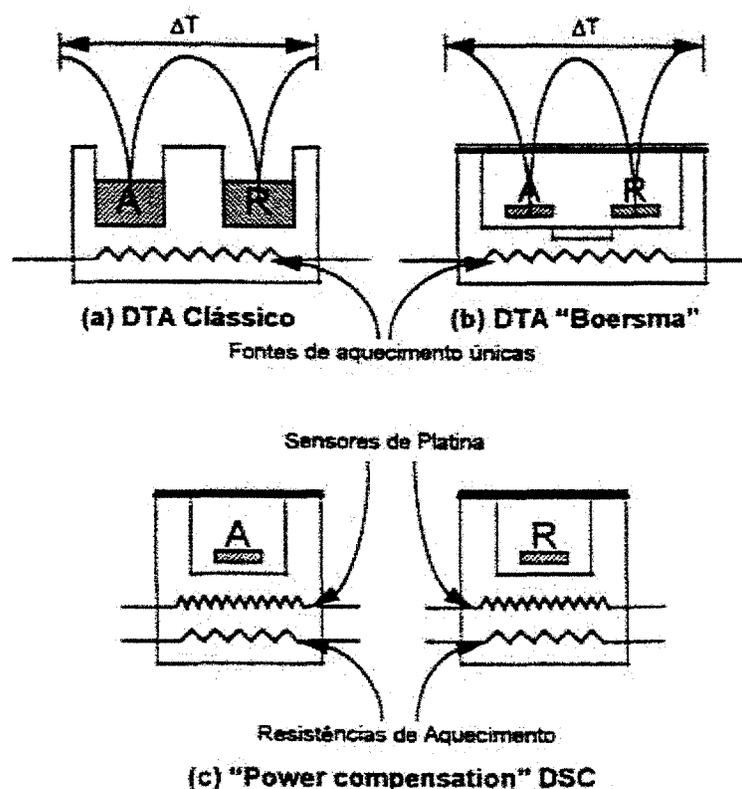


FIGURA 3.2. Representação esquemática dos principais sistemas de análise térmica diferencial (Lund, 1983).

### 3.3.1. DTA Clássico

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica onde a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é determinada em função da temperatura enquanto ambas são submetidas a uma programação de temperatura (Skoog e Leary, 1992). No DTA, uma única fonte de calor aquece a amostra e a referência, contidas em cavidades simétricas no mesmo bloco. As temperaturas são medidas através de termopares em contato direto com a amostra e a referência (Figura 3.2a). O instrumento mede a diferença de

temperatura entre ambas em função da temperatura, obtendo-se um gráfico  $\Delta T$  x temperatura (Figura 3.3) (Brown, 1988; McNaughton e Mortimer, 1975).

As medidas de  $\Delta T$  no DTA clássico são função da mudança de entalpia, das capacidades caloríficas e da resistência térmica ao fluxo de calor. A resistência térmica depende da natureza e da geometria da amostra e da extensão do contato térmico entre cápsula e compartimento da amostra. A posição como são colocados os termopares também influi nos resultados. O cálculo de mudança de entalpia obtida a partir de dados de DTA necessita do prévio conhecimento das capacidades caloríficas da amostra e da referência, assim como da variação das constantes de calibração com a temperatura. Todos estes fatores tornam o DTA um sistema desfavorável para medidas quantitativas da variação de entalpia (Dood e Tonge, 1987).

Uma das únicas vantagens deste sistema é sua ampla faixa de temperatura de trabalho, de  $-160$  °C até  $2400$  °C (Ma et al., 1990).

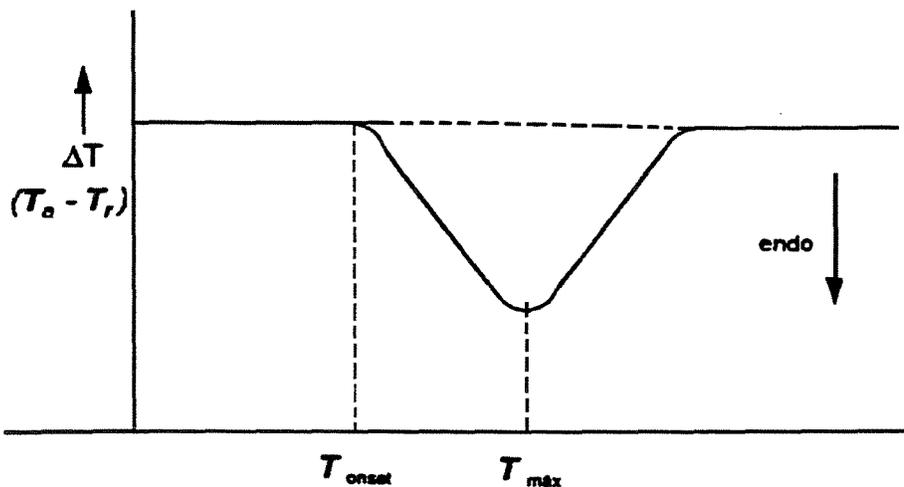


FIGURA 3.3. Curva de DTA típica (Brown, 1988).

### 3.3.2. DSC

O DSC é uma ferramenta eficiente e poderosa para efetuar determinações rápidas de calor específico e variação de entalpia numa faixa de temperatura de  $-173$  a  $1527$  °C. A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma técnica onde a diferença de energia

fornecida a uma substância e à referência é determinada em função da temperatura enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura (Ma et al., 1990).

A diferença básica entre DSC e DTA é que no primeiro, as diferenças de entalpia são determinadas, enquanto que no DTA são registradas diferenças de temperatura. No entanto os programas de temperatura de ambos são similares (Skoog e Leary, 1992).

#### 3.3.2.1. Tipos de DSC

As curvas DSC podem ser obtidas por dois métodos: pelo “power-compensation” DSC (DSC de compensação de energia) ou pelo “heat-flux” DSC (DSC de fluxo de calor).

Apesar de fornecerem as mesmas informações, a instrumentação de cada um deles é totalmente diferente (Skoog e Leary, 1992).

##### A) “Heat-flux” DSC ou DTA “Boersma”

Neste sistema, como no DTA clássico, tanto a amostra como a referência são aquecidas por uma única fonte de calor. A diferença está nos termopares que não entram em contato direto com a amostra e a referência, numa tentativa de reduzir as variações na resistência térmica causada pela amostra, possibilitando a medida quantitativa de dados de energia (Figura 3.2b) (Brown, 1988; Lund, 1983).

Este sistema monitora a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, que é convertida para dados de fluxo de calor através de um fator de calibração determinado empiricamente. A magnitude das áreas de pico dependem diretamente das constantes térmicas no sistema, as quais variam em função da temperatura (Ma et al., 1990).

A Figura 3.4 apresenta uma célula de fluxo térmico DSC disponível comercialmente. A fonte de calor, única para amostra e referência, é um disco termoeletrico de constantan. Durante o aquecimento, o fluxo de calor diferencial entre a amostra e referência é monitorado por termopares formados pela junção entre o disco termoeletrico de constantan e os discos de cromel, localizados abaixo das plataformas. O fluxo de calor diferencial é diretamente proporcional à diferença na saída das duas junções de termopares.

A temperatura da amostra é estimada pela junção de cromel/alumel existente abaixo das plataformas para cápsulas (Skoog e Leary, 1992).

B) “Power compensation” DSC

Este sistema apresenta uma célula com dois fornos independentes de platina –irídio, com aquecedores e sensores de platina individuais (Figura 3.2c).

O modelo comercial baseado neste sistema apresenta fornos pequenos pesando cerca de um grama cada, permitindo velocidades de resfriamento/aquecimento e alcance do equilíbrio dos sistemas muito rápidos (Skoog e Leary, 1992).

É possível obter através de ambos os métodos, alta precisão de medições de energia e calor específico.

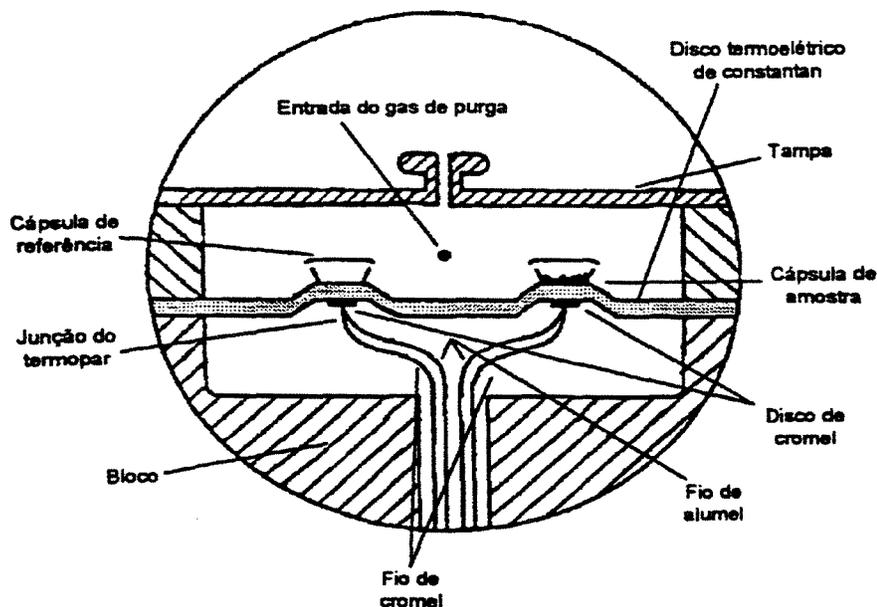


FIGURA 3.4. Esquema do “heat-flux” DSC (Haines, 1995).

### 3.3.2.2. Operações e Funcionamento

#### A) Amostra e cápsulas

O DSC é uma técnica muito versátil e permite o uso de amostras sólidas, líquidas, na forma de pó, filmes, fibras, etc. As cápsulas de alumínio usadas neste estudo tiveram

um diâmetro de 6 mm e altura de 1,5 mm; sua capacidade foi de 42,4 mm<sup>3</sup> (Instruction Manual DSC-50, 1989).

A escolha da quantidade da amostra depende da natureza da análise. Se os efeitos térmicos a serem estudados são de magnitude pequena, por exemplo reações de segunda ordem, deve-se utilizar amostras maiores do que as necessárias para estudar efeitos térmicos de maior magnitude, como na determinação de pontos de fusão. Normalmente utiliza-se de 1 a 10 mg de amostra, limitando-se ao tamanho da cápsula utilizada e de acordo com o tipo da amostra a ser analisada (Dodd e Tonge, 1987).

Amostras pequenas permitem máxima resolução de picos, melhores resultados quantitativos, picos mais regulares, melhor contato térmico com a cápsula, o uso de velocidades ou taxas de aquecimentos maiores também minimizam gradientes térmicos na amostra. Já amostras maiores permitem a detecção de efeitos térmicos de menor magnitude, fornecem medidas quantitativas mais precisas e produzem maior quantidade de voláteis a serem utilizados em análises posteriores (Dodd e Tonge, 1987).

Para estudos em temperaturas abaixo de 500 °C são usadas normalmente cápsulas de alumínio. Acima desta temperatura, o alumínio se funde, destruindo totalmente o compartimento de amostras e portanto o instrumento. Quando a faixa de temperatura ultrapassa os 500 °C, ou quando as amostras reagem com o alumínio, devem ser utilizadas cápsulas de ouro, grafite ou platina. Cápsulas de cobre têm uso no estudo de estabilidade oxidativa (Brown, 1988; Instruction Manual DSC-50, 1989).

#### B) Material de referência.

O material de referência utilizado na maioria das aplicações do DSC é o ar, isto é, uma cápsula vazia ou uma cápsula de  $\alpha$  alumina pré-aquecida a 100 °C (Brown, 1988). No caso de se utilizar alguma substância como referência, a condição fundamental é que este material não sofra transição de espécie alguma na faixa de temperatura em que se está realizando a análise. Segundo o manual de instrução do DSC-50, a massa do material de referência deve ser tal que a diferença de capacidade calorífica entre ela e a amostra seja considerável. Geralmente se usa o dobro da massa da amostra se a amostra é um polímero ou matéria orgânica; no caso onde a amostra é de uma substância inorgânica, se usa a mesma massa.

#### C) Faixa de temperatura

A faixa de temperatura de trabalho do DSC-50 varia de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Operação à baixa temperatura é realizada com ajuda de acessórios adequados, que permitem o resfriamento até  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (“intracoolers”, cujo gás refrigerante é o freon) ou cilindros de nitrogênio líquido, alcançando temperaturas de até  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Instruction Manual DSC-50, 1989).

#### D) Gases de arraste

Os gases de arraste são utilizados para arrastar qualquer tipo de composto volátil que eventualmente se forme durante as transições, como também para estudar a reatividade entre a amostra e a atmosfera. Os gases mais usados são: ar, nitrogênio, oxigênio, argônio e hélio (Brown, 1988).

#### E) Velocidades ou taxas de aquecimentos

As taxas de aquecimento podem variar de 1 a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . É possível operação isotérmica. Taxas pequenas são geralmente usadas em estudos envolvendo cristais líquidos, determinação da pureza de compostos e estudos de cinética de reação. Taxas maiores que  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  são recomendadas para amostras pequenas, enquanto que para amostras maiores melhores resultados são obtidos a taxas menores, por exemplo a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Dodd e Tonge, 1987).

#### F) Calibração

A calibração do instrumento é necessária quando se precisa trocar o gás de arraste, quando ocorre mudança brusca na faixa de temperatura de análise e quando o equipamento está sem uso há semanas ou meses.

O equipamento é calibrado com um metal de alta pureza, de entalpia e ponto de fusão conhecidos. O metal geralmente utilizado é o índio ( $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,5\text{ J/g}$ , P.F. =  $156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (McNaughton e Mortimer, 1975; Lund, 1983).

#### 3.3.2.3. Curvas de DSC

As curvas de DSC registram a diferença de energia fornecida à amostra em relação à referência ( expressa como potência  $dh/dt$ , em J/s, mW ou mcal/s) na ordenada em função da temperatura (T) ou tempo (t) na abcissa (Dodd e Tonge, 1987).

Os eventos térmicos que ocorrem com a amostra se apresentam na forma de desvios da linha de base na direção exotérmica ou endotérmica. No “power compensation” DSC as respostas endotérmicas são apresentadas como sendo positivas, isto é, acima da linha de base, correspondendo a um aumento de transferência de calor à amostra em relação à referência. Esta convenção é exatamente a oposta àquela utilizada para o DTA e o “heat flux” DSC, onde as respostas são apresentadas como diferenças de temperatura ou fluxo de calor negativos, abaixo da linha de base (Brown, 1988).

A Figura 3.5 apresenta uma curva de DSC típica, com os principais fenômenos observáveis nesta análise.

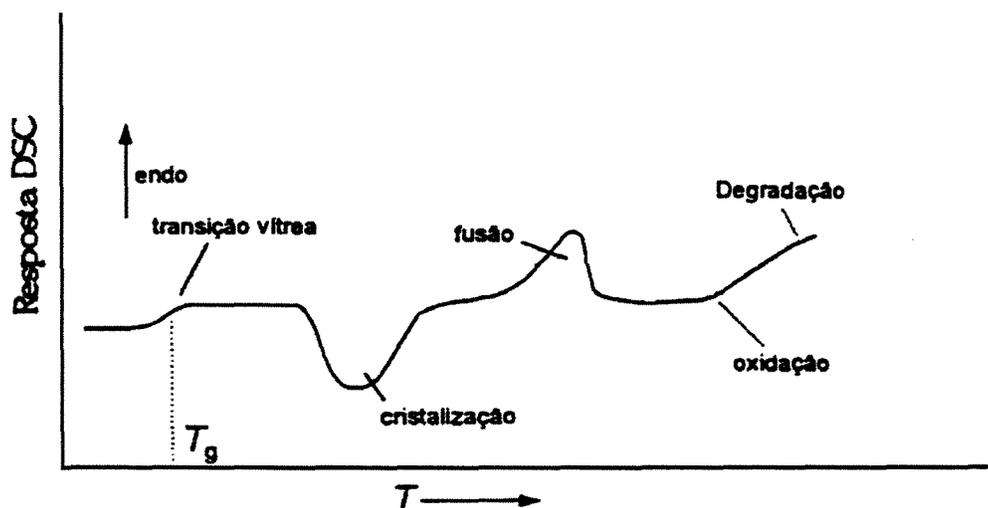


FIGURA 3.5. Curva de DSC de um polímero (Brown, 1988).

#### A) Determinação de linhas base.

A linha base de curvas de DSC nem sempre é facilmente estabelecida. Um deslocamento inicial da própria linha base do zero é resultado da incompatibilidade entre propriedades térmicas da amostra e referência e da assimetria dos compartimentos da amostra e referência (Brown, 1988). Nos casos em que há pouca variação na capacidade calorífica da amostra antes e depois de uma transição, o traçado da linha base é exato; porém, nem sempre isto acontece, obtendo-se picos (McNaughton e Mortimer, 1975).

### B) Determinação de áreas

Sabe-se que a área sob o pico é proporcional à mudança de entalpia segundo a seguinte equação:

$$\Delta H = \frac{S \cdot K}{M} \quad (3.1)$$

onde M é a massa da amostra, K é a constante de calibração. Este fator é determinado relacionando-se uma mudança de entalpia conhecida com um área de pico medida (S).

Uma vez estabelecida uma linha base satisfatória, a área sob o pico pode ser medida de várias maneiras: contagem de quadrados, cortar e pesar, planimetria e integração numérica. Cada método possui algumas desvantagens e todos necessitam experiência do analista. O método de integração é o mais usado; porém, para uma linha base não horizontal os dados devem ser corrigidos (Brown, 1988; Lund, 1983).

### C) Determinação de temperaturas de transição

- Temperatura “onset”: é a temperatura correspondente ao ponto onde a curva começa a se desviar da linha base. Quando ocorre mais de um pico, esta temperatura calculada corresponde ao pico de maior magnitude.

- Temperatura máxima de pico: corresponde à evolução máxima do pico, à velocidade utilizada. Esta temperatura não representa o máximo da reação nem o término do fenômeno térmico.

- Temperatura de conclusão do fenômeno térmico: é a temperatura onde a curva volta à linha base após o fenômeno térmico ter se concluído.

#### 3.3.2.4. Aplicações do DSC

Jones et al. (1980), utilizando o DSC, realizaram um estudo sobre o calor específico do xisto do Colorado. Os experimentos foram feitos para xistos crus, retortados e queimados a diferentes temperaturas. Estes autores concluíram que o calor específico em geral aumenta na medida em que aumenta a temperatura e o conteúdo de matéria orgânica. Uma similar dependência foi achada para a condutividade e difusividade térmica do xisto em outros trabalhos feitos por Tihen et al. (1968).

Wang e Lu (1987), num estudo sobre as propriedades térmicas de xisto chinês, determinaram o calor da reação de pirólise e calor específico para xistos cru, retortados e queimados. Os valores obtidos para a entalpia de pirólise mostraram que com o aumento do conteúdo orgânico no xisto, estes também aumentavam. Em todos os casos, o calor específico calculado aumentou com o aumento da temperatura, sendo o calor específico do xisto retortado maior que o do xisto cru.

Morad et al. (1995), num estudo sobre as melhores condições de medição de calor específico de triglicerídeos puros, usando um calorímetro de varredura diferencial (DSC), concluíram que a reprodutibilidade dos resultados obtidos depende de várias condições como: taxa de aquecimento, massa da amostra, purga do gás e material da cápsula utilizada.

Ichimura et al. (1991) investigaram os efeitos de baixas taxas de aquecimento nos valores de calor específico obtidos através de um DSC tipo fluxo térmico por meio de ciclos de aquecimento e de resfriamento. Os resultados obtidos foram muito semelhantes para ambos os ciclos nas amostras de poliestireno e safira, a taxas de aquecimento de 1,5 a 2,0 °C/min, sendo pobre a reprodutibilidade dos valores de  $cp$  em 1,5 °C/min. A diferença de produção de sinal entre a linha base e a curva das amostras aumenta com o aumento da massa das amostras, no entanto, também aumenta a distribuição de temperatura no interior das amostras. As diferenças características entre o  $cp$  medido a diferentes taxas de aquecimento apareceram na região de transição vítrea em aquecimento e resfriamento. Os valores experimentais do  $cp$  observado a 1,5 °C/min foram menores que os obtidos a 10 °C/min na faixa de temperatura de 87 a 102 °C.

Mehta et al. (1978) utilizaram três diferentes calorímetros adiabáticos para determinar o  $cp$  de macromoléculas lineares. Foi usada uma amostra de selênio líquido na faixa de temperatura de 223 °C a 423 °C. Os resultados obtidos mostraram que o calor específico diminuiu com o aumento da temperatura nos três aparatos utilizados. Este comportamento das substâncias líquidas contrasta com o comportamento das substâncias sólidas como, por exemplo, o polietileno, os quais mostram um aumento quase linear no  $cp$  com o aumento da temperatura em toda sua extensão. Este estudo sobre a determinação do calor específico do polietileno foi feito por Wunderlich (1965) para a faixa de temperatura de -93 a 137 °C, usando também o DSC.

Hatakeyama e Kanetsuna (1989) analisaram os resultados obtidos de cinco laboratórios diferentes que determinaram o calor específico de uma amostra de poliestireno usando o DSC, tipo fluxo térmico e compensação de energia. Os resultados mostraram uma boa concordância entre os resultados obtidos por ambos os tipos de DSC. A massa influenciou de forma direta no calor específico.

Skala et al. (1997) usaram o DSC e os métodos de pirólise e oxidação para classificar o tipo de querogênio. Estes autores concluíram que a energia de ativação da pirólise do querogênio aumentava com o aumento da estrutura parafínica na faixa de 200 a 280 kJ /mol. No caso da oxidação, a energia de ativação também depende da estrutura parafínica do querogênio.

#### **3.4. Propriedades térmicas do xisto**

##### **3.4.1. Decomposição térmica do querogênio**

A extração térmica do querogênio a partir da matriz do xisto é realizada por métodos muito simples e diretos de processamento do xisto. A natureza do processo de decomposição pode ser estudada desde os pontos de vista cinéticos e mecânicos (Rajeshwar, 1979).

##### **3.4.1.1. Aspectos Mecânicos**

Além da decomposição do querogênio, há uma variedade de outras reações que ocorrem pela aplicação de calor. O comportamento térmico do xisto é complicado pela quantidade de minerais presentes em sua matriz. As reações podem ser identificadas como:

1. Evolução de água e gás.
2. Conversão do querogênio em betume.
3. Alteração do betume.
4. Dissociação do betume para óleos, gases e outros compostos.
5. Combustão do carbono fixo.
6. Decomposição de resíduos orgânicos e minerais não orgânicos.

Algumas considerações sobre este assunto, discutidas na literatura, foram citadas por Rajeshwar (1979) e serão apresentadas a seguir:

As reações acima são criticamente dependentes da natureza da atmosfera circundante do xisto. Por exemplo, a oxidação do carbono fixo (reação 5) pode ser relativamente omitida pelo afastamento do ar e oxigênio do ambiente; mesmo na presença de pequenas quantidades de ar e oxigênio, ocorre a degradação oxidativa da matéria orgânica do xisto, começando em temperaturas tão baixas como 200 °C (Rajeshwar, 1977). O uso de atmosferas inertes, além de evitar os efeitos da oxidação, também facilita a separação parcial dos regimes de temperatura nos quais os processos acima ocorrem.

O complexo processo de decomposição do querogênio (reações 2-5), deve-se também pela presença de reações secundárias as quais incluem craqueamento secundário e polimerização. A taxa de aquecimento e o possível efeito de catálise da matéria mineral são fatores adicionais complicados.

Existem critérios diferentes sobre o mecanismo exato pelo qual o querogênio se transforma em betume (reação 2). O betume é constituído por materiais semi – sólidos e é produzido numa temperatura que depende do tipo de xisto (Mckee e Lider, 1921). Muitos estudos mostraram que essas transformações começam em temperaturas diferentes.

A quantidade do betume formado tem uma relação direta com o tempo de aquecimento do material (Franks e Goodier, 1922). A temperatura durante a qual é formado o betume também é variável. Por exemplo, Mckee e Lyder (1921) observaram em suas amostras de xisto a formação de betume a temperaturas de 400-410 °C. Os resultados de Dulhunty (1943) mostraram que a produção de betume aumentou quando a temperatura alcançou 360 °C e na medida em que esta ia aumentando, a produção de betume diminuía. Também Hubbard e Robinson (1950) apresentaram dados que mostram que o querogênio é convertido em betume em temperaturas inferiores a 325 °C.

Estas diferenças entre os dados reportados apontam dois possíveis fatores que influenciam a transformação do querogênio em betume:

1. Extrema sensibilidade do mecanismo de transformação para condições experimentais. Os diferentes resultados obtidos por vários pesquisadores poderiam ser produto das diferentes condições experimentais. Também a influência de variáveis

experimentais tais como a atmosfera, precisam ser investigadas completamente antes que sejam tiradas conclusões definitivas.

2. Possível variação na natureza química das amostras de xisto verificada pelos diferentes pesquisadores. As alterações na estrutura do querogênio são devido à história e época do depósito, que influi em sua temperatura de transformação.

A natureza do betume inicialmente formado pela decomposição térmica do querogênio é um pouco duvidosa neste momento. Existe evidência para a conversão inicial do querogênio em betume insolúvel num passo subsequente. Este passo intermediário não é informado em muitos estudos sobre a decomposição do xisto.

A temperatura de conversão de betume para óleo e gás é também criticamente dependente das condições experimentais. Os xistos que têm baixas razões de C/H produzem grandes quantidades de óleo a partir da mesma quantidade de matéria orgânica. O querogênio de sedimentos marinhos produz mais gás que os xistos terrestres retortados por seu baixo conteúdo de hidrogênio (Hunt e Jamieson, 1956). Os produtos retortados mostram uma grande variação quando a natureza do xisto é diferente, então cerca de 2/3 da matéria orgânica no xisto da Formação Green River é convertida para óleos por meio de pirólise, apesar de existirem xistos com menos de 50% de rendimento de produção de óleo (Williamson, 1964 citado por Rajeshwar et al., 1979).

#### 3.4.1.2. Aspectos Cinéticos

Os resultados de vários pesquisadores sobre a cinética de decomposição do querogênio mostram comportamentos bem diferenciados. O efeito de autocatálise do betume pirolítico formado na decomposição térmica do querogênio é evidente nos resultados obtidos por alguns trabalhos (Fousett et al., 1974; Finucane et al., 1977; Weitkamp e Gutberlet, 1970).

A validação crítica dos resultados reportados indica que os seguintes fatores podem ser de importância na explicação de conflitos encontrados na literatura:

- O tempo requerido pelas amostras para atingir a temperatura de decomposição experimental (no caso de experimentos isotérmicos) apresenta um erro significativo e poderia estar considerado dentro do cálculo. Embora a influência deste tempo seja

desprezível em baixas temperaturas, onde a duração da decomposição é bastante longa, isto é,  $t-t_0 \gg t_0$  ( $t_0$  é o período de indução), torna-se uma fração importante do tempo de reação total em altas temperaturas. O uso de pequenas amostras (< 50 mg) e um calor transferido eficiente ajudam consideravelmente a aliviar este problema. Infelizmente muitas pesquisas utilizaram amostras grandes para estudos cinéticos (Weitkamp e Gutberlet, 1970).

- Os estudos cinéticos baseados em análises químicas (Maier e Zimmerley, 1924; Hubbard e Robinson, 1950; Cummins e Robinson, 1972; Derico e Barrick, 1956) assumem que o tempo requerido para a análise não afeta significativamente os resultados obtidos. Estas hipóteses podem ser válidas a baixas temperaturas, mas podem ser encontradas dificuldades em altas temperaturas, onde a pirólise ocorre a uma taxa excessivamente alta.
- Apesar de várias pesquisas utilizarem métodos não isotérmicos para o estudo da cinética de reação, o uso de técnicas envolvendo uma temperatura mudando progressivamente para determinar uma temperatura altamente dependente da quantidade (tal como a taxa de reação), deve ser feito com considerável cautela e com reconhecimento pleno de suas limitações inerentes (Sharp, 1972; Garn, 1965).
- O ajuste insatisfatório dos dados TG não-isotérmicos para os resultados calculados e os valores baixos de energia de ativação observados numa pesquisa do xisto de Green River (Campbell et al., 1974), têm sido atribuídos à ocorrência de diferentes processos ocorrendo ao mesmo tempo.

Outras pesquisas sobre a aplicação de TG não-isotérmico para a decomposição térmica de querogênio no xisto de Chattanooga mostram um aumento da energia de ativação e fator de frequência com aumentos na conversão (Herrell, 1976).

Esses resultados têm sido interpretados em termos de um efeito catalítico da decomposição inicial dos produtos e efeitos difusionais.

- A variação das energias de ativação e fatores de frequência com a extensão de conversão de querogênio (Weitkamp e Gutberlet, 1970; Herrell, 1976) indicam que esses parâmetros são somente valores aparentes; tais números apresentam significância limitada na representação da cinética verdadeira de uma reação química. O uso da mesma amostra em diferentes temperaturas (para experimentos isotérmicos), utilizadas

na pesquisa (Weitkamp e Gutberlet, 1970), é também um assunto aberto. Este método assume que a extensão da reação não tem efeito catalítico nenhum na cinética de reação. À temperatura acima de 600 °C, a reação foi muito mais rápida e foi usada uma amostra nova de xisto para cada temperatura. A diminuição desconhecida nas taxas constantes da pirólise em altas temperaturas é difícil de explicar.

- Alguns estudos (Allred e Nielson, 1965; Allred, 1966), utilizando métodos termogravimétricos e de preferência cápsulas fundas para conter grandes amostras de xisto, mostraram que a taxa de reação depende das resistências de transferência.
- Haddadin e Mízyet (1974) estudaram o efeito do tamanho de partícula sobre a taxa de perda de massa em amostras de xisto e observaram um significativo aumento na taxa de perda de massa e na extensão da reação, com a diminuição do tamanho de partícula. Efeitos similares têm sido encontrados nos trabalhos de Allred (1966) e Allred e Nielson (1965), os quais mostraram que duplicando o diâmetro de partícula, multiplicava-se por um fator de aproximadamente 4 o tempo requerido para 95 % de conversão de querogênio. Segundo alguns trabalhos, a baixa energia de ativação (< 41868 J/mol) é devido aos processos físicos como vaporização e difusão gasosa. A representação da decomposição de querogênio em termos de um modelo de primeira ordem o qual tem sido utilizado em muitos estudos, também não fornece uma explicação adequada para os resultados obtidos.

#### 3.4.1.3. Estudos termoanalíticos

Técnicas termoanalíticas tais como DTA, TG e técnicas calorimétricas como DSC, são particularmente úteis para a caracterização do xisto e seus minerais. Usualmente é desejável modificar a instrumentação destes equipamentos para fazer outros tipos de análises como (Rajeshwar, 1979):

- Combustão: a queima da matéria orgânica do xisto durante as análises.
- Recondensação, redeposição e volatilização de hidrocarbonos gasosos envolvidos.
- Trocas nas propriedades: alterações drásticas nas características físicas e térmicas do xisto durante o aquecimento.
- Heterogeneidade na mistura de variados minerais presente no xisto.

➤ Representação da natureza do material através de uma amostra analisada.

Numa atmosfera inerte, a decomposição térmica do querogênio, identificada nas curvas do DTA, é um processo endotérmico para muitos tipos de xistos. A amplitude dos picos é função da quantidade de matéria orgânica no xisto (Heady, 1952). A atmosfera da análise afeta os resultados, conforme demonstrado por Rajeshwar (1997) com o xisto de Green River.

Estudos feitos para determinar os parâmetros cinéticos do xisto Aleksinac usando técnicas termogravimétricas e calorimétricas, podem ser observados através da Figura 3.6, onde as curvas características para a decomposição de querogênio ocorrem a temperaturas acima de 400 °C, com a maior taxa ao redor de 450 °C. A porcentagem de troca de massa é calculada em relação ao material orgânico presente no xisto depois de aquecido a 300 °C. A curva TG representa as taxas de troca de massa, indicando etapas particulares do processo pelos picos correspondentes (Skala et al., 1987).

A curva DTG mostrada na Figura 3.6 representa a porcentagem de variação da massa da amostra durante um experimento TG, indicando passos particulares do processo pelos picos correspondentes.

A curva DTA representa a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, indicando a natureza endotérmica do processo por ambas as curvas DTA e DTG.

Durante todos os experimentos feitos neste estudo, com diferentes tipos de amostras, foi observado que em temperaturas acima de 450 °C o efeito endotérmico é absorvido e está acompanhado por uma troca de massa de 10 a 15 %. Isto pode ser a consequência de uma pirólise secundária de frações pesadas durante a decomposição de querogênio.

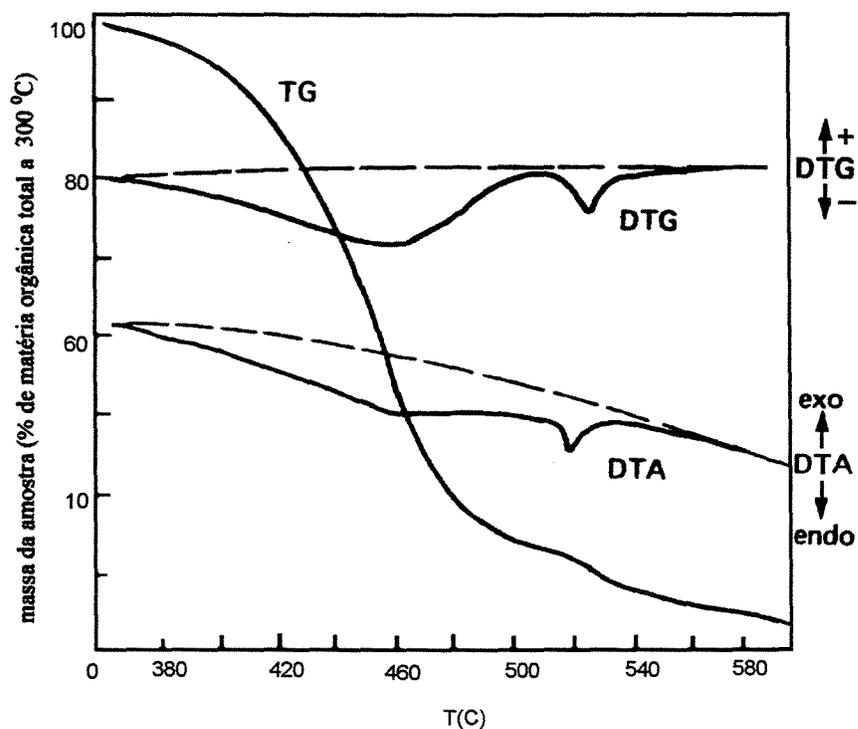


FIGURA 3.6. Curvas TG, DTG e DTA para o xisto Aleksinac obtidas a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Skala et al., 1987).

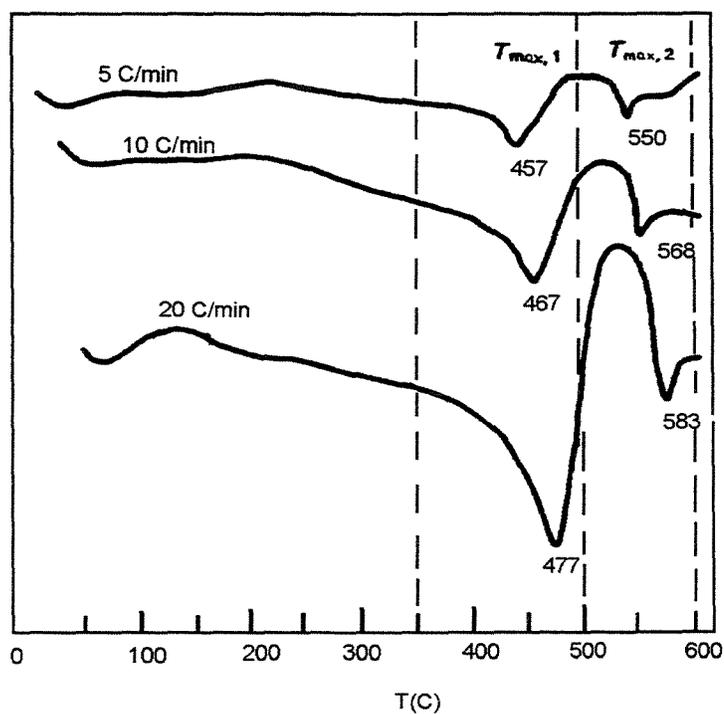


FIGURA 3.7. Curvas DSC para a amostra A (Skala et al., 1987).

Nas Figuras 3.7 e 3.8 observa-se que existem dois picos para a amostra A (xisto cru), mas só um pico para a amostra B-500 (betume). Todos os picos foram derivados a altas temperaturas e altas taxas de aquecimento. O primeiro pico mostrado na Figura 3.7 está ligado à decomposição de querogênio na faixa de 350 °C a 500 °C, onde a parte mais importante de evolução de óleo e gás ocorrem. O segundo pico está ligado ao craqueamento das frações pesadas produzidas durante a decomposição de querogênio. Para a amostra B-500 a decomposição ocorre sem craqueamento das frações pesadas (Skala et al., 1987).

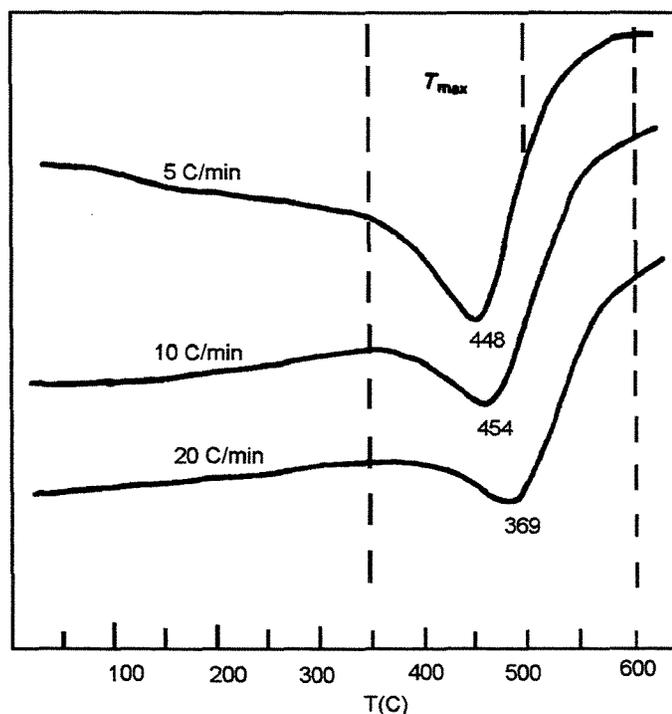


FIGURA 3.8. Curvas DSC para a amostra B-500 (Skala et al., 1987).

#### 3.4.1.4. Propriedades Físicas do Xisto

As propriedades térmicas do xisto são analisadas em laboratório. Uma vez estudadas as propriedades físicas do xisto, pode-se ter uma idéia da produção potencial de óleo. O xisto aparece como sedimentos finos, granulados e laminados (Willians, 1983).

A cor pode ser uma guia errado para identificar o tipo de xisto, assim como a produção de óleo. Frequentemente é assumido, incorretamente, que a cor negra dos sedimentos finos granulados é devido às riquezas orgânicas ou alto conteúdo de matéria orgânica. Esta hipótese é possivelmente histórica, desde o começo das explorações de xisto

no Scottish Lothians, onde os depósitos eram de xistos de cor preta e tinham uma produção elevada de óleo. É mais freqüente atribuir a cor preta do xisto à pirita que ao conteúdo de matéria orgânica. É de preferência a pirrotita (FeS), e não a pirita (FeS<sub>2</sub>), a responsável pela coloração (Willians, 1983).

Os xistos ricos em conteúdo de matéria orgânica são usualmente de cor marrom ou preto marrom e essa cor marrom é atribuída à concentração de detrito das algas. Em geral, a cor do xisto vai depender de sua procedência, não variando muito a composição em um dado depósito (Willians, 1983).

A cor do xisto também muda de cinza claro no seu estado cru para preto depois da pirólise e para bege claro após a combustão. Então a cor fornece uma indicação qualitativa de até onde o processo ocorreu.

A combustão natural do xisto fornece uma evidência de que o xisto é rico em conteúdo de matéria orgânica. Também as propriedades mecânicas do xisto fornecem uma estimativa do conteúdo de riquezas orgânicas. Xistos ricos são com freqüência resistentes (Willians, 1983).

#### **3.4.2. Dados termoquímicos**

##### **3.4.2.1. Calor específico**

A maioria dos processos utilizados para a conversão da matéria orgânica no xisto em combustível líquido depende da aplicação de calor.

O calor específico constitui uma importante faceta da caracterização termofísica. Os estudos feitos por Mckee & Lyder (1921) e por Gavin & Sharp (1920), se restringiram a uma faixa de temperatura limitada e classe de xisto. Estudos seguintes (Skrynnikova et al., 1959; Shaw, 1947) reportaram a influência da temperatura e classe de xisto ( classe de xisto se refere ao conteúdo de matéria orgânica) sobre o calor específico.

O calor específico determinado por DSC depende consideravelmente das condições experimentais, por isso é necessário determinar as melhores condições de operação no DSC para obter erros e variações mínimas ( Morad et al., 1995).

Os valores obtidos de calor específico do xisto de Green River (28 l/ton) e do xisto de Kentucky (52 l/ton) por Jones et al., (1980), estavam na faixa de 0,837 a 1,256 J/g °C e de 0,963 a 1,34 J/g °C, respectivamente. O calor específico aumentou com o aumento do conteúdo de óleo na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C.

Também Rajeshwar et al. (1980) concluíram que os valores obtidos de  $cp$  para o xisto de Devonian estavam na faixa de 0,837 a 1,256 J/g °C e aumentavam com o aumento da temperatura.

Os valores obtidos de  $cp$  para xistos de diferentes regiões da China aumentaram proporcionalmente com o aumento da temperatura e os valores maiores de  $cp$  corresponderam aos xistos com maior rendimento de óleo, este comportamento se deve ao maior valor de  $cp$  no querogênio do que nos minerais presentes no xisto. Todos os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C (Wang e Lu, 1987).

Utilizando-se a safira como material de referência, Rajeshwar e DuBow (1981), investigando a influência de algumas propriedades termofísicas do xisto da formação de Green River, mostraram que o  $cp$  aumentou com o aumento do conteúdo de matéria orgânica em temperaturas baixas ( $\leq 125$  °C). Também o  $cp$  calculado aumentou com o aumento da temperatura para xistos cru, retortados e queimados. O  $cp$  do xisto retortado é maior que o  $cp$  do xisto queimado e do xisto cru.

Geralmente são usadas técnicas padrões de regressão linear para desenvolver, a partir de dados experimentais, equações que relacionem os valores de calor específico com temperatura (Rajeshwar et al., 1979). Exemplo de equações:

Para xisto cru:

$$cp = a_1 + b_1T + c_1T^2 + d_1T^3 + e_1T^4 \quad (3.2)$$

Para xisto retortado:

$$cp = a_2 + b_2T + c_2T^2 + d_2T^3 \quad (3.3)$$

Para o xisto queimado:

$$c_p = a_3 + b_3T + c_3T^2 + d_3T^3 \quad (3.4)$$

onde  $T$  = Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$a_n, b_n, c_n, d_n, e_n$  - constantes empíricas

Jones et al. (1980) obtiveram equações desta natureza para representar os dados experimentais do xisto de Colorado.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. Materiais

##### 4.1.1. Amostras

Dois tipos de xistos de diferentes origens foram utilizados neste trabalho: o xisto de Irati proveniente do Brasil e o xisto de New Brunswick (NB) proveniente do Canadá. As amostras do xisto da Formação Irati foram cedidas pela Superintendência da Industrialização do Xisto (SIX), localizada em São Mateus do Sul e as amostras do xisto de NB pela University of British Columbia, no Canadá.

A Tabela 4.1 apresenta as análises para estes dois tipos de xistos estudados. O xisto de NB foi o mesmo usado por Lisbôa em seu trabalho de doutorado (Lisbôa, 1997). As análises de ensaio Fischer do xisto de NB foram feitas por Salib et al. (1997) e do xisto de Irati pela SIX. Os lotes dos xistos (Irati e NB) foram moídos para um tamanho de partícula inferior a 0,25 mm.

A amostra da safira ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) usada como material padrão nas medições de  $C_p$  e a amostra de Índio (In), que serviu para calibrar e verificar constantemente a calibração do calorímetro, foram fornecidas pela Shimadzu Corporation, fornecedores do equipamento.

Para determinar o  $C_p$  no DSC foram usados 6 materiais: xisto cru ( 2 amostras), xisto retornado ( 2 amostras) e xisto queimado ( 2 amostras), da Formação Irati e de New Brunswick. As amostras foram obtidas de uma quantidade disponível de xisto homogeneizada com 32,5 g de xisto cru de Irati e 71,8 g de xisto cru de NB.

TABELA 4.1. Comparação do xisto de New Brunswick e do xisto de Irati em % em massa.

Conteúdo	New Brunswick	Irati
	Análise final (base seca)	
Carbono (orgânico)	10,6	12,89
Carbono (mineral)	2,7	0,67
Hidrogênio	2,05	2,11
Nitrogênio	0,51	0,38
Oxigênio	6,82	2,15
Enxofre	0,92	5,08
Cinzas	73,78	76,72
	Análise de cinzas (base seca)	
SiO <sub>2</sub>	41,9	60,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4	13,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,38	9,64
CaO	9,03	2,70
MgO	3,57	3,19
	Ensaio Fischer ( base seca)	
Óleo	7,76	9,01
Água	1,80	1,84
Gás	1,14	2,09
Resíduos	89,30	87,06

#### 4.1.2. Equipamentos

Neste estudo foram usados os seguintes equipamentos que permitiram determinar o  $C_p$ : Calorímetro de varredura diferencial DSC-50, Analisador termogravimétrico TGA-50 e um Forno Mufla modelo Q.138 M. Tanto o TGA como o Forno Mufla foram utilizados como equipamentos auxiliares.

1. Calorímetro de varredura diferencial tipo fluxo térmico modelo DSC-50 da Shimadzu Corporation foi utilizado nas determinações de calor específico (ver Figura 4.1 extraída do Instruction Manual DSC-50, 1989).
2. Analisador termogravimétrico modelo TGA-50, também da Shimadzu Corporation foi usado na preparação das amostras de xisto retornado e na pesagem das amostras.
3. Forno Mufla modelo Q.318 M foi empregado para preparar as amostras de xisto queimado.

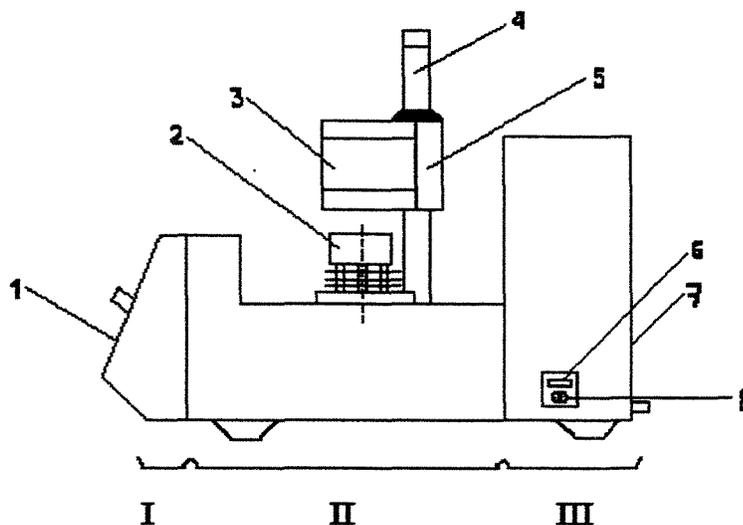


FIGURA 4.1. Esquema do DSC-50. (1). Painel frontal, (2). Célula do DSC, (3). Tampa da célula do DSC, (4). Elevador da tampa da célula, (5). Suporte da tampa, (6). Indicador da vazão de gás, (7). Painel traseiro, (8). Regulador de entrada de gás. I Seção do painel, II Seção do DSC e III Seção elétrica.

No DSC e no TGA foi usado o nitrogênio de alta pureza como gás de arraste. A vazão foi de 50 ml/min e a taxa de aquecimento de 10 °C/min. As cápsulas usadas no DSC e TGA foram de Alumínio (Al) e Platina (Pt) respectivamente. Com as cápsulas de Al pode-se trabalhar com temperaturas até 500 °C e com as cápsulas de Pt até 1500 °C.

Observa-se na Figura 4.2 o esquema de funcionamento de análise térmica que inclui o DSC e o TGA disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos com Sistemas Particulados (LDPSP), pertencente ao Departamento de Termofluidodinâmica (DTF) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP.

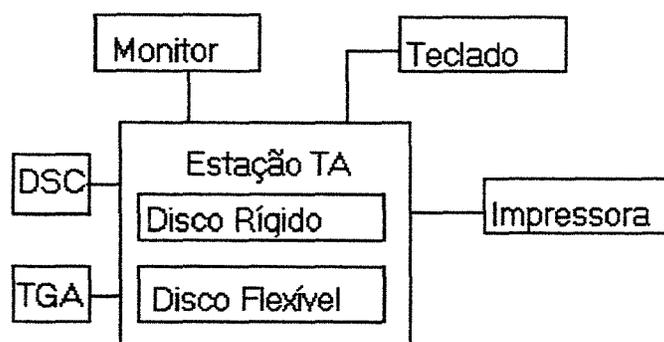


FIGURA 4.2. Diagrama de blocos do sistema de análise térmica.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Preparação das amostras

A partir das amostras de xisto cru citadas na Seção 4.1.1 foram preparadas as amostras de xisto retornado e xisto queimado no LDPSP.

Foi utilizado o analisador termogravimétrico TGA-50 para obter as amostras de xisto retornado. O xisto cru é aquecido numa taxa de aquecimento de 10 °C/min até 110 °C e permanecia nesta temperatura durante um período de 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 é aquecida numa taxa de aquecimento constante até atingir a temperatura final de 550 °C onde é mantida por 30 minutos. As curvas termogravimétricas encontram-se no Apêndice A e relacionam a perda de massa, a temperatura e a taxa de perda de massa com o tempo. A cor do xisto cru mudou de cinza para preto após a retortagem, mantendo-se constante o tamanho das partículas de xisto retortado.

As amostras de xisto queimado foram obtidas após ter sido colocado o xisto cru no Forno Mufla Q.318M à temperatura de 800 °C durante 4 horas para queimar todo o material combustível presente nele. A massa manteve-se constante após 3h de aquecimento. As amostras de xisto queimado de Irati tiveram uma cor cinza-avermelhada; entretanto, nas amostras de xisto de NB, a cor vermelha foi mais forte, devido à maior quantidade de ferro presente.

O xisto cru é o xisto extraído diretamente da mina e geralmente contém 13 % de carbono orgânico e 87 % de matéria orgânica.

O xisto retortado é aquele que sofreu um processo de pirólise e contém aproximadamente 50 % de carbono original e pouco hidrogênio.

### **4.2.2. Determinação do calor específico**

Esta determinação foi realizada em três etapas:

#### a) Obtenção da linha base.

A linha base foi obtida a partir das varreduras de duas cápsulas vazias, previamente pesadas e colocadas uma no suporte da amostra e a outra em um suporte de referência. A cápsula do suporte da amostra, posteriormente, foi utilizada tanto para a varredura da safira como para a varredura da amostra sob estudo. As diferenças de massas entre as cápsulas usadas foi inferior a 0,01 mg, obtendo-se uma maior repetibilidade dos resultados.

A linha base é usada para compensar as diferenças de massas e perdas de calor da amostra estudada e da amostra padrão no calorímetro. É empregada também para determinar a contribuição do calor específico do tipo de material das cápsulas.

b) Obtenção da curva da amostra padrão (safira).

A safira foi usada como padrão de calibração, pois se constitui em um material quimicamente estável no ar com ponto de fusão ao redor de  $2027^{\circ}\text{C}$ , possui alta pureza e elevado valor de  $cp$ . Também é não volátil, não higroscópico e aparentemente não apresenta transições sólido- sólido (Ginnings e Furukawa, 1953).

A obtenção da curva da amostra padrão foi obtida a partir da varredura do calor específico da safira em relação à cápsula disposta no suporte de referência, a qual foi usada na varredura da linha de base. Esta determinação foi usada na calibração da amplitude do equipamento para as medições posteriores do calor específico.

c) Obtenção da curva para a amostra (xisto).

Esta curva foi obtida a partir da varredura da amostra, contida na cápsula disposta no suporte da amostra em relação a cápsula do suporte de referência.

Após a obtenção das curvas DSC, foram medidas com uma régua as amplitudes existentes entre a curva da linha de base e a curva da safira, assim como a amplitude entre a curva da linha de base e a curva do xisto (ver Figura 4.3). Estas amplitudes foram utilizadas para calcular o  $cp$  do xisto através da equação (4.1).

#### 4.2.3. Tratamento matemático para o cálculo do calor específico

As curvas obtidas a partir do DSC: linha de base, curva da amostra padrão (safira) e curva do material analisado (xisto) consistem de três fases conforme a Figura (4.3).

- a) Começo isotérmico.
- b) Período de aquecimento.
- c) Final isotérmico.

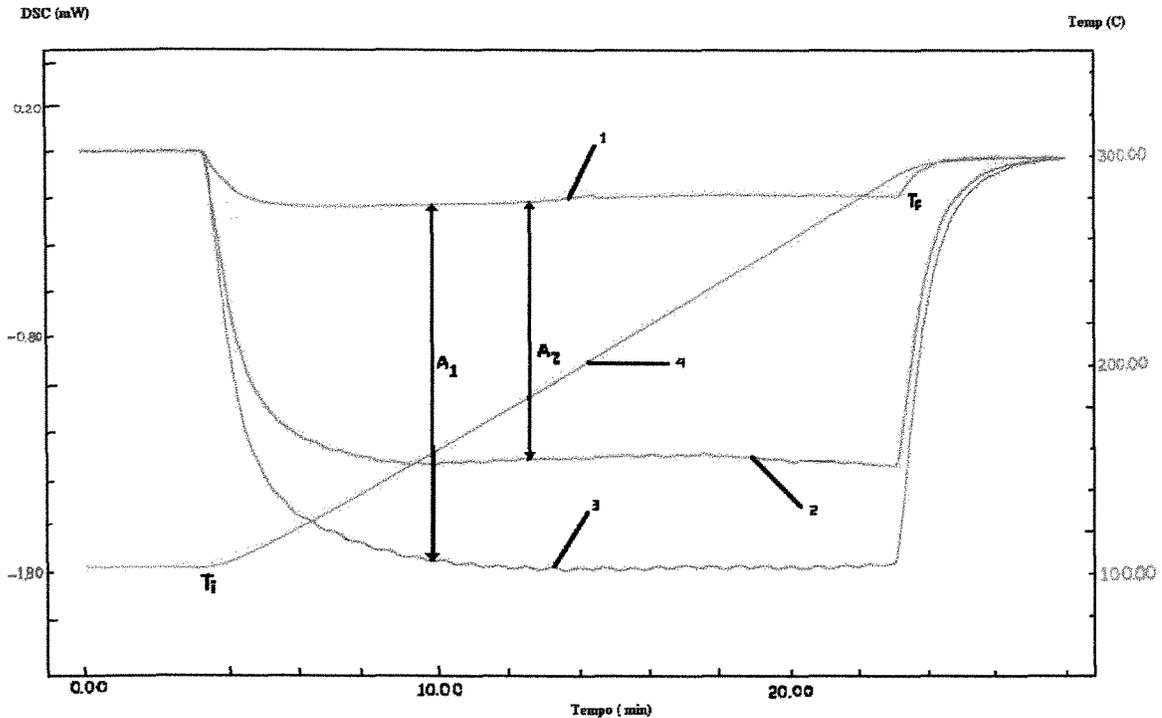


FIGURA 4.3. Curvas DSC obtidas para determinar o calor específico do xisto de Irati e do xisto de NB: (1) curva da linha base, (2) curva do xisto, (3) curva da safira e (4) programa de aquecimento.

A Figura 4.3 mostra esquematicamente a natureza das informações experimentais usadas neste trabalho para determinar o  $cp$  como uma função da temperatura. Cada determinação de  $Cp$  vs  $T$ , conforme a Figura 4.3, necessitou de três etapas, ou seja, obtenção da linha base, a curva da safira e a curva da amostra. A temperatura do equipamento é aumentada da temperatura ambiente até a temperatura inicial do experimento ( $T_i$ ). A aquisição dos dados começou em  $T_i$ ; após 25 min nesta temperatura, para o xisto cru e 10 min, para os xistos retortado e queimado, o equipamento é aquecido novamente à taxa de aquecimento programada de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . No caso do xisto cru garante-se que com 25 min de isoterma ocorre a liberação de toda a água presente, conforme disposto no Apêndice A. O período de aquecimento terminou na temperatura final ( $T_f$ ). Nesta temperatura, também foi feita uma isoterma por 10 min. Este procedimento foi repetido em todos os casos para a medição do  $cp$ . A temperatura inicial utilizada foi sempre de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a temperatura final para o xisto cru foi de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pois nesta temperatura é onde começa a volatilização do xisto, embora alguns gases leves evoluem

#### Capítulo 4: Materiais e Métodos

---

até mesmo a 250 °C. Para o xisto retornado e queimado a temperatura final foi de 500 °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 carbonato que se iniciam em 550 °C. Um típico processo de pirólise ocorre em temperaturas de até 500 °C.

Para a obtenção dos valores de calor específico na faixa de temperatura desejada foi usada a equação (4.1), conforme O'Neill, 1966; Gaur et al., 1978; Wang e Lu, 1987 e Flynn, 1993.

$$c_p^{amostra} = \frac{m_{referência}}{m_{amostra}} \times \frac{A_{amostra}}{A_{referência}} \times c_p^{referência} \quad (4.1)$$

Onde:

$c_p^{amostra}$  = calor específico da amostra ( J/g°C)

$c_p^{referência}$  = calor específico da safira ( J/g°C)

$A_{amostra}$  = amplitude entre a curvas da amostra e a curva da linha base (mm)

$A_{referência}$  = amplitude entre a curvas da safira e a curva da linha base (mm)

$m_{amostra}$  = massa da amostra (mg)

$m_{referência}$  = massa da safira (mg)

A massa do material de referência utilizada nas análises foi o dobro da massa da amostra por ser o xisto um material orgânico. Os valores das massas das amostras usadas nas medições de  $c_p$  estão resumidos na Tabela 4.2.

TABELA 4.2. Massas das amostras usadas nos experimentos.

Massa (mg)	Ensaio Experimentais			
	1	2	3	4
<b>Massa da amostra</b>				
Xisto Cru de Irati	4,72	4,81	4,71	4,74
Xisto Cru de NB	4,87	4,88	4,68	4,68
Xisto Retornado de Irati	4,70	4,68	4,62	4,74
Xisto Retornado de NB	4,70	4,65	4,63	4,67
Xisto Queimado de Irati	4,64	4,79	4,79	4,86
Xisto Queimado de NB	4,81	4,70	4,70	4,66
<b>Massa da safira</b>				
Xisto cru de Irati	9,66	9,66	9,49	9,49
Xisto Cru de NB	9,79	9,79	9,42	9,42
Xisto Retornado de Irati	9,55	9,55	9,33	9,33
Xisto Retornado de NB	9,39	9,55	9,30	9,30
Xisto Queimado de Irati	9,30	9,64	9,58	9,58
Xisto Queimado de NB	9,64	9,49	9,49	9,49

Os valores de  $cp$  da safira, usados na Equação (4.1) para calcular o  $cp$  dos diferentes tipos de xistos, são apresentados na Tabela 4.3 (Ginnings e Furukawa, 1953).

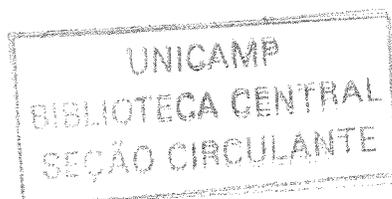


TABELA 4.3. Valores de  $C_p$  da safira.

T( °C)	$C_p$ ( J/g °C)	T( °C)	$C_p$ ( J/g °C)
125	0,9390	290	1,0827
140	0,9575	305	1,0914
155	0,9742	320	1,0994
170	0,9897	335	1,1069
185	0,9998	350	1,1141
200	1,0182	365	1,1212
215	1,0307	380	1,1275
230	1,0425	395	1,1337
245	1,0533	410	1,1396
260	1,0638	425	1,1450
275	1,0734	440	1,1505
285	1,0797	455	1,1555

Fonte: (Ginnings e Furukawa, 1953)

Os dados obtidos no DSC, foram processados utilizando dois métodos diferentes: através da Equação (4.1) (método 1), chamado método de amplitude e usando o software TA-50W SI (método 2).

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. Parâmetros relevantes

Os termo repetibilidade será utilizado neste trabalho para verificar a confiabilidade dos resultados fornecidos pelo DSC.

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.

Nesta seção mostra-se os estudos realizados para a obtenção das melhores condições de operação do DSC, ou seja, condições experimentais, nas quais sejam obtidas incertezas e variações mínimas. Entre os parâmetros que influenciam na repetibilidade dos resultados tem-se: vazão de gás de arraste, taxa de aquecimento e massa da amostra.

Foram mantidas as mesmas condições experimentais em todas as corridas realizadas para a obtenção das curvas do DSC (linha base, safira e amostra de xisto) com a finalidade de minimizar variações nas mesmas.

Todas as análises citadas nesta seção foram feitas com xisto da formação Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C e os valores de  $c_p$  foram calculados através da Equação (4.1).

Usando o software estatístico Origin 6.0, os resultados experimentais foram ajustados por um polinômio de quarta ordem, o qual ajustou-se melhor que outras alternativas aos dados experimentais. O critério para a escolha do melhor ajuste foi feito segundo os valores do desvio médio (D.M) e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos em cada análise.

O desvio médio foi usado para medir o nível de dispersão dos resultados e o coeficiente de correlação para avaliar o nível de ajuste destes dados experimentais ao modelo escolhido. Procedimento semelhante foi utilizado por Morad et al. ( 1995).

◆ Vazão de gás de arraste.

Durante uma análise de DSC, um gás flui continuamente ao redor da amostra para evitar a formação de uma atmosfera autógena, a qual poderia acelerar a velocidade da reação. Além disso, a vazão de gás pode influenciar a transferência de calor do forno para a amostra. O gás de arraste utilizado neste estudo foi o nitrogênio.

Inicialmente os experimentos foram realizados nas vazões de 20, 50 e 100 ml/min, mantendo-se constantes os valores da massa da amostra e a taxa de aquecimento (aproximadamente 4 mg e 10 °C/min), conforme a Tabela 5.1.

TABELA 5.1. Condições experimentais dos testes de DSC: vazão de gás.

Parâmetros	Ensaio experimentais								
	Ensaio 1			Ensaio 2			Ensaio 3		
Vazão de gás ( ml/min)	20	50	100	20	50	100	20	50	100
Taxa de aquecimento ( °C/min)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Massa da amostra ( mg)	4,67	4,67	4,67	4,69	4,69	4,69	4,86	4,86	4,86

As Tabelas B1, B2 e B3, contidas no Apêndice B mostram os resultados experimentais obtidos dos ensaios feitos em triplicata.

A Figura 5.1 mostra os resultados de três análises conduzidas na mesmas condições, conforme listado na Tabela 5.1. Os pontos representam a média dos dados experimentais obtidos em cada vazão, enquanto que as curvas representam o modelo polinomial de quarta ordem ajustado.

Na análise estatística dos resultados empregando-se o polinômio de quarta ordem foram obtidos os seguintes valores para os desvios padrão ( $\sigma$ ) e os coeficientes de

correlação múltipla ( $R^2$ ) nas respectivas vazões: 20 ml/min (D.M = 0,070 e  $R^2 = 0,97838$ ), 50 ml/min (D.M = 0,066 e  $R^2 = 0,97995$ ) e 100 ml/min (D.M = 0,042 e  $R^2 = 0,97701$ ).

As diferenças dos valores de  $cp$  obtidos nas três amostras usadas em todas as análises (20, 50 e 100 ml/min), conforme listado nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 foram devidas a efeitos instrumentais, observados também por Suzuki & Wunderlich (1984), assim como pelas inerentes diferenças em composição das partículas de xisto. Visto que não foi seguido método algum para a amostragem, pois todas as amostras foram obtidas de uma quantidade de xisto bem homogeneizada com 32,5 g e tamanho de partícula < 0,25 mm, de fato considera-se isto uma possível fonte de erro, que afetou por um lado a repetibilidade dos resultados.

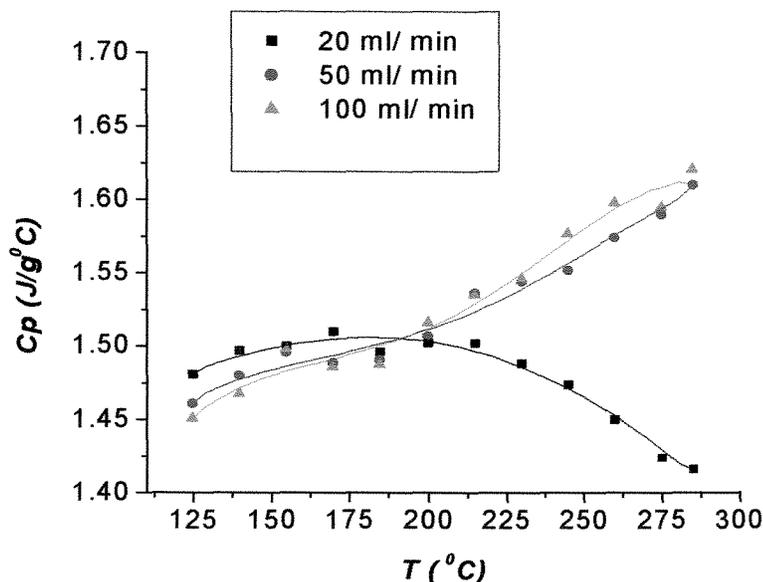


FIGURA 5.1. Variação de  $cp$  do xisto cru de Irati em função de temperatura em diferentes vazões de gás.

Na Figura 5.1 e na Tabela B1 observa-se que o valor de  $cp$  diminui com o aumento da temperatura na vazão de 20 ml/min. Este é um resultado atípico.

Os valores obtido de  $cp$  nas vazões de 50 e 100 ml/min apresentados nas Tabelas B2 e B3 mostraram repetibilidade nos valores médios obtidos, sendo eles quase idênticos

e terminaram com um valor de  $cp$  entre 1,451 e 1,621 J/g<sup>0</sup>C. Conclui-se que dão o mesmo resultado. Podem afetar de forma semelhante.

Em todos os casos estudados, nas vazões de 20, 50 e 100 ml/min, os valores obtidos para os desvios médios podem ser considerados baixos, enquanto que os valores dos coeficientes de correlação não apresentaram diferenças significativas entre si. No entanto foi escolhida a vazão de 50 ml/min, pois seus dados ajustam-se melhor ao modelo escolhido (maior valor de  $R^2$ ), isto é, 97,98 % da variação total em torno da média pode ser explicada pela regressão, ficando apenas 2,02 % com os resíduos.

### ◆ Taxa de aquecimento.

As análises foram realizadas em taxas de aquecimentos de 5, 10 e 15 °C/min na vazão escolhida de 50 ml/min, conforme listado na Tabela 5.2. O resto das condições experimentais como a faixa de temperatura, a massa da amostra e a atmosfera foram mantidas iguais. No Apêndice B, através das Tabelas B4, B5 e B6, observa-se os resultados experimentais destas análises feitas em duplicata para a taxa de aquecimento de 5 °C/min e triplicata para as taxas de 10 e 15 °C/min. Não foi possível obter os resultados da terceira análise na taxa de aquecimento de 5 °C/min. A pequena dispersão entre os resultados foi causada pelas inerentes diferenças em composição do xisto, assim como pelos possíveis erros causados pela amostragem e efeitos instrumentais.

O método utilizado para escolher a melhor taxa de aquecimento foi similar ao utilizado para determinar a melhor vazão. Os desvios médios e os coeficientes de correlação foram os seguintes: taxa de aquecimento de 5 °C/min (D.M = 0,066 e  $R^2 = 0,98026$ ), 10 °C/min ( D.M = 0,037 e  $R^2 = 0,92674$ ) e 15 °C/min ( D.M =0,028 e  $R^2 = 0,94776$ ).

A Figura 5.2 mostra os valores de  $cp$  em função da temperatura, assim como a curva ajustada aos dados experimentais. Os resultados de  $cp$  obtidos com taxa de aquecimento de 5 °C/min foram atípicos, pois diminuem com a temperatura. Foi escolhida a taxa de aquecimento de 15 °C/min por dar os melhores valores de D.M e  $R^2$ .

TABELA 5.2. Condições experimentais dos testes de DSC: taxa de aquecimento.

Ensaio	Massa da Amostra (mg)	Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Vazão de gás (ml/min)
Ensaio 1	4,54	5	50
		10	50
		15	50
Ensaio 2	4,71	5	50
		10	50
		15	50
Ensaio 3	4,67	5	50
		10	50
		15	50

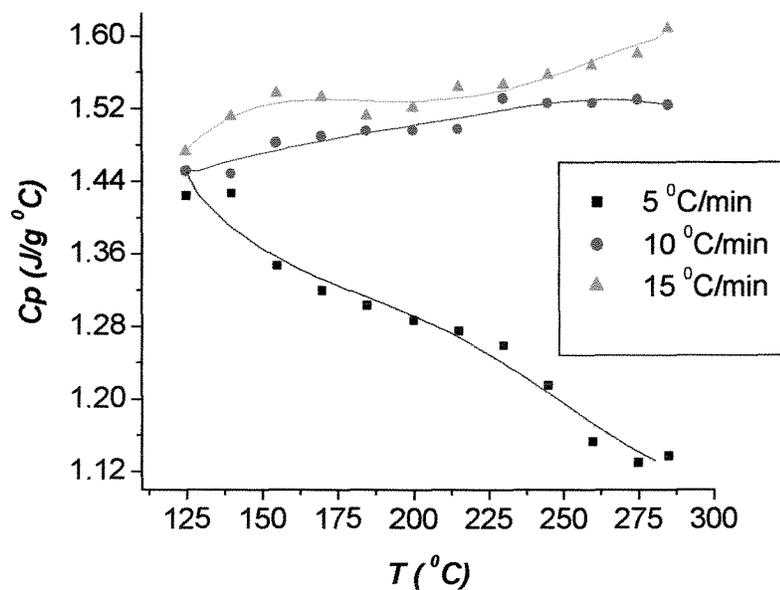


FIGURA 5.2. Variação de  $c_p$  do xisto cru de Irati em função de temperatura em diferentes taxas de aquecimento.

◆ Massa da amostra.

A massa da amostra está implicitamente relacionada com a taxa de aquecimento; cada taxa de aquecimento possui uma massa de amostra ótima. As análises foram conduzidas na taxa de aquecimento (15 °C/min) e vazão de gás (50 ml/min) escolhidos previamente. Os valores das massas das amostras foram aproximadamente de 2, 4, 9 e 14 mg respectivamente. Mostra-se na Tabela 5.3 as condições experimentais utilizadas nesta análise.

TABELA 5.3. Condições experimentais dos testes de DSC: massa da amostra.

Ensaio	Massa da Amostra (mg)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Vazão de gás (ml/min)
Ensaio 1	2,69	15	50
	2,69	15	50
	2,64	15	50
Ensaio 2	4,66	15	50
	4,67	15	50
	4,55	15	50
Ensaio 3	9,72	15	50
	9,63	15	50
	9,61	15	50
Ensaio 4	14,60	15	50
	14,95	15	50
	14,58	15	50

Os resultados experimentais são mostrados nas Tabelas B7, B8, B9 e B10 no Apêndice B, onde foi obtido repetibilidade dos resultados em cada valor de massa analisada, sendo as causas dessas pequenas diferenças as mesmas que influenciaram na escolha da melhor vazão e da melhor taxa de aquecimento. Os desvios médios e os

coeficientes de correlação obtidos para cada amostra foram: 2 mg (D.M = 0,029 e  $R^2 = 0,7494$ ), 4 mg (D.M = 0,076 e  $R^2 = 0,90933$ ), 9 mg (D.M = 0,02 e  $R^2 = 0,93789$ ) e 14 mg (D.M = 0,013 e  $R^2 = 0,94889$ ). Foi escolhida como a melhor massa 14 mg, pelos resultados de desvio e coeficiente de correlação obtidos.

Na Figura 5.3 mostra-se os resultados das quatro análises conduzidas nas mesmas condições, conforme listado na Tabela 5.3.

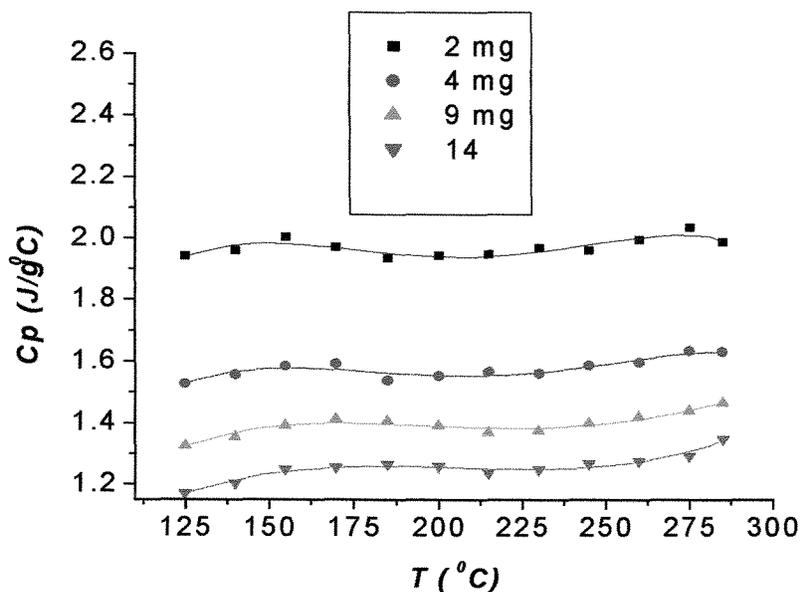


FIGURA 5.3. Variação de  $cp$  do xisto cru de Irati com a temperatura em diferentes massas da amostra.

As diferenças de  $cp$  entre as amostras são muito grandes para serem considerados erros de método. Estes valores não deveriam variar com a massa da amostra, apesar de que vários pesquisadores afirmam que a massa da amostra se influencia nos valores de  $cp$ . Recomenda-se fazer um estudo mais profundo do comportamento de  $cp$  com variação da massa para estes xistos.

Existem outros fatores que não foram discutidos neste trabalho e que influenciam na repetibilidade dos resultados finais: material da cápsula e posicionamento dela no suporte no interior do forno. Outro grande problema, que introduz erros na determinação do  $cp$  foi a dificuldade de manter uma resistência térmica constante através das interfaces sólido-sólido. Estas interfaces neste estudo são entre calorímetro-cápsula da amostra e entre cápsula da amostra-xisto (safira). Qualquer movimento provocado pela purga de gás,

vibração, curvatura da safira e amostra afetam a resistência térmica e alteram o fluxo de calor.

## **5.2. Análises dos dados termogravimétricos**

As Figuras apresentadas no Apêndice A mostram os dados experimentais da perda de massa, temperatura e taxa de perda de massa dos xistos estudados pela técnica de TGA não isotérmica.

Na termogravimetria dos xistos estudados, a perda de massa experimentada pelo material está associada à produção de voláteis.

Em geral, após o período de secagem das amostras (temperatura 110 °C) não houve variação na massa das amostras até temperaturas de 185 °C. Como descrito no capítulo 4, o valor para a temperatura final de 550 °C foi escolhida com a finalidade de evitar a contribuição da perda de massa por reações de decomposição de carbonatos.

Observa-se nas figuras obtidas que o xisto da formação Irati apresentou uma perda de massa maior que o xisto de New Brunswick. Pelo fato do xisto de Irati apresentar um teor de óleo maior, que o xisto de NB, esperava-se este comportamento.

## **5.3. Resultados obtidos para o calor específico**

O Apêndice D mostra as Figuras com suas respectivas curvas DSC: curva da linha base, curva da amostra padrão (safira) e curva da amostra (xisto), obtidas pelo método 1 e 2, respectivamente, a partir das quais calcula-se os valores de *cp*. O calor específico foi calculado para o xisto cru na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C e para os xistos retortados e queimados na faixa de 100 °C a 500 °C.

As condições experimentais empregadas nas análises foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min, vazão de gás de 50 ml/ min e massa da amostra de 4 mg. A faixa de temperatura analisada para o xisto cru foi de 100 °C a 300 °C e para os xistos retortados e queimados de 100 °C a 500 °C.

### **5.3.1. Xisto da Formação Irati**

#### **5.3.1.1. Xisto cru de Irati**

As Tabelas C1 e C2 encontradas no Apêndice C, mostram os valores de calor específico do xisto cru de Irati como resultado dos ensaios experimentais, calculados pelos métodos 1 e 2, respectivamente. Utilizando o software estatístico Origin versão 6.0, foram analisados estatisticamente os resultados pelo método de análise de regressão linear.

A Figura 5.4 mostra a variação do  $c_p$  com a temperatura calculados pelos métodos 1 e 2 para o xisto cru de Irati na faixa de 100 °C a 300 °C. Nesta Figura são observados os dados experimentais através dos pontos e a curva ajustada ao polinômio correspondente.

Nas Tabelas C1 e C2 observa-se como os valores de  $c_p$  obtidos na faixa de temperatura estudada apresentam pouca variação, aumentando de 1,30 J/g °C a 1,372 J/g °C (método 1) e de 1,322 J/g °C a 1,472 J/g °C (método 2), sendo mais pronunciadas as variações de  $c_p$  calculados pelo método 2 que pelo método 1 (Figura 5.4).

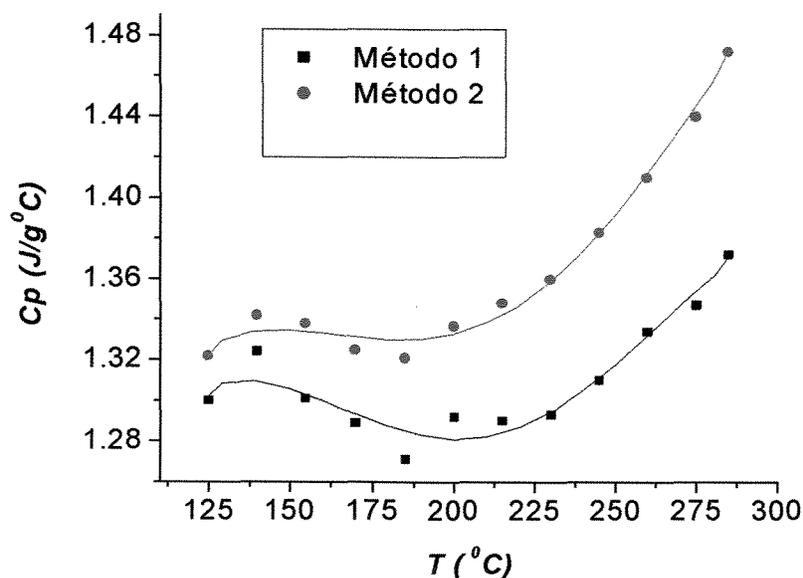


FIGURA 5.4. Variação do  $c_p$  com a temperatura para o xisto cru de Irati ( método 1 e 2).

As constantes empíricas calculadas para as equações de regressão do xisto cru de Irati estão na Tabela 5.4 e 5.5. As Equações (5.1) e (5.2) mostram os modelos a partir das constantes calculadas. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para o modelo representado pela Equação (5.1) foi de 0,9231 e para o modelo da Equação (5.2) foi de 0,9995.

TABELA 5.4. Constantes empíricas da equação ajustada para o xisto cru de Irati (método 1).

$b_{10}$ [J/g °C]	$b_{11}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{12}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{13}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]	$b_{14}$ [J/g (°C) <sup>5</sup> ]
-0,442	$3,8 \times 10^{-2}$	$-2,97 \times 10^{-4}$	$9,75 \times 10^{-7}$	$-1,14 \times 10^{-9}$

$$C_p = -0,442 + 3,8 \times 10^{-2} T - 2,97 \times 10^{-4} T^2 + 9,75 \times 10^{-7} T^3 - 1,14 \times 10^{-9} T^4 \quad (5.1)$$

TABELA 5.5. Constantes empíricas da equação ajustada para o xisto cru de Irati (método 2).

$b_{20}$ [J/g °C]	$b_{21}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{22}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{23}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]	$b_{24}$ [J/g (°C) <sup>5</sup> ]
-0,126	$3,01 \times 10^{-2}$	$-2,36 \times 10^{-4}$	$7,62 \times 10^{-7}$	$-8,63 \times 10^{-10}$

$$C_p = -0,126 + 3,01 \times 10^{-2} T - 2,36 \times 10^{-4} T^2 + 7,62 \times 10^{-7} T^3 - 8,63 \times 10^{-10} T^4 \quad (5.2)$$

### 5.3.1.2. Xisto retornado de Irati

O calor específico do xisto retornado foi calculado da mesma maneira que o xisto cru. As Tabelas C3 e C4 (Apêndice C) mostram os resultados obtidos de  $c_p$  para o xisto retornado de Irati calculado por ambos métodos, na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C.

A Figura 5.5 mostra a variação de  $c_p$  com a temperatura do xisto retornado de Irati, ajustado através do modelo polinomial na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C. O calor específico aumenta relativamente com a temperatura em toda sua extensão.

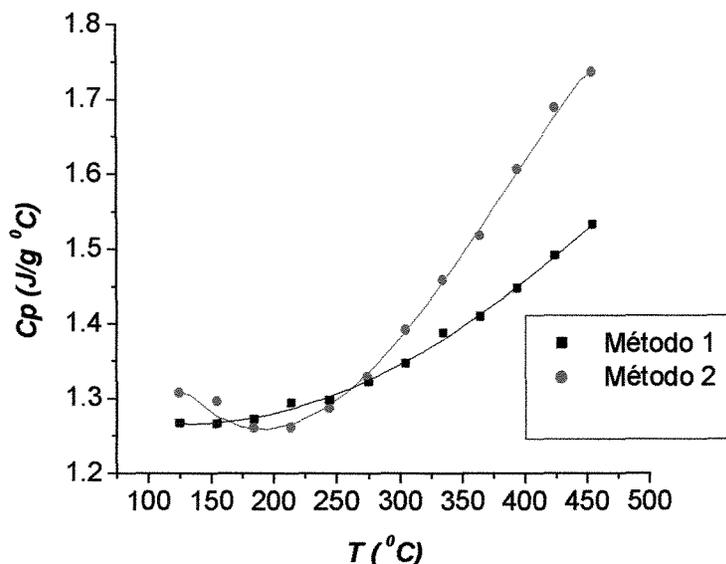


FIGURA 5.5. Variação do  $c_p$  com a temperatura para o xisto retornado de Irati (método 1 e 2).

Os valores das constantes empíricas para este tipo de xisto são listados nas Tabelas 5.6 e 5.7. As Equações (5.3) e (5.4) apresentam os modelos com as constantes calculadas. No caso do modelo obtido a partir do método 1, o coeficiente de correlação foi de 0,9979 e pelo método 2 foi de 0,9995.

TABELA 5.6. Constantes empíricas da equação ajustada para o xisto retornado de Irati (método 1).

$b_{30}$ [J/g °C]	$b_{31}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{32}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{33}$ [J/ (°C) <sup>4</sup> ]
1,33	$-9,76 \times 10^{-4}$	$4,02 \times 10^{-6}$	$-1,97 \times 10^{-9}$

$$C_p = 1,33 - 9,76 \times 10^{-4} T + 4,02 \times 10^{-6} T^2 - 1,97 \times 10^{-9} T^3 \quad (5.3)$$

TABELA 5.7. Constantes empíricas da equação ajustada para o xisto retortado de Irati (método 2).

$b_{40}$ [J/g °C]	$b_{41}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{42}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{43}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]
1,87	$-7,11 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-5}$	$-2,1 \times 10^{-8}$

$$C_p = 1,87 - 7,11 \times 10^{-3} T + 2,46 \times 10^{-5} T^2 - 2,1 \times 10^{-8} T^3 \quad (5.4)$$

### 5.3.1.3. Xisto queimado de Irati

O procedimento seguido para obter os valores de  $c_p$  do xisto queimado foi o mesmo que o utilizado nos xistos cru e retortado. As Tabela C5 e C6 do Apêndice C apresentam os valores de  $c_p$  obtidos pelos dois métodos.

A Figuras 5.6 mostra a variação do  $c_p$  com a temperatura para o xisto queimado de Irati, bem como o modelo polinomial ajustado. As curvas obtidas tiveram um comportamento similar, apesar das variações terem sido mais pronunciadas na curva do método 2.

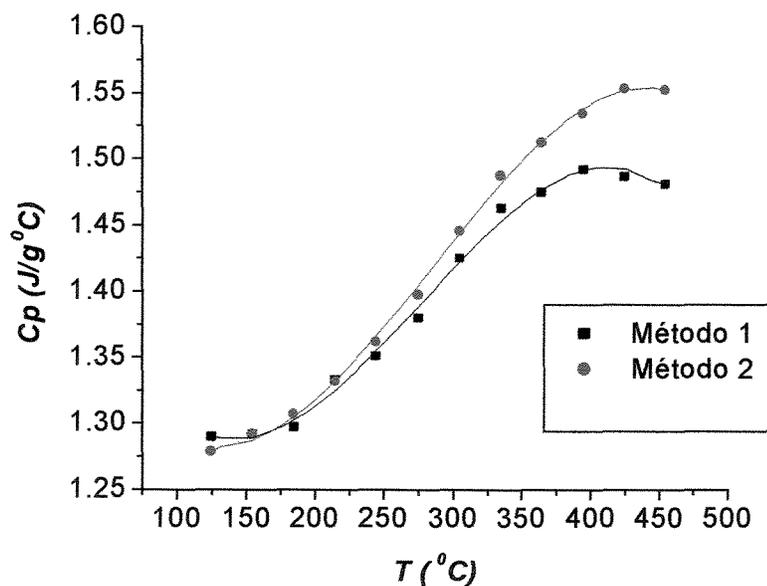


FIGURA 5.6. Variação do  $c_p$  com a temperatura para o xisto queimado de Irati (método 1 e 2).

Os valores das constantes empíricas para as Equações (5.5) e (5.6) constam nas Tabelas 5.8 e 5.9.

TABELA 5.8. Constantes empíricas da Equação de regressão para o xisto queimado de Irati (método 1).

$b_{50}$ [J/g °C]	$b_{51}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{52}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{53}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]
1,52	$-3,69 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{-5}$	$-2,09 \times 10^{-8}$

A Equação de regressão (5.5) mostra a equação ajustada para o xisto queimado de Irati. O valor do coeficiente de correlação foi de 0,9954.

$$C_p = 1,52 - 3,69 \times 10^{-3} T + 1,74 \times 10^{-5} T^2 - 2,09 \times 10^{-8} T^3 \quad (5.5)$$

TABELA 5.9. Constantes empíricas da Equação de regressão para o xisto queimado de Irati (método 2).

$b_{60}$ [J/g °C]	$b_{61}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{62}$ [J/g(°C) <sup>3</sup> ]	$b_{63}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]
1,47	$-3,14 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-5}$	$-1,82 \times 10^{-8}$

O coeficiente de correlação obtido para a Equação de regressão (5.6), que representa o xisto queimado de Irati (método 2) foi de 0,9986.

$$C_p = 1,47 - 3,14 \times 10^{-3} T + 1,56 \times 10^{-5} T^2 - 1,82 \times 10^{-8} T^3 \quad (5.6)$$

#### 5.3.1.4. Comparação dos xistos cru, retornado e queimado da Formação Irati

A Figura 5.7 apresenta uma comparação entre os valores de  $c_p$  obtidos para os xistos cru, retornado e queimado da Formação Irati.

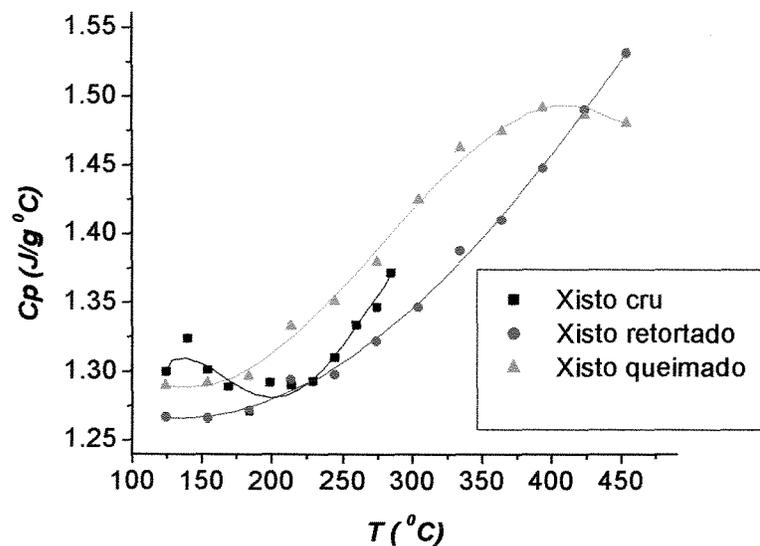


FIGURA 5.7. Xistos cru, retortado e queimado de Irati (método 1).

### 5.3.2. Xisto de New Brunswick

#### 5.3.2.1. Xisto cru de New Brunswick

As Tabelas C7 e C8 (Apêndice C) apresentam os resultados obtidos para o xisto cru de New Brunswick na faixa de 100 °C a 300 °C, calculados pelo método 1 e 2 respectivamente.

Na Figura 5.8 vemos os valores de  $c_p$  do xisto cru de New Brunswick, onde a faixa de variação de  $c_p$  é maior pelo método 2, que pelo método 1 ao longo da faixa de temperatura estudada.

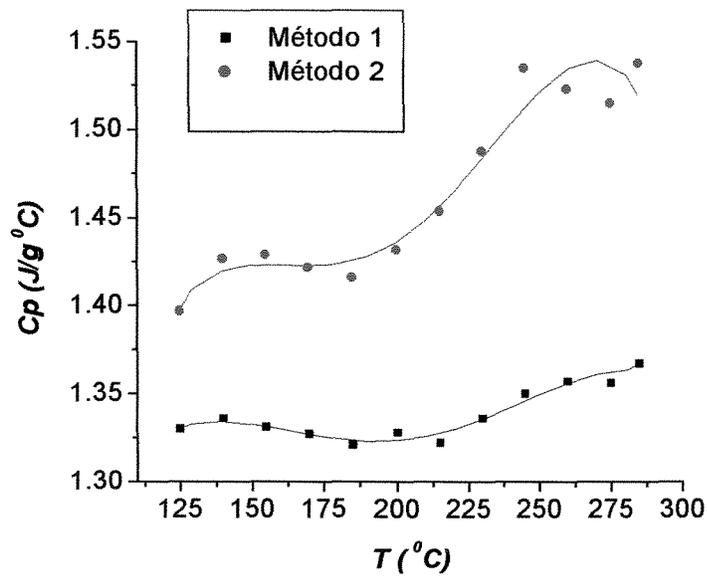


FIGURA 5.8. Variação do  $c_p$  com a temperatura para o xisto cru de NB (método 1 e 2).

As Tabelas 5.10 e 5.11 apresentam os valores das constantes empíricas das Equações (5.7) e (5.8), cujos coeficientes de correlação foram 0,9439 e 0,9441.

TABELA 5.10. Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto cru de New Brunswick. (método 1)

$b_{70}$ [J/g °C]	$b_{71}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{72}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{73}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]	$b_{74}$ [J/g (°C) <sup>5</sup> ]
0,0922	$2,73 \times 10^{-2}$	$-2,18 \times 10^{-4}$	$7,42 \times 10^{-7}$	$-9,09 \times 10^{-10}$

$$C_p = 0,0922 + 2,73 \times 10^{-2} T^2 - 2,18 \times 10^{-4} T^3 + 7,42 \times 10^{-7} T^4 - 9,09 \times 10^{-10} T^5 \quad (5.7)$$

TABELA 5.11. Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto cru de New Brunswick. (método 2)

$b_{80}$ [J/g °C]	$b_{81}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{82}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{83}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]	$b_{84}$ [J/g (°C) <sup>5</sup> ]
-2,02	$7,53 \times 10^{-2}$	$-6,05 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-6}$	$-2,66 \times 10^{-9}$

$$C_p = -2,02 + 7,53 \times 10^{-2} T^2 - 6,05 \times 10^{-4} T^3 + 2,11 \times 10^{-6} T^4 - 2,66 \times 10^{-9} T^5 \quad (5.8)$$

### 5.3.2.2. Xisto retornado de New Brunswick

As Tabelas C9 e C10 encontradas no Apêndice C mostram os resultados de  $c_p$  do xisto retornado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C.

Através da Figura 5.9 observamos a variação do  $c_p$  com a temperatura para o xisto retornado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C, ajustado através do modelo polinomial.

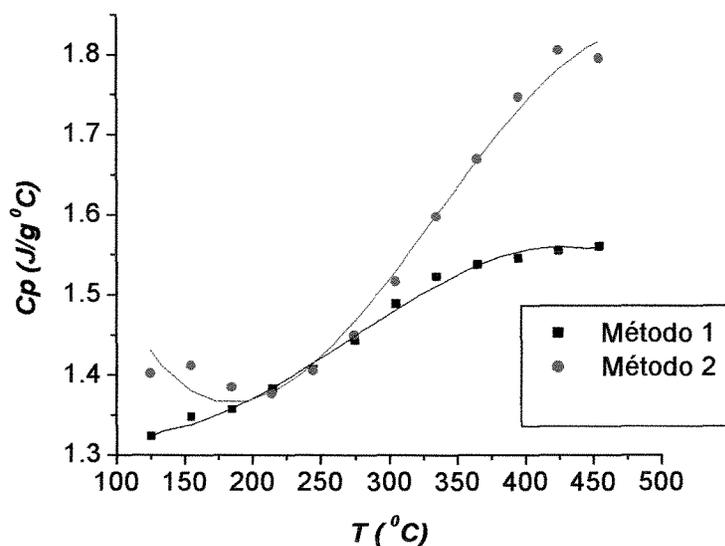


FIGURA 5.9. Variação do  $c_p$  com a temperatura do xisto retornado de New Brunswick. (método 1 e 2).

Os valores das constantes empíricas calculada para o xisto retornado de New Brunswick são listadas nas Tabelas 5.12 e 5.13. As Equação (5.9) e (5.10), apresentam os modelos com os coeficientes calculados, sendo os coeficientes de correlação 0,9941 e 0,9874, respectivamente.

TABELA 5.12. Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto retornado de New Brunswick (método 1).

$b_{90}$ [J/g °C]	$b_{91}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{92}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{93}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]
1,44	$-2,2 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-5}$	$-1,52 \times 10^{-8}$

$$C_p = 1,44 - 2,2 \times 10^{-3} T + 1,23 \times 10^{-5} T^2 - 1,52 \times 10^{-8} T^3 \quad (5.9)$$

TABELA 5.13. Constantes empíricas da equação de regressão para o xisto retornado de New Brunswick (método 2).

$b_{100}$ [J/g °C]	$b_{101}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{102}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{103}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]
2,12	$-9,33 \times 10^{-3}$	$3,49 \times 10^{-5}$	$-3,47 \times 10^{-8}$

$$C_p = 2,12 - 9,33 \times 10^{-3} T + 3,49 \times 10^{-5} T^2 - 3,47 \times 10^{-8} T^3 \quad (5.10)$$

### 5.3.2.3. Xisto queimado de New Brunswick

As Tabelas C11 e C12 no Apêndice C apresentam os valores de  $c_p$  do xisto queimado de New Brunswick obtidos pelos métodos 1 e 2.

A Figura 5.10 mostra a variação do  $c_p$  com a temperatura para o xisto queimado de New Brunswick. Conforme as Tabelas 5.34 e 5.35 os valores de  $c_p$  aumentam

continuamente ao longo da faixa de temperatura estudada. No intervalo de temperatura de 320 °C a 425 °C o material apresenta uma transição de fase, também observado em outros materiais (Rajeshwar et al., 1980).

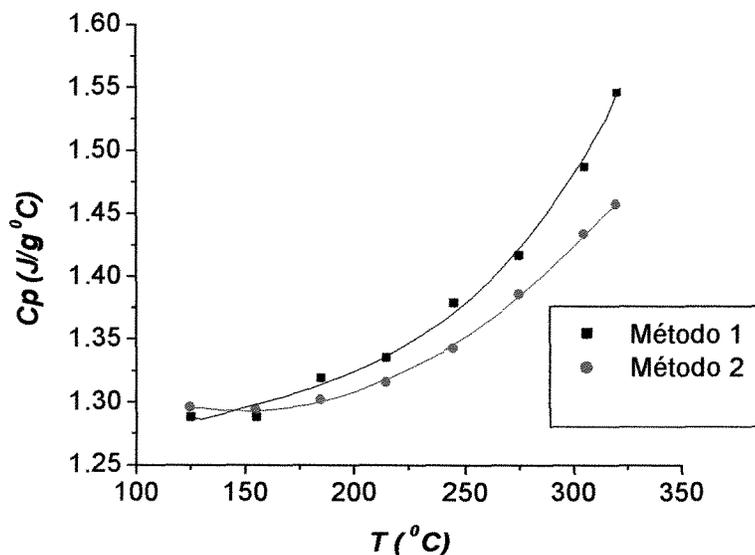


FIGURA 5.10. Variação do  $C_p$  com a temperatura do xisto queimado de New Brunswick (método 1 e 2).

As Tabelas 5.14 e 5.15 mostram as constantes empíricas das equações de regressão do xisto queimado de New Brunswick. As equações (5.11) e (5.12) mostram os modelos ajustados a partir dos coeficientes calculados, sendo os coeficientes de correlação 0,9949 e 0,9990 respectivamente.

TABELA 5.14. Constantes empíricas para o xisto queimado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 1).

$b_{110}$ [J/g °C]	$b_{111}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{112}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{113}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]
1,14	$2,23 \times 10^{-3}$	$-1,26 \times 10^{-5}$	$2,96 \times 10^{-8}$

$$C_p = 1,14 + 2,23 \times 10^{-3} T - 1,26 \times 10^{-5} T^2 + 2,96 \times 10^{-8} T^3 \quad (5.10)$$

TABELA 5.15. Constantes empíricas para o xisto queimado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 2).

$b_{120}$ [J/g °C]	$b_{121}$ [J/g (°C) <sup>2</sup> ]	$b_{122}$ [J/g (°C) <sup>3</sup> ]	$b_{123}$ [J/g (°C) <sup>4</sup> ]
1,43	$-1,83 \times 10^{-3}$	$6,26 \times 10^{-6}$	$-7,82 \times 10^{-10}$

$$C_p = 1,43 - 1,83 \times 10^{-3} T + 6,26 \times 10^{-6} T^2 - 7,82 \times 10^{-10} T^3 \quad (5.11)$$

#### 5.3.2.4. Comparação dos xistos cru, retornado e queimado de New Brunswick

A seguir, na Figura 5.12 observa-se uma comparação feita aos xistos cru, retornado e queimado de New Brunswick.

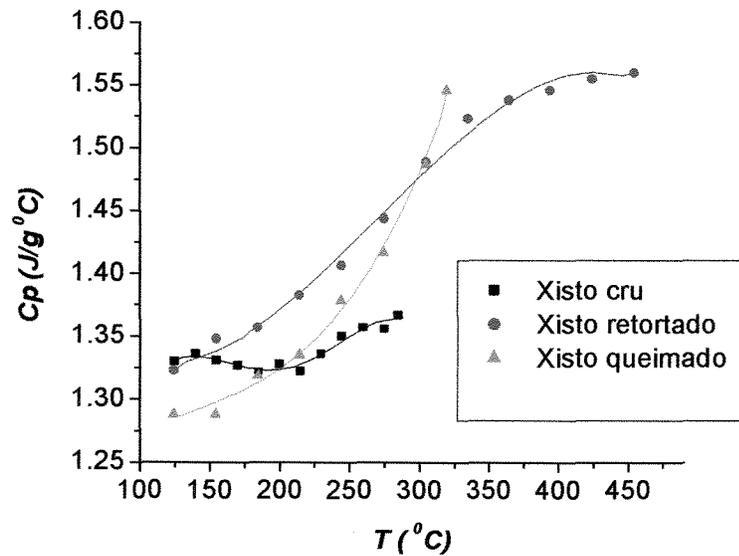


FIGURA 5.11. Xistos cru, retornado e queimado de New Brunswick.

**5.4. Comportamento de  $C_p$  vs  $T$  para os xistos cru, retornado e queimado, da Formação Irati e de New Brunswick.**

As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 mostram uma comparação dos calores específicos dos xistos de Irati e de NB (cru, retornado e queimado), calculados pelo método 1.

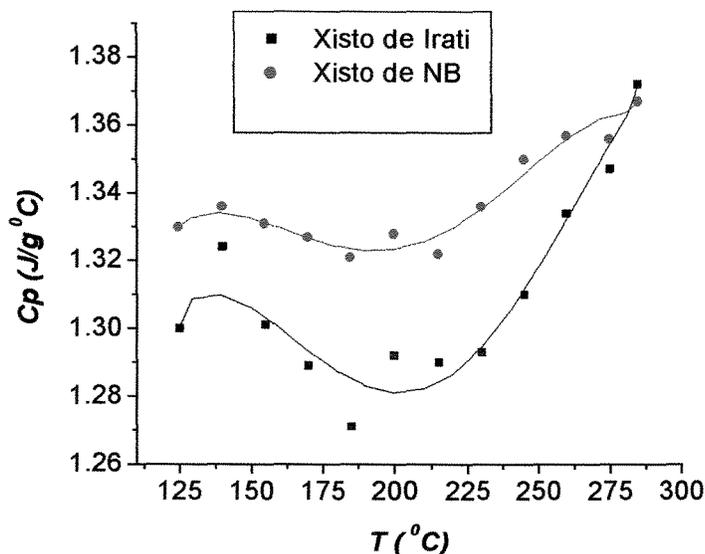


FIGURA 5.12. Comportamento de  $C_p$  vs  $T$  para os xistos cru de Irati e de NB.

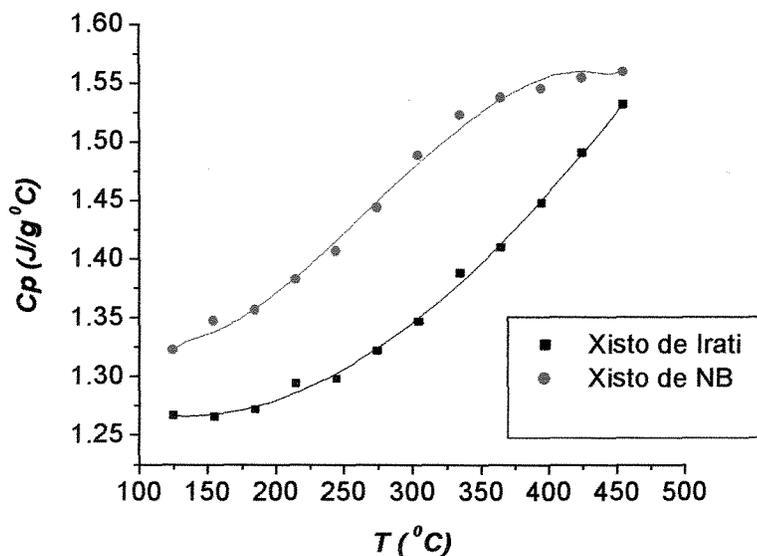


FIGURA 5.13. Comportamento de  $C_p$  vs  $T$  para os xistos retornado de Irati e de NB.

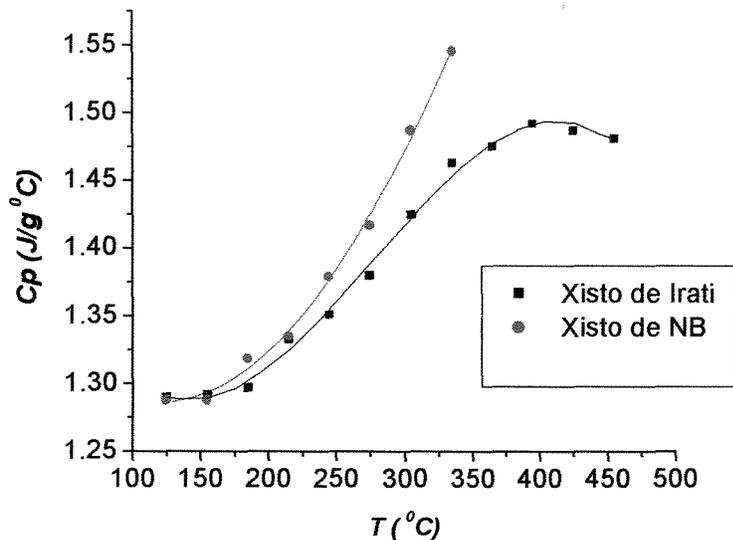


FIGURA 5.14. Comportamento de  $C_p$  vs  $T$  para os xistos queimados de Irati e de NB.

Observa-se através das Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 e das Tabelas C1, C3, C5, C7, C9 e C11, que representam os dados de  $cp$  calculados pelo método 1 (Apêndice C), como o comportamento destes xistos foi bem parecido em toda sua extensão na magnitude de valor de  $cp$ .

Os valores de  $cp$  obtidos do xisto de NB foram maiores em todos os casos, que do xisto de Irati. Pelo fato do xisto de Irati apresentar um teor de óleo maior que o xisto de NB, esperava-se que o  $cp$  fosse maior.

Apesar de terem sido ajustadas equações polinomiais de quarta ordem para o xisto cru e de terceira ordem para o xisto retornado e queimado, existem modelos por exemplo de sexta ordem que representam melhor os dados experimentais, pois o valor de seu coeficiente de correlação ( $R^2$ ) está mais perto de um, que é o valor máximo possível deste coeficiente. Quanto mais próximo de um estiver  $R^2$ , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados experimentais. Tendo em conta que na modelagem é desejável ter relações simples que representem os resultados obtidos e facilitem dessa forma os cálculos, foram escolhidos os modelos de quarta e terceira ordem.

As análises do xisto de Irati e do xisto de NB foram feitas em condições experimentais diferentes (taxa de aquecimento  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e massa da amostra de 4 mg) às obtidas na seção 5.1 (taxa de aquecimento  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e massa da amostra 14 mg), por não

ter sido realizado ao começo das análises um estudo rigoroso destes parâmetros. No entanto, os parâmetros utilizados nas análises foram os mesmos que Wang & Lu (1987) e Jones et al. (1980) usaram em seus estudos para determinar o  $cp$  de xistos Chineses e de Colorado, respectivamente.

Foi feita mais uma análise em duplicata nas condições experimentais ótimas, ou seja, as condições nas quais os parâmetros obtidos foram: vazão de gás de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massa da amostra de aproximadamente 14 mg. Os resultados obtidos mostraram uma boa repetibilidade, com relação aos valores presentes na Tabela B.10. Isto confirma, que sob estas condições é possível obter resultados reprodutíveis e confiáveis para o xisto de Irati.

A Tabela 5.16 mostra os resultados obtidos nestes ensaios adicionais e o valor médio obtido da Tabela B.10. A massa das amostras utilizadas foram de 14,05 mg (amostra 1) e 14,06 mg (amostra 2).

A precisão obtida nestas análises foi de +/- 5 %, similar a aquela obtida quando é usado este método para calcular o  $cp$ .

Na Seção 5.2 é mostrado os valores de  $cp$  pelo método 1 e 2 respectivamente. Em todas as análises os valores obtidos pelo método 2 foram maior, esta diferença deve-se ao fato de que as curvas DSC são corrigidas através do software, obtendo-se maior precisão e dispersão dos resultados (ver Figuras representativas dos resultados calculados pelo método 2). No caso do cálculo de  $cp$ , utilizando o método 1 corre-se o risco de aumentar os erros experimentais, a medição das amplitudes são feitas com uma régua, sendo esta a principal fonte de erros. É preciso lembrar que uns dos grandes problemas no cálculo de  $cp$  por calorimetria é a dificuldade de obter isotermas inicial e final estáveis, também as diferenças entre as amplitudes das corridas da linha base, safira e amostra.

TABELA 5.16. Resultados de  $c_p$  dos ensaios adicionais realizados para o xisto cru da Formação Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C.

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)		Valor médio (Tabela B.10)
	Ensaio 1	Ensaio 2	
125	1,242	1,22	1,172
140	1,260	1,245	1,204
155	1,305	1,294	1,251
170	1,317	1,32	1,256
185	1,292	1,305	1,266
200	1,317	1,30	1,259
215	1,317	1,313	1,239
230	1,335	1,33	1,251
245	1,359	1,354	1,269
260	1,375	1,368	1,278
275	1,383	1,376	1,294
285	1,415	1,411	1,349



## CAPITULO 6

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto estudar o comportamento do  $cp$  de dois xistos: o xisto da Formação Irati e o xisto de New Brunswick. Os dados experimentais foram obtidos usando um calorímetro de varredura diferencial DSC-50 da Shimadzu Corporation. Em seguida, estes dados foram processados empregando dois métodos diferentes: O método de amplitude, utilizando a Equação (4.1) citada na Seção 4.2.3 (método 1) e utilização do software TA-50W-SI (método 2).

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- ◆ O DSC é uma técnica dinâmica e sua principal vantagem é a possibilidade de efetuar leituras acessíveis para determinações de rotina, diferentes das técnicas estáticas as quais consomem muito mais tempo.
- ◆ As medições de  $cp$  são afetadas por: vazão de gás de arraste, taxa de aquecimento e massa da amostra. Foi comprovado que em condições experimentais de vazão de gás de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massa da amostra de 14 mg é possível obter resultados repetíveis para estes xistos.
- ◆ O  $cp$  aumenta de forma global com a temperatura para os diferentes tipos de xistos (cru, retornado e queimado), apesar de apresentar um comportamento irregular. Isto é causado pelas inerentes diferenças em composição das partículas de xisto. Wang e Lu (1987) em xistos Chinês; Donald et al., (1980) em xistos de Colorado e Rajeshwar e DuBow (1980) em xistos de Devonian também observaram comportamentos parecidos.
- ◆ Foram desenvolvidas equações as quais descrevem a dependência do  $cp$  com a temperatura nos xistos cru, retornado e queimado.

## Capítulo 6: Conclusões

---

Espera-se que os resultados obtidos no presente trabalho sejam de utilidade no procedimento de projetos de processos com xisto, visto que as propriedades termofísicas são importantes para a descrição dos fenômenos térmicos.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.**

1. Realização de estudos envolvendo outros xistos para verificar se as correlações obtidas possuem aplicabilidade geral nas determinações de *cp*. Também, realizar estudos envolvendo os xistos utilizados neste trabalho, em busca de reprodutibilidade de resultados.
2. Realização de estudos envolvendo fatores que afetam a repetibilidade dos resultados e que não foram discutidos neste trabalho.
3. Explorar mais o uso do DSC na busca de outras propriedades termofísicas do xistos como: calor de reação da pirólise e condutibilidade térmica.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLRED, V. D., Kinetics of Oil Shale Pyrolysis, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, v.62, p. 55-60, 1966, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

ALLRED, V. D., NIELSON, G. I. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, v.61, 60 p, 1965, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

BEGARELLA, J. J. Conferências do simpósio sobre ciência e tecnologia do xisto, 1971, Curitiba, Paraná. *Geologia da Formação Irati*. Rio de Janeiro, 1971, p. 1-79.

BROWN, M. E. *Introduction to Thermal Analysis*. London, Chapman and Hall, 1988, p. 1-6, 23-49.

CAMPBELL, J. H., KOSKINAS, G., STOUT, N. Lourenço Livermore Lab. Rep., *UCRL-52089*, 1974, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

CUMMINS, J. J., ROBINSON, W. E. *USBM Rep. Inv.*, 7620, 1972, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

DERICCO, L., BARRICK, P. L. Pyrolysis of Oil Shale. *Journal Industrial and Engineering Chemistry*, v. 48, n. 8, p. 1317-1319, 1956.

DODD, J. W., TONGE, K. H. *Thermal Methods*. London, John Wiley & Sons, 1987, 337 p.

DE BARROS, T. M. V. R., SANTOS RUI C., FERNANDES, A. C., DA PIEDADE, M. E. M. Accuracy and precision of heat capacity measurements using a heat flux differential scanning calorimeter. *Thermochimica Acta*, v. 269/270, p. 51-60, 1995.

## Referências Bibliográficas

---

DULHUNTY, J. A. *Proc. Roy. Soc. (NSW)*, v.76, 268p, 1943, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

FRANKS, A. J., GOODIER, B. D. Preliminary Study of the Organic Matter of Colorado Oil Shales, *Quart. Colorado School of Mines*, v. 17, n. 4, Suppl. A, 1922.

FOUSETT, D. W., George, J. H., CARPENTER, H. C. *Ibid* 7889, 1974, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

FINUKANE. D., GEORGE, J. H., HARRIS, H. G. *Fuel*, v.56, 65 p, 1977.

FLYNN, J. H. Analysis of DSC results by integration. *Thermochimica Acta*, v. 217, p. 129-149, 1993.

GARN, P. D. *Thermoanalytical Methods of Investigation*. New York. Academic Press, , 1965, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

GAVIN, M. J., SHARP, L. H. *USBM Rep. Inv 2152*, 1920, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

GINNINGS, D. C., FURAKAWA, G. T. Heat capacity standards for the range 14 to 1200 K. *Journal American Chemistry Society*, v. 75, p. 522-527, 1953.

GUAR, U., MENTA, A & WUNDERLICH, B. Heat Capacity Measurements by Computer-Interfaced DSC. *Journal of Thermal Analysis*, v. 13, p. 71-84, 1978.

HAINES, J. P. *Thermal Methods of Analysis*. 1.ed. London, Chapman & Hall, 1995, p. 63-122.

HATAKEYMA, T., KANETSUNA, H. Thermal analysis of polymer samples by the Round Robin Method. Part III. Heat capacity measurement by DSC. *Thermochimica Acta*, v. 146, p. 311-316, 1989.

## Referências Bibliográficas

---

HERRELL, A Y. Preliminary studies on the recovery of oil from chattanooga shale. *Thermochimica Acta*, v. 19, p. 125-128, 1980.

HADDADIN, R. H., MIZEYET, F. A. Thermogravimetric Analysis Kinetics of Jordan Oil Shale. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, v. 13, n. 13, p. 332-336, 1974.

HUBBARD, A. B., ROBINSON, W. E. Thermal Decomposition Study of Colorado Oil Shale, *USA Bureal of Mines Repot of Investigatioins 4744*, 1950, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

HUNT, J. M., JAMIESON, G. W. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, v. 40, 1477 p, 1956, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

HEADY, H. *Amer. Mineral*, v. 37, 804p, 1952, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

ICHIMURA, Y., KINOSHITA, R., TERAMOTO, Y. Heat capacity measurement by heat-fluxo-type DSC on cooling and heating cycles at low scan rates. *Thermochimica Acta*, v. 179, p. 117-124, 1991.

JONES, D. B., RAJESHWAR, K., DUBOW, J. B. Specific Heats of Colorado Oil Shales. A Differential Scanning Calorimetry Study. *Journal Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 19, p. 125-128, 1980.

LUND, D. B. *Applications of Differential Scanning Calorimetry in foods*. In: PELEG, M & BAGLEY, E. B, ed. Physical Properties of Foods. Westport, AVI, 1983. Cap. 4, p. 125-143.

LISBÔA, A. C. L. Investigation on Oil Shale Particle Reactions, *Tese de Doutorado*, Faculty of Chemical and Bio-Resourse Engineering, The University of British Columbia (1997).

MA, C. -Y., HARWALKAR, V. R., MAURICE, T. J. *Instrumentation and techniques of thermal analysis in food reserch*. In: HARWALKAR, V. R & MA, C. -Y., ed. Thermal analysis of foods. London, Elsevier, 1990. Cap. 1, p. 1-15.

## Referências Bibliográficas

---

McNAUGHTON, J. L., MORTIMER, C. T. *Differential Scanning Calorimetry*. In: SKINNER, H. A. ed. International Reviews in Science: Physical Chemistry. Series 2. London, Butterworths, 1975, p. 1-44.

MORAD, N. A., IDREES, M., HASAN, A. A. Improved conditions for measurement of the specific heat capacities of pure triglycerides by differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis*, v. 44, p. 823-835, 1995.

MENTA, A., BOPP, R. C., GAUR, U., WUNDERLICH, B. Heat capacities of linear macromolecules. *Journal of Thermal Analysis*, v.13, p. 197-203, 1978.

McKEE, R. H., LYDER, E. E. *Journal Ind. Eng. Chem*, v. 13, 613p, 1921, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

MAIER, C. G., ZIMMERLEY, S. R. *Utah Univ. Res. Inv. Bull*, v. 14, 62p, 1924, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

O'NEILL, M. J. Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. *Analytical Chemistry*, v. 38, n. 10, p. 1331-1336, 1966.

PESSINE, R. T. Utilização de um reator tipo HTR como fonte de calor para processamento do xisto Pirobetuminoso pelo Método Petrosix. São Paulo, 1977. 87 p. *Tese de Mestrado*-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1977.

RAJESHWAR, K. *Unpublished results*, 1977, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

RIBEIRO, C. A. S ET ALII. *Xisto, energia em potencial*. Rio de Janeiro. PETROBRÁS, Assessoria, Geral de Relações Públicas, p. 28-34, 1964.

RAJESHWAR, K., PAI, V. R., DUBOW, J. A Differential Calorimetry Study of the

## Referências Bibliográficas

---

MClO<sub>4</sub> (M=Na, K, Rb, Cs and NH<sub>4</sub>) System: Heat of Crystal - Structure Transformations and Other Thermochemical Data. *Combustion and Flame*, v. 37, p. 251-260, 1980.

SKALA, D., KORICA, S., VITOROVIC, D., NEUMANN, H. J. Determination of kerogen type by using DSC and TG analysis. *Journal of Thermal Analysis*, v. 49, p. 745-753, 1997.

SKALA, D. H. K., SOKIC, M., NEUMANN, H. J., JOVANOVIC, J. Thermogravimetrically and differential scanning calorimetrically derived kinetics of oil shale pyrolysis. *Fuel*, v. 66, p. 1185-1191, 1987.

SHARP, J. H. *Differential Thermal Analysis*, v. 2, ed Mackenzie, R. C. Academic Press, New York, 1972, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

SKRYNIKOVA, G. N., AVDONINA, E. S., GOLYAND, M. M., AKHMEDOVA, L. Ya. *Trudy Vsesoyuz Nauch- Issledovatel Inst. Pererabotke Slantse*, v. 7, 80p, 1959, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

SHAW, R. J. *USBM Rep Inv 4151*, 1947, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

SUZUKI, H., WUNDERLICH, B. The measurement of high quality heat capacity by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Thermal Analysis*, v. 29, p. 1369-1377, 1984.

SKOOG, D. A., LEARY, J. J. *Thermal Methods*. In: PRINCIPLES OF Instrumental Analysis. Fortworth, Saunders College Publishing, 1992. Cap. 23, p. 569-577.

SALIB, P. F., BARUA, S. K., FURENSKY, E. Retorting Oil Shale From New Brunswick, Canada. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 54, p. 1001-1007, 1986.

SHIMADZU DSC-50. *Differential Scanning Calorimeter*. Kyoto, 1989 (Instruction Manual).

## Referências Bibliográficas

---

SPEIGHT, T.G. *The Chemical and Technology of Petroleum*, 2ª Edição, Marcel Dekker, Inc., New York (1991).

TAKAHASHI, Y. Latent heat measurement by DSC with sapphire as standard material. *Thermochimica Acta*, v. 88, p. 199-204, 1985.

TIHEN, S. S., CARPENTER, H. C., SOHNS, W. H. *NBS. Special Pub* 302, 529 p, 1968, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

WILLIAMS, P. F. V. Oil Shales and their analysis. *Fuel*, v. 62, p. 756-771, 1983.

WUNDERLICH, B. Specific Heat of Polyethylene Single Crystals. *Journal of Physical Chemistry*, v. 6, n. 6, p. 2078-2081, 1965.

WANG, T., LU, S. A study of the thermal properties of Chinese oil shale. 1. The measurements of the heat of pyrolytic reaction and the specific heats of oil shale, char and burnet shale. *Oil Shale Symp. Proc.*, 20 th, p. 113-121, 1987.

WILLIAMSOM, D. R. *Ibid* 7, 1964, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

WEITKAMP, A. W., GUTBERLET, L. C. *Ind. Eng. Chem*, v. 9, 386p, 1970, apud RAJESHWAR, K., NOTTENBURG, R., DUBOW, J. Review. Thermophysical properties of oil shales. *Journal of Materials Science*, v. 14, p. 2025-2052, 1979.

VARISCO, A. O. Conferência do simpósio sobre ciência e tecnologia do xisto, 1971, Curitiba, Paraná. O processo Petrosix- A usina protótipo do Irati. Rio de Janeiro, 1971, p. 225-254.

## APÊNDICE A

A seguir são apresentadas as curvas da análise termogravimétrica (TGA) e suas respectivas curvas diferenciais (DTG) como citado na seção 4.2.1.

File Name:	C#1.D00	Temp Program		
Detector Type:	Shimadzu TGA-50	Rate	Hold Temp	Hold Time
Acquisition Date:	00/10/05	[C/min]	[C]	[min]
Sample Name:	xisto irati	10.0	110.0	30.0
Weight:	36.05 [mg]	10.0	550.0	30.0
Cell:	Alumina			
Atmosphere:	Nitrogen			
Rate Flow:	50.00 [ml/min]			
Operator:	Lázaro			
Comment:	pirólise			

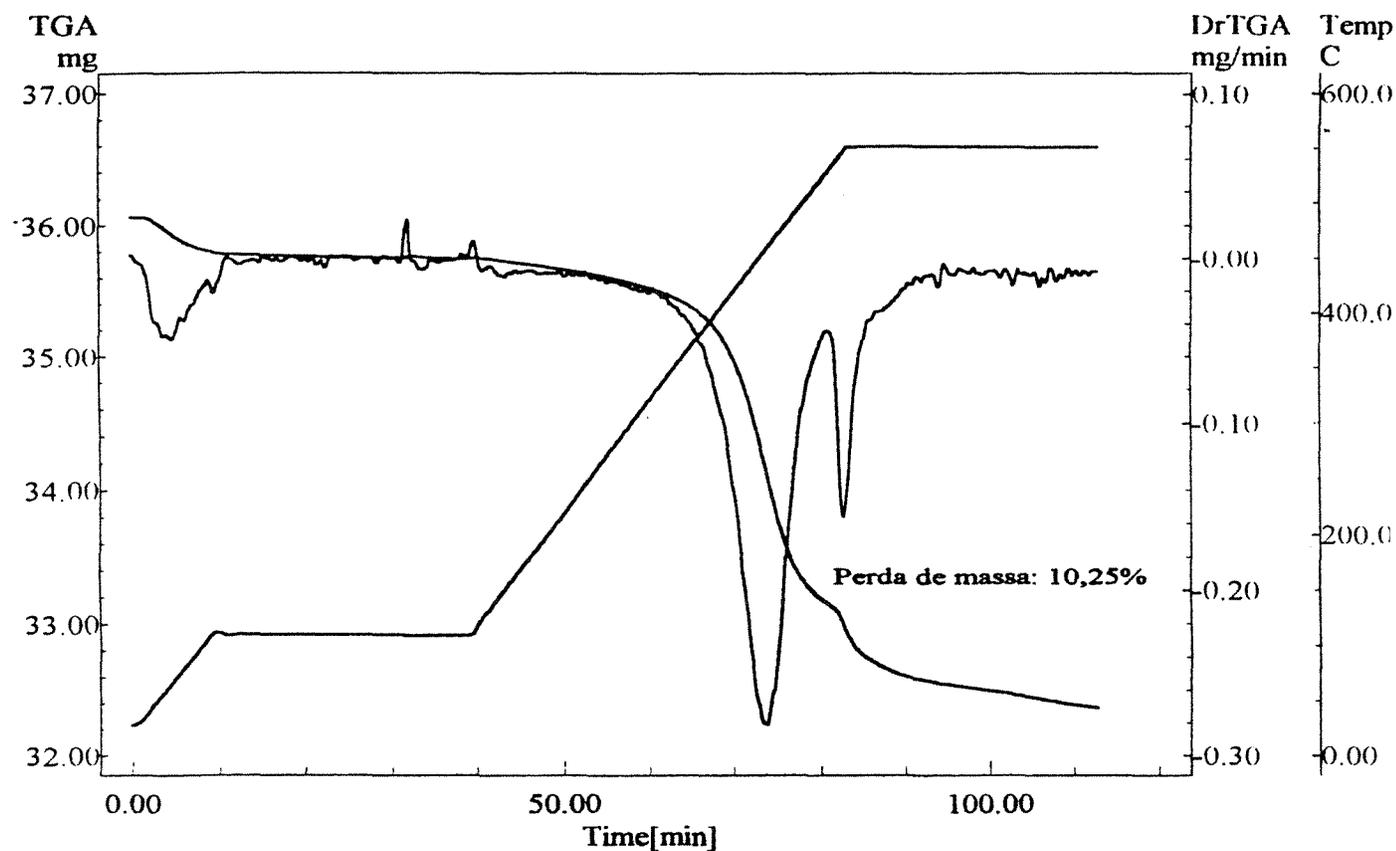


FIGURA A1. Curvas TGA e DTG para a amostra 1 do xisto cru de Irati.

Apêndice A:

File Name: CI#2.D00  
Detector Type: Shimadzu TGA-50  
Acquisition Date: 00/09/28  
Sample Name: CRU DE IRATI  
Weight: 21.79[mg]  
Cell: Platinum  
Atmosphere: Nitrogen  
Rate Flow: 50.00[ml/min]  
Operator: LÁZARO  
Comment: PIROLISE DO XISTO IRATI

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
20.0	110.0	20.0
10.0	550.0	30.0

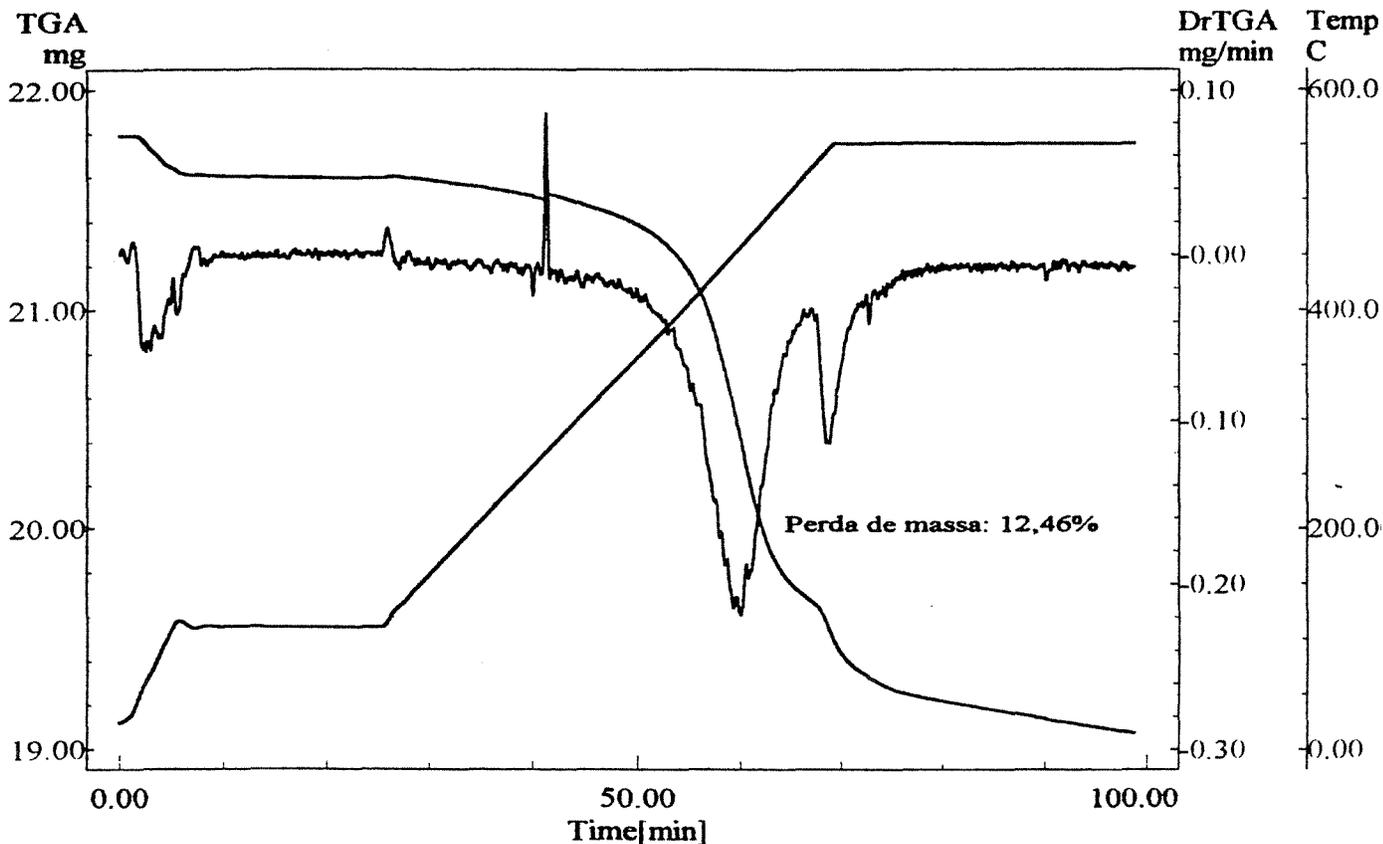


FIGURA A2. Curvas TGA e DTG para a amostra 2 do xisto cru de Irati.

## Apêndice A:

File Name: C#3.D00  
Detector Type: Shimadzu TGA-50  
Acquisition Date: 00/09/26  
Weight: 26.75 [mg]  
Cell: Aluminum  
Atmosphere: Nitrogen  
Rate Flow: 50.00 [ml/min]  
Operator: Lázaro  
Comment: Cru Irati # 1 (pirólise)

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	110.0	30.0
10.0	550.0	30.0

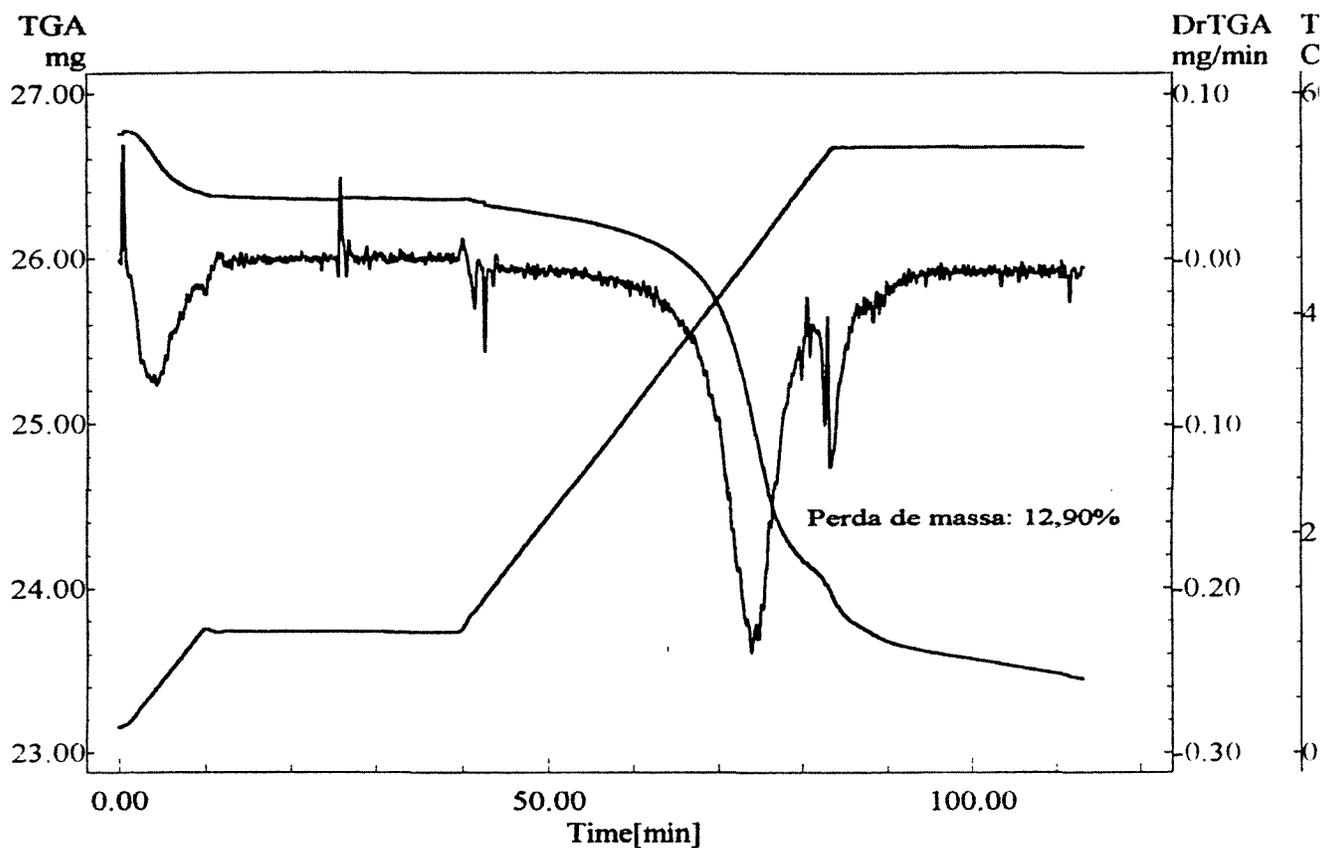


FIGURA A3. Curvas TGA e DTG para a amostra 3 do xisto cru de Irati.

## Apêndice A:

File Name: C#4.D00  
Detector Type: Shimadzu TGA-50  
Acquisition Date: 00/10/03  
Sample Name: xisto irati  
Weight: 26.33[mg]  
Cell: Platinum  
Atmosphere: Nitrogen  
Rate Flow: 50.00[ml/min]  
Operator: Lázaro  
Comment: pirólise do xisto irati

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
20.0	110.0	20.0
10.0	550.0	30.0

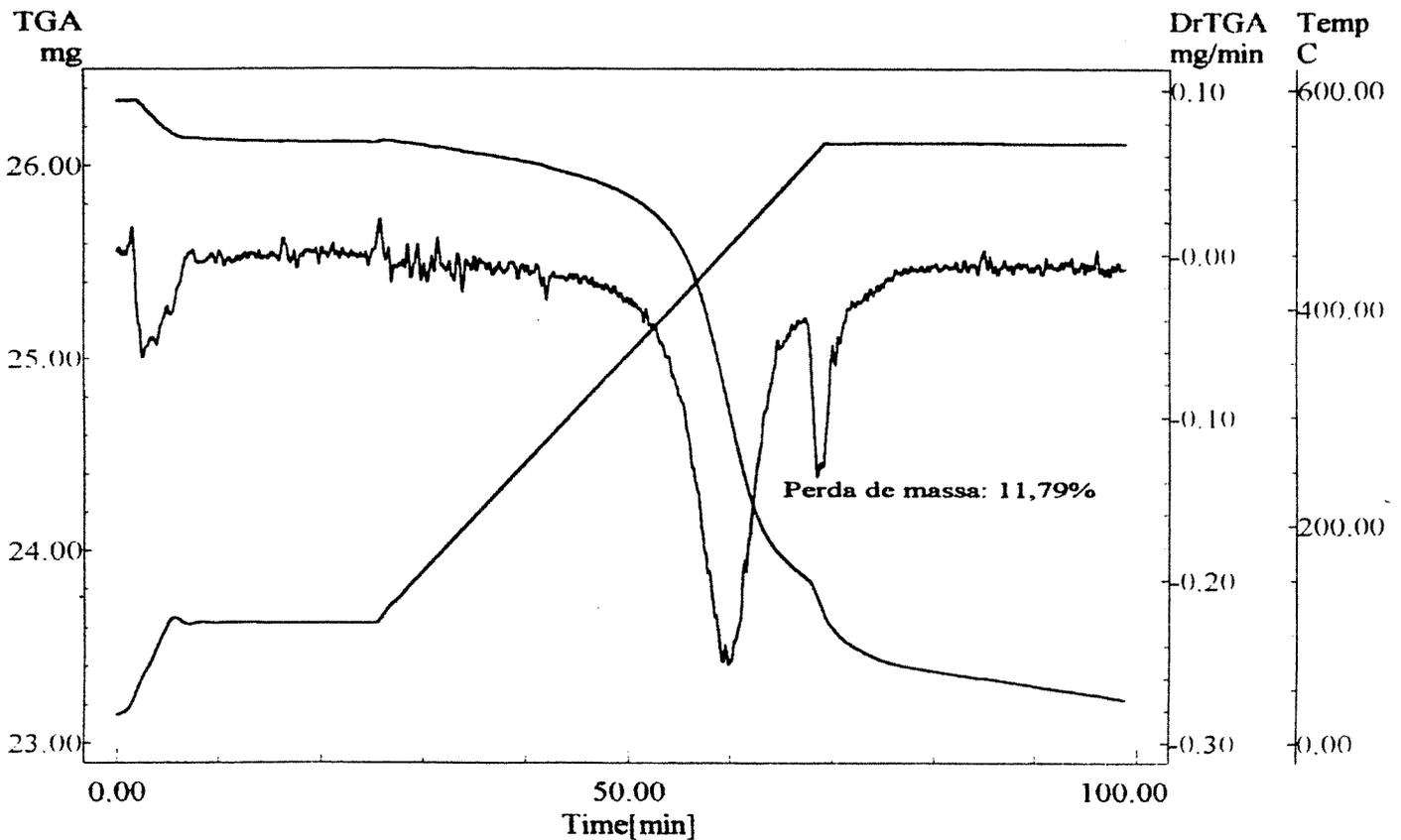


FIGURA A4. Curvas TGA e DTG para a amostra 4 do xisto cru de Irati.

Apêndice A:

File Name: C#7.D00  
Detector Type: Shimadzu TGA-50  
Acquisition Date: 00/10/10  
Sample Name: xisto NB  
Weight: 36.09[mg]  
Cell: Platinum  
Atmosphere: Nitrogen  
Rate Flow: 50.00[ml/min]  
Operator: Lázaro  
Comment: pirólise

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	110.0	30.0
10.0	550.0	30.0

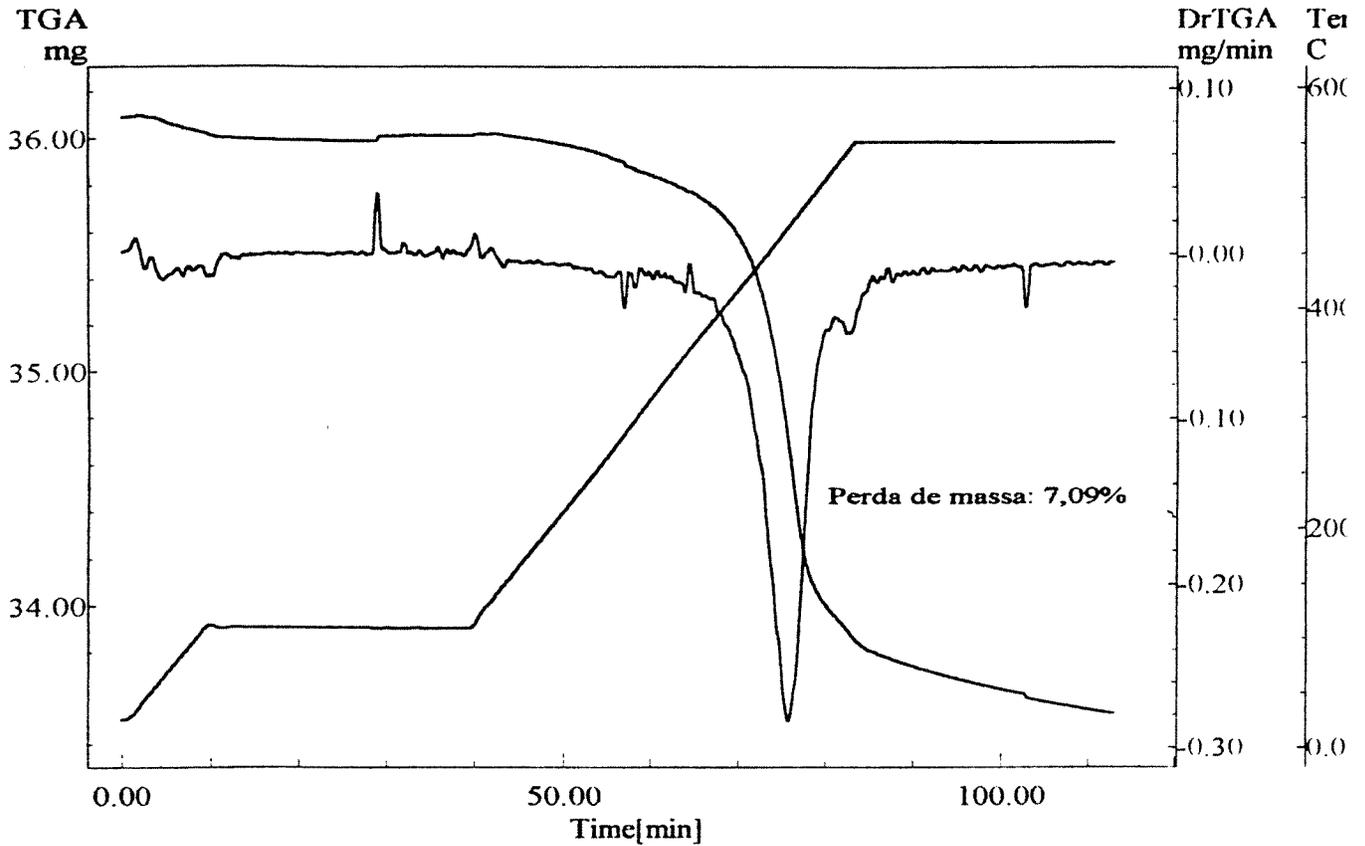


FIGURA A5. Curvas TGA e DTG para a amostra 1 do xisto cru de NB.

## Apêndice A:

File Name: C#9.D00  
Detector Type: Shimadzu TGA-50  
Acquisition Date: 00/10/10  
Sample Name: xisto NB  
Weight: 40.37[mg]  
Cell: Platinum  
Atmosphere: Nitrogen  
Rate Flow: 50.00[ml/min]  
Operator: Lázaro  
Comment: pirólise

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	110.0	30.0
10.0	550.0	30.0

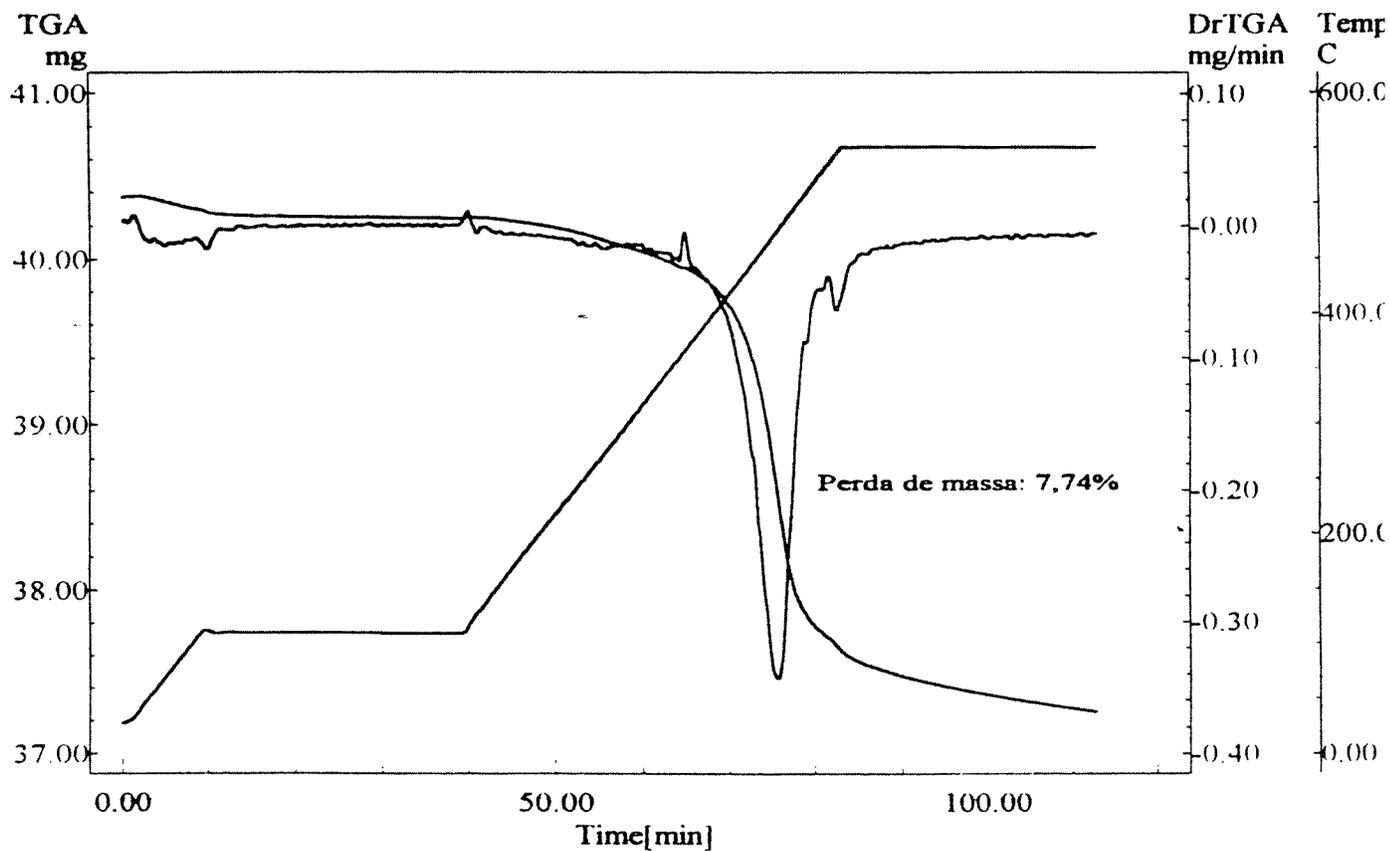


FIGURA A6. Curvas TGA e DTG para a amostra 2 do xisto cru de NB.

Apêndice A:

File Name: C#8.D00  
Detector Type: Shimadzu TGA-50  
Acquisition Date: 00/10/06  
Sample Name: Xisto de New Brunswick-CAN  
Weight: 38.47 [mg]  
Cell: Platinum  
Atmosphere: Nitrogen  
Rate Flow: 50.00 [ml/min]  
Operator: Celso/Lázaro  
Comment: Pirólise

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	110.0	30.0
10.0	550.0	30.0

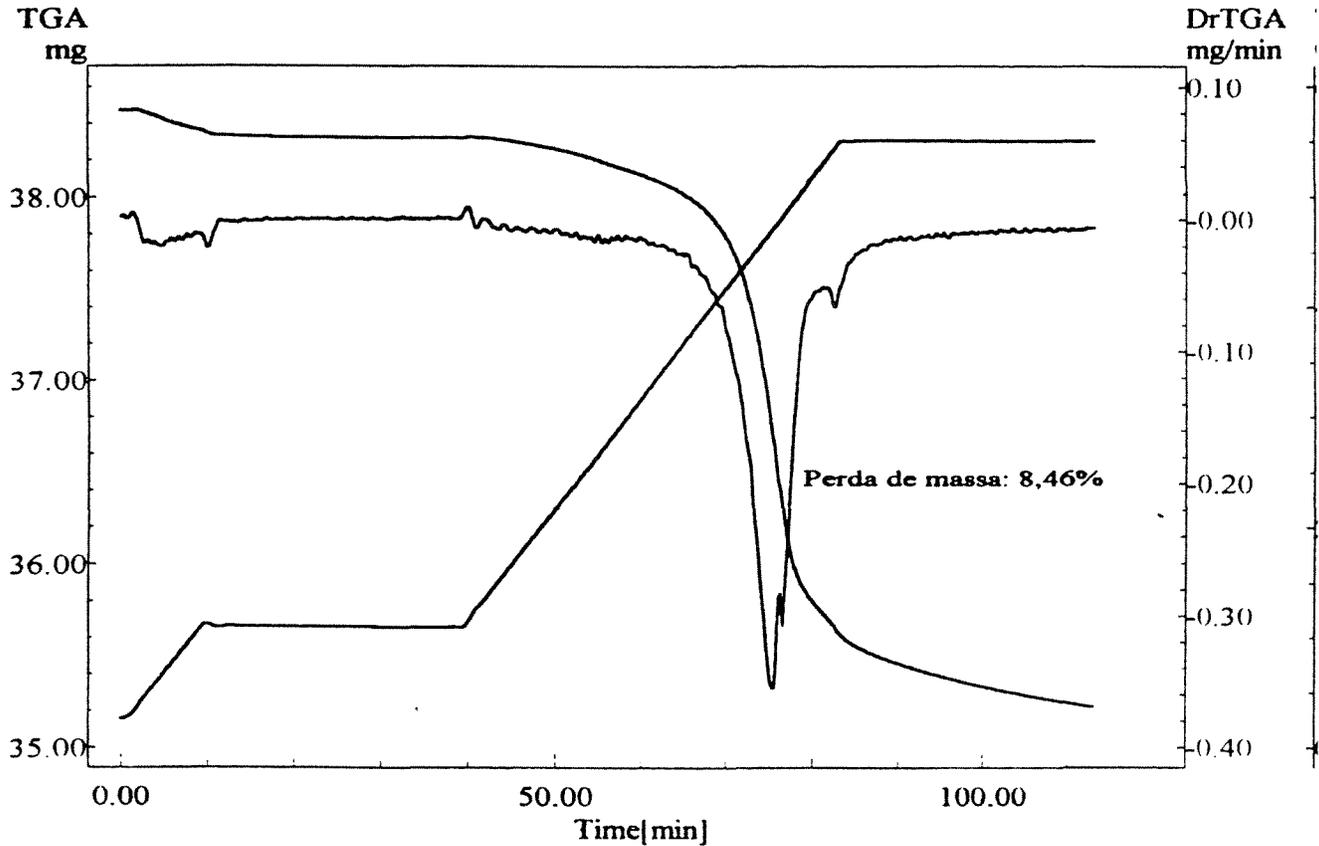


FIGURA A7. Curvas TGA e DTG para a amostra 3 do xisto cru de NB.

Apêndice A:

File Name: C#10.D00  
 Detector Type: Shimadzu TGA-50  
 Acquisition Date: 00/10/11  
 Sample Name: xisto NB  
 Weight: 40.00[mg]  
 Cell: Platinum  
 Atmosphere: Nitrogen  
 Rate Flow: 50.00[ml/min]  
 Operator: Lázaro  
 Comment: pirólise

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	110.0	30.0
10.0	550.0	30.0

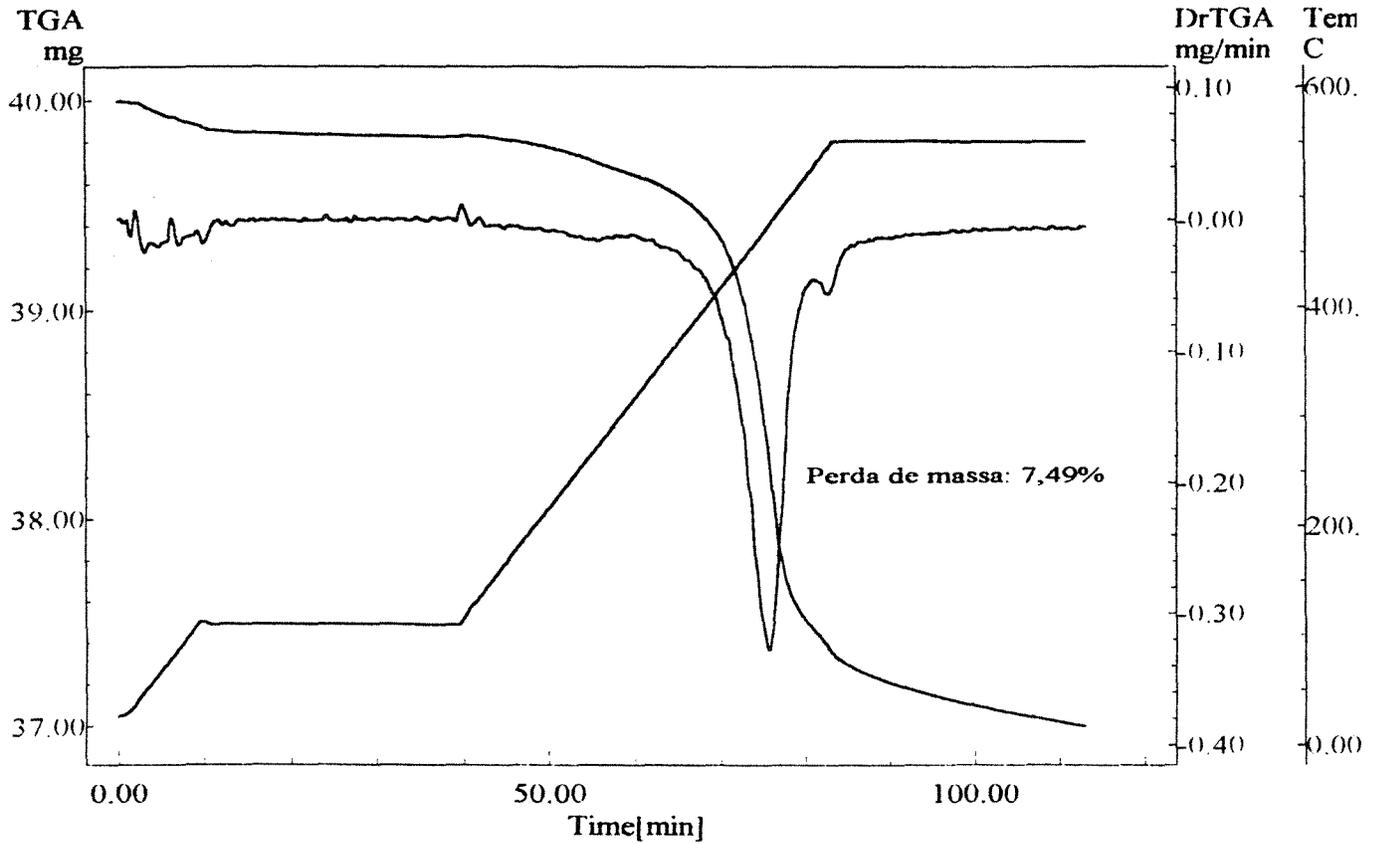


FIGURA A8. Curvas TGA e DTG para a amostra 4 do xisto cru de NB.

## APÊNDICE B

A seguir são apresentados os resultados obtidos dos ensaios preliminares como citado na seção 5.1

TABELA B1. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 20 ml/min.

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)			Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
125	1,544	1,524	1,374	1,481	0,071
140	1,539	1,536	1,415	1,497	0,054
155	1,55	1,546	1,403	1,500	0,064
170	1,559	1,561	1,411	1,510	0,066
185	1,583	1,555	1,351	1,496	0,097
200	1,588	1,562	1,356	1,502	0,097
215	1,586	1,567	1,354	1,502	0,099
230	1,56	1,544	1,359	1,488	0,086
245	1,526	1,54	1,355	1,474	0,079
260	1,453	1,527	1,369	1,450	0,054
275	1,406	1,485	1,381	1,424	0,041
285	1,372	1,469	1,408	1,416	0,035

Apêndice B:

TABELA B2. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 50 ml/min.

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)			Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
125	1,512	1,511	1,359	1,461	0,068
140	1,532	1,530	1,379	1,480	0,068
155	1,548	1,587	1,389	1,496	0,071
170	1,521	1,548	1,397	1,489	0,061
185	1,514	1,570	1,390	1,491	0,068
200	1,550	1,577	1,395	1,507	0,075
215	1,577	1,581	1,449	1,536	0,058
230	1,582	1,606	1,445	1,544	0,066
245	1,577	1,630	1,448	1,552	0,069
260	1,592	1,646	1,483	1,574	0,060
275	1,607	1,668	1,496	1,590	0,063
285	1,647	1,678	1,505	1,610	0,070

TABELA B3. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 100 ml/min.

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)			Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
125	1,448	1,523	1,382	1,451	0,048
140	1,493	1,541	1,371	1,468	0,065
155	1,503	1,581	1,410	1,498	0,059
170	1,482	1,557	1,418	1,486	0,048
185	1,475	1,549	1,440	1,488	0,041
200	1,511	1,562	1,474	1,516	0,031
215	1,517	1,589	1,499	1,535	0,036
230	1,544	1,592	1,502	1,546	0,031
245	1,568	1,616	1,546	1,577	0,026
260	1,592	1,662	1,540	1,598	0,043
275	1,598	1,632	1,544	1,595	0,027
285	1,607	1,693	1,563	1,621	0,048

Apêndice B:

TABELA B4. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 5 °C/min..

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)		Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2		
125	1,534	1,317	1,425	0,072
140	1,499	1,355	1,427	0,048
155	1,436	1,258	1,347	0,059
170	1,398	1,241	1,319	0,052
185	1,412	1,195	1,303	0,072
200	1,378	1,196	1,287	0,061
215	1,395	1,155	1,275	0,080
230	1,351	1,168	1,259	0,061
245	1,307	1,124	1,215	0,061
260	1,245	1,062	1,153	0,061
275	1,188	1,072	1,130	0,039
285	1,123	1,078	1,137	0,064

TABELA B5. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min..

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)			Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
125	1,436	1,523	1,396	1,452	0,048
140	1,434	1,514	1,398	1,449	0,044
155	1,466	1,552	1,431	1,483	0,046
170	1,475	1,555	1,441	1,490	0,043
185	1,497	1,556	1,436	1,496	0,040
200	1,484	1,564	1,443	1,497	0,045
215	1,509	1,563	1,423	1,498	0,050
230	1,534	1,587	1,475	1,532	0,038
245	1,537	1,564	1,480	1,527	0,031
260	1,533	1,552	1,495	1,527	0,021
275	1,547	1,539	1,508	1,531	0,016
285	1,556	1,521	1,498	1,525	0,021

Apêndice B:

TABELA B6. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 15 °C/min..

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)			Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
125	1,517	1,446	1,455	1,473	0,030
140	1,547	1,477	1,511	1,512	0,024
155	1,564	1,514	1,532	1,537	0,018
170	1,549	1,500	1,550	1,533	0,022
185	1,570	1,484	1,486	1,513	0,038
200	1,586	1,493	1,487	1,522	0,043
215	1,592	1,524	1,516	1,544	0,032
230	1,598	1,530	1,512	1,547	0,034
245	1,620	1,535	1,520	1,558	0,041
260	1,600	1,557	1,546	1,568	0,022
275	1,614	1,577	1,552	1,581	0,022
285	1,590	1,616	1,620	1,609	0,012

TABELA B7. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massas das amostras de 2,69 mg (amostras 1 e 2) e 2,64 mg (amostra 3).

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)			Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
125	1,929	1,929	1,966	1,941	0,063
140	1,888	1,976	2,013	1,959	0,070
155	1,981	1,981	2,049	2,004	0,069
170	1,977	1,918	2,015	1,970	0,078
185	1,926	1,906	1,971	1,934	0,076
200	1,930	1,902	1,996	1,943	0,074
215	1,944	1,915	1,981	1,947	0,074
230	1,975	1,918	2,012	1,968	0,079
245	1,948	1,920	2,012	1,960	0,078
260	2,004	1,948	2,033	1,995	0,073
275	2,041	2,013	2,051	2,035	0,087
285	2,017	1,954	1,990	1,987	0,097

Apêndice B:

TABELA B8. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massas das amostras de 4,66 mg (amostra 1); 4,67 mg (amostra 2) e 4,55 mg (amostra 3).

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)			Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
125	1,433	1,552	1,598	1,528	0,063
140	1,453	1,572	1,649	1,558	0,070
155	1,483	1,599	1,678	1,586	0,069
170	1,474	1,621	1,680	1,592	0,078
185	1,425	1,552	1,640	1,539	0,076
200	1,444	1,572	1,647	1,554	0,074
215	1,456	1,583	1,662	1,567	0,074
230	1,444	1,583	1,660	1,562	0,079
245	1,469	1,606	1,685	1,587	0,078
260	1,489	1,600	1,706	1,598	0,073
275	1,503	1,677	1,721	1,634	0,087
285	1,486	1,673	1,736	1,632	0,097

TABELA B9. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massas das amostras de 9,72 mg (amostra 1); 9,63 mg (amostra 2) e 9,61 mg (amostra 3).

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)			Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
125	1,317	1,330	1,333	1,327	0,006
140	1,350	1,346	1,365	1,354	0,008
155	1,381	1,410	1,381	1,391	0,013
170	1,395	1,434	1,406	1,412	0,015
185	1,392	1,436	1,392	1,407	0,020
200	1,341	1,425	1,412	1,393	0,034
215	1,372	1,395	1,342	1,370	0,018
230	1,388	1,411	1,328	1,376	0,032
245	1,397	1,436	1,368	1,400	0,024
260	1,431	1,445	1,387	1,421	0,023
275	1,449	1,463	1,405	1,439	0,023
285	1,471	1,500	1,431	1,467	0,024

Apêndice B:

TABELA B10. Valores de  $c_p$  do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 a 300 °C na vazão de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 15 °C/min e massas das amostras de 14,95 mg (amostra 1); 14,60 mg (amostra 2) e 14,58 mg (amostra 3).

T(°C)	Calor específico ( J/g °C)			Valor médio	Desvio Médio
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
125	1,160	1,156	1,20	1,172	0,019
140	1,193	1,197	1,223	1,204	0,012
155	1,237	1,242	1,274	1,251	0,015
170	1,258	1,235	1,275	1,256	0,014
185	1,273	1,220	1,305	1,266	0,031
200	1,258	1,230	1,290	1,259	0,020
215	1,232	1,240	1,245	1,239	0,005
230	1,235	1,266	1,251	1,251	0,010
245	1,265	1,274	1,268	1,269	0,003
260	1,270	1,292	1,272	1,278	0,009
275	1,280	1,304	1,298	1,294	0,009
285	1,338	1,372	1,338	1,349	0,015

## APÊNDICE C

Neste apêndice são apresentados os resultados experimentais do xisto de Irati e do xisto de NB, determinados pelos métodos 1 e 2 respectivamente.

TABELA C1. Calor específico do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C (método1).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,291	1,355	1,269	1,285	1,300	0,038
140	1,306	1,402	1,286	1,301	1,324	0,053
155	1,283	1,385	1,309	1,227	1,301	0,066
170	1,260	1,376	1,277	1,245	1,289	0,059
185	1,237	1,375	1,240	1,232	1,271	0,069
200	1,260	1,407	1,249	1,254	1,292	0,076
215	1,261	1,402	1,242	1,256	1,29	0,075
230	1,262	1,396	1,256	1,257	1,293	0,069
245	1,262	1,433	1,264	1,279	1,310	0,083
260	1,297	1,470	1,277	1,292	1,334	0,091
275	1,317	1,484	1,275	1,312	1,347	0,093
285	1,348	1,492	1,305	1,343	1,372	0,082

Apêndice C:

TABELA C2. Calor específico do xisto cru de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 300 °C (método 2).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,307	1,404	1,287	1,289	1,322	0,055
140	1,324	1,423	1,313	1,307	1,342	0,055
155	1,309	1,424	1,325	1,293	1,338	0,059
170	1,297	1,414	1,309	1,279	1,325	0,061
185	1,294	1,416	1,295	1,281	1,321	0,063
200	1,310	1,433	1,308	1,299	1,337	0,064
215	1,325	1,440	1,315	1,312	1,348	0,061
230	1,332	1,461	1,325	1,323	1,360	0,067
245	1,355	1,489	1,341	1,349	1,383	0,070
260	1,385	1,521	1,358	1,376	1,410	0,075
275	1,418	1,548	1,385	1,408	1,440	0,073
285	1,452	1,580	1,413	1,444	1,472	0,074

TABELA C3. Calor específico do xisto retornado de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 1).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,281	1,287	1,148	1,354	1,267	0,086
155	1,303	1,283	1,145	1,335	1,266	0,084
185	1,322	1,303	1,119	1,345	1,272	0,103
215	1,355	1,312	1,140	1,369	1,294	0,105
245	1,369	1,325	1,140	1,358	1,298	0,107
275	1,395	1,350	1,161	1,383	1,322	0,109
305	1,435	1,362	1,168	1,423	1,347	0,123
335	1,464	1,408	1,212	1,470	1,388	0,121
365	1,467	1,436	1,240	1,498	1,410	0,116
395	1,500	1,480	1,266	1,549	1,448	0,125
425	1,523	1,530	1,310	1,602	1,491	0,126
455	1,584	1,619	1,296	1,629	1,532	0,158

Apêndice C:

TABELA C4. Calor específico do xisto retornado de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 2).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,364	1,339	1,146	1,384	1,308	0,109
155	1,367	1,314	1,134	1,375	1,297	0,112
185	1,335	1,266	1,101	1,345	1,261	0,112
215	1,339	1,253	1,112	1,347	1,262	0,109
245	1,362	1,272	1,141	1,375	1,287	0,107
275	1,405	1,322	1,186	1,405	1,329	0,103
305	1,465	1,388	1,257	1,458	1,392	0,096
335	1,527	1,466	1,332	1,513	1,459	0,088
365	1,582	1,523	1,394	1,575	1,518	0,087
395	1,663	1,611	1,467	1,684	1,606	0,097
425	1,741	1,697	1,536	1,785	1,689	0,108
455	1,811	1,735	1,551	1,853	1,737	0,133

TABELA C5. Calor específico do xisto queimado de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 1).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,269	1,362	1,299	1,233	1,290	0,054
155	1,272	1,358	1,327	1,211	1,292	0,064
185	1,29	1,373	1,320	1,205	1,297	0,070
215	1,323	1,413	1,361	1,237	1,333	0,074
245	1,353	1,435	1,375	1,244	1,351	0,079
275	1,363	1,470	1,410	1,278	1,380	0,081
305	1,402	1,513	1,450	1,335	1,425	0,075
335	1,440	1,526	1,496	1,390	1,463	0,060
365	1,441	1,554	1,516	1,392	1,475	0,073
395	1,485	1,572	1,533	1,381	1,492	0,082
425	1,490	1,579	1,512	1,369	1,487	0,087
455	1,493	1,556	1,516	1,359	1,481	0,085

Apêndice C:

TABELA C6. Calor específico do xisto queimado de Irati na faixa de temperatura de 100 °C a 500 °C (método 2).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,230	1,346	1,323	1,218	1,279	0,065
155	1,232	1,373	1,342	1,223	1,292	0,076
185	1,243	1,391	1,362	1,235	1,307	0,080
215	1,254	1,414	1,399	1,263	1,332	0,085
245	1,282	1,443	1,435	1,289	1,362	0,088
275	1,320	1,479	1,469	1,324	1,398	0,088
305	1,371	1,523	1,529	1,361	1,446	0,092
335	1,419	1,549	1,566	1,420	1,488	0,080
365	1,452	1,568	1,593	1,442	1,513	0,078
395	1,474	1,605	1,614	1,450	1,535	0,086
425	1,498	1,635	1,625	1,459	1,554	0,089
455	1,485	1,628	1,639	1,460	1,553	0,094

TABELA C7. Calor específico do xisto cru de New Brunswick na faixa de Temperatura de 100 °C a 300 °C(método 1)

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,241	1,187	1,506	1,388	1,330	0,0144
140	1,234	1,207	1,508	1,397	1,336	0,0142
155	1,233	1,207	1,498	1,389	1,331	0,0136
170	1,222	1,196	1,501	1,392	1,327	0,144
185	1,220	1,194	1,503	1,368	1,321	0,143
200	1,228	1,202	1,510	1,375	1,328	0,142
215	1,229	1,202	1,509	1,347	1,322	0,140
230	1,267	1,216	1,499	1,362	1,336	0,124
245	1,280	1,229	1,514	1,377	1,350	0,125
260	1,268	1,241	1,529	1,390	1,357	0,131
275	1,255	1,252	1,543	1,375	1,356	0,137
285	1,237	1,259	1,544	1,430	1,367	0,146

Apêndice C:

TABELA C8. Calor específico do xisto cru de New Brunswick na faixa de Temperatura de 100 °C a 300 ° (método 2).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,250	1,291	1,552	1,496	1,397	0,149
140	1,278	1,314	1,584	1,533	1,427	0,154
155	1,277	1,316	1,583	1,541	1,429	0,155
170	1,268	1,302	1,579	1,541	1,422	0,160
185	1,267	1,294	1,568	1,536	1,416	0,157
200	1,276	1,300	1,594	1,561	1,432	0,168
215	1,298	1,329	1,613	1,577	1,454	0,164
230	1,325	1,361	1,653	1,616	1,488	0,169
245	1,363	1,412	1,700	1,668	1,535	0,173
260	1,342	1,401	1,696	1,656	1,523	0,178
275	1,336	1,404	1,686	1,637	1,515	0,172
285	1,353	1,423	1,714	1,663	1,538	0,177

TABELA C9. Calor específico do xisto retornado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 ° (método 1).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,377	1,291	1,347	1,317	1,323	0,024
155	1,368	1,328	1,355	1,343	1,348	0,017
185	1,385	1,339	1,347	1,360	1,357	0,020
215	1,395	1,380	1,380	1,377	1,383	0,008
245	1,451	1,395	1,394	1,390	1,407	0,029
275	1,461	1,445	1,429	1,442	1,444	0,013
305	1,503	1,510	1,453	1,491	1,489	0,025
335	1,551	1,531	1,500	1,512	1,523	0,022
365	1,553	1,551	1,519	1,532	1,538	0,016
395	1,543	1,568	1,527	1,549	1,546	0,017
425	1,540	1,594	1,533	1,556	1,555	0,027
455	1,534	1,600	1,547	1,562	1,560	0,028

Apêndice C:

TABELA C10. Calor específico do xisto retornado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 ° (método 2).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,421	1,394	1,399	1,396	1,402	0,012
155	1,429	1,412	1,402	1,406	1,412	0,012
185	1,399	1,387	1,369	1,388	1,385	0,012
215	1,395	1,379	1,355	1,380	1,377	0,016
245	1,428	1,404	1,386	1,408	1,406	0,017
275	1,483	1,449	1,429	1,441	1,450	0,023
305	1,559	1,503	1,505	1,500	1,517	0,028
335	1,643	1,595	1,590	1,564	1,598	0,033
365	1,706	1,681	1,664	1,632	1,670	0,031
395	1,767	1,760	1,740	1,726	1,748	0,019
425	1,816	1,817	1,794	1,800	1,806	0,011
455	1,781	1,818	1,786	1,802	1,796	0,017

TABELA. C11. Calor específico do xisto queimado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 ° (método 1).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,292	1,244	1,304	1,315	1,288	0,031
155	1,319	1,219	1,330	1,285	1,288	0,050
185	1,336	1,255	1,337	1,348	1,319	0,043
215	1,369	1,270	1,351	1,353	1,335	0,044
245	1,416	1,309	1,391	1,402	1,379	0,048
275	1,434	1,344	1,454	1,439	1,417	0,050
305	1,502	1,413	1,526	1,510	1,487	0,051
320	1,559	1,470	1,585	1,570	1,546	0,052
365	-	-	-	-	-	-
395	-	-	-	-	-	-
440	1,509	1,368	1,591	1,541	1,502	0,096
455	1,515	1,393	1,620	1,569	1,524	0,097

Apêndice C:

TABELA. C12. Calor específico do xisto queimado de New Brunswick na faixa de temperatura de 100 °C a 500 ° (método 2).

T (°C)	Calor específico ( J/g °C)				Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
125	1,285	1,250	1,345	1,307	1,296	0,040
155	1,289	1,250	1,341	1,298	1,294	0,037
185	1,289	1,258	1,357	1,305	1,302	0,041
215	1,302	1,270	1,374	1,318	1,316	0,043
245	1,335	1,295	1,395	1,350	1,343	0,041
275	1,378	1,341	1,429	1,396	1,386	0,037
305	1,440	1,392	1,451	1,454	1,434	0,029
320	1,479	1,416	1,457	1,480	1,458	0,030
365	-	-	-	-	-	-
395	-	-	-	-	-	-
440	1,546	1,490	1,578	1,606	1,555	0,050
455	1,531	1,477	1,575	1,580	1,541	0,048



## APÊNDICE D

As curvas a seguir foram obtidas seguindo o procedimento descrito na seção 4.2.3, ou seja, pelos métodos 1 e 2. Essas curvas são referentes a taxa de aquecimento de 10 °C/min, vazão de gás de 50 ml/min e massa da amostra de 4 mg para os xistos da Formação Irati e de New Brunswick.

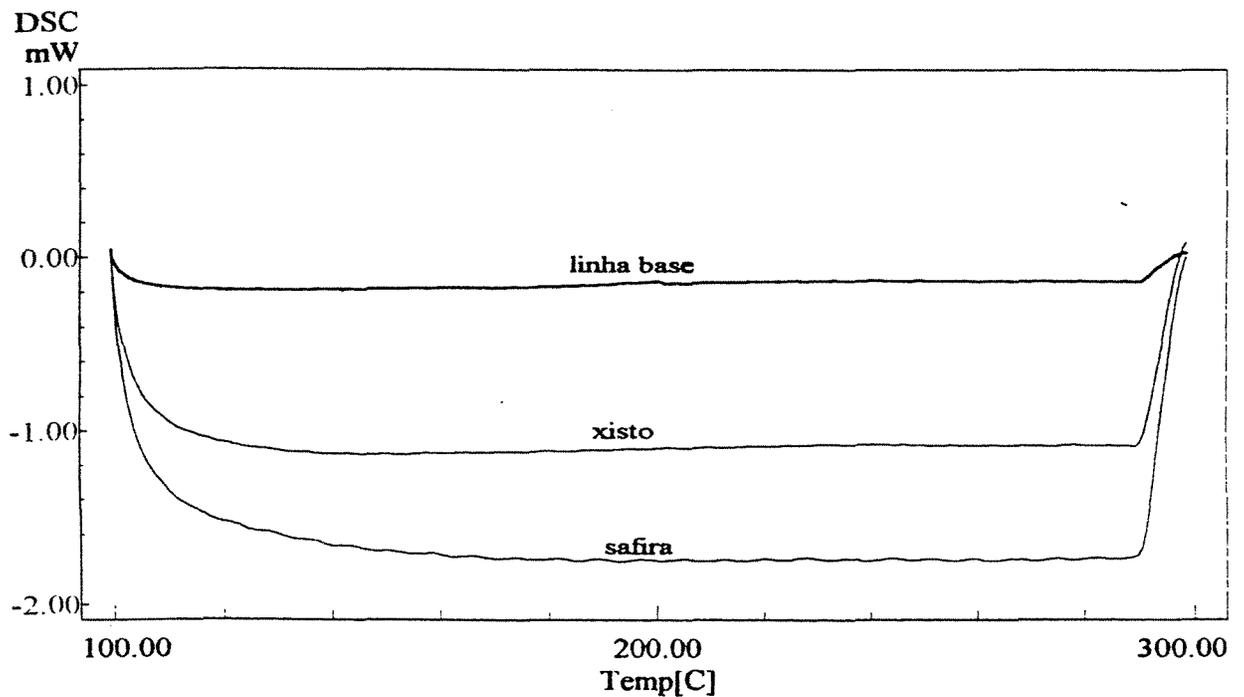


FIGURA D1. Curvas DSC da amostra 1 do xisto cru de Irati (método 1).

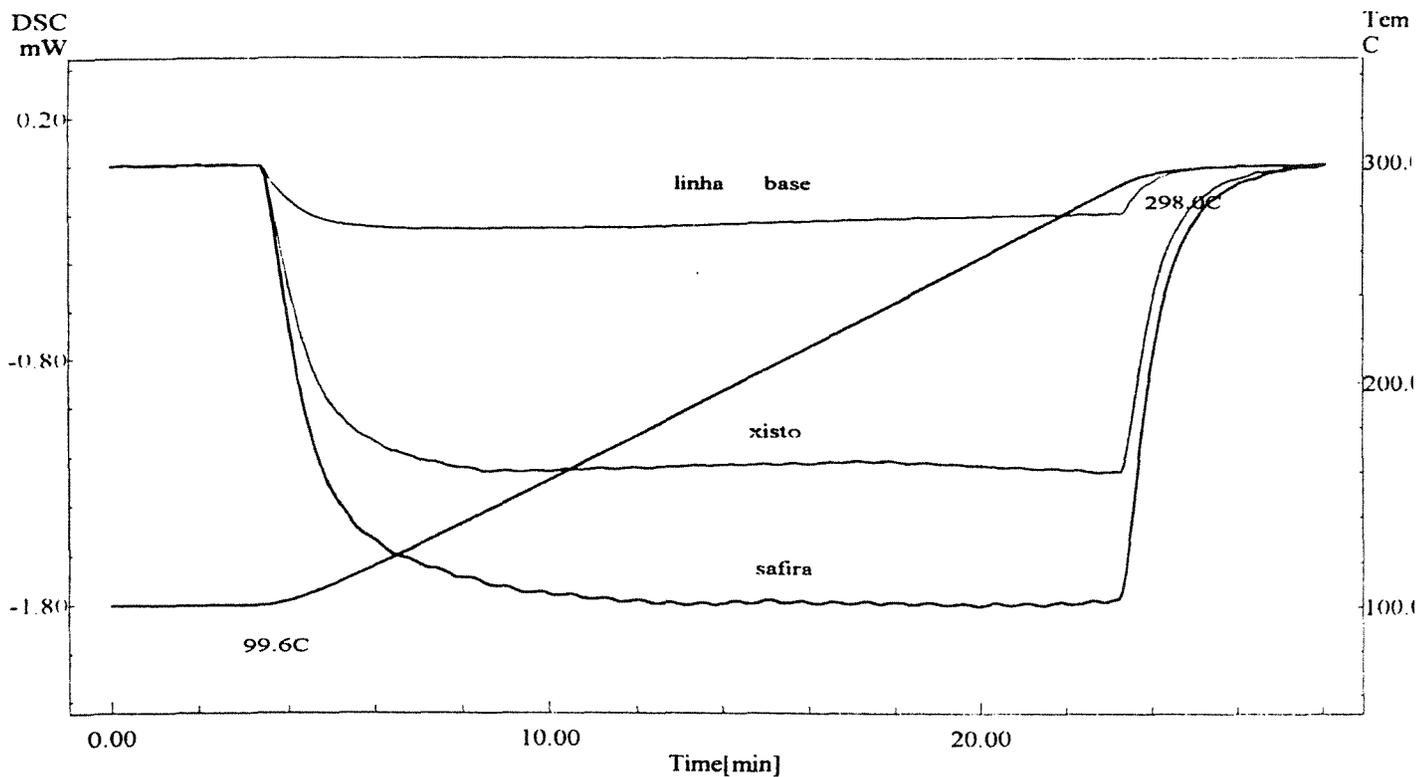


FIGURA D2. Curvas DSC da amostra 1 do xisto cru de Irati (método 2).

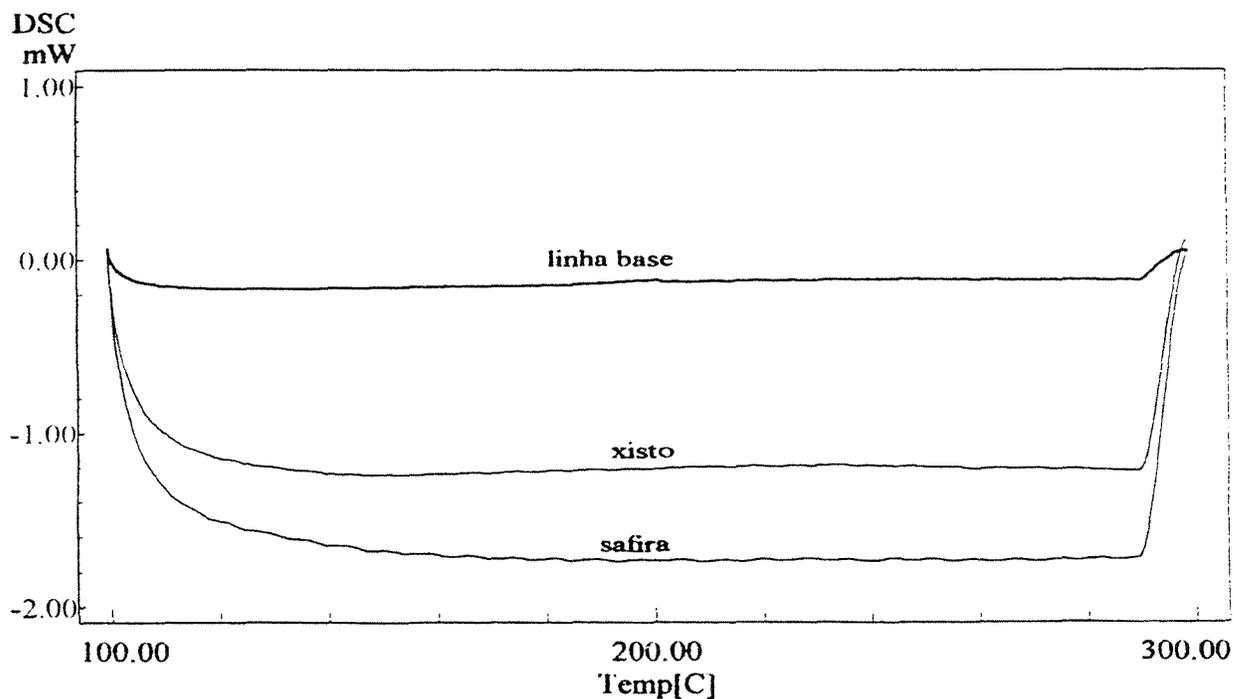


FIGURA D3. Curvas DSC da amostra 2 do xisto cru de Irati (método 1).

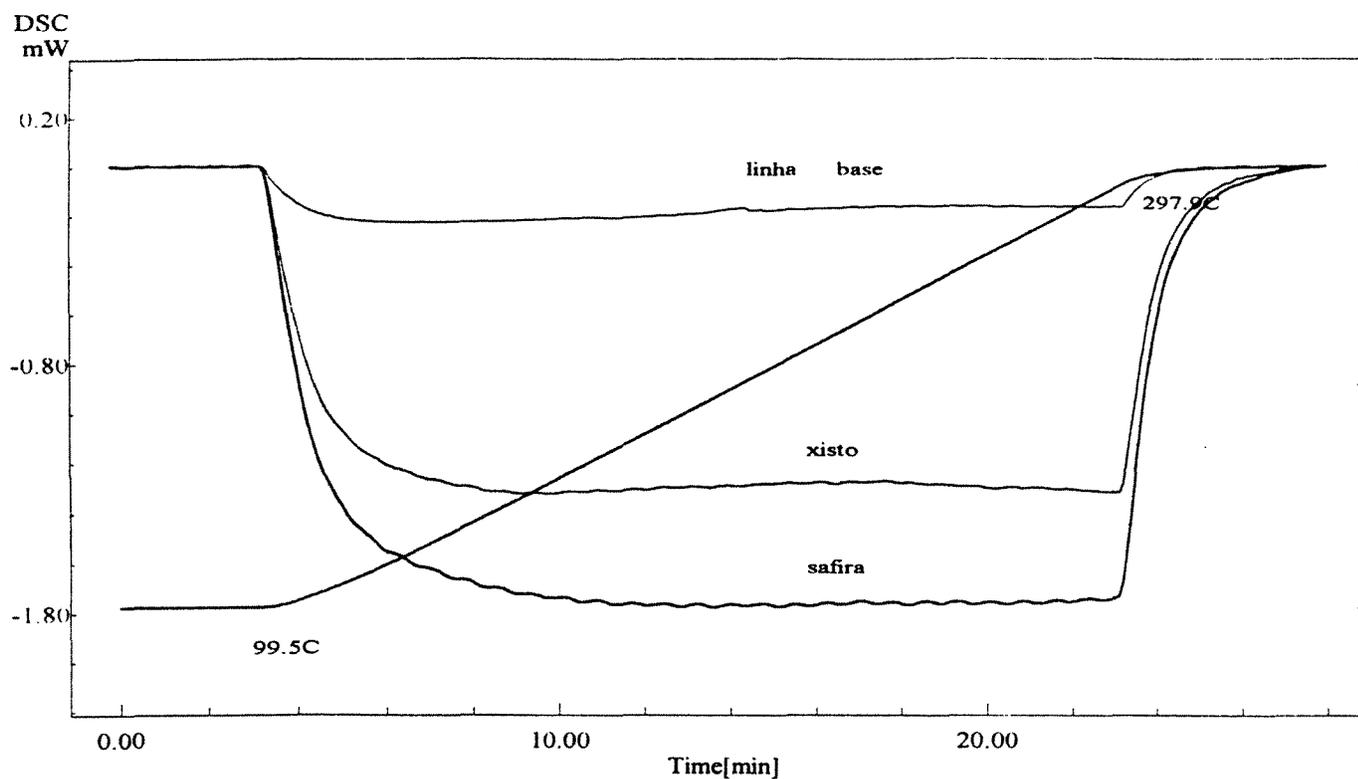


FIGURA D4. Curvas DSC da amostra 2 do xisto cru de Irati (método 2).

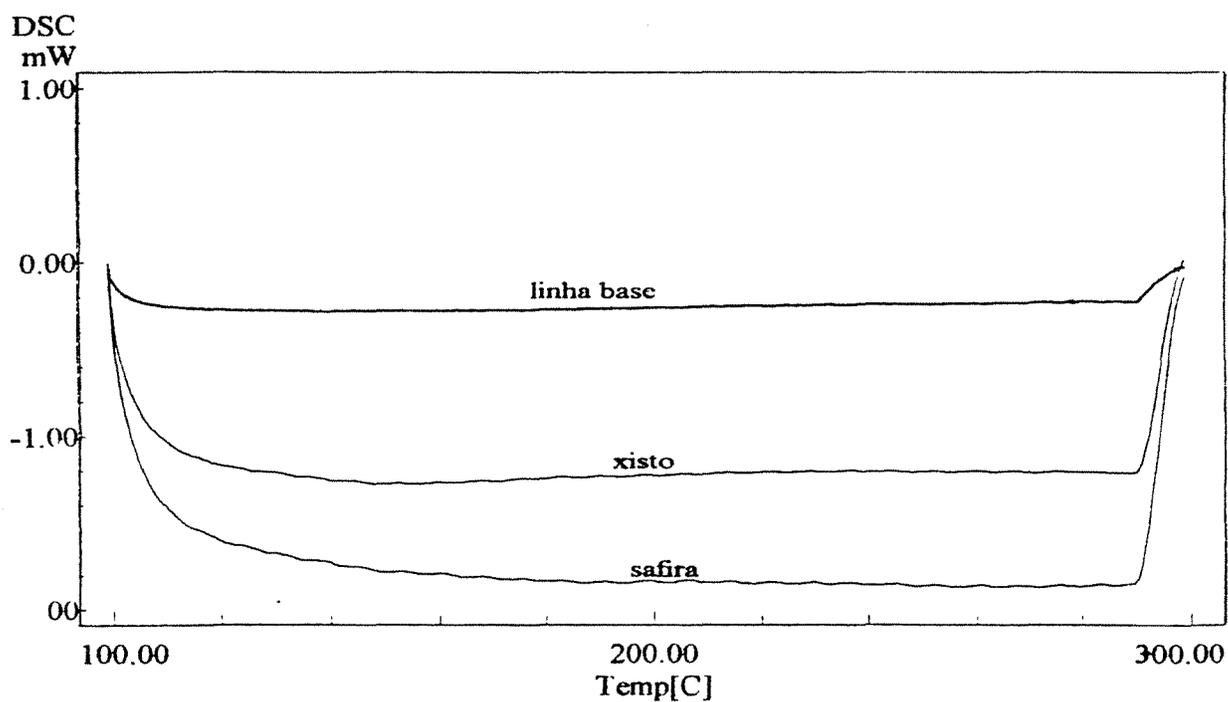


FIGURA D5. Curvas DSC da amostra 3 do xisto cru de Irati (método 1).

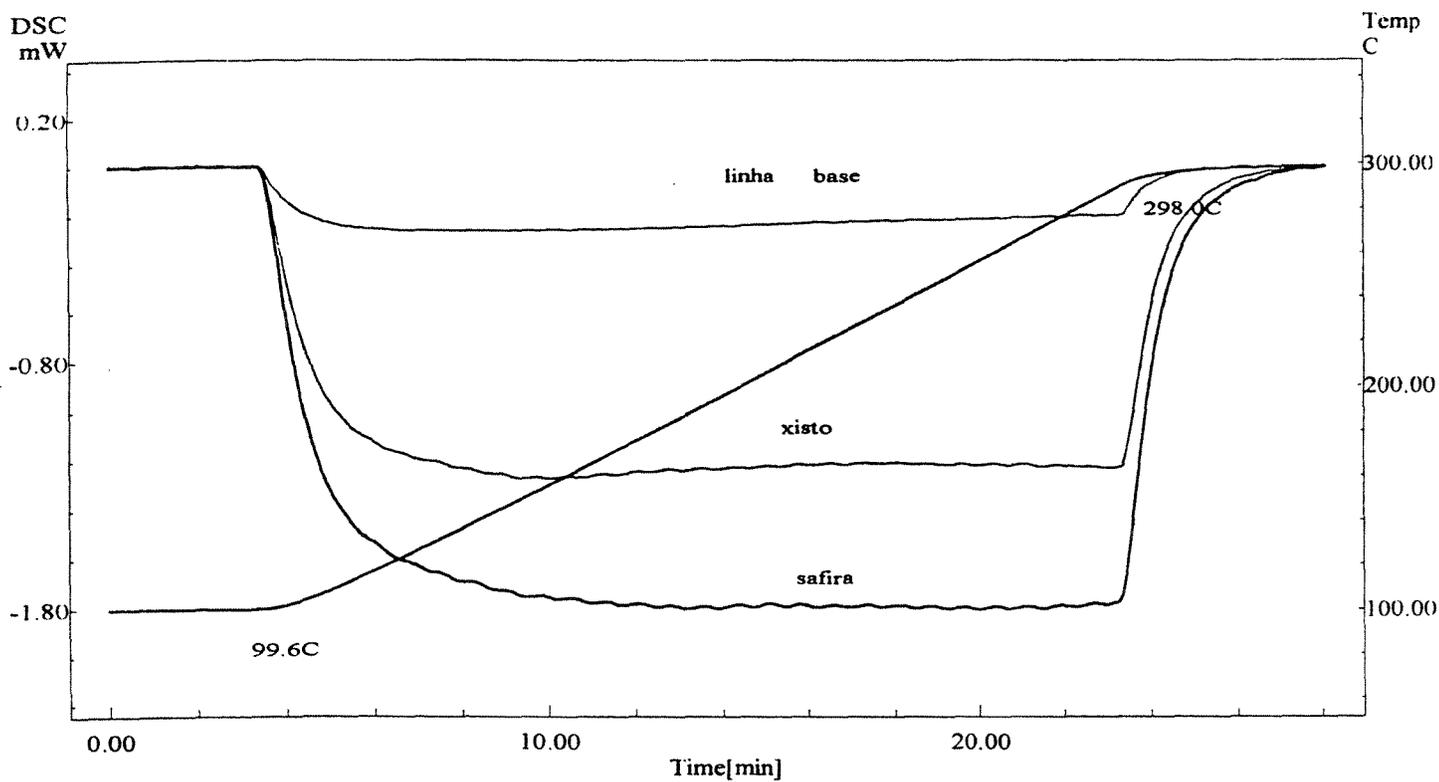


FIGURA D6. Curvas DSC da amostra 3 do xisto cru de Irati (método 2).

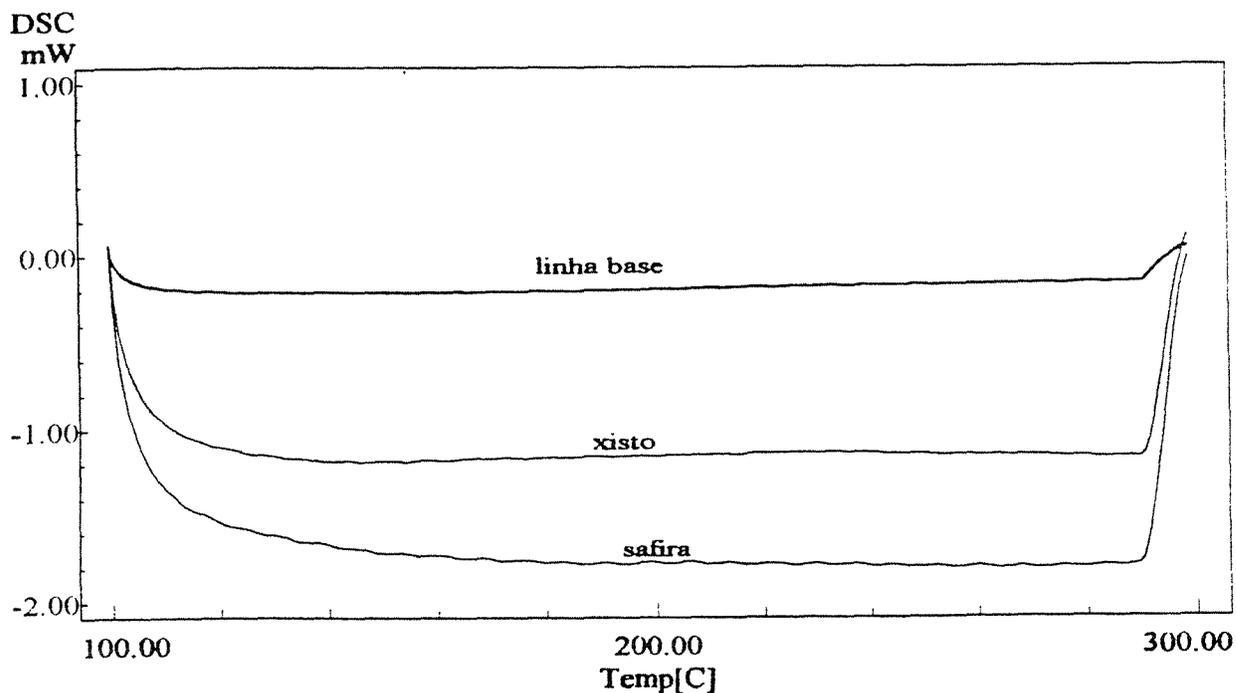


FIGURA D7. Curvas DSC da amostra 4 do xisto cru de Irati (método 1).

Apêndice D:

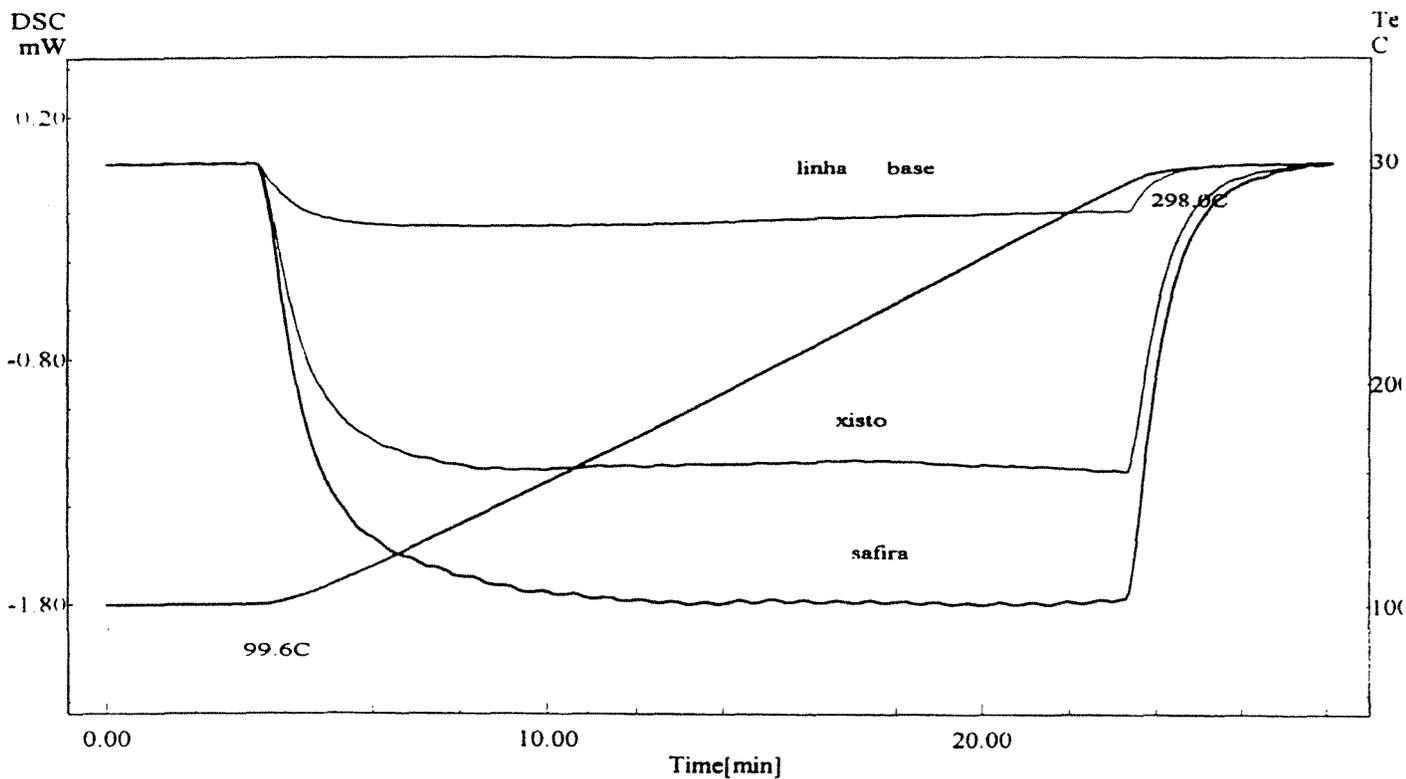


FIGURA D8. Curvas DSC da amostra 4 do xisto cru de Irati (método 2).

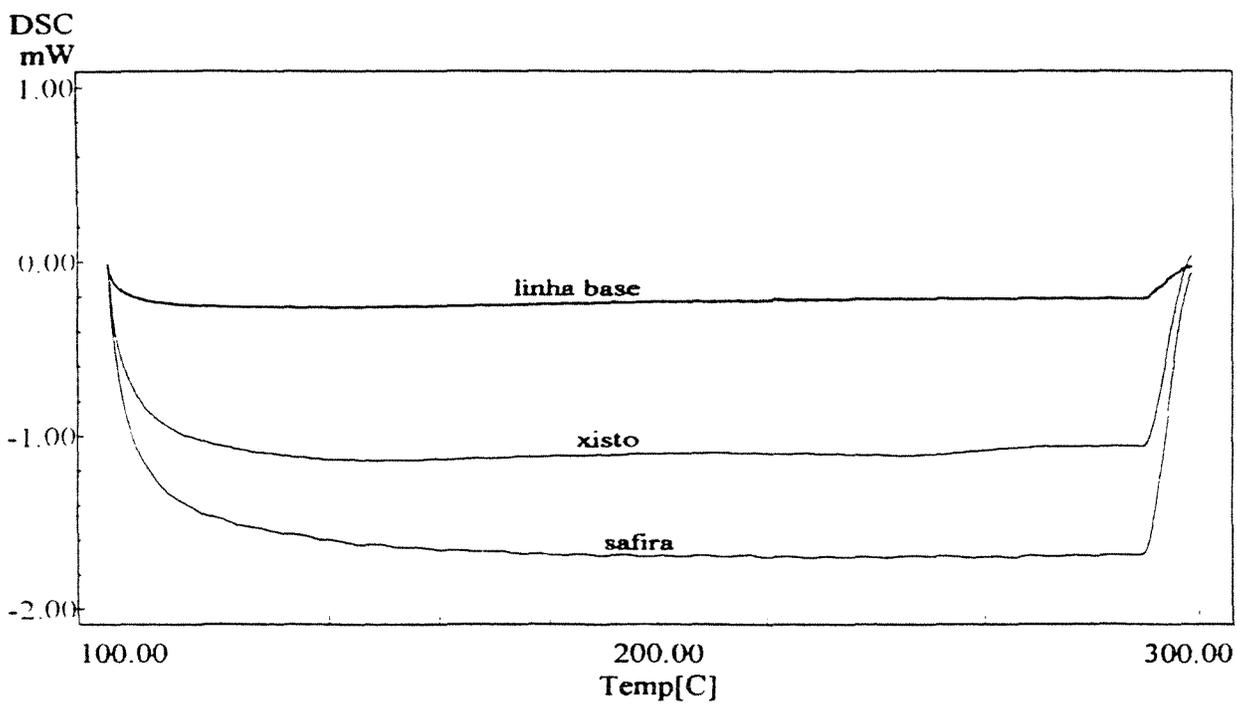


FIGURA D9. Curvas DSC da amostra 1 do xisto cru de New Brunswick (método 1).

Apêndice D:

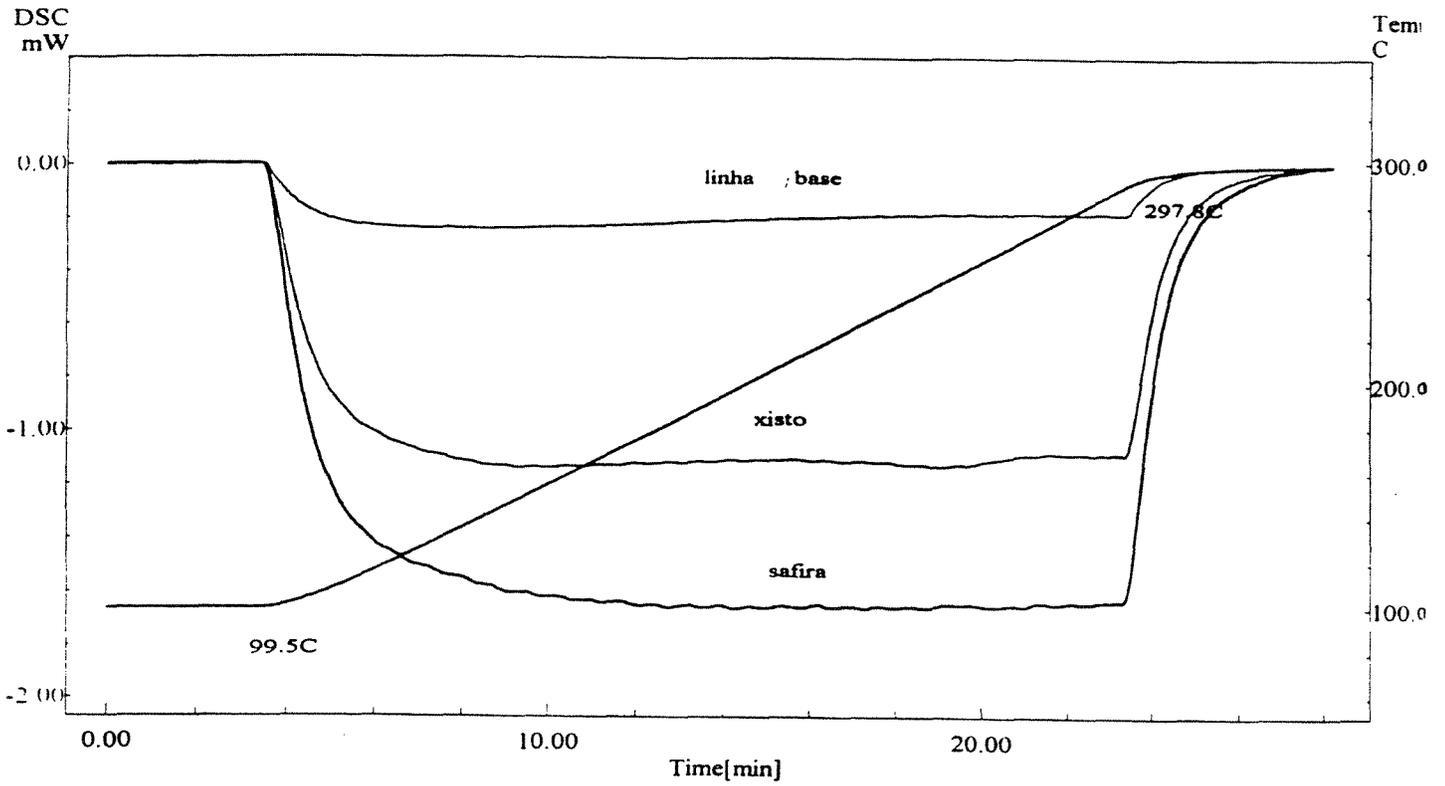


FIGURA D10. Curvas DSC da amostra 1 do xisto cru de New Brunswick (método 2).

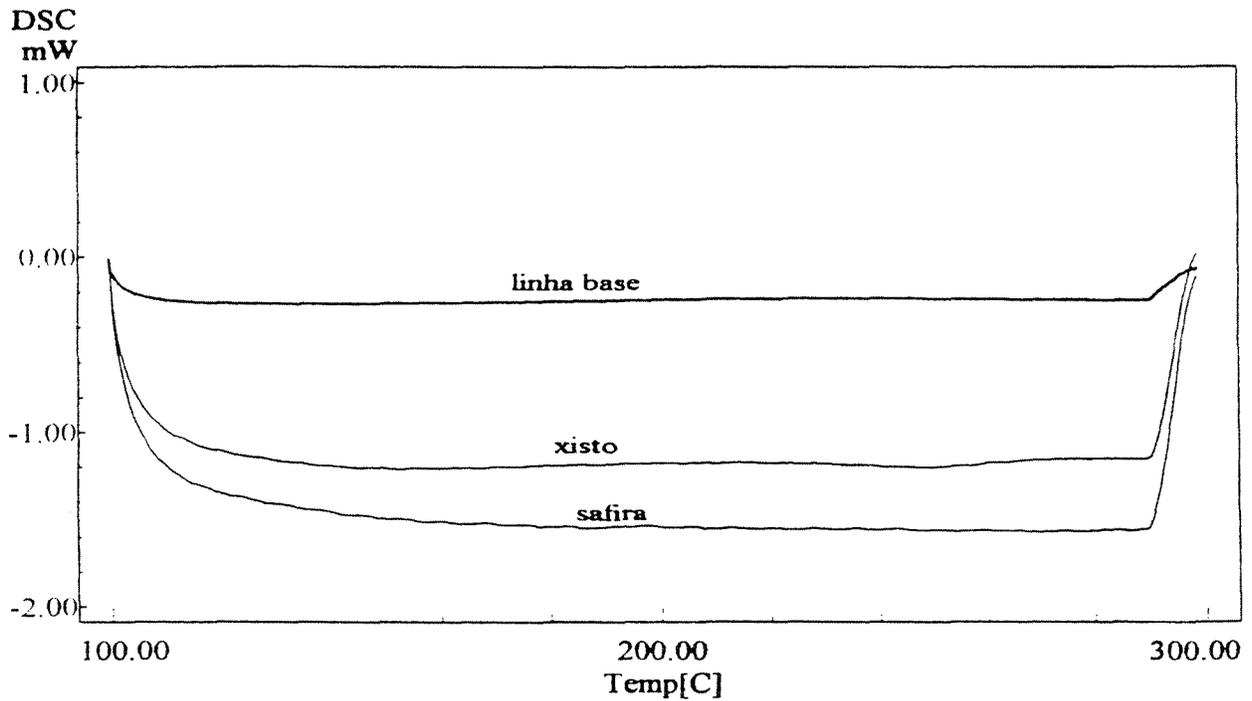


FIGURA D11. Curvas DSC da amostra 2 do xisto cru de New Brunswick (método 1).

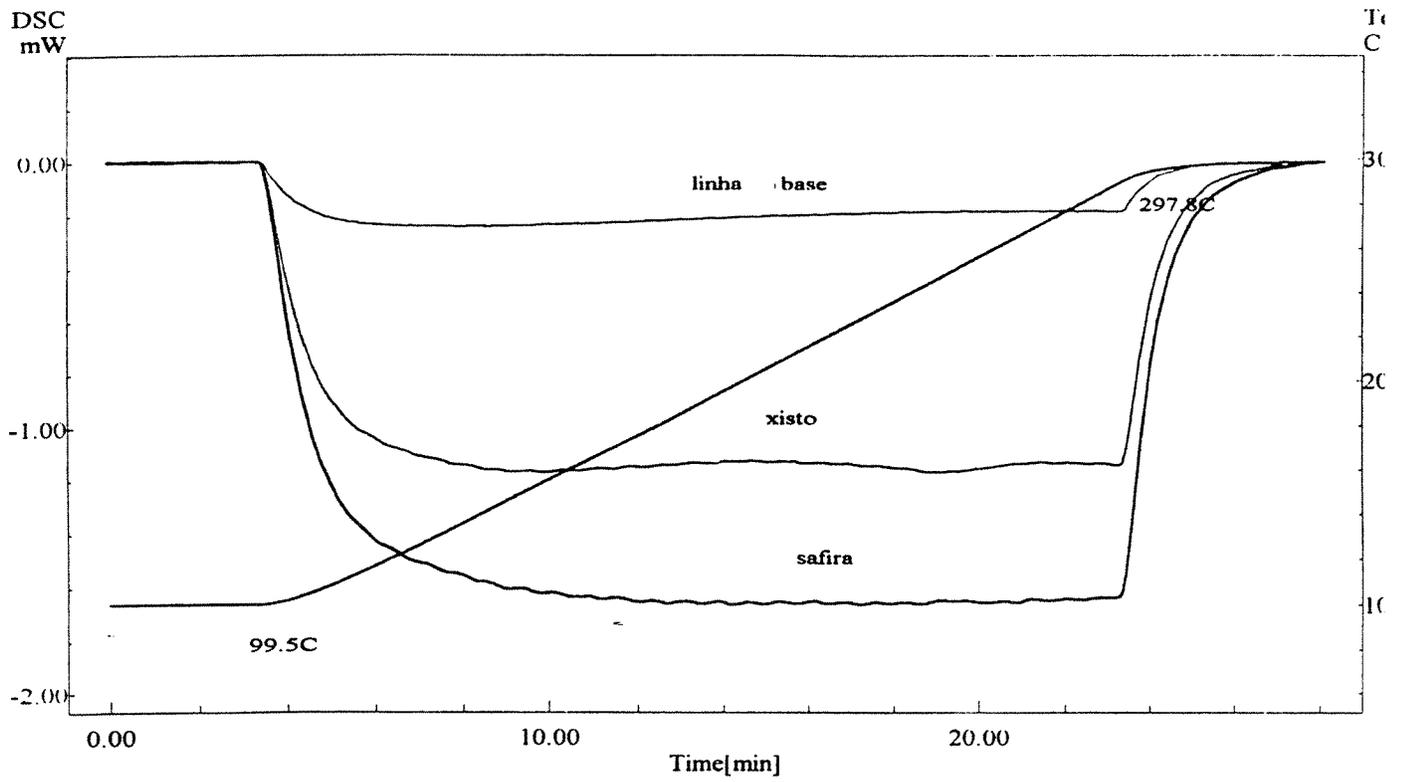


FIGURA D12. Curvas DSC da amostra 2 do xisto cru de New Brunswick (método 2).

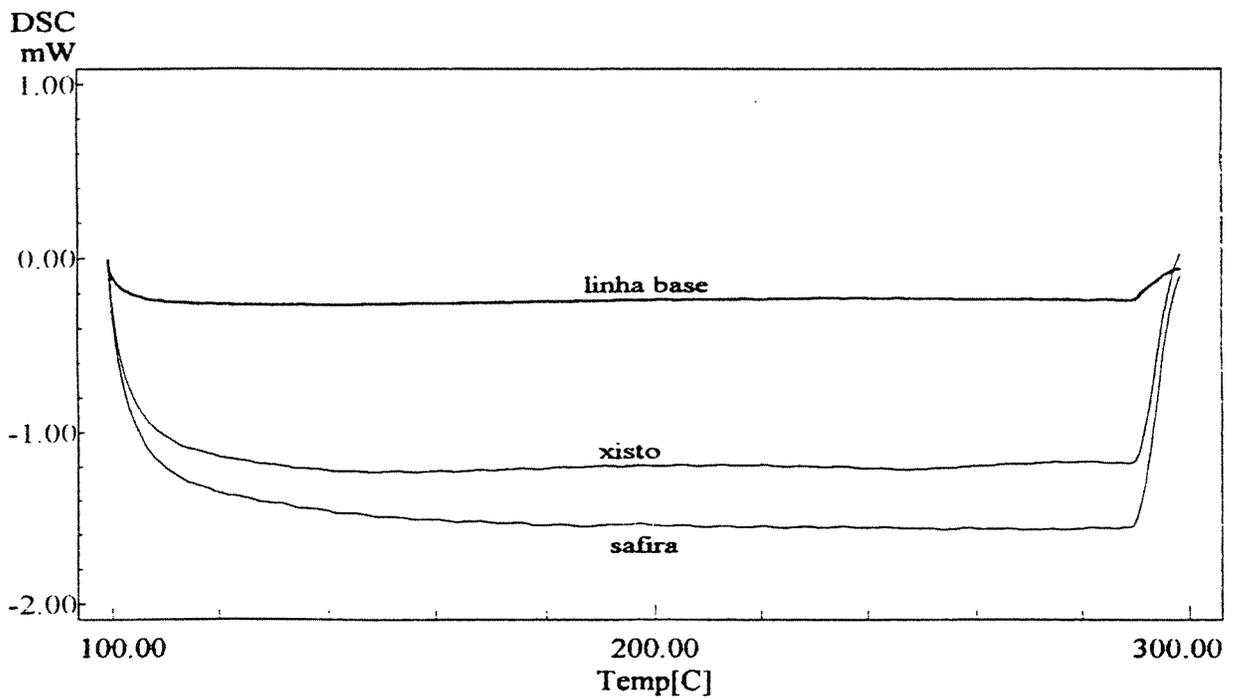


FIGURA D13. Curvas DSC da amostra 3 do xisto cru de New Brunswick (método 1).

Apêndice D:

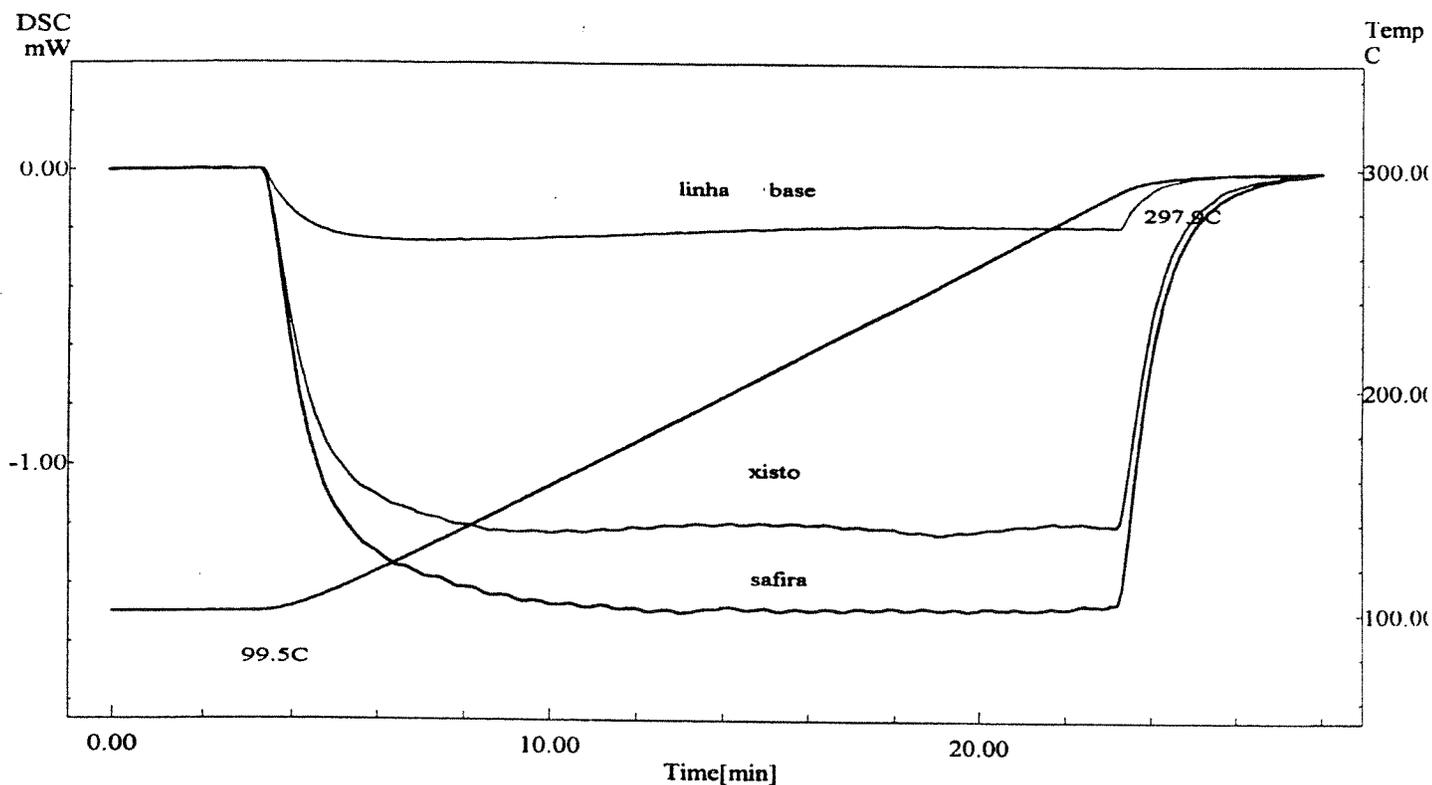


FIGURA D14. Curvas DSC da amostra 3 do xisto cru de New Brunswick (método 2).

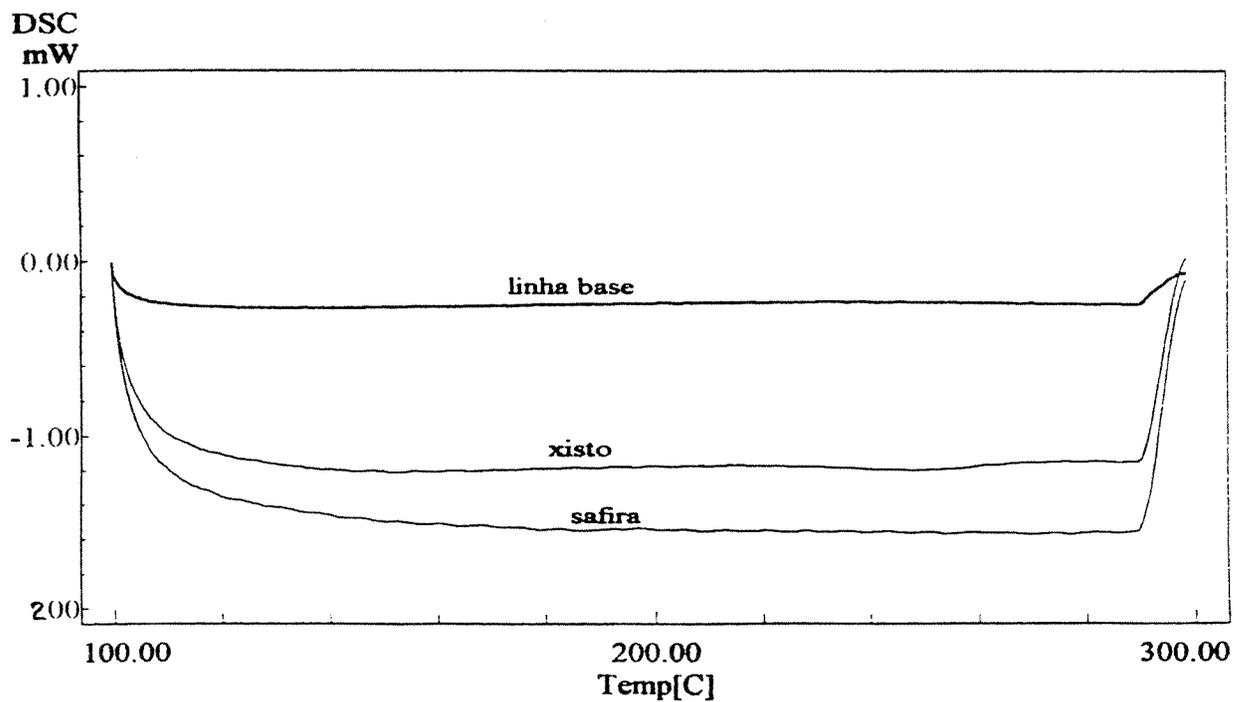


FIGURA D15. Curvas DSC da amostra 4 do xisto cru de New Brunswick (método 1).

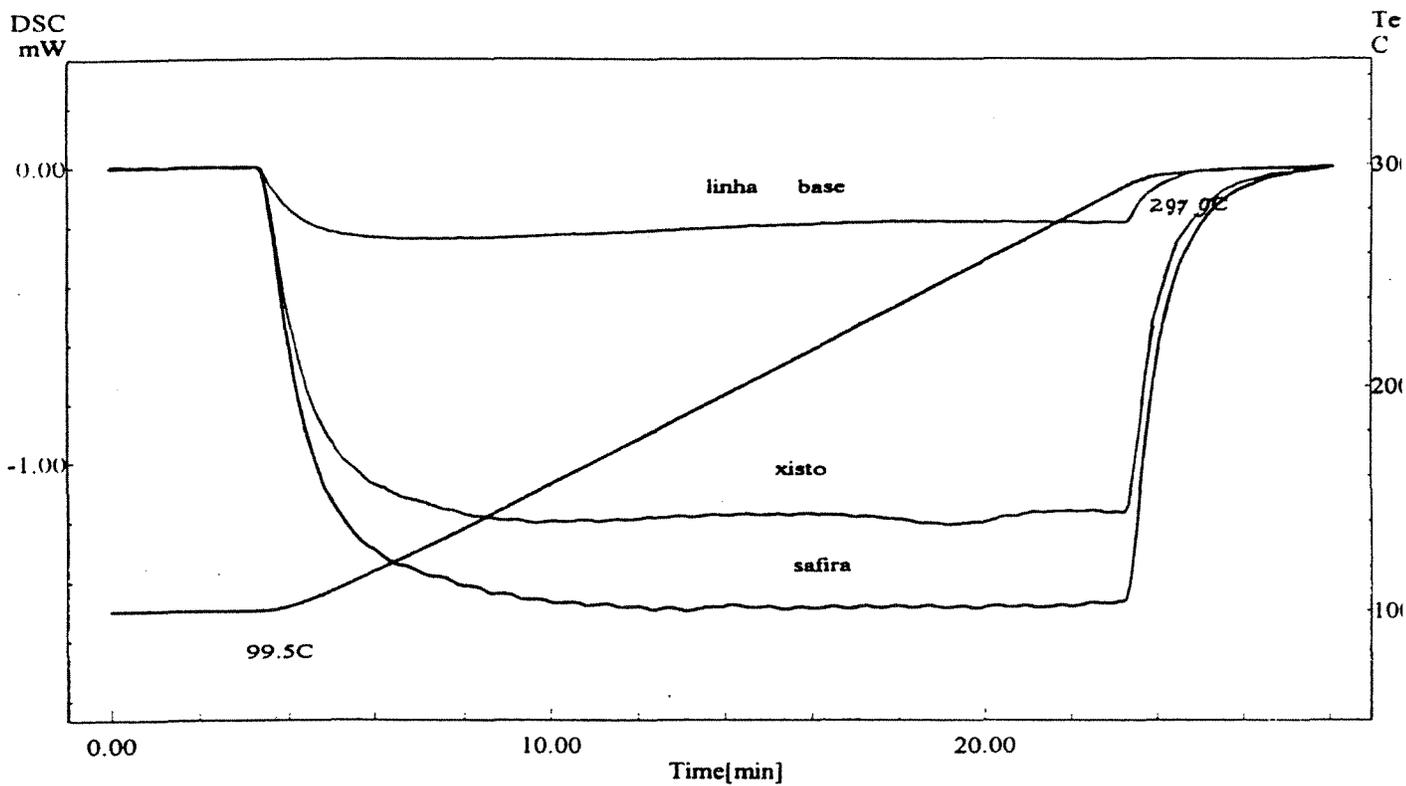


FIGURA D16. Curvas DSC da amostra 4 do xisto cru de New Brunswick (método 2).

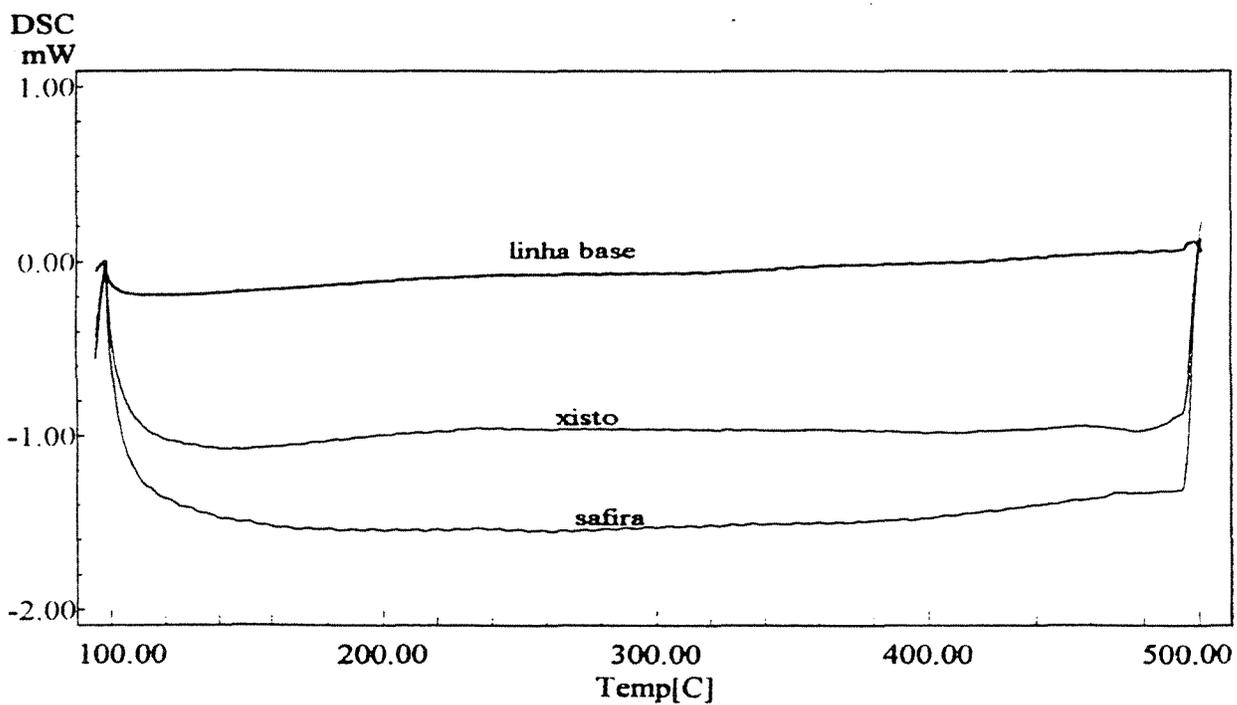


FIGURA D17. Curvas DSC da amostra 1 do xisto retornado de Irati (método 1).

Apêndice D:

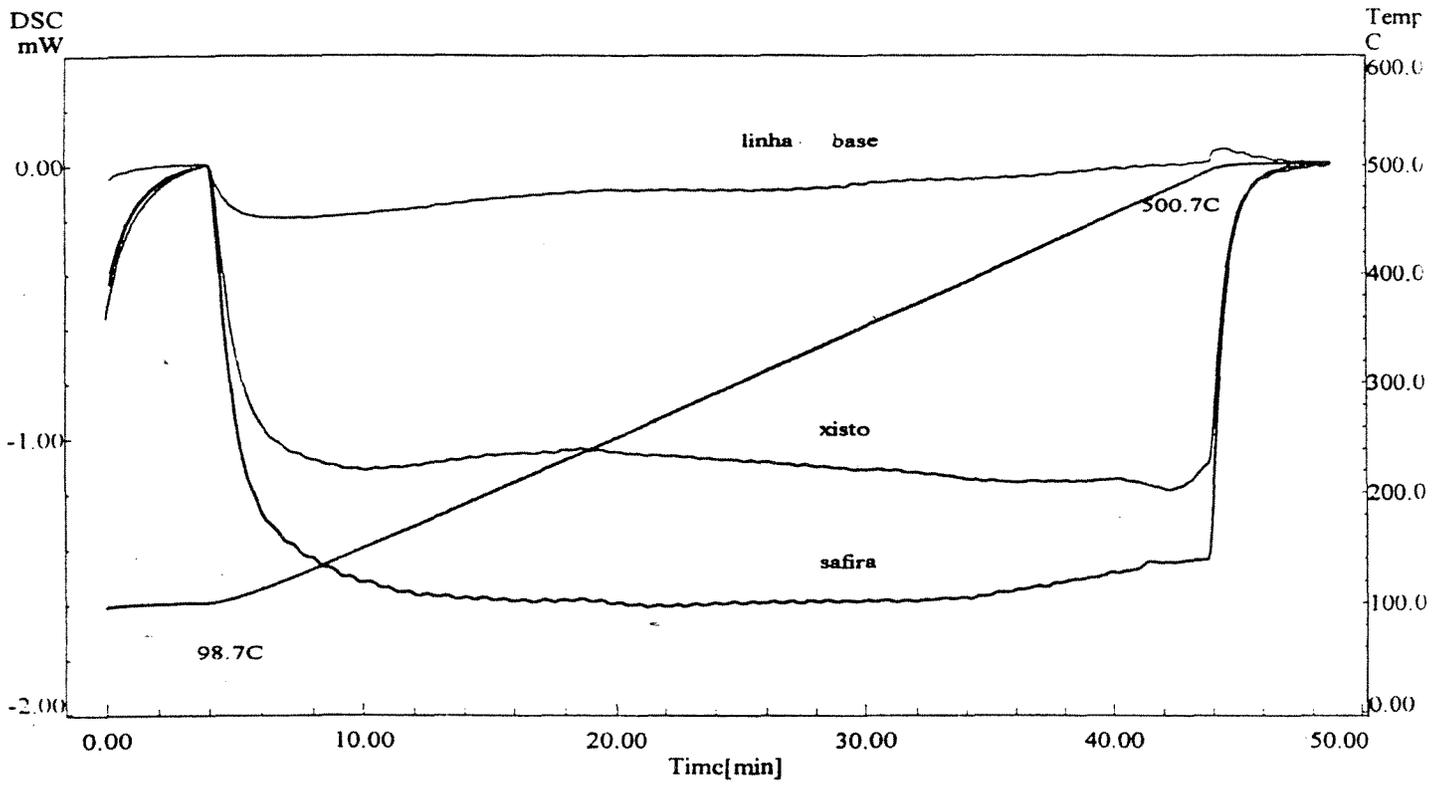


FIGURA D18. Curvas DSC da amostra 1 do xisto retornado de Irati (método 2).

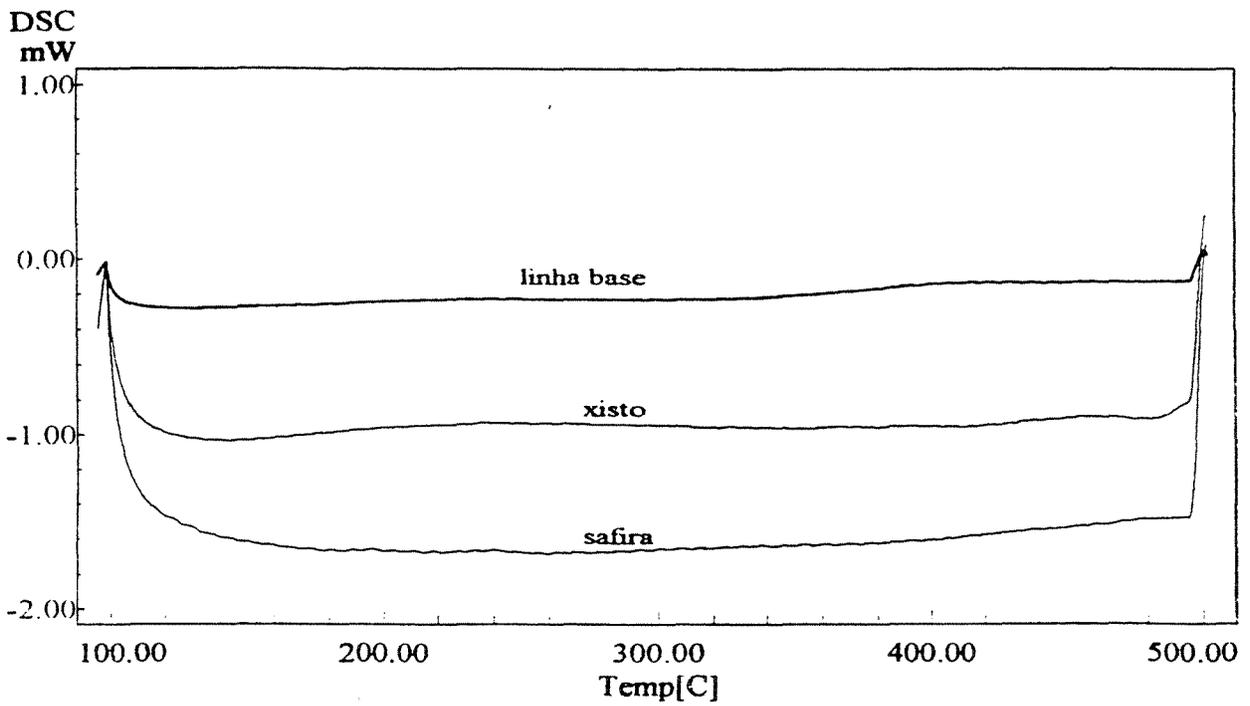


FIGURA D19. Curvas DSC da amostra 2 do xisto retornado de Irati (método 1).

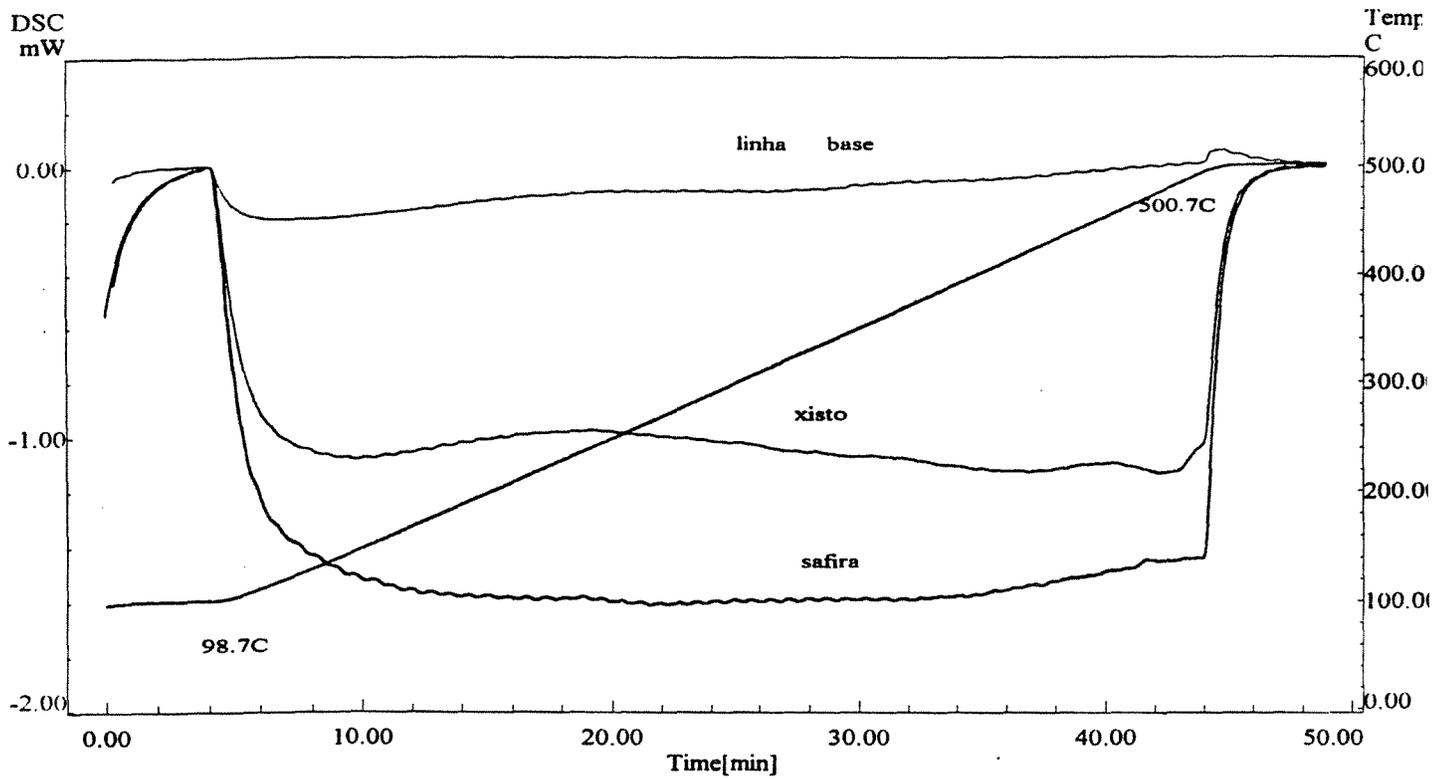


FIGURA D20. Curvas DSC da amostra 2 do xisto retornado de Irati (método 2).

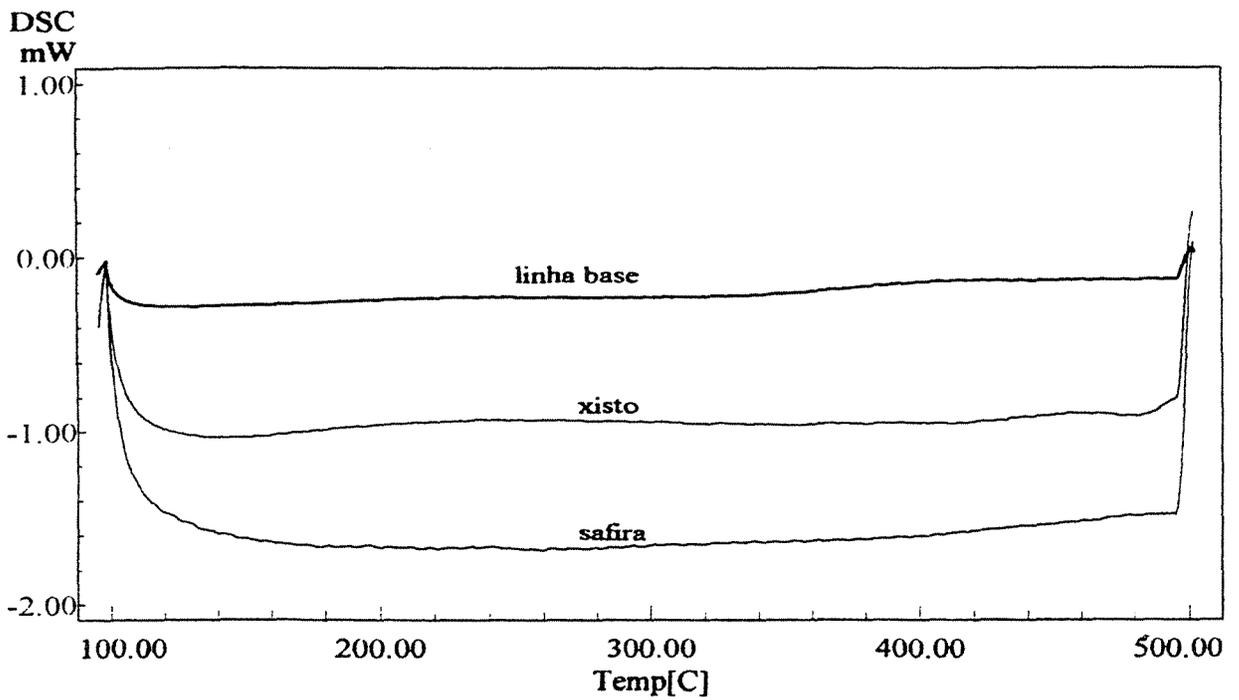


FIGURA D21. Curvas DSC da amostra 3 do xisto retornado de Irati (método 1).

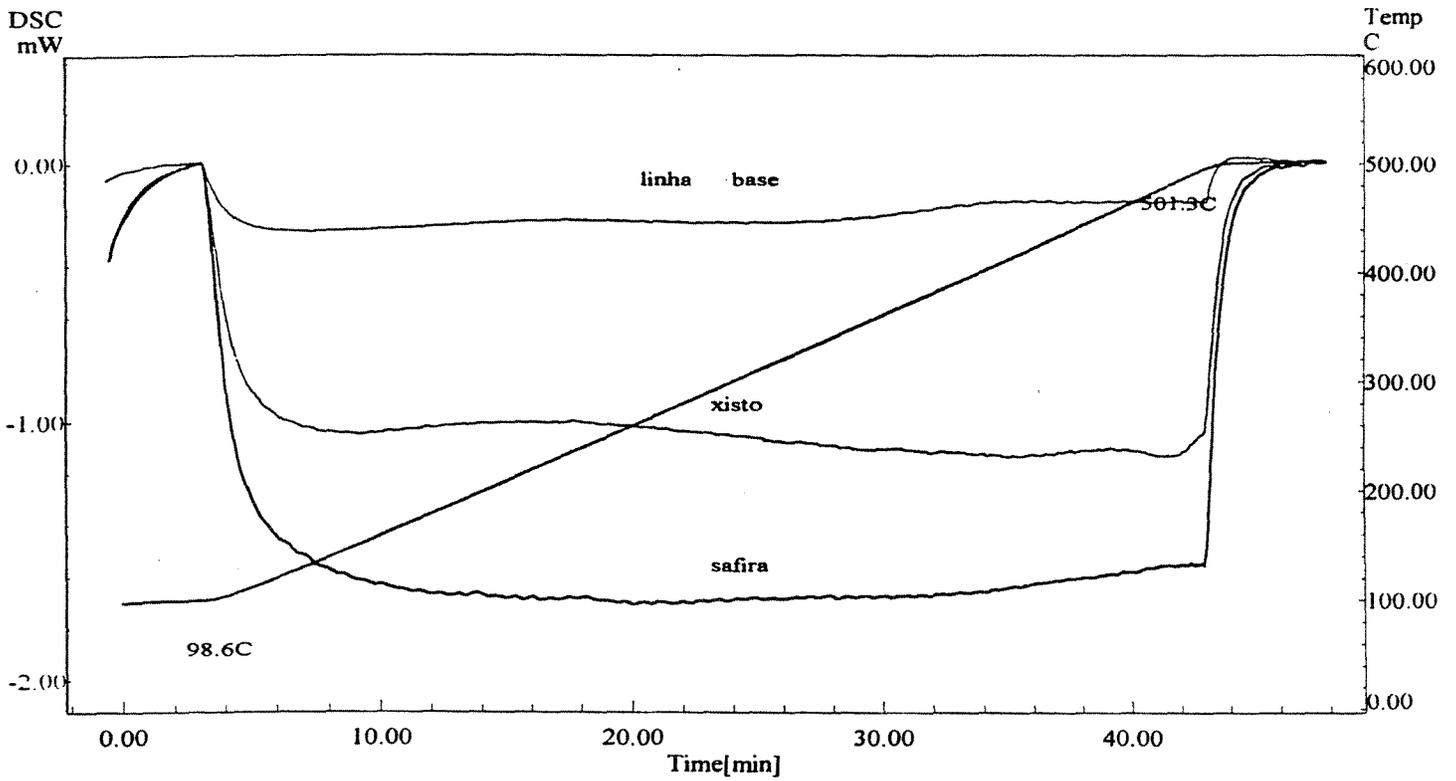


FIGURA D22. Curvas DSC da amostra 3 do xisto retornado de Irati (método 2).

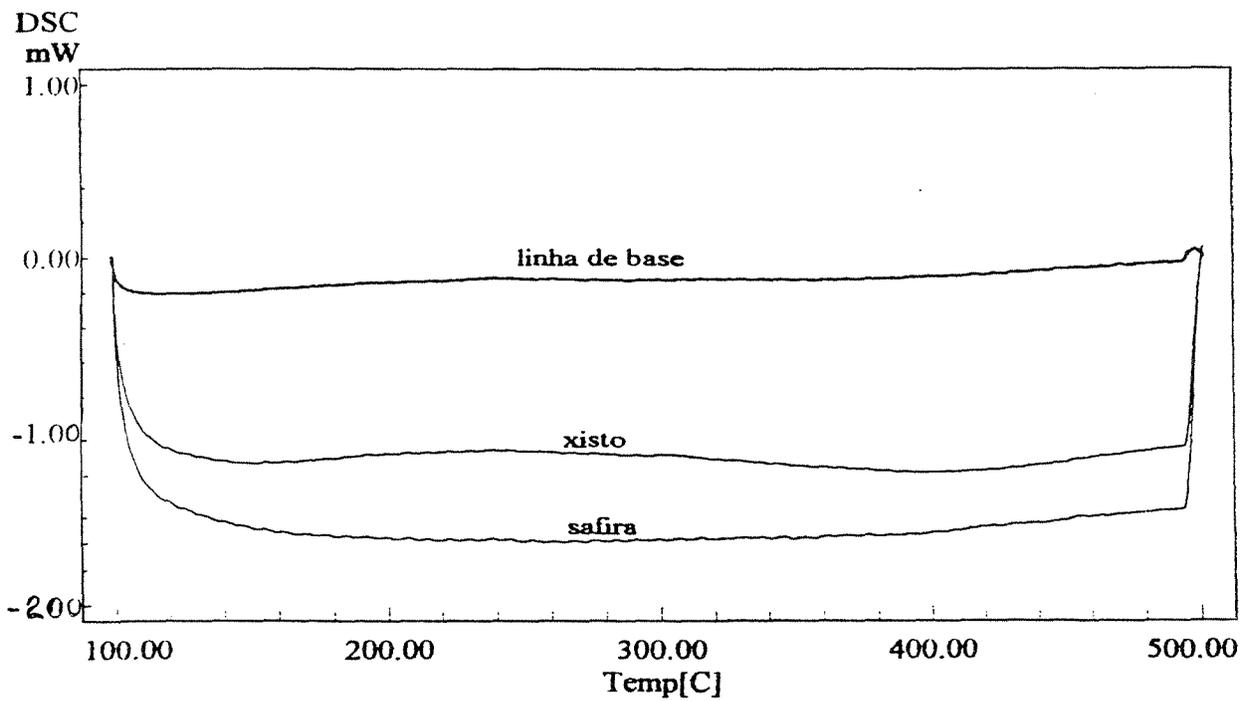


FIGURA D23. Curvas DSC da amostra 4 do xisto retornado de Irati (método 1).

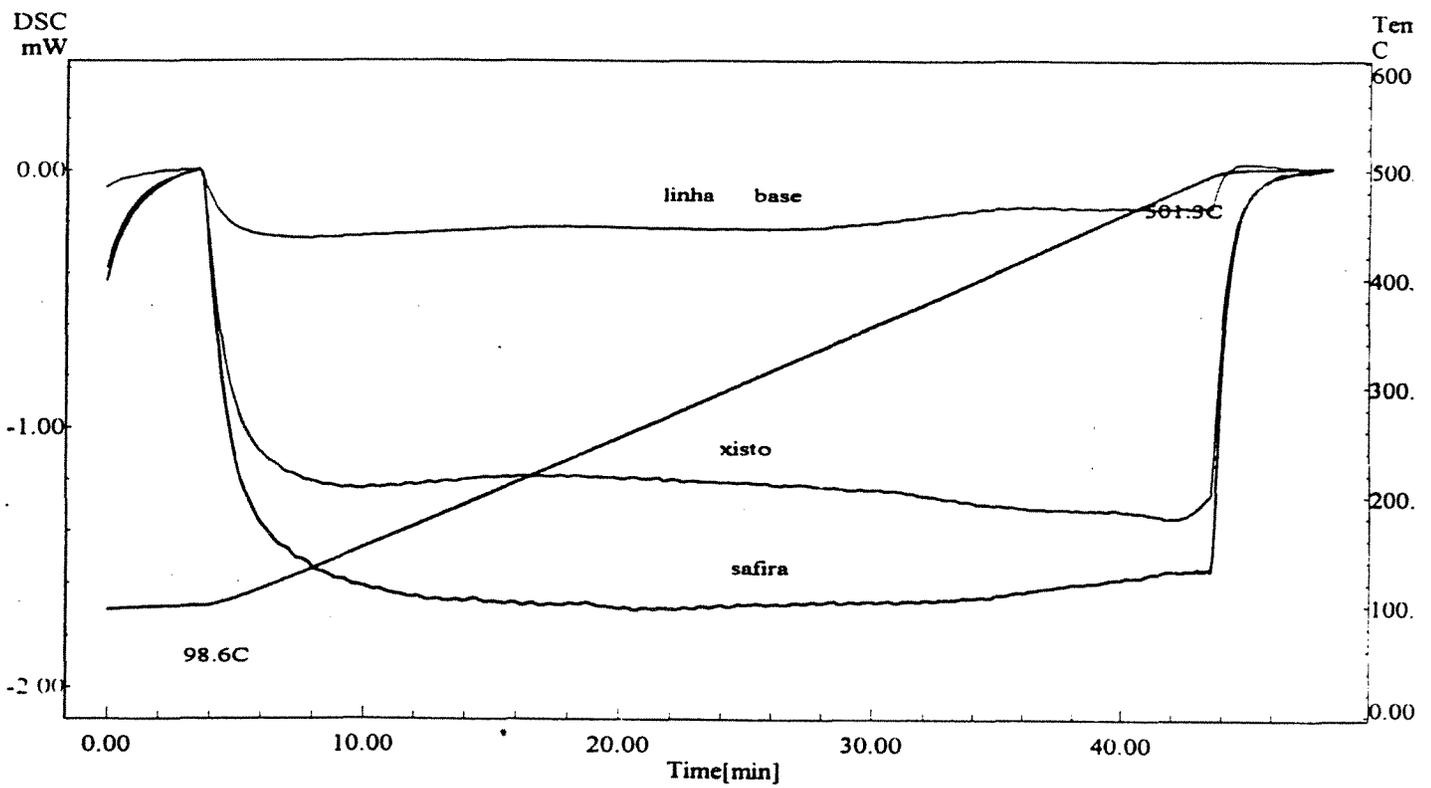


FIGURA D24. Curvas DSC da amostra 4 do xisto retortado de Irati (método 2).

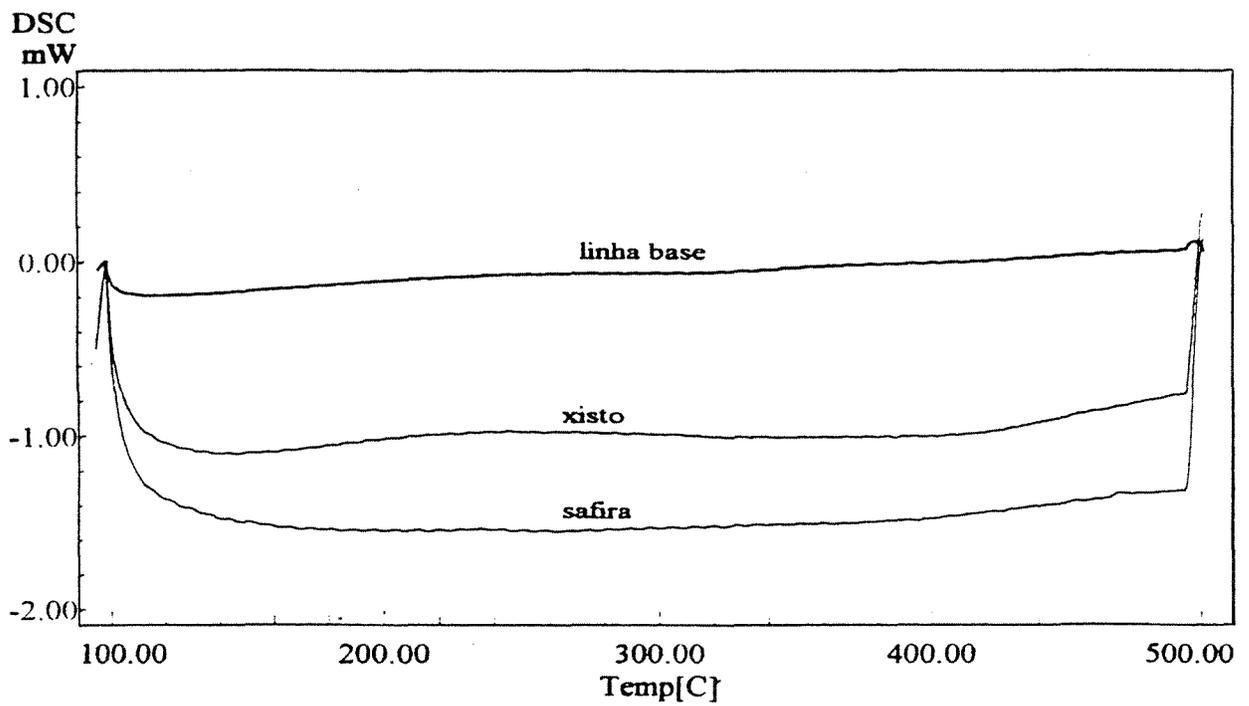


FIGURA D25. Curvas DSC da amostra 1 do xisto retortado de New Brunswick (método 1).

Apêndice D:

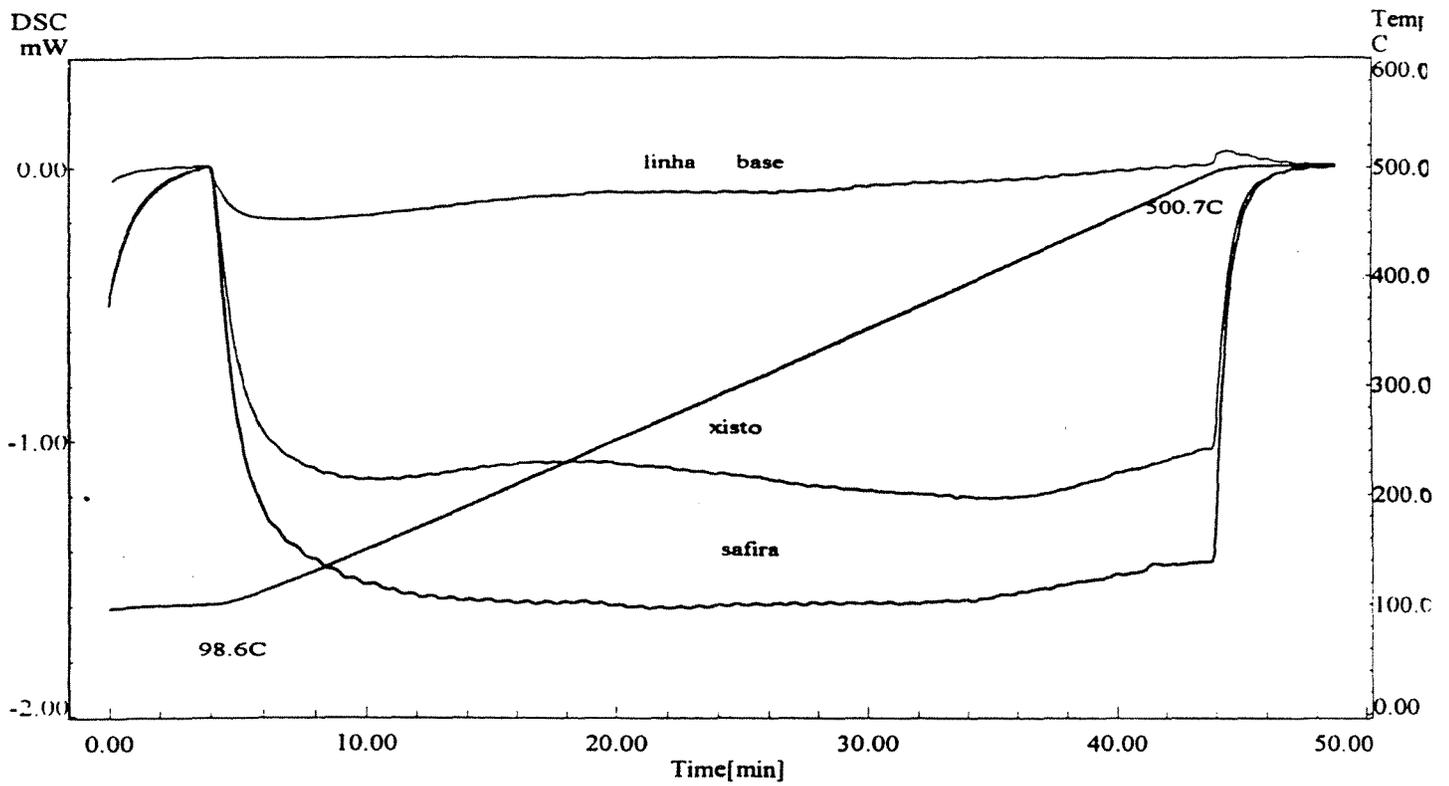


FIGURA D26. Curvas DSC da amostra 1 do xisto retornado de New Brunswick (método 2).

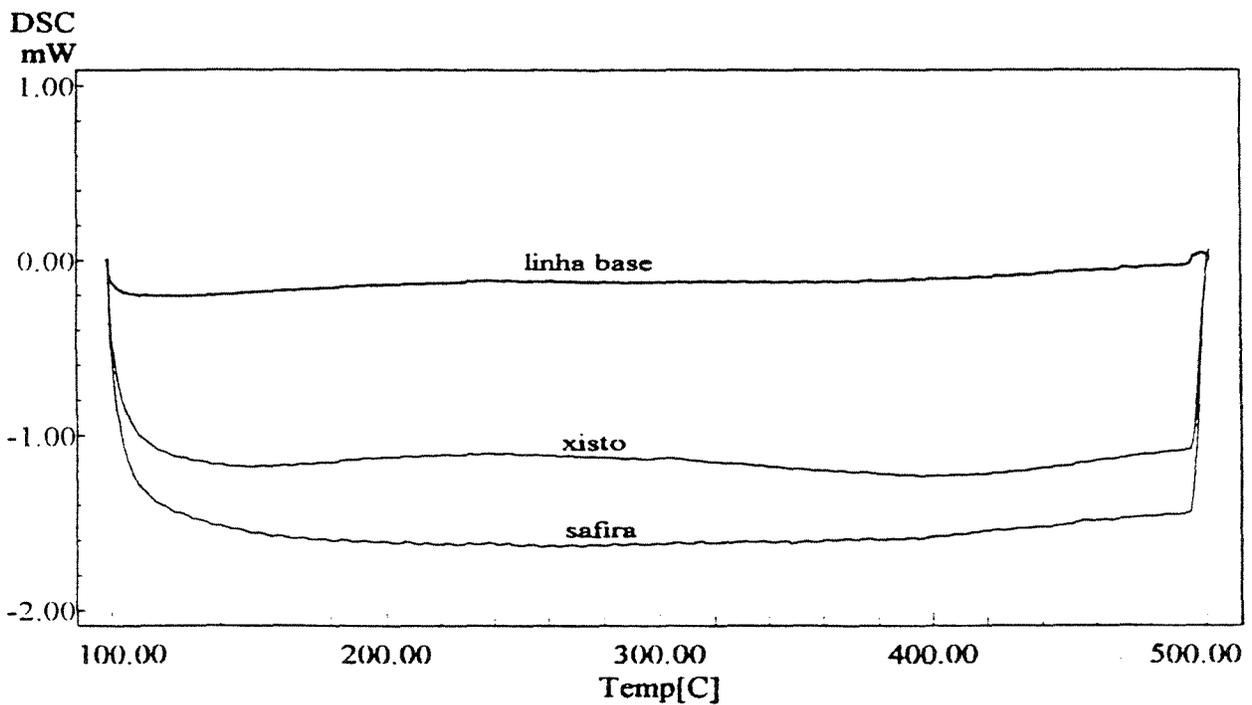


FIGURA D27. Curvas DSC da amostra 2 do xisto retornado de New Brunswick (método 1).

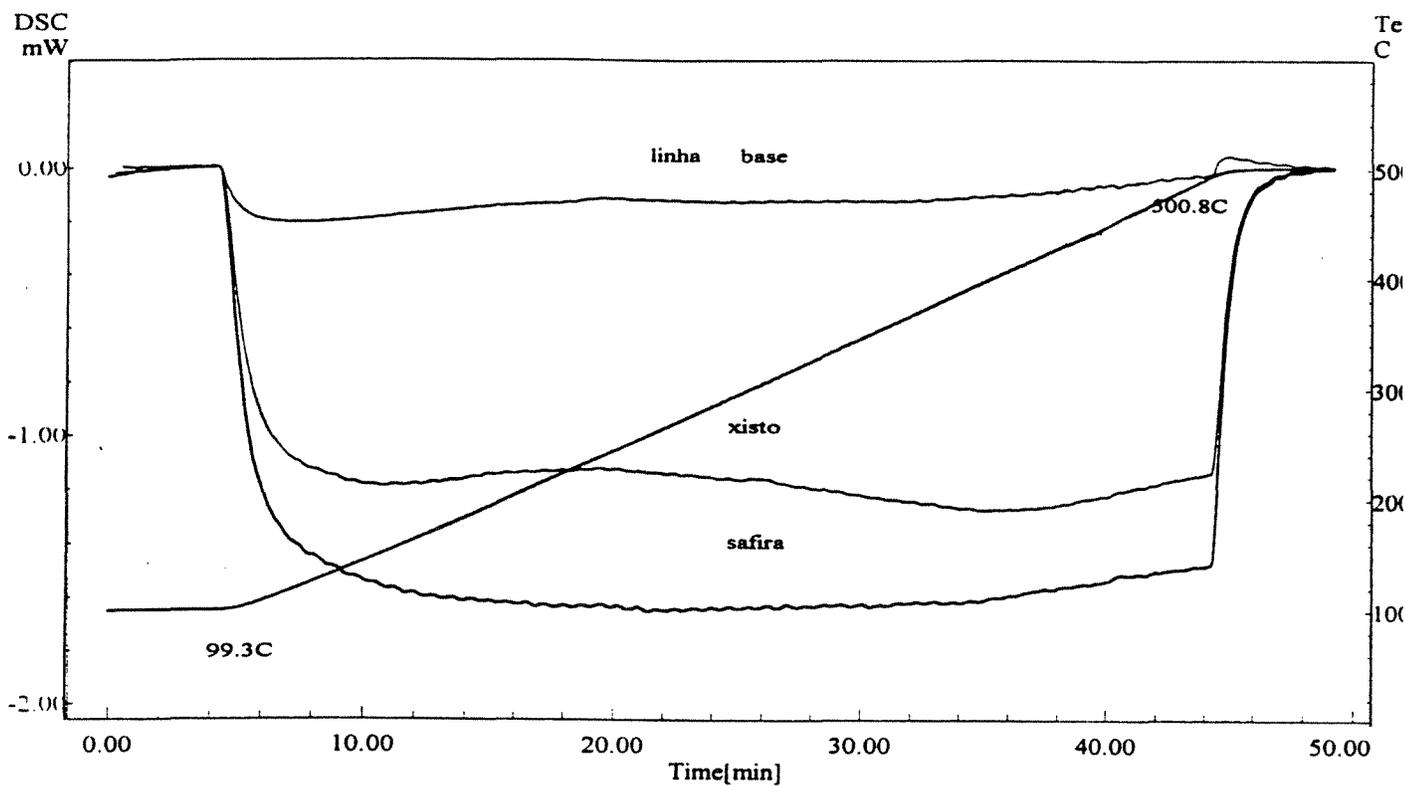


FIGURA D28. Curvas DSC da amostra 2 do xisto retornado de New Brunswick (método 2).

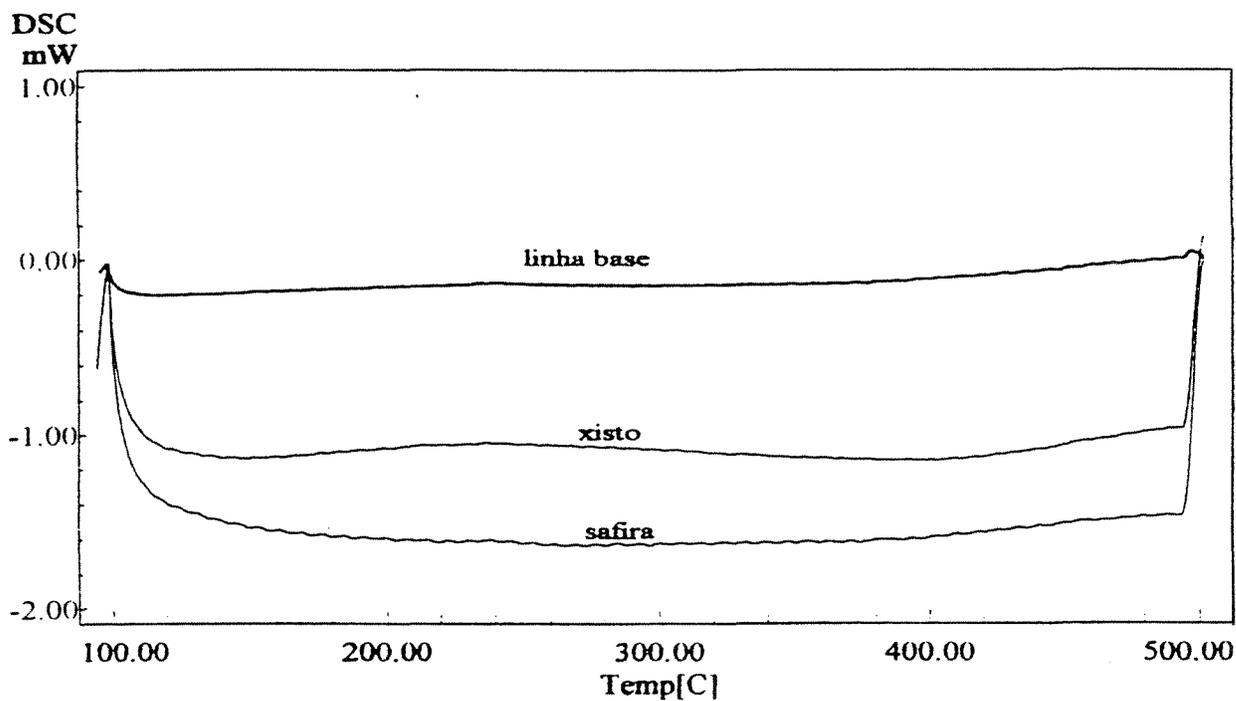


FIGURA D29. Curvas DSC da amostra 3 do xisto retornado de New Brunswick (método 1).

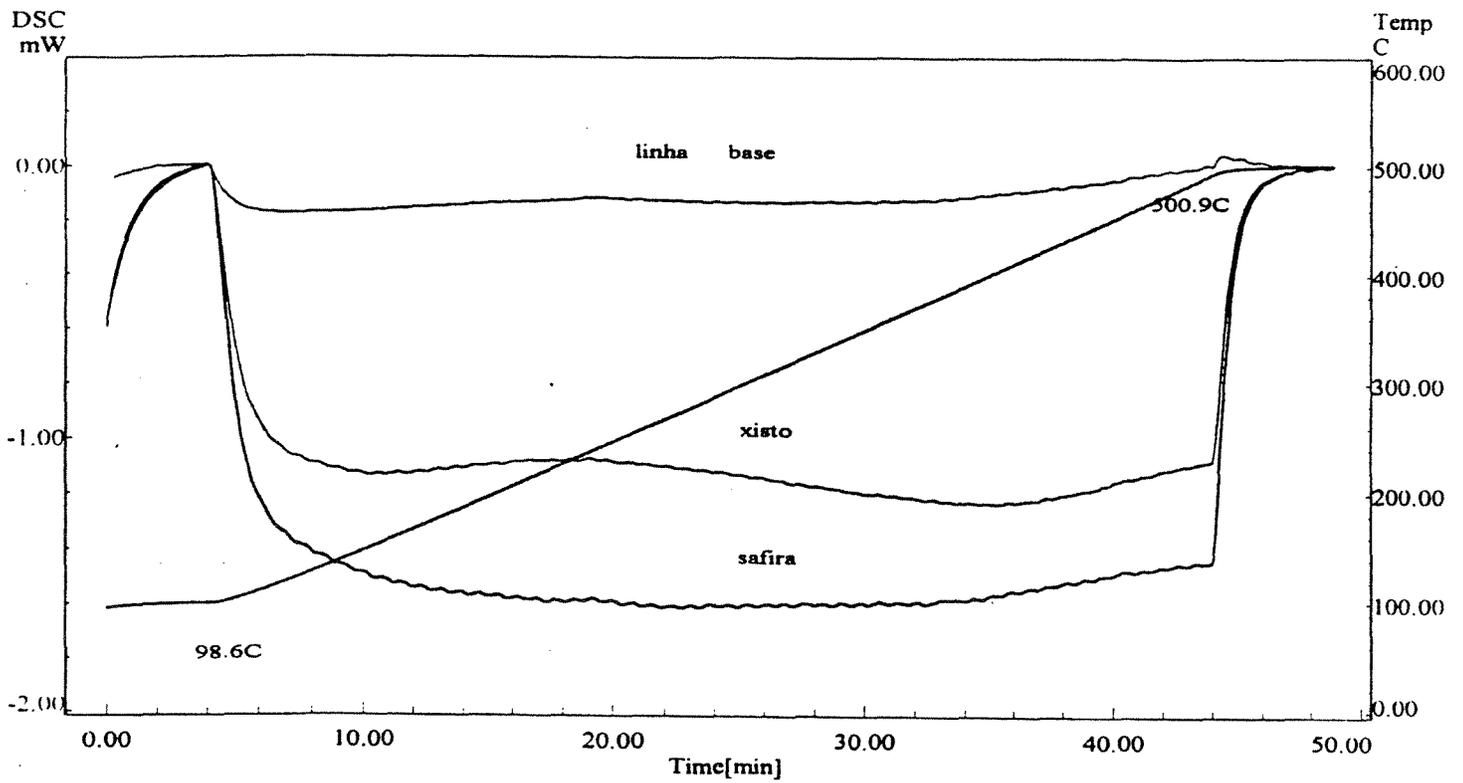


FIGURA D30. Curvas DSC da amostra 3 do xisto retornado de New Brunswick (método 2).

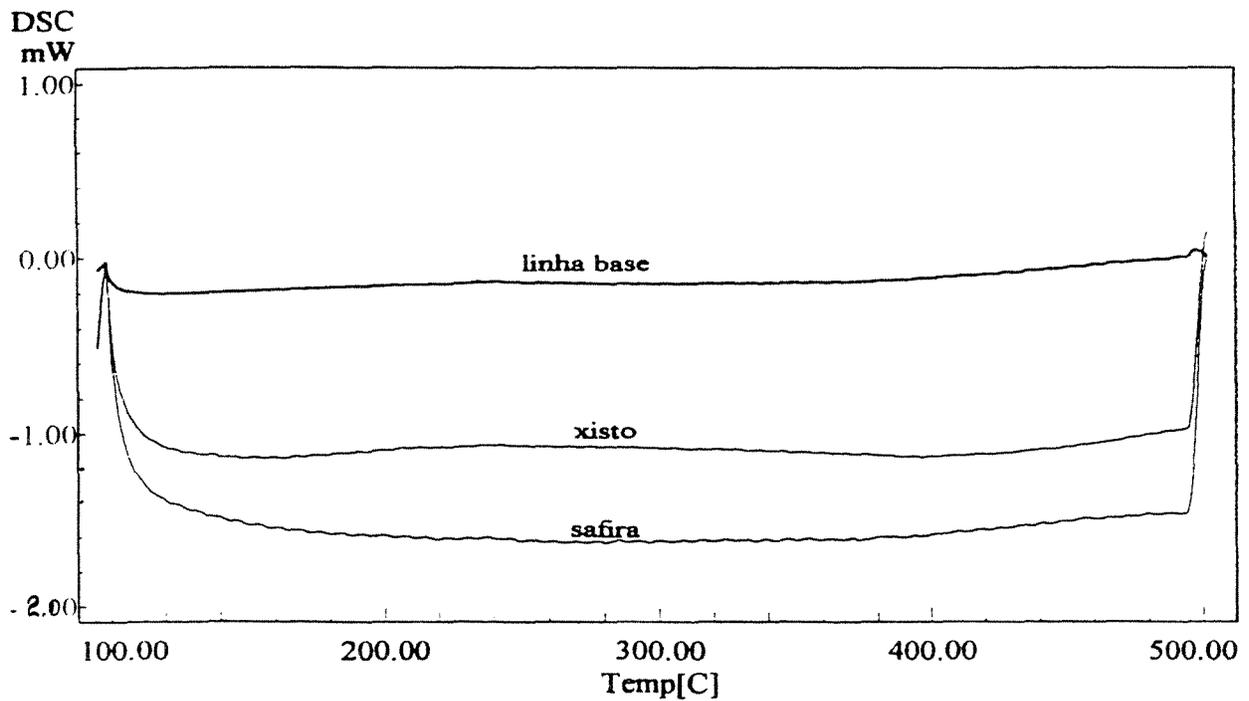


FIGURA D31. Curvas DSC da amostra 4 do xisto retornado de New Brunswick (método 1).

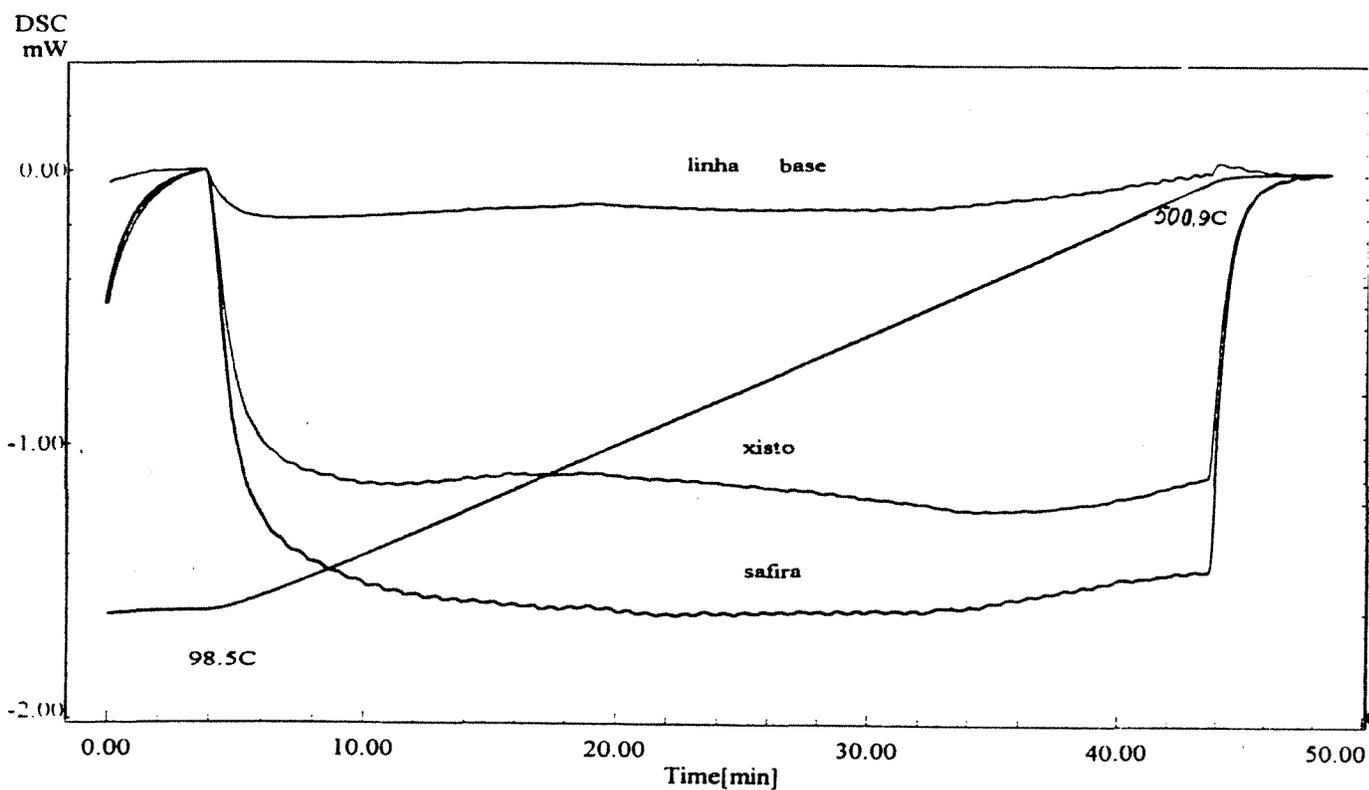


FIGURA D32. Curvas DSC da amostra 4 do xisto retornado de New Brunswick (método 2).

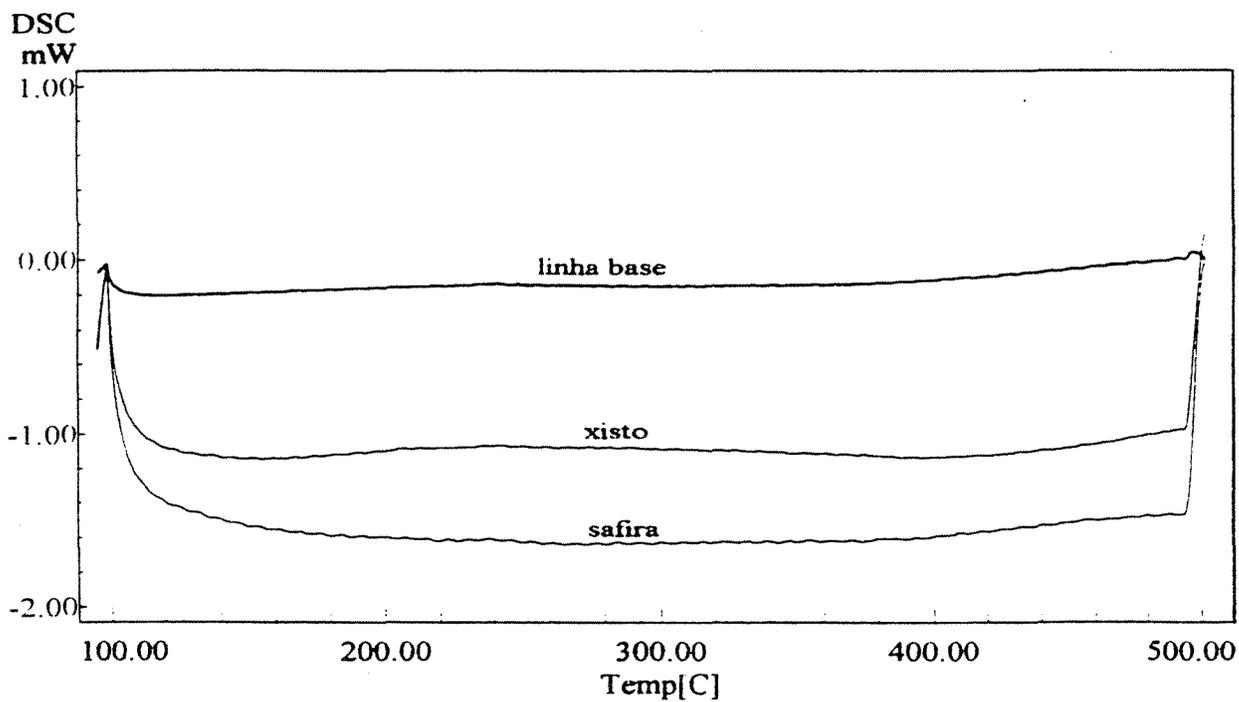


FIGURA D33. Curvas DSC da amostra 1 do xisto queimado de Irati (método 1).

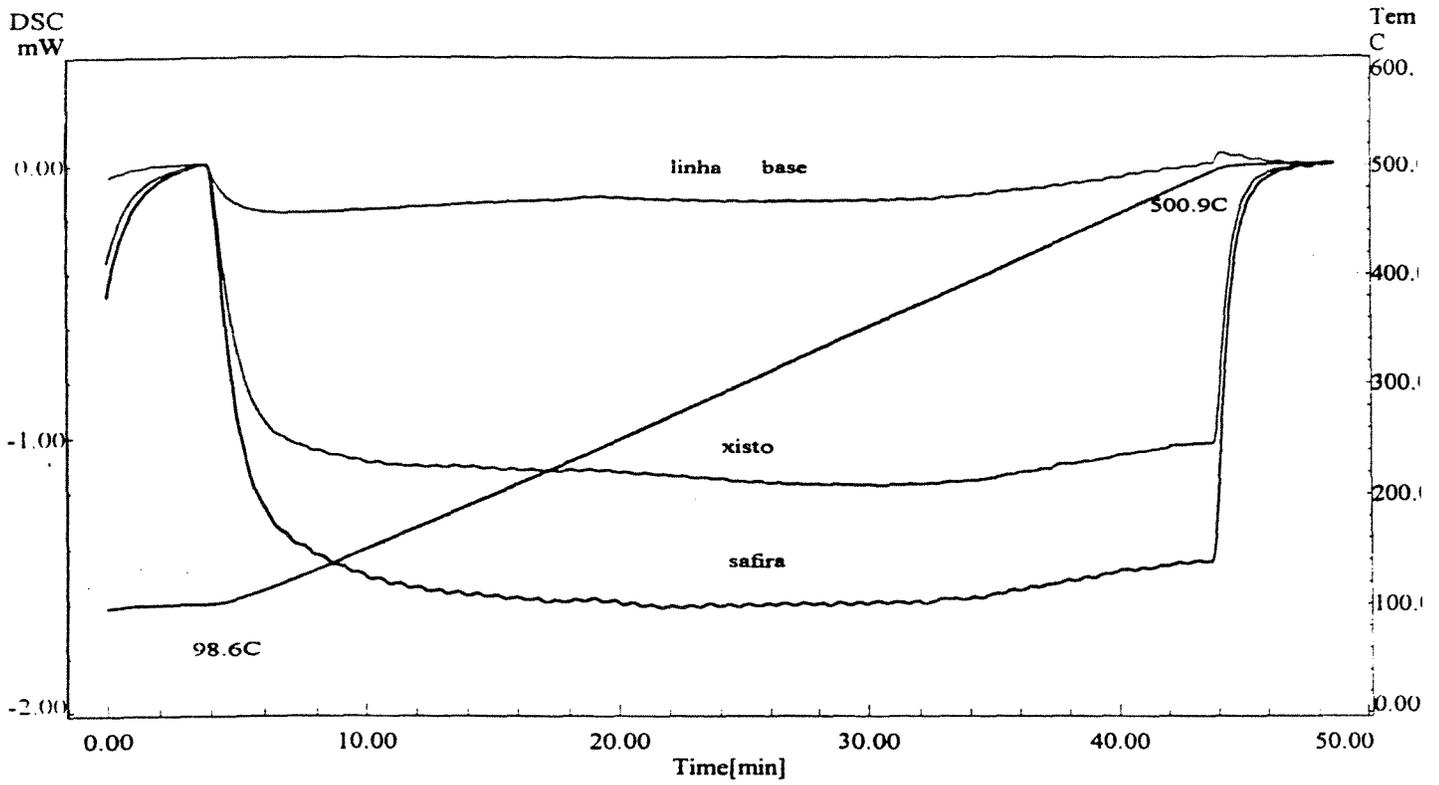


FIGURA D34. Curvas DSC da amostra 1 do xisto queimado de Irati (método 2).

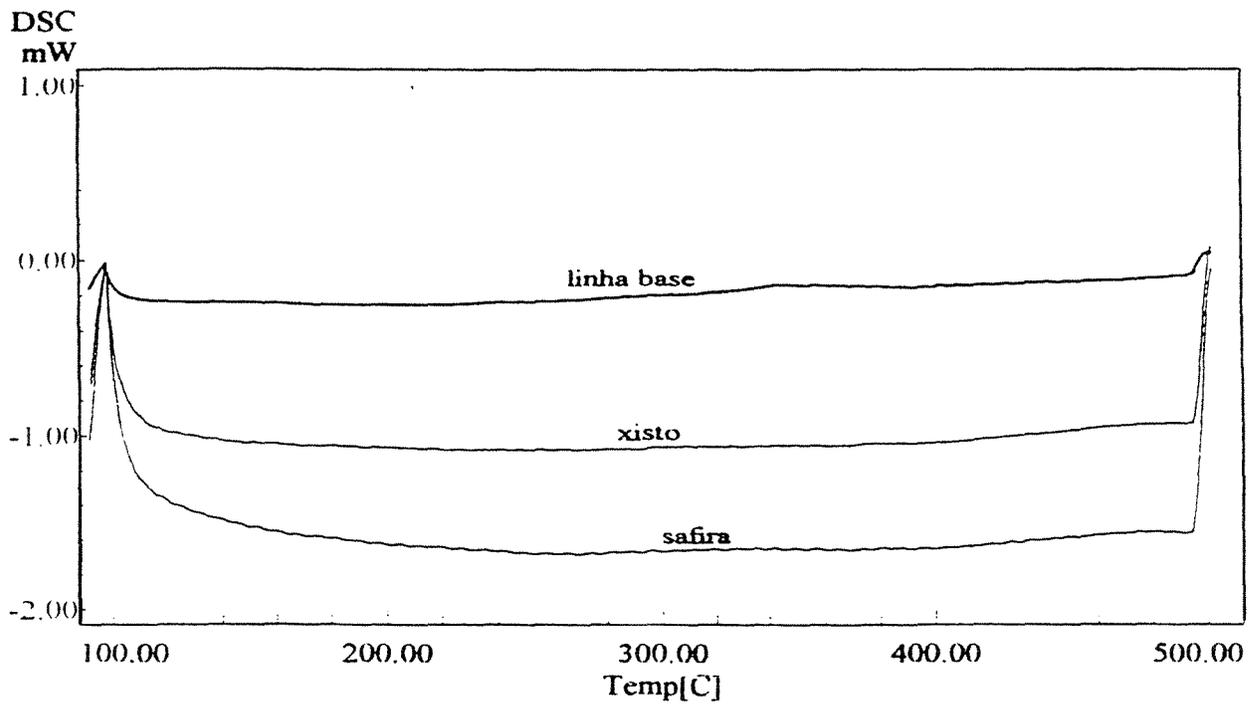


FIGURA D35. Curvas DSC da amostra 2 do xisto queimado de Irati (método 1).

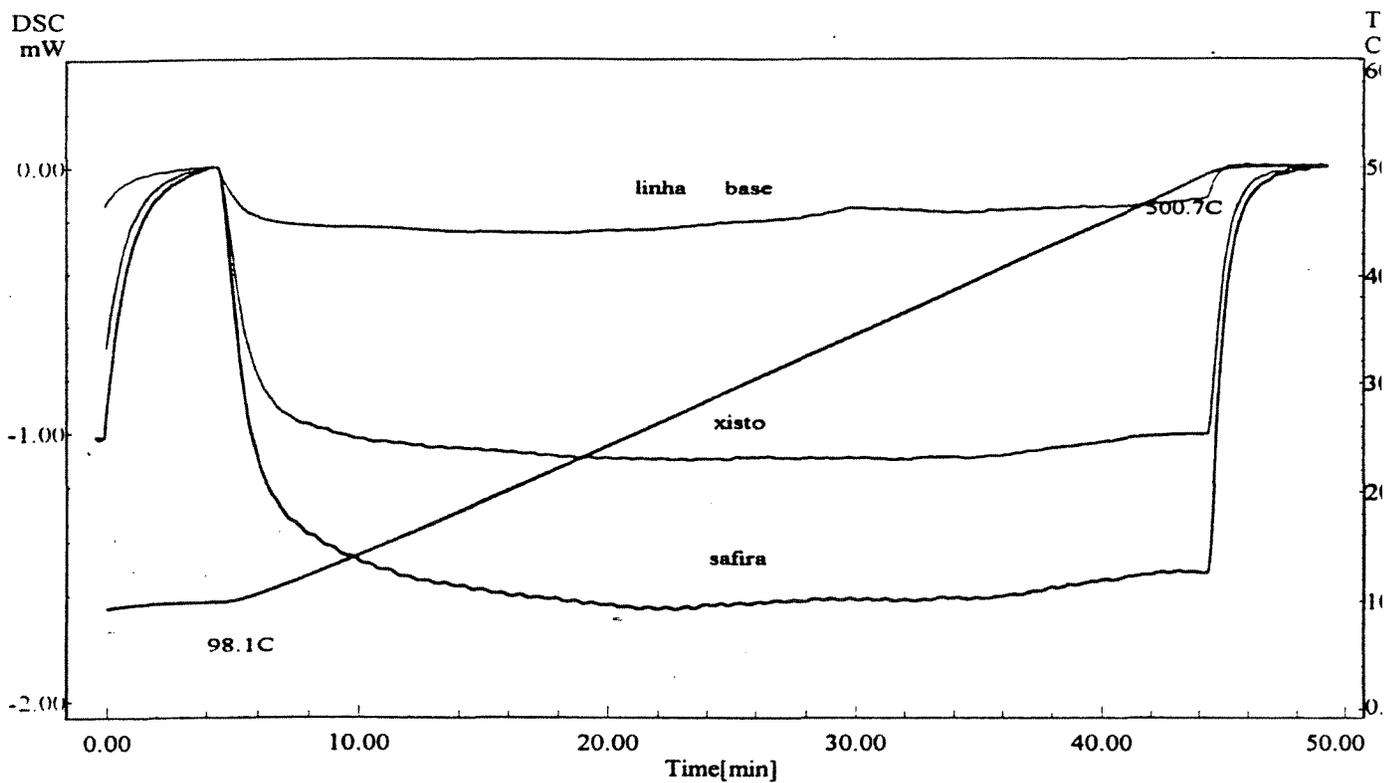


FIGURA D36. Curvas DSC da amostra 2 do xisto queimado de Irati (método 2).

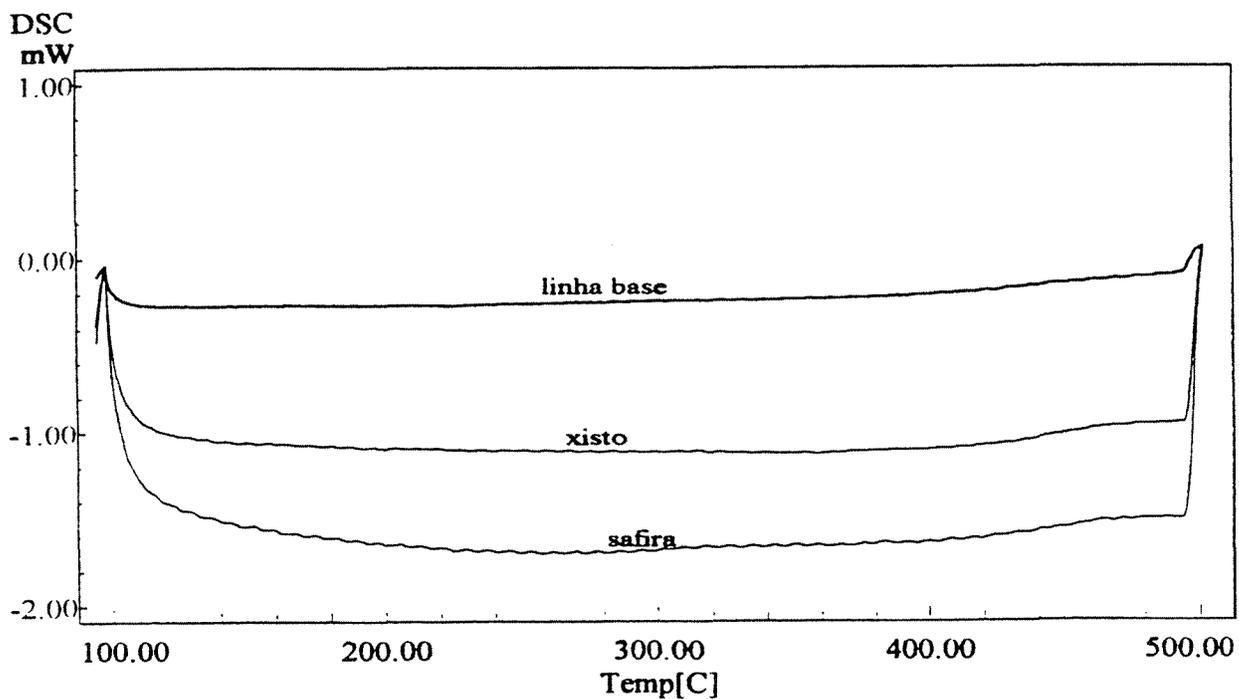


FIGURA D37. Curvas DSC da amostra 3 do xisto queimado de Irati (método 1).

Apêndice D:

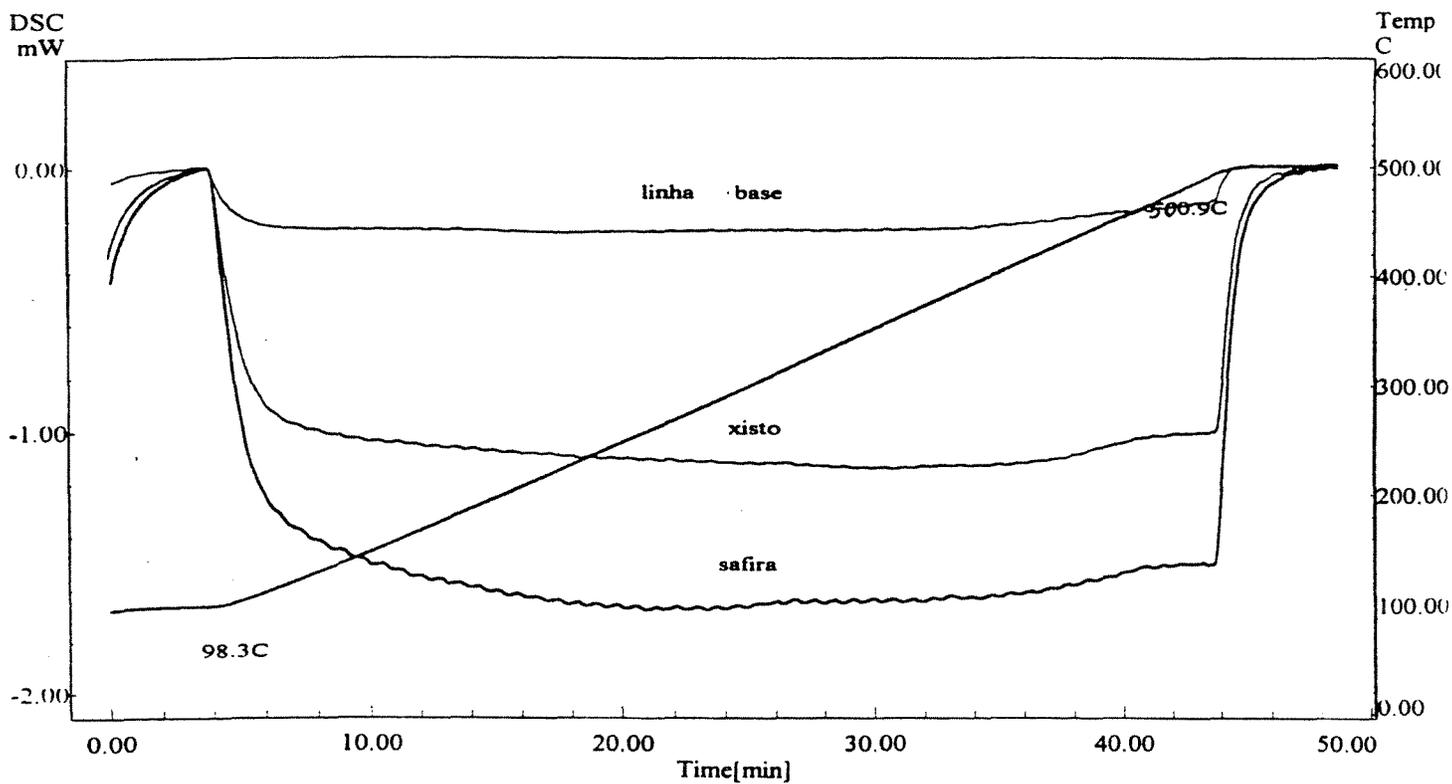


FIGURA D38. Curvas DSC da amostra 3 do xisto queimado de Irati (método 2).

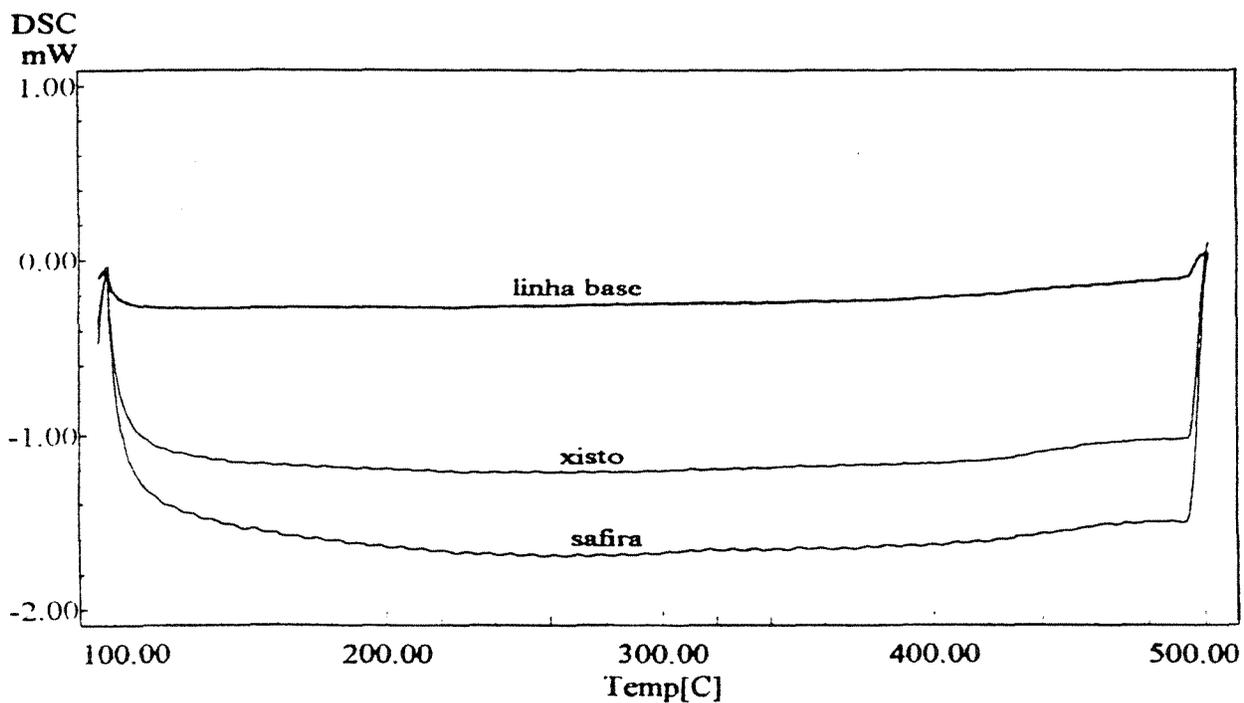


FIGURA D39. Curvas DSC da amostra 4 do xisto queimado de Irati (método 1).

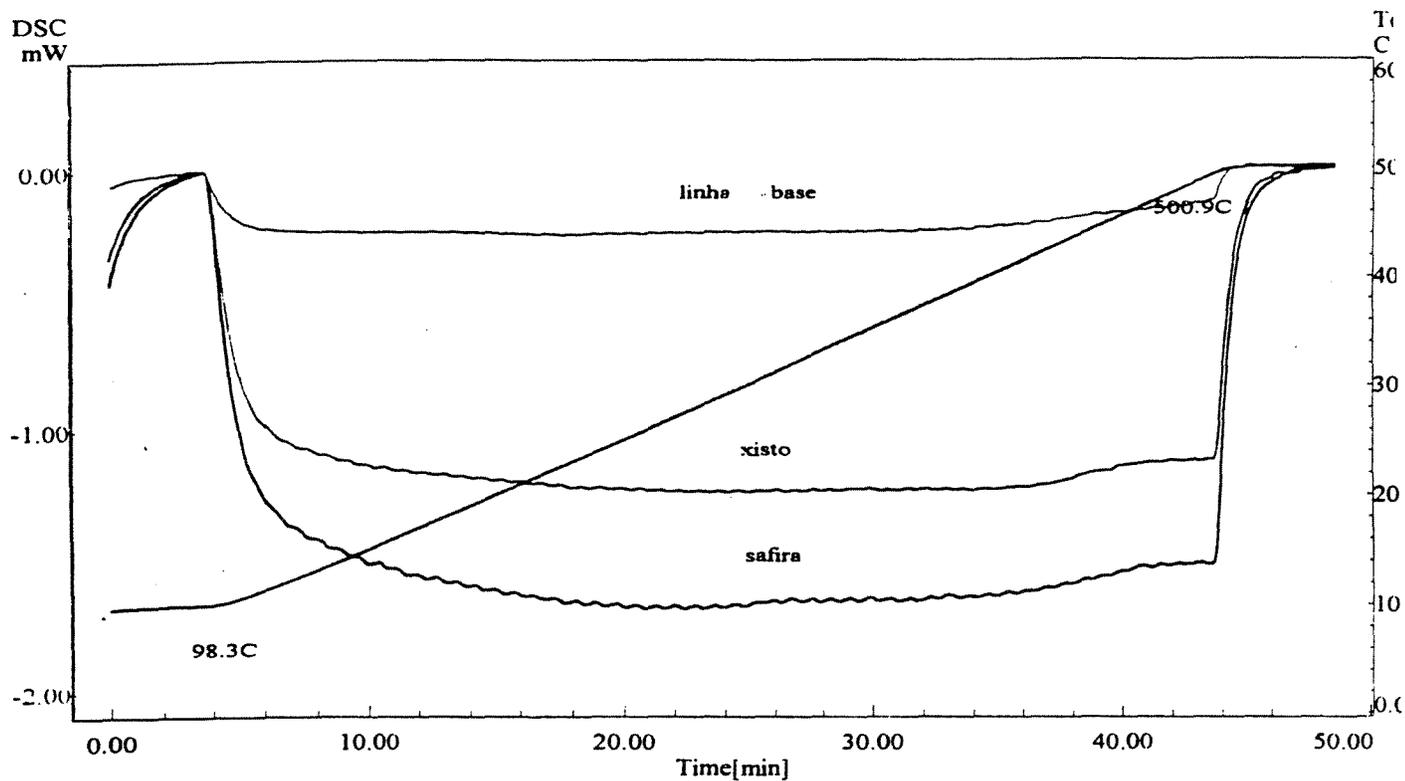


FIGURA D40. Curvas DSC da amostra 4 do xisto queimado de Irati (método 2).

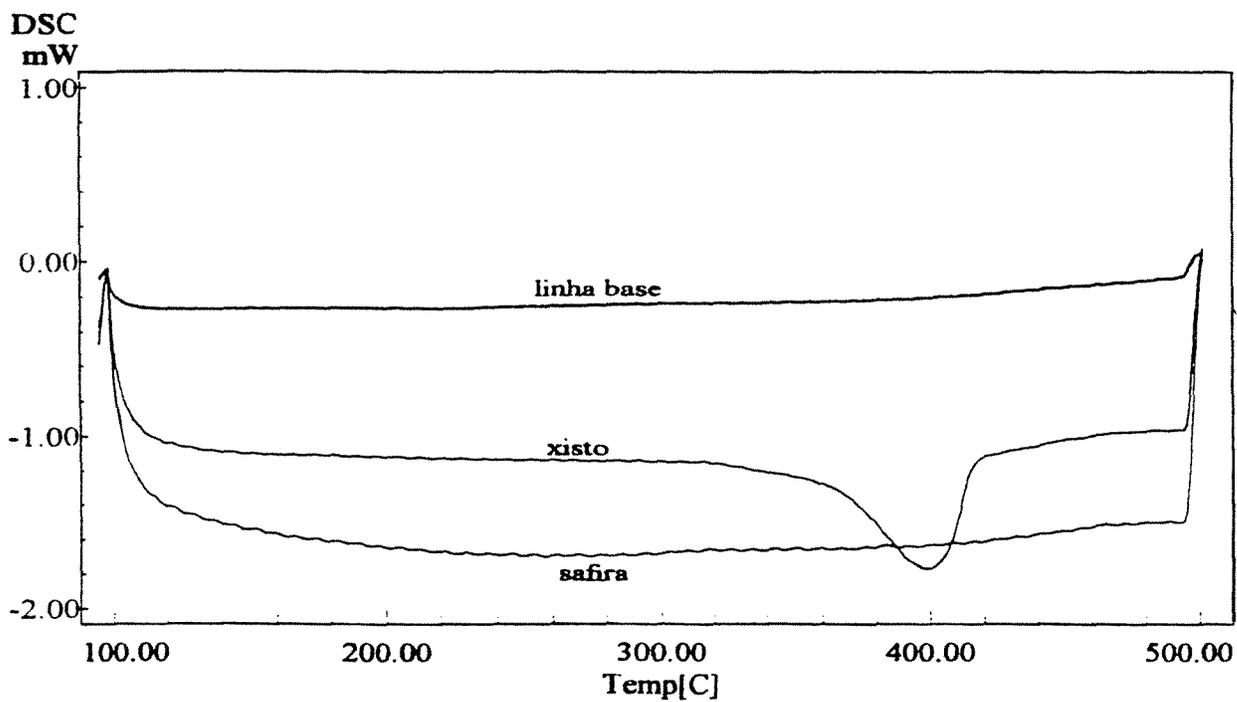


FIGURA D41. Curvas DSC da amostra 1 do xisto queimado de New Brunswick (método 1).

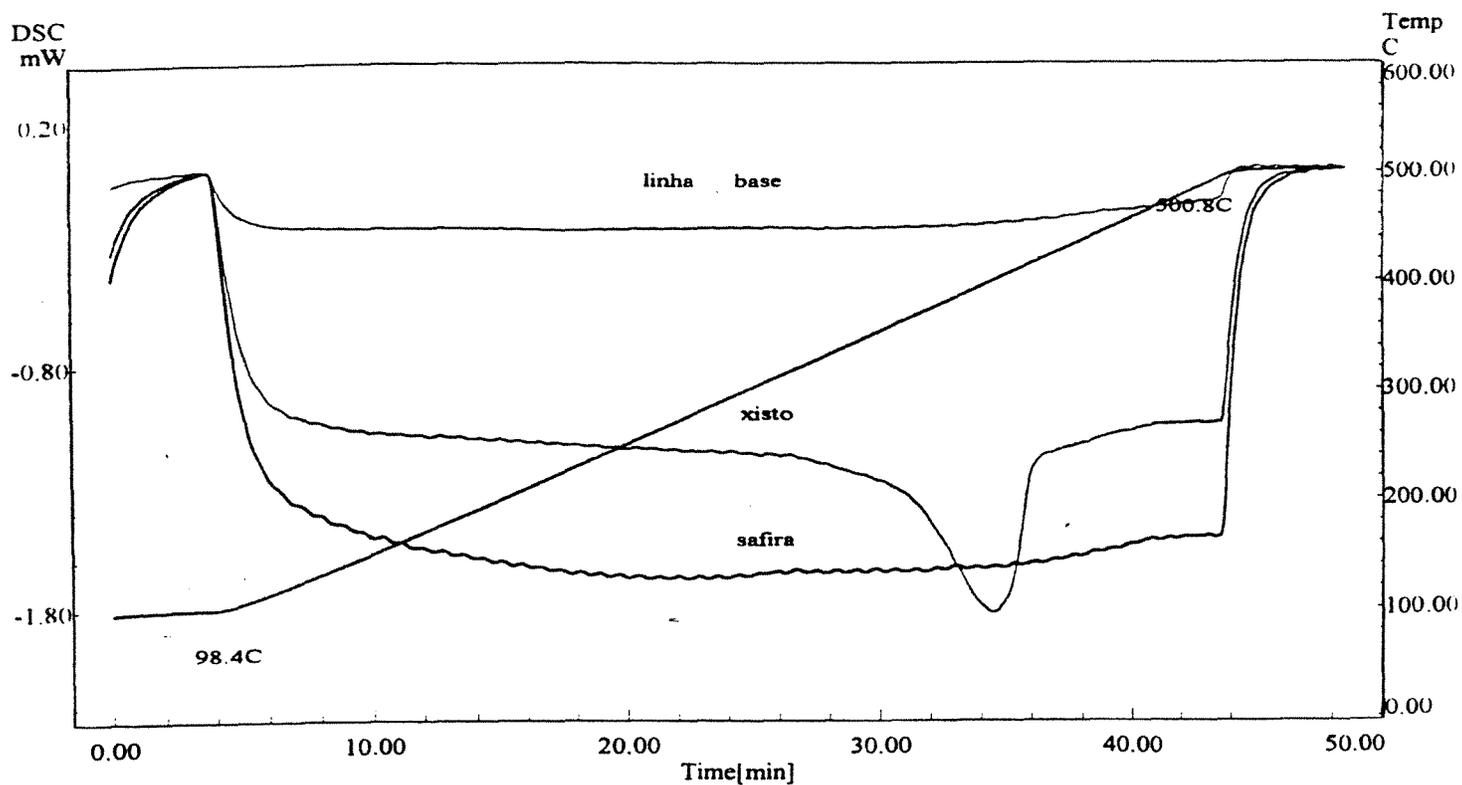


FIGURA D42. Curvas DSC da amostra 1 do xisto queimado de New Brunswick (método 2).

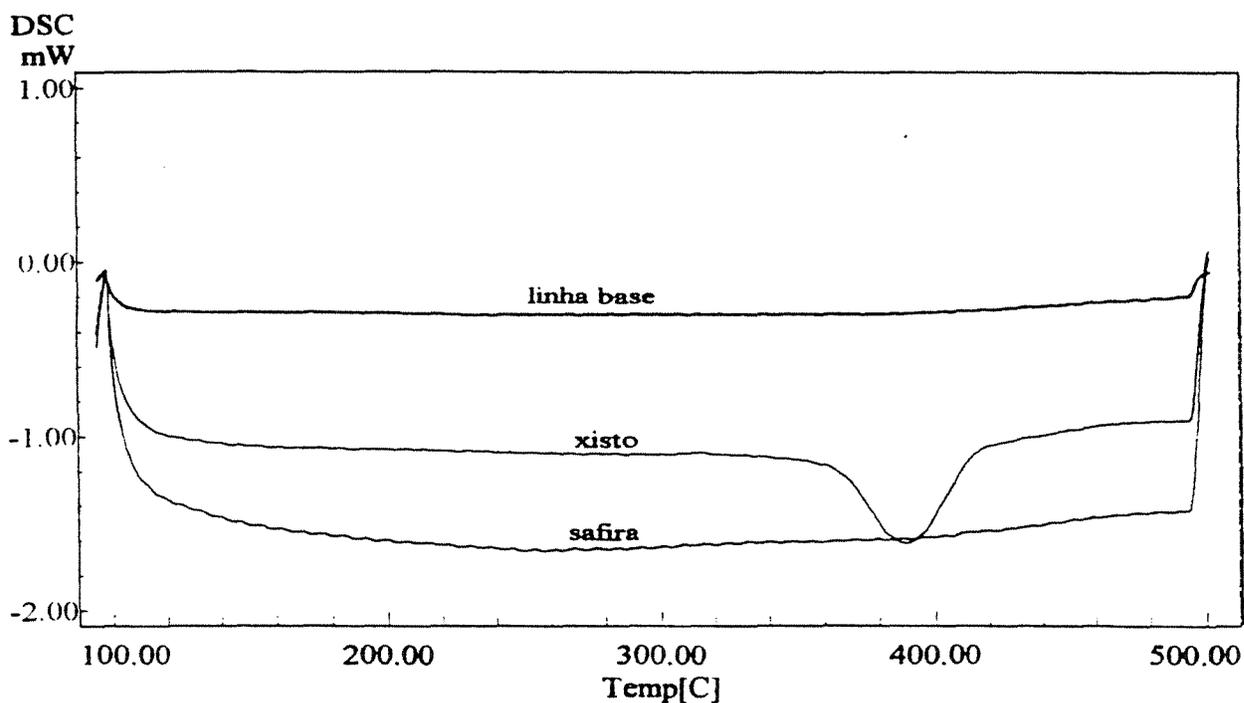


FIGURA D43. Curvas DSC da amostra 2 do xisto queimado de New Brunswick (método 1).

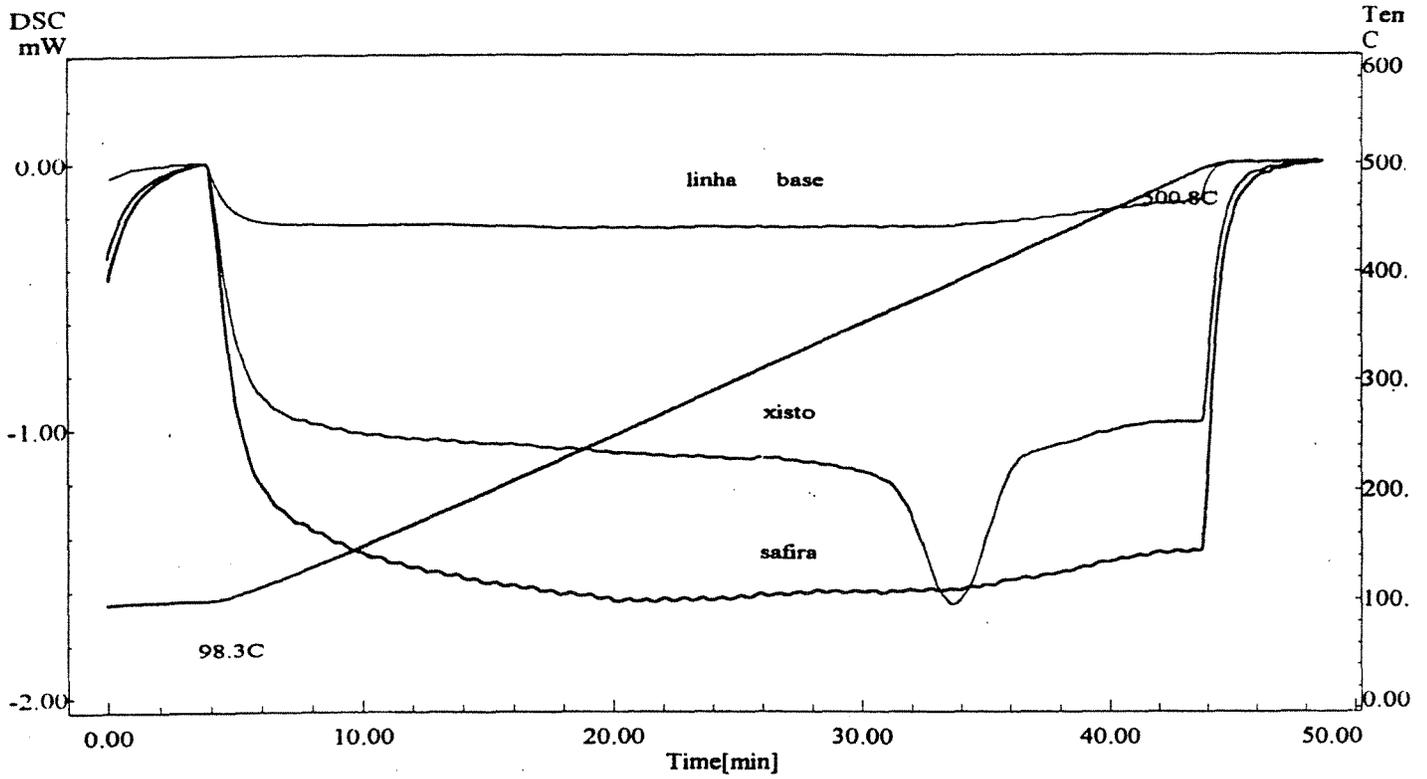


FIGURA D44. Curvas DSC da amostra 2 do xisto queimado de New Brunswick (método 2).

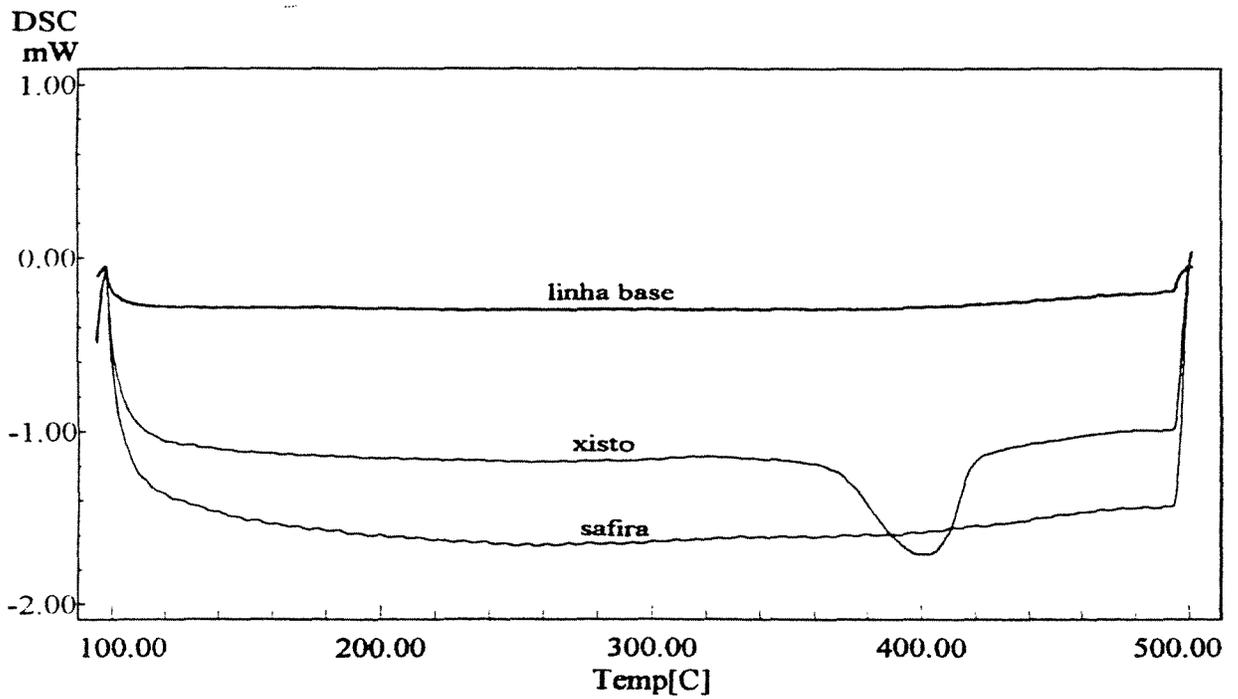


FIGURA D45. Curvas DSC da amostra 3 do xisto queimado de New Brunswick (método 1).

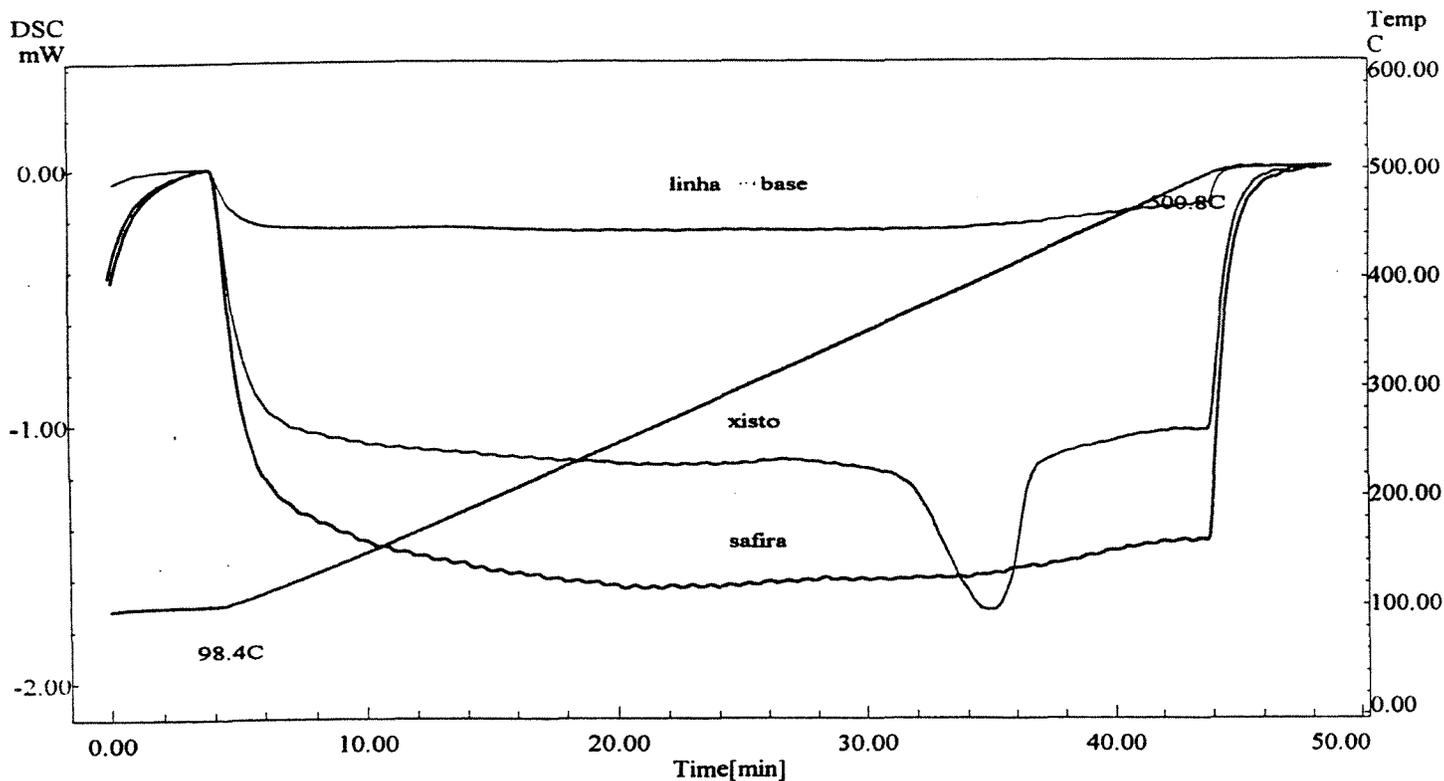


FIGURA D46. Curvas DSC da amostra 3 do xisto queimado de New Brunswick (método 2).

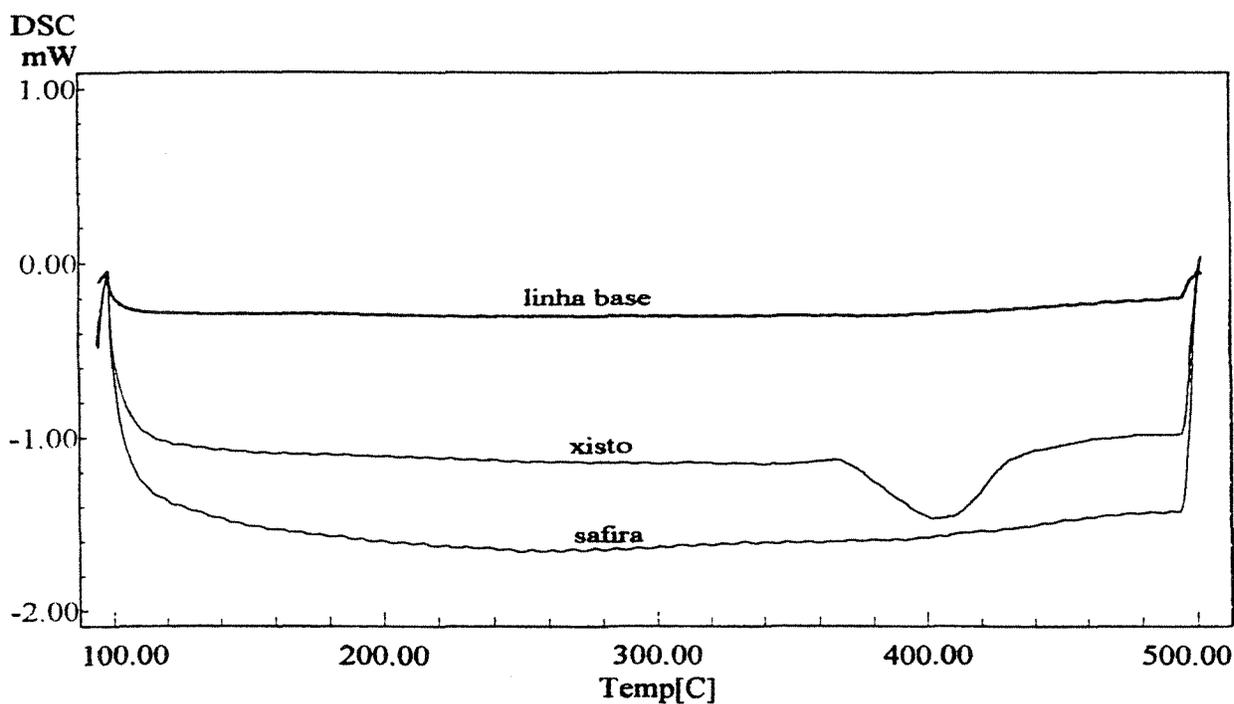


FIGURA D47. Curvas DSC da amostra 4 do xisto queimado de New Brunswick (método 1).

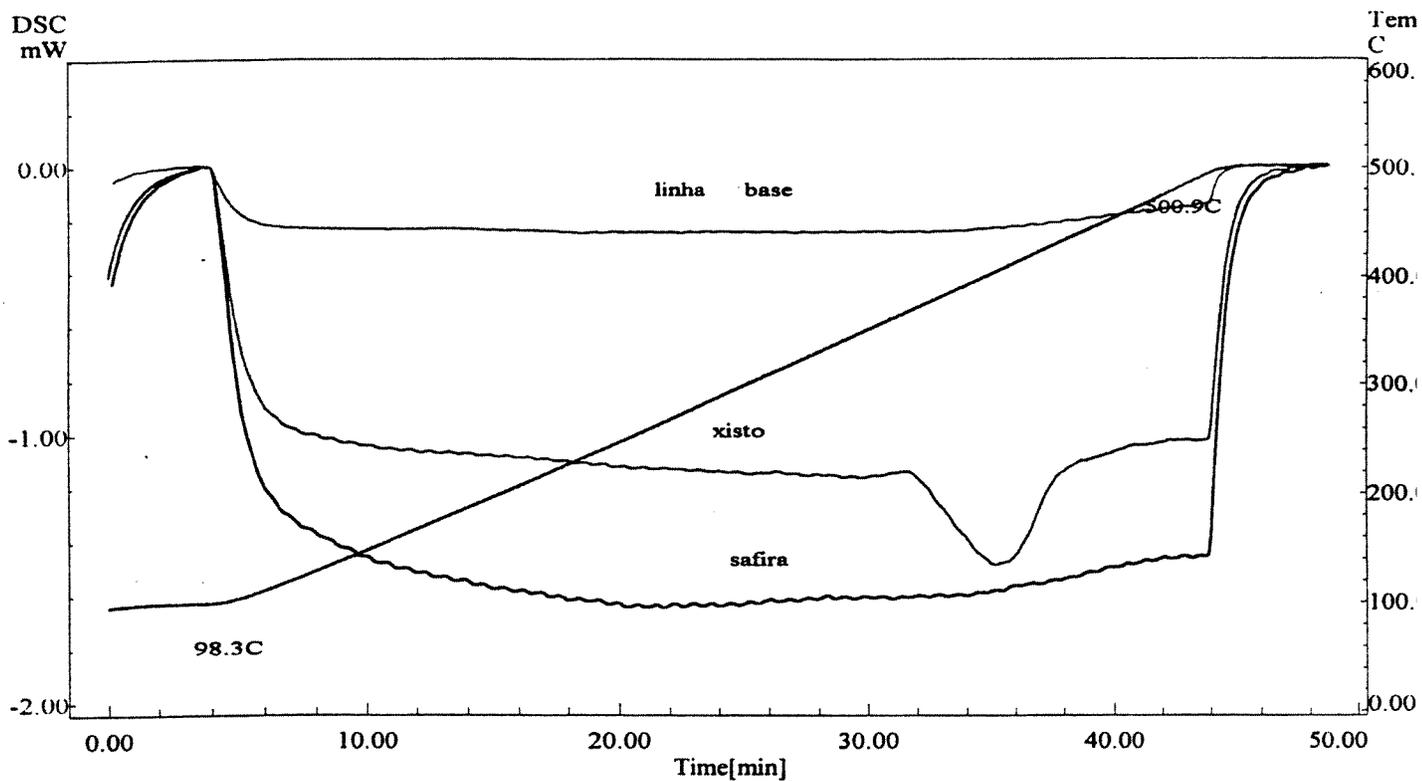


FIGURA D48. Curvas DSC da amostra 4 do xisto queimado de New Brunswick (método 2).

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE