



UNICAMP

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

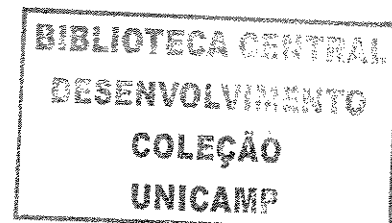
**INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE
DESVOLATILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE XISTO**

AUTOR: André Ricardo Felkl de Almeida

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
Março de 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	TIUNICAMP
	AL64i
V	EX
TOMBO AC	66100
PROC.	16-P-000860
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	26/10/05
Nº CPD	

Bib. id 366684

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

AL64i Almeida, André Ricardo Felkl de
Investigação do mecanismo de desvolatilização de
partículas de xisto /André Ricardo Felkl de Almeida.--
Campinas, SP: [s.n.], 2005.

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

I. Óleo de xisto. 2. Pirólise. I. Lisbôa, Antonio Carlos
Luz. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Investigation on the mechanism of oil shale desvolatilization.

Palavras-chave em Inglês: Shale, Pyrolysis

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

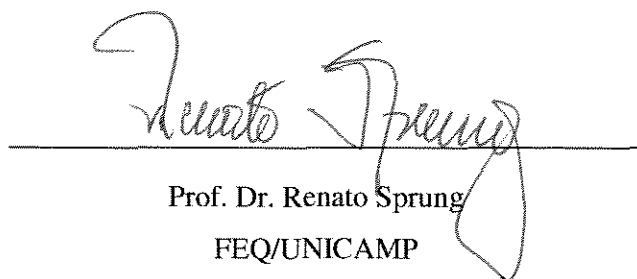
Banca examinadora: Renato Sprung e Waldir Pedro Martignoni

Data da defesa: 04/03/2005

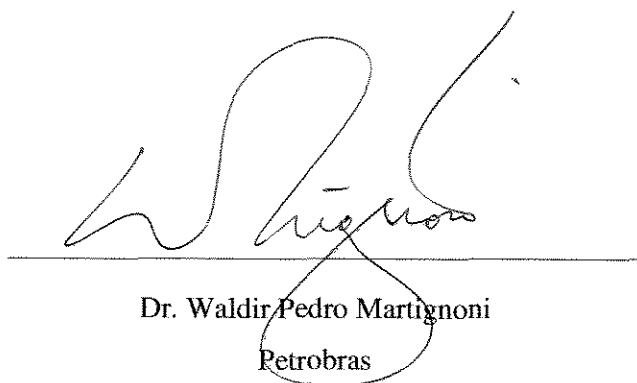
Dissertação de Mestrado defendida por André Ricardo Felkl de Almeida e aprovada em 04 de março de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa
FEQ/UNICAMP

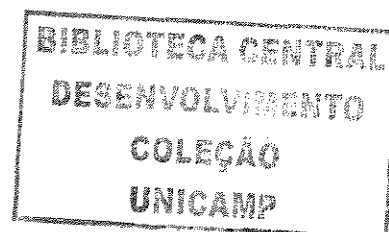


Prof. Dr. Renato Sprung
FEQ/UNICAMP



Dr. Waldir Pedro Martignoni
Petrobras

200523868



Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia
Química.

A handwritten signature in dark ink, reading "Antonio Carlos Luz Lisboa", is positioned above a solid horizontal line.

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa
FEQ/UNICAMP

UM PITO

(Nenito Sarturi, Nelci Vargas e Cláudio Patias)

Olha, Guri ! Veja lá o que estás fazendo,
Depois que fores é difícil de voltar;
Aceite um pito e continuas remoendo,
Teu sonho moço deste rancho abandonar.

Olha, Guri ! Lá no povo é diferente,
E certamente, faltará o que tens aqui;
Mas só te peço: Não esqueça de tua gente,
De vez em quando, manda uma carta, guri.

Olha, Guri! Prá tua mãe, cabelos brancos,
E pra este velho que te fala sem gritar;
Pesa teus planos, eu quero que sejas franco,
Se acaso fores, pega o zaino pra enfrenar.

Olha, Guri! leva uns cobres de reserva,
Leva uma erva pra cevar teu chimarão;
E leva um charque, que é pra ver se tu conservas,
Uma pontinha de amor por este chão.

Se vais embora, por favor não te detenhas,
Sigas em frente e não olhes para trás;
Assim não vais ver a lágrima insistente,
Que molha o rosto do teu velho, meu rapaz.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de dedicar esta tese de mestrado a minha esposa Bianca e aos meus filhos Laura e André. Sempre serei grato a vocês pelo carinho, dedicação, paciência, companheirismo, estímulo e principalmente amor. Meus queridos amores esta conquista também é de vocês.

Aos meus pais, José e Regina, pela minha educação. Pessoas simples que sempre me ensinaram com muito amor e carinho a ser humilde, sincero e honesto.

Aos meus sogros, Paulo e Maria. Obrigado por vocês fazerem parte da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa pela amizade, estímulo e orientação. Um verdadeiro exemplo de ser humano.

Ao meu grande amigo e companheiro de laboratório Paulo pelo apoio, amizade e companheirismo durante esta jornada.

Aos meus irmãos (José Fernando e Lúcia), aos meus cunhados (Fabio, Cris, Paula, Cícero e Ana Paula) e aos meus afilhados e sobrinhos (Fernanda, Isadora, Estevão, Leonardo e Eduarda).

Ao meu compadre Alan pela amizade e companheirismo nas “gauderiadas” da vida.

Aos meus ex-colegas e músicos do “Grupo Só Fandango” (Lobão, Bagé, Rodrigo, Éderson, Emerson, Tiago e Leandro), que mesmo sentindo a falta de um dos seus integrantes, sempre me apoiaram nesta jornada.

Aos meus colegas de laboratório: Wagner, Jean, Kiki, Manoel, Marcelo e Mardonny.

Aos amigos que me acolheram na casa J4, na Moradia Estudantil da UNICAMP: Marcilio, Marcos, Carvalho e Alberto.

Aos professores do departamento de Termofluidodinâmica (DTF) em especial ao Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed (*In Memoriam*) pelo exemplo de profissionalismo e caráter.

Aos técnicos Alexandre, Sergio, Edgar, Eduardo e Celso pela ajuda dada com a montagem e operação dos equipamentos.

Aos meus colegas da turma de mestrado: Sebastião, Manoel, Rafaela, Marina, Tashima e Marcele.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa de mestrado. Ao FAEPex pelo apoio financeiro na montagem dos equipamentos. À Petrobras/SIX pelo fornecimento das amostras de xisto da Formação Irati.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para que eu chegasse onde estou.

RESUMO

Por ser a maior reserva de combustível fóssil existente na terra o xisto vem sendo objeto de várias pesquisas. Estas pesquisas se referem a modelos cinéticos e a modelos de transferência de calor e massa no processo de pirólise de xisto. Porém, sendo o xisto uma rocha sedimentar formada por componentes orgânicos complexos (principalmente o querogênio) distribuídos numa matriz mineral, existem várias discordâncias entre estes trabalhos no que se refere ao mecanismo de desvolatilização. A maioria destes trabalhos pressupõe que o processo de desvolatilização do xisto ocorre de forma homogênea ou segundo o modelo do núcleo não reagido. Sendo o mecanismo de desvolatilização de suma importância para o projeto de retortas para pirolisar o xisto, o presente trabalho tem por objetivo investigar experimentalmente qual o mecanismo de desvolatilização do xisto. Para tal, partículas de xisto com formato paralelepípedo, com dimensões de 0,06 m x 0,04 m x 0,03 m, foram pirolisadas e desvolatilizadas parcialmente em um forno mufla com atmosfera de nitrogênio. A seguir, a partícula foi seccionada e amostras do seu interior foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA). Durante os experimentos de pirólise no forno mufla as temperaturas do centro e da superfície das partículas foram registradas. Os resultados obtidos nos experimentos de pirólise e nas análises termogravimétricas das diferentes regiões internas indicam que a desvolatilização do xisto ocorre de forma quase homogênea, com diferença do conteúdo de matéria volátil nas diferentes regiões internas causada pelo grande gradiente de temperatura intrapartícula existente durante o processo de pirólise. Também é proposto neste trabalho um modelo matemático para descrever os perfis de temperatura do centro e da superfície dos paralelepípedos. Para obter dados experimentais que pudessem ser comparados com o modelo desenvolvido foram efetuados vários experimentos em um forno reator tipo TGA para grandes partículas construído no laboratório. Os resultados das comparações do modelo com os dados experimentais mostram que o calor endotérmico de reação tem um efeito significativo na pirólise de xisto e que possíveis reduções na condutividade térmica do material podem estar ocorrendo.

Palavras-chave: Xisto, Pirólise, Mecanismo de desvolatilização.

ABSTRACT

Oil shale, the largest reserve of fossil fuels in the world, has been the subject of many investigations. These investigations have involved studies related to kinetic models, as well as heat and mass transfer regarding the pyrolysis reaction. Due to oil shale complex structure – a sedimentary rock comprising organic matter, named kerogen, scattered in an inert matrix – the studies have diverged about the pyrolysis or devolatilization mechanism. Most researches indicate the mechanism follows the shrinking core model (SCM) or the homogeneous model. As the devolatilization mechanism is important to the design of Pyrolysis reactors, the objective of the present work was to study this mechanism. In order to do that, parallelepipedic oil shale particles, measuring 0.06 m x 0.04 m x 0.03 m, were partially pyrolyzed in a muffle furnace under inert atmosphere. Subsequently, the particle was severed to expose an inner cross section. Samples were collected and submitted to thermogravimetric analysis (TGA) to obtain the organic matter profile within the particle. During each pyrolysis run, the temperatures at the particle center and surface were recorded. The results indicated that the devolatilization mechanism does not follow the shrinking core model. It follows more likely the homogeneous model, in which the different organic matter content throughout the partially pyrolyzed shale particle is accounted for by the temperature gradient within the particle. This work also proposes a mathematical model to describe the temperature profiles within the particle along the reaction. Experimental data were obtained in a home-made reactor which allowed sample weight measurement along the runs. The model and experimental results indicate the importance of the endothermic heat of reaction, which has been usually disregarded, as well as the importance of changing thermal conductivity.

Key-words: Oil shale, Pyrolysis, Devolatilization mechanism

SUMÁRIO

	PÁGINA
- Sumário	XVII
- Lista de Tabelas	XX
- Lista de Figuras	XXI
- Nomenclatura	XXIV
- Capítulo 1: INTRODUÇÃO	01
1.1- Generalidades	01
1.2- Justificativa	02
1.3- Objetivos	02
1.3.1 Objetivo Geral	02
1.3.2 Objetivos Específicos	03
- Capítulo 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1- Curiosidades	05
2.2- Diferença entre o Óleo de Xisto e Petróleo Natural	05
2.3- Classificação do Xisto	06
2.4 - Distribuição da Matéria Orgânica no Xisto Pirobetuminoso	06
2.5 - Composição Química e Propriedades Físicas do Xisto de Irati	07
2.6 - Processo Petrosix	08
2.7- Mecanismo Cinético da Desvolatilização de Xisto	11
2.8 - Transferência de Calor e Massa na Pirólise de Xisto	13

CONT.	PÁGINA
2.8.1 - Modelos de Reação Aplicados na Pirólise de Xisto	13
2.9 - A Técnica Termogravimétrica (TGA) na Análise do Xisto	23
- Capítulo 3: MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1- Equipamentos	27
3.2- Preparação da Amostra	28
3.3- Metodologia Experimental	29
3.3.1- Avaliação do Mecanismo de Reação que Ocorre na Pirólise de Xisto	29
3.3.2- Condições de Operação do TGA	30
3.3.3- Obtenção dos Dados Experimentais da Temperatura no Centro e na Superfície da Partícula e da Perda de Massa Durante a Pirólise	31
3.4- Modelo Matemático para a Transferência de Calor na Pirólise de Xisto	32
3.4.1- Solução do Modelo Proposto	34
3.4.2- Avaliação do Modelo Proposto	35
3.4.3- Obtenção do Coeficiente de Transferência de Calor por Convecção	36
3.4.4- Sensibilidade Paramétrica do Modelo	37
- Capítulo 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1- Avaliação do Mecanismo de Reação do Xisto	39
4.2- Avaliação do Modelo Proposto e Obtenção do Coeficiente de Transferência de Calor por Convecção	50

CONT.	PÁGINA
4.3- Sensibilidade Paramétrica do Modelo	53
4.4- Aplicação do Modelo Construído na Pirólise de Xisto	57
4.4.1- Teste do Efeito Causado pelo Calor de Reação no Modelo Proposto	65
4.5- Observações Importantes Realizadas Durante os Experimentos	66
4.6- Curvas de Conversão Obtidas no Forno Reator Tipo TGA	67
 - Capítulo 5: CONCLUSÕES	 71
- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
- APÊNDICE A: Programa desenvolvido para descrever o perfil de temperatura	79
- APÊNDICE B: Dados experimentais das análises AV1 e AV2	89
- APÊNDICE C: Dados do TGA das amostras do experimento AV1	91
- APÊNDICE D: Dados experimentais e modelados das análises RF1 e RF2	111
- APÊNDICE E: Dados experimentais e modelados das análises AV5, AV6, AV7, AV8, AV9 e AV10	113
- APÊNDICE F: Dados experimentais das análises AV3 e AV4	119

LISTA DE TABELAS

PÁGINA

- Tabela 2.1: Análise química do xisto de Irati.	08
- Tabela 2.2: Propriedades físicas do xisto de Irati.	08
- Tabela 3.1: Parâmetros do TGA.	30
- Tabela 3.2: Propriedades físicas do tijolo refratário.	36
- Tabela B1: Dados experimentais da análise AV1.	89
- Tabela B2: Dados experimentais da análise AV2.	90
- Tabela C1: Dados das análises termogravimétricas do experimento AV1.	91
- Tabela D1: Dados da análise RF1.	111
- Tabela D2: Dados da análise RF2.	112
- Tabela E1: Dados da análise AV5.	113
- Tabela E2: Dados da análise AV6.	114
- Tabela E3: Dados da análise AV7.	115
- Tabela E4: Dados da análise AV8.	116
- Tabela E5: Dados da análise AV9.	116
- Tabela E6: Dados da análise AV10.	117
- Tabela F1: Dados da análise AV3.	119
- Tabela F2: Dados da análise AV4.	120

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
- Figura 2.1: Distribuição da matéria orgânica na matriz mineral.	06
- Figura 2.2: Fotografia da Jazida de São Mateus do Sul.	07
- Figura 2.3: Esquema do processo Petrosix.	10
- Figura 2.4: Produtos e subprodutos do processo Petrosix.	10
- Figura 2.5: Seqüência do modelo homogêneo.	14
- Figura 2.6: Etapas de reação do modelo do núcleo não reagido (MNNR).	14
- Figura 2.7: Esquema de um sistema de TGA.	24
- Figura 3.1: Forno mufla.	27
- Figura 3.2: Reator tipo TGA.	28
- Figura 3.3: Amostra de xisto como recebida e manufaturada.	29
- Figura 3.4: Esquema do paralelepípedo.	33
- Figura 3.5: Partícula de tijolo refratário comparada com uma das amostras de xisto.	35
- Figura 4.1: Amostra do experimento AV1.	39
- Figura 4.2: Perfil de temperatura para o experimento AV1.	40
- Figura 4.3: Resultados do TGA para o experimento AV1.	41
- Figura 4.4: Amostra do experimento AV2.	42
- Figura 4.5: Perfil de temperatura para o experimento AV2.	43
- Figura 4.6 (a): Resultados do TGA para o experimento AV2.	44
- Figura 4.6 (b): Resultados do TGA para o experimento AV2.	44
- Figura 4.6 (c): Resultados do TGA para o experimento AV2.	45
- Figura 4.6 (d): Resultados do TGA para o experimento AV2.	45

CONT.	PÁGINA
- Figura 4.7: Amostra do experimento AV5.	47
- Figura 4.8: Perfil de temperatura para o experimento AV5.	48
- Figura 4.9: Resultados do TGA para o experimento AV5.	49
- Figura 4.10: Resultados experimentais e modelados para o experimento RF1.	51
- Figura 4.11: Resultados experimentais e modelados para o experimento RF2.	52
- Figura 4.12: Sensibilidade do modelo na mudança de h para a temperatura na superfície.	53
- Figura 4.13: Sensibilidade do modelo na mudança de h para a temperatura no centro.	54
- Figura 4.14: Sensibilidade do modelo na mudança de k_p para a temperatura na superfície.	56
- Figura 4.15: Sensibilidade do modelo na mudança de k_p para a temperatura no centro.	56
- Figura 4.16: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV5.	58
- Figura 4.17: Posição dos termopares para o experimento AV5.	59
- Figura 4.18: Posição dos termopares para os novos experimentos.	60
- Figura 4.19: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV6.	61
- Figura 4.20: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV7.	61
- Figura 4.21: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV8.	63
- Figura 4.22: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV9.	63
- Figura 4.23: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV10.	64

CONT.**PÁGINA**

- Figura 4.24: Resultados do modelo modificado e experimental para a análise AV7.	66
- Figura 4.25: Fotografias dos experimentos AV8, AV9 e AV10.	67
- Figura 4.26: Dados de conversão para o experimento AV3.	68
- Figura 4.27: Dados de conversão para o experimento AV4.	69

NOMENCLATURA

A_p	Área da Partícula [m^2]
c_p	Calor específico da partícula [J/kg.K]
C	Concentração de material pirolisavel
C_C	Concentração de calcita
C_{C0}	Concentração inicial de calcita
C_D	Concentração de dolomita
C_{D0}	Concentração inicial de dolomita
C_Q	Concentração de querogênio
C_{Q0}	Concentração inicial de querogênio
C_{RC}	Concentração de resíduo de carbono
C_{RC0}	Concentração inicial de resíduo de carbono
E	Energia de ativação [J/mol]
f_1	Massa de resíduo de carbono formado por unidade de massa de querogênio decomposto
f_2	Massa de calcita formada por unidade de massa de dolomita decomposta
f_3	Massa de ganga formada por unidade de massa de dolomita decomposta
f_4	Massa de ganga formada por unidade de massa de calcita decomposta
h	Coefficiente de transferência de calor [$\text{J/s.m}^2.\text{K}$]
k	Constante da taxa de reação [s^{-1}]
k_1	Constante da taxa de reação [s^{-1}]
k_2	Constante da taxa de reação [s^{-1}]
k_3	Constante da taxa de reação [s^{-1}]

k_0	Fator de frequência [s^{-1}]
k_p	Condutividade térmica da partícula [$J/s.m.K$]
L	Comprimento [m]
L_x	Comprimento na coordenada x [m]
L_y	Comprimento na coordenada y [m]
L_z	Comprimento na coordenada z [m]
Q_{rp}	Fluxo de calor no raio da partícula [J/s]
r	Raio [m]
r_c	Raio do núcleo não reagido [m]
r_p	Raio da partícula [m]
R	Constante dos gases [$J/mol.K$]
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
T_0	Temperatura inicial [K]
T_g	Temperatura do gás [K]
T_w	Temperatura da parede [K]
V	Volume [m^3]
x	Coordenada em x [m]
y	Coordenada em y [m]
z	Coordenada em z [m]
w_0	Massa inicial da partícula [kg]
w_t	Massa da partícula no tempo t [kg]
w_∞	Massa final da partícula [kg]

LETRAS GREGAS

α	Conversão da matéria orgânica
α_T	Difusividade térmica [$k_p/\rho_p.c_p$]
ε	Emissividade
ΔH	Calor de reação [J/mol]
ρ_p	Densidade da partícula [kg/m ³]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann [J/s.m ² .K ⁴]

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades

O xisto pirobetuminoso é uma rocha sedimentar que contém disseminada em sua matriz mineral matéria orgânica (querogênio) que pode ser extraída, mediante calor, em temperatura acima de 773 K, para a produção de óleo e gás (Hubbard e Robinson, 1950).

Apesar da indústria do xisto ser mais antiga que a indústria do petróleo, o desenvolvimento de tecnologias de aproveitamento de xisto ainda é um grande desafio para a engenharia, pois o querogêneo contido no xisto “é uma mistura complexa de compostos orgânicos” (Allred, 1966) difíceis de serem tratados no que se refere a estudos cinéticos e aos fenômenos de transferência de calor e massa no processo de pirólise.

Como o suprimento de petróleo é incerto e esgotável, o Brasil tem um interesse estratégico neste campo por ser detentor da segunda maior reserva mundial deste mineral. Estes depósitos estão localizados nos estados da Bahia, Ceará, Maranhão, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo, Goiás e Amapá (Abreu, 1973).

A região de São Mateus do Sul (PR), com área de 82 km², possui uma reserva de 600 milhões de barris de óleo, 10 milhões de toneladas de enxofre, 4,5 milhões de toneladas de GLP e 22 bilhões de m³ de gás combustível leve (Petrobras).

A exploração desta reserva vem sendo executada pela SIX (Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto), que é uma unidade da Petrobras criada em 1954 para desenvolver estudos sobre o aproveitamento de xisto. Para tanto foi desenvolvido em 1958, pelos técnicos da Petrobras, um processo de transformação de xisto que recebeu o nome de Petrosix, que consiste na retortagem do xisto em leito móvel. No entanto, tecnologias de retortagem, como o processo Petrosix, ainda são muito escassas. O xisto é uma rocha anisotrópica com propriedades físicas e químicas que variam dependendo da reserva extrativa. Estas variações são determinadas pelo tipo de sedimento que foi se depositando no decorrer dos anos para formar o xisto.

São importantes as realizações de estudos sobre o que acontece com o xisto no decorrer da pirólise: busca do conhecimento da cinética de desvolatilização – determinação

da energia de ativação e constante da taxa de reação – e investigações dos fenômenos de transferência de calor e massa no processo de pirólise de xisto. Tal conhecimento representa um aspecto fundamental quando se deseja aumentar a eficiência do processo de pirólise ou projetar novos tipos de reatores para a retortagem.

1.2 - Justificativa

O laboratório de Desenvolvimento de Processos com Sistemas Particulados (LDPSP) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP tem efetuado uma série de pesquisas sobre xisto, nas quais se destacam trabalhos referentes a cinética de desvolatilização, determinação do calor específico e modelos matemáticos para descrever a perda de massa e transferência de calor no processo de pirólise. No entanto, um aspecto fundamental para a consolidação destes trabalhos é verificar experimentalmente se a desvolatilização do xisto ocorre de acordo com o modelo do núcleo não reagido, pois os modelos desenvolvidos no LDSP baseiam-se nesta hipótese.

1.3 - Objetivos

Este trabalho foi desenvolvido devido à importância de se conhecer o que ocorre durante a pirólise de xisto, principalmente com relação ao mecanismo de consumo do querogênio. Ter o conhecimento deste mecanismo será útil para projetar e otimizar processos de retortagem de xisto com maior qualidade e eficiência. Por outro lado, a ausência de estudos deste tipo foi a motivação principal para realizar este trabalho, pois como será visto na revisão bibliográfica, este assunto ainda apresenta-se bastante confuso, sendo objeto de inúmeras discussões com pouco embasamento experimental.

1.3.1 - Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral realizar uma investigação teórica e experimental do mecanismo de desvolatilização que ocorre na pirólise de xisto.

1.3.2 - Objetivos específicos

- 1- Pirolisar parcialmente partículas de xisto com formato paralelepípedo;
- 2- Submeter a análise termogravimétrica amostras retiradas de diversas partes do xisto parcialmente pirolisado;
- 3- Obter experimentalmente os perfis de temperatura no centro e na superfície da partícula durante a pirólise;
- 4- Obter dados experimentais de perda de massa de partículas de xisto durante a desvolatilização;
- 5- Desenvolver um modelo matemático para descrever os perfis de temperatura do centro e da superfície da partícula;

O trabalho proposto contribuirá na investigação experimental do mecanismo de consumo do querogênio durante a reação, bem como avaliar, através de comparações entre os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo desenvolvido, as influências de algumas propriedades físicas e químicas do xisto durante a pirólise.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Curiosidades

Durante vários anos a denominação xisto vem sendo erroneamente utilizada para designar uma rocha que, por aquecimento, fornece gás e óleo, em consequência da decomposição da matéria orgânica contida. De acordo com a nomenclatura geológica, o termo mais adequado para descrever este tipo de rocha é a denominação folhelho. Xisto é definido como uma “rocha metamórfica” cujos componentes apresentam uma orientação bem definida, dispostos em camadas. O termo folhelho descreve uma “rocha sedimentar” de estrutura semelhante, laminada, desfazendo-se em folhas (Abreu, 1973).

O hábito antigo, entretanto, faz tolerar essa incorreção, sobretudo porque a palavra xisto é mais curta e também define uma outra propriedade da rocha que é a xistosidade. Neste trabalho, a palavra xisto será utilizada como sinônimo de folhelho.

2.2 - Diferença entre o Óleo de Xisto e Petróleo Natural

Segundo Abreu (1973) tanto o petróleo como o óleo de xisto são formados basicamente de misturas de hidrocarbonetos. Nos petróleos naturais predominam geralmente compostos saturados, parafínicos ou hidrocarbonetos de cadeia fechada, mais ou menos estáveis. Nos óleos de xisto existem grandes proporções de não-saturados, como as olefinas e inúmeros compostos instáveis, além da presença de compostos sulfurados, de bases pirídicas e compostos nitrogenados em elevadas proporções.

O óleo de xisto oferece maior dificuldade na refinação, quando se deseja obter os produtos habitualmente retirados do petróleo. Isto ocorre porque o óleo de xisto é um produto recente, fabricado pelo homem em alguns minutos, enquanto que o petróleo é um produto que nasceu há milhões de anos e que, no decorrer dos tempos, sofreu reações secundárias que estabilizaram os componentes instáveis.

2.3 - Classificação do Xisto

De acordo com Leinz e Amaral (1998) o xisto pode ser classificado de duas formas, em betuminoso ou pirobetuminoso.

O xisto betuminoso possui em sua estrutura mineral matéria orgânica quase fluida, na qual seu óleo pode ser extraído por meio de solventes orgânicos comuns. Já o xisto pirobetuminoso contém em sua estrutura mineral betume constituído de moléculas maiores que as do betume normal. Por este motivo, o pirobetume não é solúvel em solventes orgânicos comuns. É extraído por meio de aquecimento, que faz com que as moléculas grandes se desdobrem em menores – daí o nome de pirobetume.

2.4 - Distribuição da Matéria Orgânica no Xisto Pirobetuminoso

À matéria orgânica contida nos xistos pirobetuminosos foi dado o nome de querogênio porque era o produto de onde se obtinha o querosene, Abreu (1973).

Segundo Pan *et al.* (1985), o querogênio presente no xisto é uma mistura complexa constituída de moléculas de carbono e hidrogênio com átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio – fórmula empírica aproximada $C_{200}H_{300}SN_5O_{11}$ – distribuídos em uma matriz mineral. Um esquema da distribuição do querogênio em uma partícula de xisto pode ser visualizado na Figura 2.1.

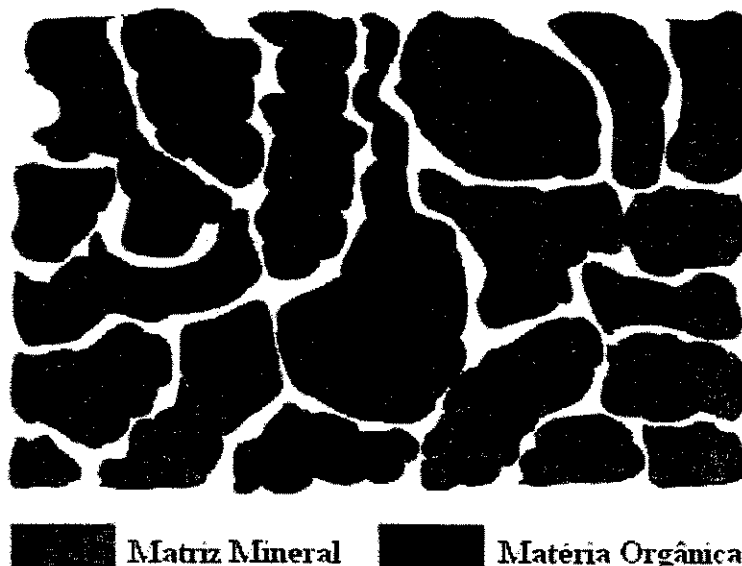


Figura 2.1: Distribuição da matéria orgânica na matriz mineral (Lisbôa, 1997).

2.5 - Composição Química e Propriedades Físicas do Xisto de Irati

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

Segundo a Petrobras, a espessura da camada superior é 6,5 m com um teor médio de óleo (base seca) de 6,4 %. A camada inferior apresenta uma espessura média de 3,2 m e um teor médio de óleo (base seca) de 9,1%. Contudo estes dados são para uma frente de lavra bastante antiga. Atualmente o teor médio de óleo das duas camadas é de aproximadamente 9,0 %. Uma fotografia da Jazida de São Mateus do Sul é apresentada na Figura 2.2.

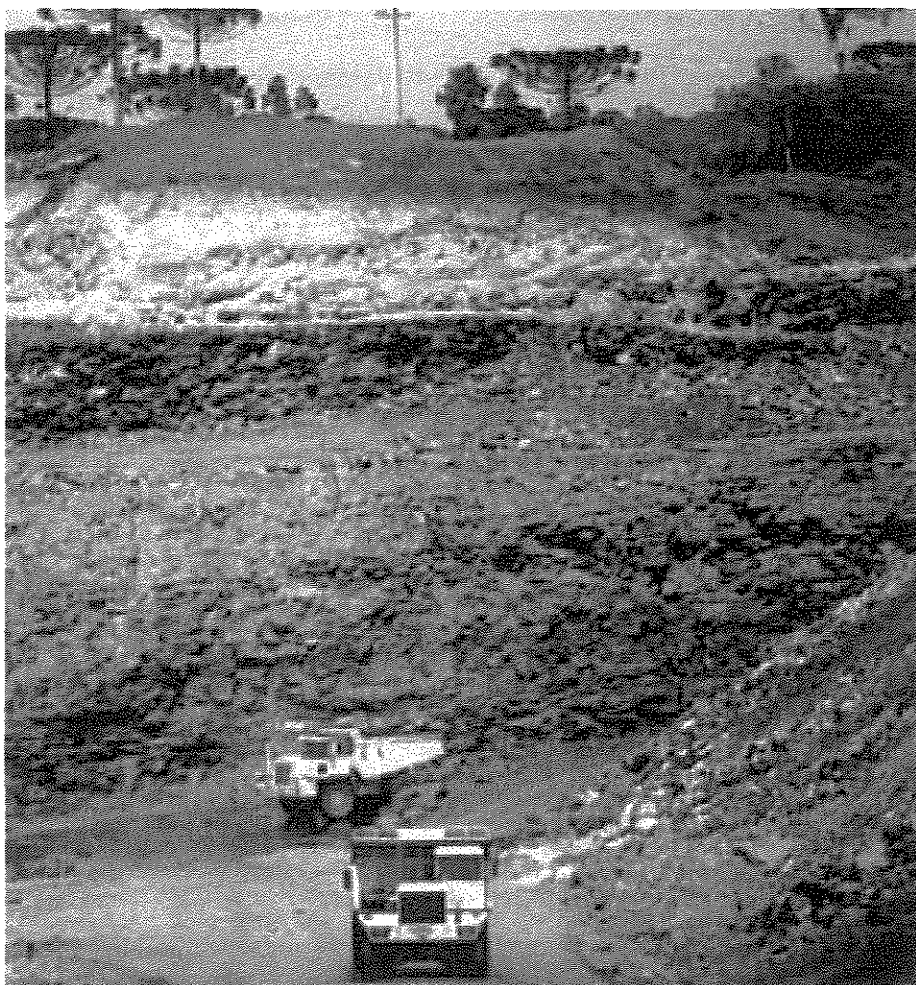


Figura 2.2: Fotografia da Jazida de São Mateus do Sul (Petrobras).

Os elementos químicos das duas camadas são basicamente os mesmos, diferindo apenas em suas quantidades. Estes elementos químicos e suas respectivas quantidades são apresentados na Tabela 2.1.

As propriedades físicas do xisto de Irati são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.1: Análise química do xisto de Irati (Pimentel, 2001 e Lisboa, 1997).

Composição elementar (% em peso)	Camada superior	Camada inferior
Carbono total	12,31	14,50
Hidrogênio	1,85	2,05
Carbono mineral	0,32	0,23
Enxofre total	4,45	5,53

Tabela 2.2: Propriedades físicas do xisto de Irati (Lisboa, 1997).

Propriedade	Valor
Densidade	2100 (kg/m ³)
Condutividade térmica	1,25 (J/s.m.K)
Calor específico	1126 (J/kg.K)
Emissividade	0,9

2.6 - Processo Petrosix

O processo Petrosix é constituído basicamente por um leito móvel que tem como principal característica a simplicidade operacional.

O xisto depois de minerado a “céu aberto”, vai para um britador na qual as partículas são reduzidas a um tamanho que varia de 0,006 a 0,07 m. Estas partículas são peneiradas e levadas a uma retorta para serem pirolisadas.

Na retorta, as partículas de xisto são distribuídas no topo do reator, onde se movem lentamente por gravidade, em um leito compactado, para a parte inferior do reator. O calor para a pirólise é fornecido por uma corrente gasosa de elevada temperatura que entra na zona de retortagem e se mistura com uma segunda corrente, injetada pela base da retorta, para recuperar o calor do xisto já retortado. Neste processo as partículas de xisto são

aquecidas da temperatura ambiente até aproximadamente 773 K. O material orgânico presente no xisto (querogênio) é pirolisado e volatilizado.

Durante este processo, ocorre na retorta a formação de quatro zonas distintas por onde escoam as partículas de xisto:

- **Zona de secagem:** o xisto frio entra em contato com a corrente ascendente de gases quentes, e por aquecimento libera a umidade. A água contida se incorpora à corrente de gases na forma de vapor.

- **Zona de aquecimento:** após perder a umidade, as partículas atravessam a zona de aquecimento, onde a quantidade de calor recebida eleva a temperatura até o ponto em que se inicia a pirólise.

- **Zona de pirólise:** neste ponto ocorre o craqueamento da matéria orgânica, ocasionando a liberação de vapores de óleo, gases de pirólise e vapor d'água.

- **Zona de resfriamento:** o xisto após retornado é resfriado nesta zona, perdendo grande parte do calor para o fluxo gasoso de reciclo frio ascendente.

Os vapores ascendentes, provenientes da zona de pirólise, se condensam logo abaixo do topo da retorta ao entrar em contato com o xisto frio, formando uma neblina de óleo que é arrastada pelo gás.

A mistura de fluidos composta por gases, vapor d'água e neblina de óleo deixam a retorta logo abaixo do topo e atravessam um conjunto de operações unitárias projetadas para as devidas separações.

Após retornado, o xisto é descarregado em um coletor, misturado com água e bombeado em suspensão até uma represa.

O processo pode ser visualizado na Figura 2.3.

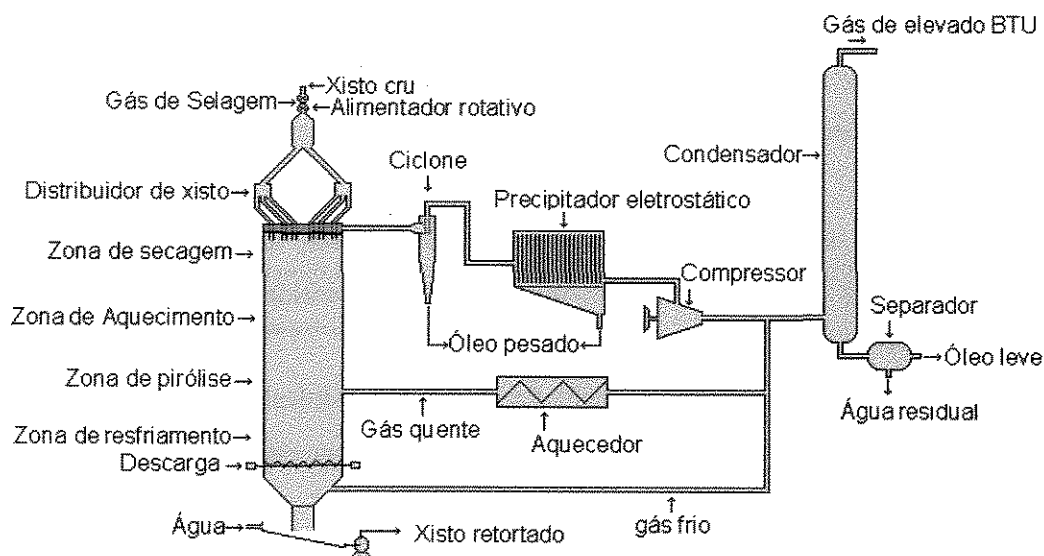


Figura 2.3: Esquema do processo Petrosix.

Os produtos e subprodutos gerados no processo Petrosix são apresentados na Figura 2.4.

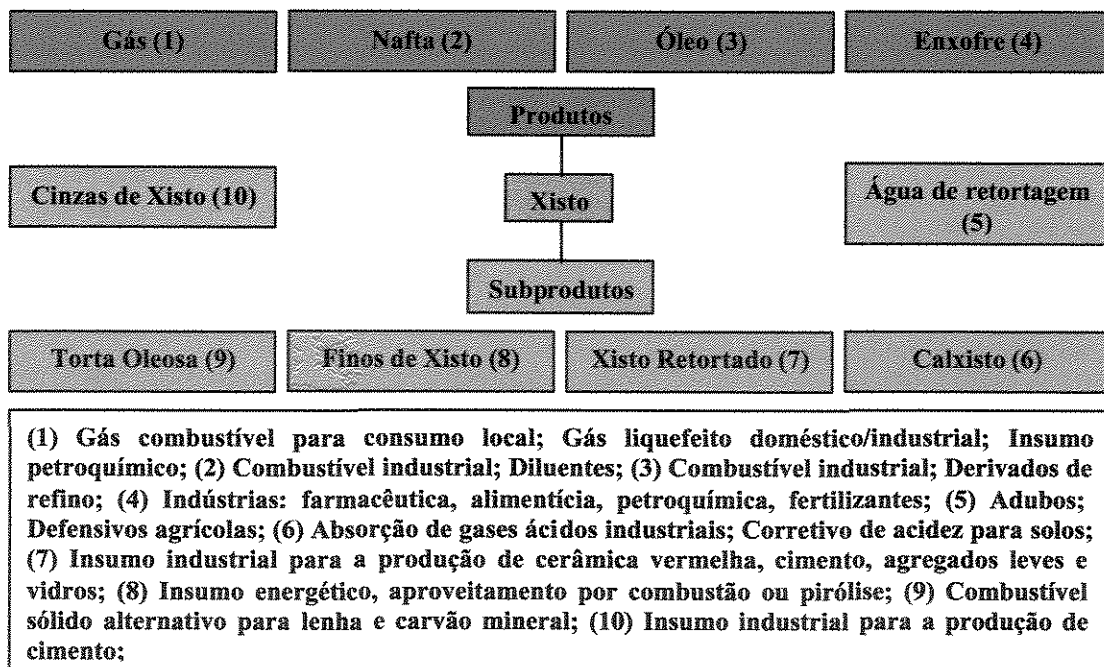
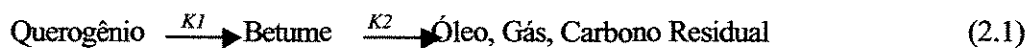


Figura 2.4: Produtos e subprodutos do processo Petrosix (Petrobras).

2.7 - Mecanismo Cinético da Desvolatilização de Xisto

Durante várias décadas estudos da cinética de decomposição de xisto foram efetuados com o objetivo de se determinar o mecanismo pelo qual a pirólise ocorre, bem como os valores dos parâmetros cinéticos: energia de ativação e fator de frequência. As primeiras investigações relevantes sobre a cinética de decomposição de xisto foram realizadas por Hubbard e Robinson (1950), Allred (1966) e Braun e Rothman (1975).

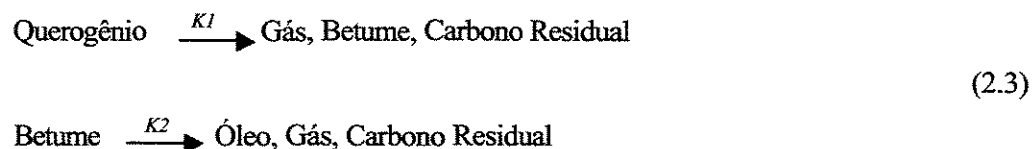
Hubbard e Robinson (1950) concluíram que com o aquecimento o querogênio decompõe-se – por uma reação consecutiva – inicialmente em betume, que por sua vez gera os produtos finais (óleo, gás e carbono residual), sendo ambas as reações de primeira ordem, conforme apresentado na Equação 2.1.



Allred (1966) analisou os dados obtidos por Hubbard e Robinson (1950) e com a simples suposição de que a decomposição do querogênio e o aparecimento do resíduo de carbono resultam do mesmo tipo de função, sugeriu o mecanismo da Equação 2.2 para a pirólise de xisto.



Braun e Rothman (1975) analisaram os dados de Hubbard e Robinson (1950) e Allred (1966). Partindo de um aspecto importante, ignorado por estes pesquisadores, que é o envolvimento de um tempo de aquecimento na amostra, demonstraram que um período de indução térmica deve ser incluído na análise dos dados, resultando em um simples mecanismo envolvendo duas reações consecutivas de primeira ordem, conforme Equação 2.3.



Após as investigações realizadas por estes pesquisadores, outros estudos sobre o mecanismo cinético da pirólise de xisto foram realizados: Haddadin e Mizyed (1974), Campbell *et al.* (1978), Shih e Sohn (1980), Rajeshwar (1981), Rajeshwar e Dubow (1982), Thakur e Nuttall (1987), Capudi (1990), Skala *et al.* (1987, 1990), Dogan e Uysal (1996), Lisboa (1997), Khraisha (1998), Jaber e Probert (1999), Torrente e Galán (2001), Pimentel (2001) e Li e Yue (2003).

Todos estes autores constataram que as duas reações (decomposição do querogênio e decomposição do betume) são de primeira ordem. De fato o modelo de reação de primeira ordem tem sido suficiente, do ponto de vista da engenharia, para o estudo da desvolatilização do xisto, pois este modelo fornece um número reduzido de parâmetros cinéticos que facilita o seu uso na modelagem do processo. Com isto, as investigações dos parâmetros cinéticos da pirólise de xisto focalizam-se nos seguintes modelos:

1- Decomposição da matéria orgânica: neste caso os parâmetros cinéticos são voltados para a decomposição da matéria orgânica (querogênio e betume natural). Sendo assim as medidas ou estimativas dos voláteis (gás, óleo e água), betume intermediário e carbono residual são necessários para a análise da cinética.

Este modelo foi utilizado por Hubbard e Robinson (1950), Allred (1966) e Rajeshwar e Dubow (1982).

2- Desvolatilização da matéria orgânica: neste caso os parâmetros cinéticos referem-se à perda de massa que ocorre durante o processo de desvolatilização do xisto. Para tal, a perda de massa é monitorada continuamente por um sistema que mede a variação da massa da amostra com o tempo. Nesta análise não são considerados os produtos não voláteis, tais como betume intermediário e carbono residual.

Este modelo foi utilizado por: Haddadin e Mizyed (1974), Campbell *et al.* (1978), Thakur e Nuttall (1987), Rajeshwar (1981), Capudi (1990), Dogan e Uysal (1996), Lisboa (1997), Jaber e Probert (1999), Torrente e Galán (2001), Pimentel (2001).

3- Produção de óleo e gás: neste tipo de análise os parâmetros cinéticos estão voltados para a quantidade produzida de óleo ou gás.

Este modelo foi utilizado por: Campbell *et al.* (1978), Capudi (1990), Shih e Sohn (1980), Yang e Sohn (1984).

4- Produção de intermediários: este caso é bem mais complexo que os anteriores, pois leva em conta um grupo de reações em série e paralelo, cada qual com seus reagentes e produtos que podem ser descritos para obter os muitos parâmetros cinéticos envolvidos.

Este modelo foi utilizado por: Skala *et al.* (1987, 1990).

2.8 - Transferência de Calor e Massa na Pirólise de Xisto

A análise da transferência de calor e da transferência de massa no processo de desvolatilização de xisto é de grande importância na modelagem do processo de pirólise.

Várias investigações teóricas e experimentais foram realizadas com o objetivo de verificar a significância destes fenômenos: Granoff e Nuttall (1977), Shih e Sohn (1978), Chen e Nuttall (1979), Pan *et al.* (1985), Li e Qian (1991), Lisboa (1997), Babu e Chaurasia (2003), Lovo Jr. (2003).

Estes pesquisadores ressaltam a grande importância da transferência de calor no processo de pirólise de xisto. Esta importância é devido à baixa condutividade térmica do material e ao efeito do calor de reação no processo de pirólise, que causam significativos gradientes de temperatura quando o tamanho da partícula é grande.

Com relação ao processo de transferência de massa, muitos autores supõem-no muito rápido, ou seja, elevada difusividade mássica. Isto ocorre porque a maior parte dos produtos da pirólise são vapores. O fluxo convectivo para fora das camadas do material decorre da ausência de resistência à transferência de massa.

2.8.1 - Modelos de Reação Aplicados na Pirólise de Xisto

Os principais modelos que representam a pirólise de xisto são: o modelo homogêneo (ou modelo da conversão progressiva) e o modelo do núcleo não reagido (MNNR), Levenspiel (1999).

O modelo homogêneo, mostrado na Figura 2.5, considera que a reação ocorre simultaneamente ao longo da partícula; assim, o reagente é consumido uniformemente em toda a partícula.

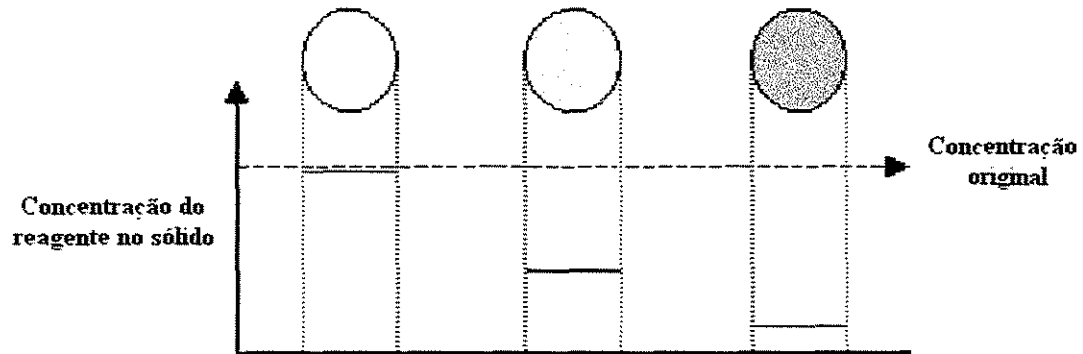


Figura 2.5: Seqüência do modelo homogêneo.

A Figura 2.6 ilustra a reação ocorrendo segundo o modelo do núcleo não reagido. Neste modelo, ocorre o movimento de uma frente de reação que se inicia na superfície da partícula e desloca-se em direção ao centro. A taxa se mantém constante à medida que o reagente é consumido. A frente de reação, ao mover-se para o centro da partícula, deixa para trás uma camada de sólido inerte, na qual os reagentes foram totalmente convertidos. Assim, enquanto a partícula não for convertida por completo, haverá um núcleo não reagido. Na Figura 2.6 o cinza claro representa a frente de reação, o cinza escuro a zona já reagida da partícula e em branco o núcleo não reagido.

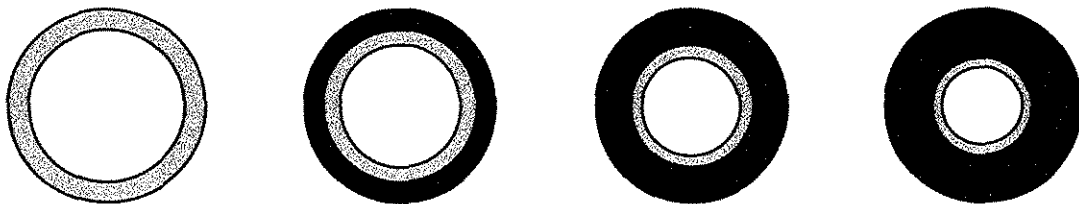


Figura 2.6: Etapas de reação do modelo de núcleo não reagido (MNNR).

A seguir serão apresentados alguns estudos sobre a desvolatilização de xisto durante o processo de pirólise. Pode-se verificar que os modelos matemáticos existentes na literatura discordam entre si com relação ao mecanismo de consumo do querogênio.

Granoff e Nuttall (1977), observando partículas de xisto parcialmente pirolisadas, concluíram que o modelo do núcleo não reagido (MNNR) seria aplicável ao xisto. Estes autores desenvolveram dois modelos matemáticos para representar o processo de pirólise.

O primeiro modelo é um MNNR não isotérmico, o qual supõe que a reação ocorre na interface entre o núcleo não reagido e a camada consumida que o cerca. O balanço de energia é dado por:

$$\rho_p c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_p \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + C \frac{d\alpha}{dt} \Delta H \quad (2.4)$$

sendo a condição de contorno na superfície e inicial como:

$$Qr_p = hA_p (T - T_g) + \epsilon A_p (T^4 - T_w^4)$$

$$T = T_0, \text{ em } t = 0$$

As equações de balanço material para o núcleo não reagido são:

$$\frac{dr_c}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), r_c = r_p, \text{ em } t = 0 \quad (2.5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C}{\frac{4}{3}\pi r_p^3 C}, \alpha = 0, \text{ em } t = 0 \quad (2.6)$$

As Equações (2.4), (2.5) e (2.6), resultantes do balanço de energia e do balanço material do núcleo não reagido, foram resolvidas simultaneamente devido à taxa de

encolhimento do núcleo ser fortemente dependente da temperatura, como indicado pela equação de Arrhenius.

O segundo modelo, desenvolvido por Granoff e Nuttall (1977), é homogêneo e não isotérmico. Esse assume que a reação de pirólise ocorre uniformemente em toda a fase sólida, e que não existe gradiente de temperatura no interior do sólido. O balanço de energia para este caso é:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{hA_p}{\rho_p V c_p} (T_g - T) + \frac{\alpha A_p}{\rho_p V c_p} (T_w^4 - T^4) - \frac{k(1-\alpha)C \Delta H}{\rho_p c_p} \quad (2.7)$$

com a seguinte condição inicial:

$$T = T_0, \text{ em } t = 0$$

O balanço material é dado por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha) \quad (2.8)$$

sendo

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

com a condição inicial dada por:

$$\alpha = 0, \text{ em } t = 0$$

Segundo os autores, a Equação (2.7), referente à transferência de calor, é aplicada somente para partículas esféricas isoladas de tamanho pequeno ($d_p < 0,01$ m). Para partículas maiores que este diâmetro a transferência de calor é limitada pela condução, necessitando

assim de uma expressão mais detalhada, como no caso da Equação (2.4). Já a perda de massa durante a pirólise foi considerada como uma consequência direta da taxa de formação de óleo, gás e carbono. Isto se deve às suposições de temperatura uniforme e da transferência de massa elevada com relação à cinética de pirólise de primeira ordem, resultando na simples Equação (2.8)

Com relação ao calor de reação, Granoff e Nuttall (1977) não o consideraram em ambos os modelos desenvolvidos.

Para obter resultados experimentais, que pudessem ser comparados com os dados numéricos, foram realizadas análises termogravimétricas para partículas de formato cilíndrico (diâmetro = 0,076 m e comprimento = 0,3 m) e esférico (diâmetro = 0,0127 m). Os autores concluíram que o modelo MNMR não isotérmico descreve bem a pirólise em altas temperaturas (793 K), e que o modelo homogêneo, também não isotérmico, apresenta melhor ajuste para baixas temperaturas (657 K), sendo razoável para altas temperaturas.

Shih e Sohn (1978) desenvolveram dois modelos matemáticos para descrever a pirólise de xisto. Ambos os modelos consideram que a reação ocorre de forma homogênea, considerando o consumo de querogênio, o consumo de dolomita, a produção e decomposição de calcita e a formação do resíduo de carbono, sendo todas as reações de primeira ordem. O primeiro modelo, construído para geometria esférica, leva em consideração o gradiente de temperatura existente dentro da partícula. O balanço de energia é dado por:

$$\rho_p c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{1}{\partial r} \left(r^2 k_p \frac{\partial T}{\partial r} \right) - (\Delta H_1 k_1 C_Q + \Delta H_2 k_2 C_D + \Delta H_3 k_3 C_C) \quad (2.9)$$

Sendo o balanço material:

$$\frac{\partial C_Q}{\partial t} = -k_1 C_Q \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = -k_2 C_D \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = -k_3 C_C + f_2 k_2 C_D \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial C_{RC}}{\partial t} = f_1 k_1 C_Q + f_3 k_2 C_D + f_4 k_3 C_C \quad (2.13)$$

na qual as condições de contorno e inicial são:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, em \ r = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{h}{k_p} (T - T_g) = 0, em \ r = r_p$$

$$T = T_0, em \ t = 0$$

$$C_Q = C_{Q_0}, em \ t = 0$$

$$C_D = C_{D_0}, em \ t = 0$$

$$C_C = C_{C_0}, em \ t = 0$$

$$C_{RC} = C_{RC_0}, em \ t = 0$$

Neste primeiro modelo os autores assumiram que os efeitos de transferência de massa não são importantes e que o óleo e o gás fluem rapidamente e livremente para fora da partícula. Para o cálculo do modelo, foram assumidos como constantes o volume da partícula, calores de reação (ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3) e os fatores estequiométricos (f_1 , f_2 , f_3 , f_4). Porém as propriedades físicas do gás inerte (nitrogênio) e da partícula de xisto foram expressas como função da temperatura. Um efeito importante que foi desconsiderado pelos

autores neste modelo foi a transferência de calor por radiação, que nas temperaturas utilizadas para as reações de pirólise possui um efeito bastante significativo.

O segundo modelo, proposto por Shih e Sohn (1978), é semelhante ao modelo de temperatura uniforme desenvolvido por Granoff e Nuttall (1977), contudo neste modelo Shih e Sohn (1978) consideraram somente a transferência de calor por convecção, desprezando as transferências de calor por condução e radiação. O balanço de energia para este caso é:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{hA_p}{V\rho_p c_p}(T - T_g) - \frac{1}{\rho_p c_p}(\Delta H_1 k_1 C_Q + \Delta H_2 k_2 C_D + \Delta H_3 k_3 C_C) \quad (2.14)$$

O balanço material para este modelo é idêntico ao balanço das Equações (2.10, 2.11, 2.12, 2.13) com suas respectivas condições iniciais. A condição inicial para o balanço de energia é:

$$T = T_0, \text{ em } t = 0$$

No primeiro modelo as equações de balanço de energia e balanço de massa foram resolvidas simultaneamente usando o método de Crank-Nicolson. Já os balanços do modelo de temperatura uniforme foram resolvidos usando o método de Euler modificado.

Os resultados obtidos por estes modelos foram comparados com os dados experimentais de conversão obtidos por Granoff e Nuttall (1977). Shih e Sohn (1978) concluíram que pelo fato do calor poder penetrar no sólido e, portanto a decomposição ocorrer por toda a partícula, o MNNR – que assume que a reação ocorre em um contorno nítido – não é aplicado para este tipo de reação. Eles também ressaltam que o modelo de temperatura uniforme apresenta bons resultados para partículas pequenas (diâmetro de partícula menor que 0,01 m) com baixas taxas de aquecimento. Contudo, quando o diâmetro de partícula e a taxa de aquecimento são aumentados, grandes desvios ocorrem no modelo de temperatura uniforme. Neste caso o modelo homogêneo, que leva em consideração o gradiente de temperatura dentro da partícula, é mais aplicável.

Pan *et al.* (1985) desenvolveram um modelo de temperatura não uniforme semelhante ao modelo de Shih e Sohn (1978), porém a geometria utilizada por estes autores foi a cilíndrica. Com relação ao mecanismo cinético, Pan *et al.* (1985) relacionaram a perda de massa na desvolatilização do xisto como uma consequência direta do consumo de querogênio, sendo assim consideraram somente a decomposição do querogênio como uma reação de primeira ordem, desprezando as reações intermediárias. O balanço de energia é dado por:

$$\rho_p c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_p \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] - k C_g \Delta H \quad (2.15)$$

O balanço material é tido como:

$$\frac{dC_g}{dt} = -k \left[\exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right] C_g \quad (2.16)$$

sendo as condições de contorno e inicial dada por:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, em \ r = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0, em \ z = 0$$

$$k_p \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) + h(T - T_g) = 0, em \ r = r_0$$

$$k_p \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) + h(T - T_g) = 0, em \ z = \frac{L}{2}$$

$$T = T_0, em \ t = 0$$

$$C_Q = C_{Q_0}, \text{ em } t = 0$$

Pan *et al.* (1985) foram mais críticos que Shih e Sohn (1978) na solução do modelo, visto que eles realizaram uma série de experimentos independentes para medir a cinética intrínseca, coeficiente de transferência de calor por convecção e a temperatura da partícula. Contudo no modelo construído por estes autores também foi desprezada a transferência de calor por radiação. Para a solução do modelo, Pan *et al.* (1985) resolveram o conjunto de equações simultaneamente utilizando o método das diferenças finitas.

Para comparar os resultados obtidos pelo modelo, foram realizados diversos experimentos em um equipamento tipo TGA construído para grandes diâmetros de partículas. As amostras utilizadas nos experimentos foram cilindros de xisto com dimensões de 0,02 m de comprimento e 0,0254 m de diâmetro. Estes autores concluíram que tanto as transferências de calor gás-partícula e dentro da partícula afetam a taxa de pirólise. Com relação a perda de massa as previsões deram boa concordância em temperaturas elevadas (maior que 703 K) e mostraram alguns desvios em temperaturas mais baixas. Eles sugeriram que este desvio pode ter sido causado pela suposição de cinética de primeira ordem, que não se ajusta aos dados em grandes tempos por causarem uma pirólise lenta, que por sua vez ocasiona uma elevada formação de coque.

Lisbôa (1997) desenvolveu um modelo de núcleo não reagido para uma partícula cúbica baseando-se no modelo de Granoff e Nuttall (1977). Porém, no modelo proposto, foi considerada a variação da temperatura do gás, que é comumente encontrada em um reator de leito móvel. O estudo contempla grandes partículas (13 mm). Para o cálculo da conversão, a partícula cúbica foi tratada como uma esfera, utilizando o volume equivalente. Dados experimentais de análises termogravimétricas foram obtidos em temperaturas de 298 K a 823 K, para xistos de origem brasileira (Irati) e canadense (New Brunswick).

Lisbôa (1997) também propôs um modelo para descrever o perfil de temperatura em uma partícula cúbica. Neste modelo foram consideradas as três dimensões (x, y, z) do sólido bem como o efeito das transferências de calor por condução, radiação e convecção. O balanço de energia para este modelo é dado por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (2.17)$$

sendo α_T a difusividade térmica, dada por:

$$\alpha_T = \frac{k_p}{\rho_p c_p}$$

Neste caso as condições de contorno e inicial são:

$$x = L_x, -k_p \frac{\partial T}{\partial x} = h(T - T_g) + \alpha_e(T^4 - T_w^4)$$

$$x = 0, \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$y = L_y, -k_p \frac{\partial T}{\partial y} = h(T - T_g) + \alpha_e(T^4 - T_w^4)$$

$$y = 0, \frac{\partial T}{\partial y} = 0$$

$$z = L_z, -k_p \frac{\partial T}{\partial z} = h(T - T_g) + \alpha_e(T^4 - T_w^4)$$

$$z = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

$$T = T_0, \text{ em } t = 0$$

As previsões obtidas para ambos os modelos construídos por Lisboa (1997) – modelo do núcleo não reagido esférico e modelo do perfil de temperatura em uma partícula cúbica de xisto – apresentaram bom acordo com os dados experimentais.

Lovo Jr. (2003) desenvolveu um modelo de pirólise gás-sólido de acordo com o mecanismo do núcleo não-reagido respeitando as geometrias e os tamanhos de partícula típicos do processo Petrosix da Petrobras. Trata-se de um modelo de parâmetros distribuídos para os fenômenos que ocorrem no interior do sólido e de parâmetros concentrados para o gás. O modelo permite o cálculo dos perfis de temperatura do gás, distribuição de temperatura no interior do sólido, conversão e evolução do núcleo não-reagido. No entanto, Lovo Jr. (2003) não realizou nenhum tipo de comparação do seu modelo com dados experimentais de pirólise de xisto.

2.9 - A Técnica Termogravimétrica (TGA) na Análise do Xisto

A técnica de TGA consiste na medida da perda de massa de uma amostra num determinado tempo sob uma curva de aquecimento. A Figura 2.7 apresenta as características de um sistema de TGA.

No TGA a amostra é colocada em um cadinho metálico ou em uma cesta de arame. Este cadinho metálico é conectado a uma balança por um fino fio metálico. Durante a análise a amostra é inserida dentro de um forno com o fundo do cadinho muito próximo a um termopar. No interior deste forno é injetado um fluxo contínuo de gás.

As análises podem ser feitas sob tais condições que a taxa de reação global é idêntica a taxa de cinética intrínseca, isto é, sob condições em que as resistências ao transporte são insignificantes. Estas resistências ao transporte surgem dos processos de transferência de calor e massa, ambos dentro e fora da amostra.

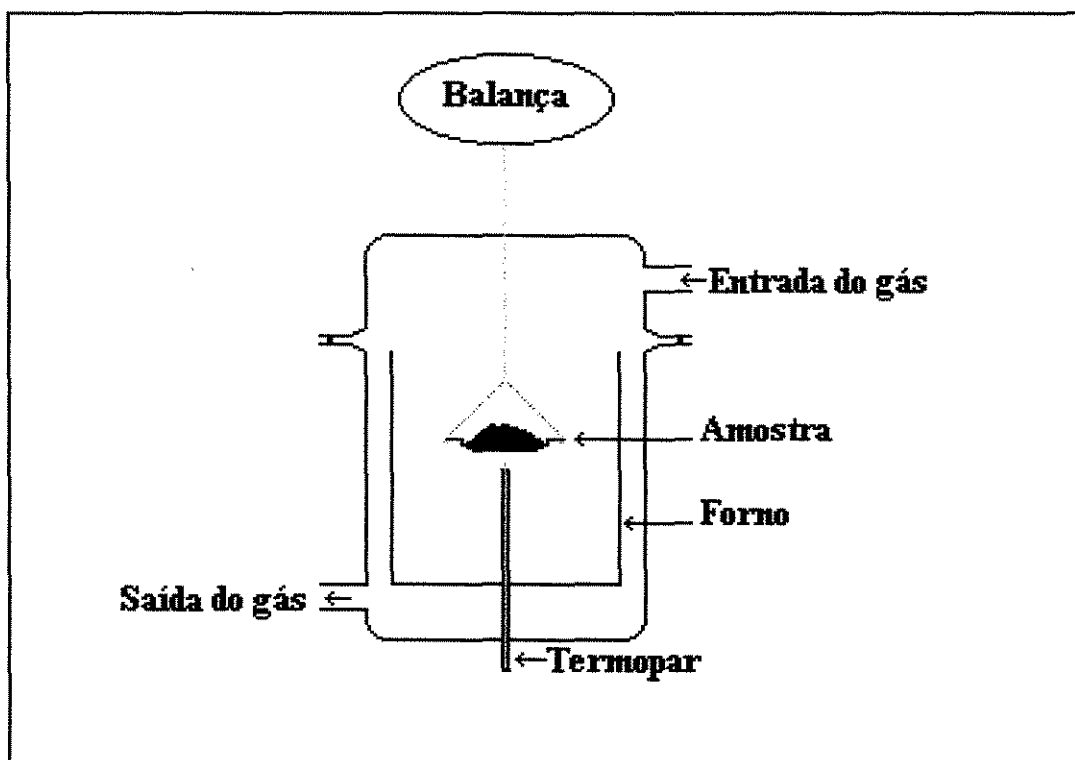


Figura 2.7: Esquema de um sistema de TGA (Lisbôa e Watkinson, 1999).

Através de uma análise da literatura, verifica-se que a maioria dos autores citados anteriormente utilizou a técnica de análise termogravimétrica apenas como uma ferramenta em seus estudos sobre o xisto. Porém esta técnica apresenta diversas variáveis que podem influenciar nos resultados obtidos, tais como: taxa de fluxo de gás, pureza do gás, natureza do gás, tamanho da partícula, peso da amostra e taxa de aquecimento.

Lisbôa e Watkinson (1999) desenvolveram um estudo para avaliar as condições de operação da análise termogravimétrica para xisto. Este trabalho estabeleceu uma base, que até então não existia, para o uso da técnica de TGA no estudo de xisto. Os autores avaliaram a influência de diversas variáveis que podem afetar uma análise de TGA. Eles relataram as seguintes considerações:

- Taxa de fluxo de gás: taxas de fluxo de gás muito altas (maior que 300 ml/min) influenciam a taxa de transferência de calor da parede da formilha para a amostra sólida.

Todavia taxa de fluxo de gás na faixa de 60-300 ml/min não afeta os resultados do TGA significativamente. Também foi observado que em um fluxo de gás de 50 ml/min foi acumulado um óleo condensado ao redor da fornalha e no arame de medida, o que influenciava as medidas de peso da amostra.

- Natureza e pureza do gás: na análise de TGA para o estudo da decomposição térmica de xisto é necessária a inclusão de um gás inerte no interior do forno. Os gases mais utilizados para este estudo são o nitrogênio e o hélio. Os autores concluíram que ambos os gases podem ser utilizados sem apresentar nenhuma influência nos resultados. Com relação à pureza do gás, estes autores avaliaram o nitrogênio de elevada pureza e o nitrogênio da classe comercial. Eles concluíram que ambos – elevada pureza e classe comercial – rendem os mesmos resultados.

- Tamanho da partícula: em uma análise de xisto no TGA o tamanho da amostra deve ser pequeno bastante de tal modo que não existam gradientes de temperatura dentro da partícula. Os autores avaliaram partículas pequenas com tamanho de 0,00025 m (60 mesh) e $7,5 \times 10^{-5}$ m (200 mesh) e partículas grandes com tamanho de 0,002-0,004 m. Foi concluído que para partículas entre $0,00025-7,5 \times 10^{-5}$ m os resultados não são influenciados pelo tamanho da partícula. Porém quando o tamanho da partícula é aumentado para 0,002-0,004 m as curvas de perda de massa apresentam grandes diferenças, esta diferença é causada pelo elevado tamanho da partícula.

- Peso da amostra: A quantidade de amostra que é colocada no cadinho do TGA pode afetar as taxas da reação, isto porque a transferência de calor para o interior da partícula pode ser impedida quando se tem uma amostra muito grande. Os autores concluíram que amostras entre 20-80 % do volume total do cadinho rendem os mesmos resultados.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Equipamentos

O primeiro equipamento utilizado para a realização deste projeto consistiu em um forno mufla, adquirido através de uma doação do Laboratório de Combustíveis Alternativos do Instituto de Física da UNICAMP. Na reforma do equipamento, o forno foi equipado com um sistema de injeção de nitrogênio e quatro medidores e controladores de temperatura (temperatura da câmara do forno, temperatura da parede do forno, temperatura do centro da amostra e temperatura da superfície da amostra). Este equipamento foi montado para avaliar o modelo de reação que ocorre na decomposição de xisto (MNRR, homogêneo ou de outra forma). A Figura 3.1 mostra as fotografias do forno mufla construído no laboratório.

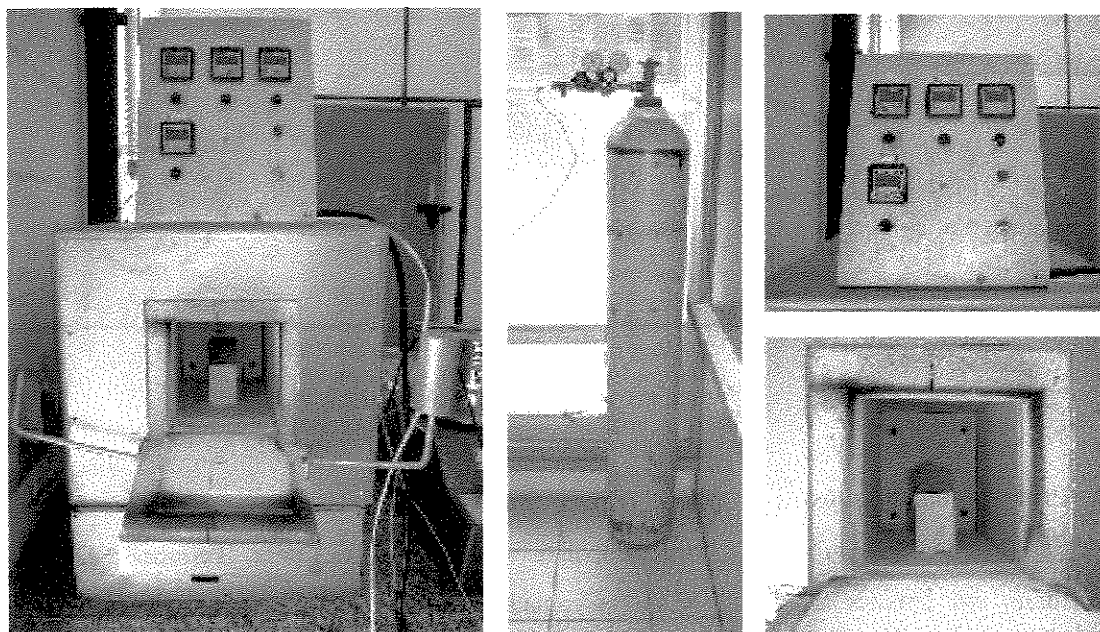


Figura 3.1: Forno mufla.

O segundo equipamento montado neste projeto foi um forno reator tipo TGA para grandes partículas. Fazem parte deste equipamento um forno cilíndrico (diâmetro 0,085 m),

quatro controladores de temperatura (os mesmos utilizados no primeiro equipamento, Figura 3.1), uma balança analítica e um cilindro de nitrogênio comercial. Este equipamento foi construído com o objetivo de poder obter dados experimentais da temperatura no centro e na superfície da amostra para comparar com o modelo desenvolvido do perfil de temperatura e também para obter dados da perda de massa da partícula de xisto que possam ser utilizados em trabalhos futuros de modelagem deste fenômeno. Para tanto, o equipamento foi projetado de forma que pudessem ser obtidas, em paralelo, as temperaturas do centro e da superfície da partícula, da parede e da câmara do reator, e as perdas de massa da partícula de xisto. A Figura 3.2 mostra as fotografias do reator construído no laboratório.

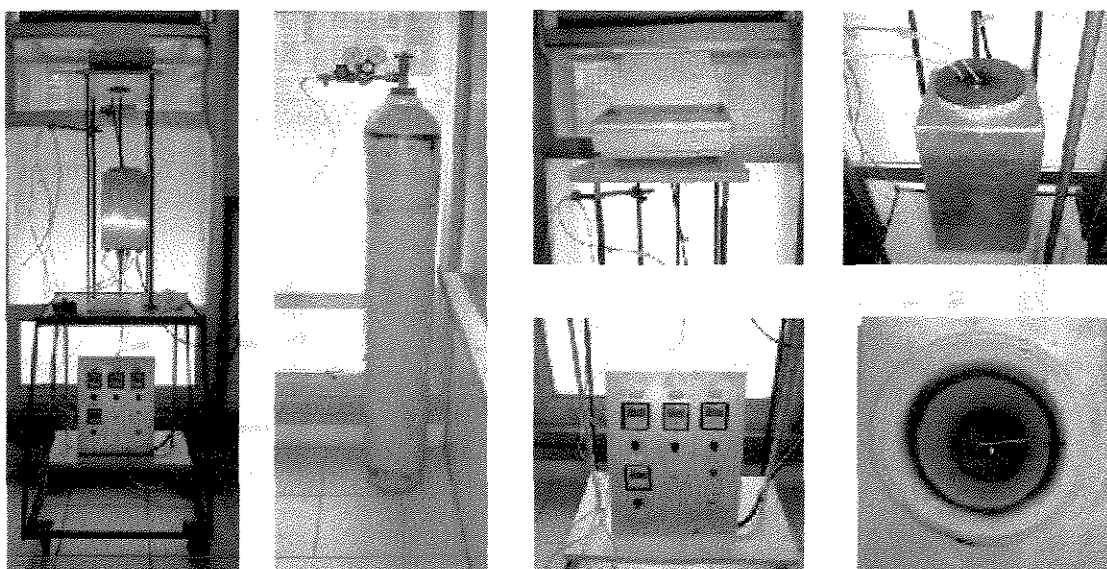


Figura 3.2: Reator tipo TGA.

3.2 - Preparação da Amostra

As amostras utilizadas neste trabalho foram cedidas pela Petrobras/SIX e consistiram em grandes blocos de xisto da camada inferior e superior da Jazida de São Mateus do Sul/PR. Estes blocos foram cortados com uma serra mármore na forma de paralelepípedos com dimensões de 0,06 m x 0,04 m x 0,03 m. Uma fotografia de uma das amostras preparadas para as corridas experimentais é mostrada na Figura 3.3.

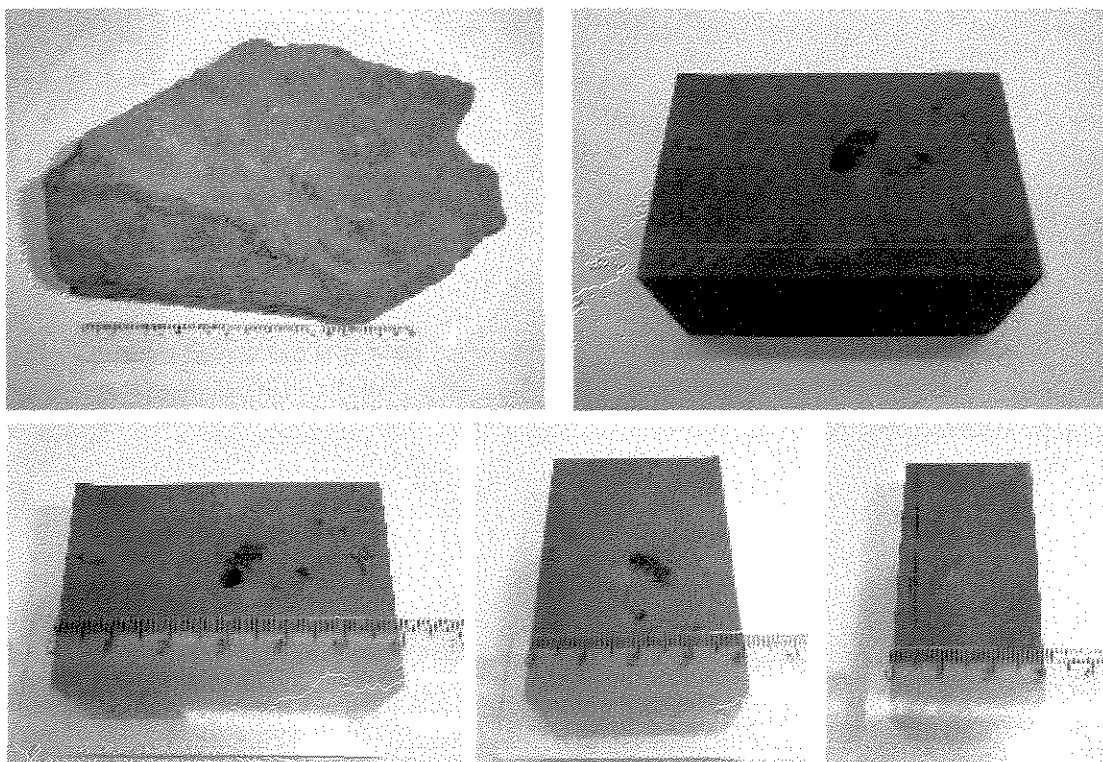


Figura 3.3: Amostra de xisto como recebida e manufaturada.

3.3 - Metodologia Experimental

3.3.1 - Avaliação do Mecanismo de Reação que Ocorre na Pirólise de Xisto

A metodologia experimental aplicada neste trabalho para avaliar o mecanismo de reação que ocorre na desvolatilização de xisto consistiu em pirolisar parcialmente as partículas de xisto com formato paralelepípedo no forno mufla com temperatura variando de ambiente até 773 K. Para efetuar estas pirólises parciais, sem ocasionar a combustão das partículas, foi necessário injetar no interior da mufla nitrogênio – vazão de 1000 ml/min controlada por um bolhômetro – para garantir uma atmosfera inerte. Durante os experimentos foi realizada a leitura da temperatura no centro e na superfície da partícula bem como a temperatura do ambiente do forno. As leituras de temperaturas do centro e da superfície da partícula foram registradas para analisar o perfil da temperatura no interior do

sólido e a temperatura do ambiente do forno foi utilizada para controlar o aquecimento do forno.

Após realizada a pirólise parcial, as partículas de xisto foram resfriadas rapidamente e recobertas com uma resina. Este procedimento foi aplicado para facilitar o corte das rochas.

A amostra recoberta ficou em repouso por uma hora. Passado este tempo a partícula foi cortada com o auxílio da serra mármore. Retiraram-se, então, pequenas amostras de diversas partes da superfície exposta da partícula parcialmente pirolisada. Estas amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA); também foi analisada uma amostra do xisto cru, retirada antes da pirólise parcial.

A técnica de análise termogravimétrica foi utilizada para verificar a quantidade de material pirolisável que ainda estava presente nas diversas regiões internas da partícula parcialmente pirolisada e avaliar se a pirólise ocorreu segundo o MNRR, de forma homogênea ou de outra forma.

3.3.2 - Condições de Operação do TGA

As condições de análise no TGA foram baseadas no estudo de Lisboa e Watkinsom (1999). Estas condições foram iguais para todas as amostras retiradas antes e após a pirólise parcial. O diâmetro de partícula foi inferior a 150 mesh, a massa da amostra de aproximadamente 15 mg (esta massa correspondeu a aproximadamente 50% do volume total do cadinho de platina) e a vazão de nitrogênio de 100 ml/min. Os parâmetros da análise do TGA estão expostos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros do TGA.

Temperatura (K)	Tempo (min)	Taxa de Aquecimento (K/min)
293-383	-	20
383	30	-
383-773	-	20
773	15	-

Primeiramente a amostra foi aquecida até 383 K sob uma taxa de aquecimento de 20

K/min, permanecendo nesta temperatura por um tempo de 30 min para a retirada da umidade. Após este tempo a amostra foi então aquecida até 773 K sob a mesma taxa de aquecimento para realizar a pirólise, permanecendo nesta temperatura para garantir que todo o material pirolisável da amostra seria consumido.

3.3.3 - Obtenção dos Dados Experimentais da Temperatura no Centro e na Superfície da Partícula e da Perda de Massa Durante a Pirólise

Os dados experimentais da temperatura no centro e na superfície da partícula e da perda de massa durante a pirólise foram obtidos no forno reator tipo TGA (Figura 3.2). A metodologia de obtenção destes dados foi baseado nos parâmetros necessários para modelar o fenômeno físico da pirólise. Para tanto, os experimentos foram divididos em duas etapas distintas.

1- Experimentos para a obtenção de dados do perfil de temperatura no sólido:

Nestes experimentos a partícula de xisto foi colocada dentro do reator que estava a temperatura ambiente. Foi inserido então, dentro do forno, quatro termopares para medir:

- Temperatura do ambiente do forno;
- Temperatura da parede do forno;
- Temperatura no centro da partícula;
- Temperatura na superfície da partícula;

Quando o sistema estava devidamente montado, o forno foi fechado e purgado com nitrogênio – com uma vazão de 1000 ml/min ajustada previamente com o auxílio de um bolômetro – durante 20 minutos. Passado este tempo, o sistema de aquecimento – pré-definido para aquecer até 773 K – foi ligado, mantendo-se constante o fluxo de nitrogênio.

Durante as corridas experimentais foram registrados os valores da temperatura nos quatro pontos de medida minuto a minuto durante um tempo pré-definido. Este tempo foi selecionado de acordo com a conversão desejada.

2- Experimentos para a obtenção de dados da perda de massa do sólido:

Os experimentos para a obtenção de dados da perda de massa do sólido foram semelhantes aos experimentos para obtenção de dados para a modelagem do perfil de temperatura, porém nestas corridas experimentais em vez de os termopares serem colocados no centro e na superfície do sólido, a partícula foi suspensa por um fio fino de cromo-níquel conectado a uma balança analítica.

Durante os experimentos foram registrados os valores das temperaturas da câmara do forno, parede do forno e a perda de massa da amostra minuto a minuto durante o tempo pré-definido.

Os dados de perda de massa obtidos experimentalmente foram transformados em conversão de matéria orgânica seguindo a Equação 3.1 sugerida por Granoff e Nuttall (1977).

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (3.1)$$

3.4 - Modelo Matemático para a Transferência de Calor na Pirólise de Xisto

O modelo matemático desenvolvido neste trabalho para a transferência de calor na pirólise de grandes partículas de xisto foi baseado no modelo desenvolvido por Lisboa (1997).

Neste modelo as seguintes considerações são aplicadas:

- Geometria em coordenadas cartesianas (x, y, z);
- Transferências de calor por condução, convecção e radiação;
- Propriedades térmicas do xisto constantes (k , ρ_p , c_p e ϵ);
- Aquecimento do forno e da partícula em regime transiente;
- Calor de reação desprezível;

Partindo destas considerações o balanço de energia é idêntico ao da Equação (2.17) do Capítulo 2, sendo dado por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

sendo α_T a difusividade térmica, dada por:

$$\alpha_T = \frac{k_p}{\rho_p c_p}$$

A Figura 3.4 representa um esquema do paralelepípedo de xisto com seu respectivo sistema de coordenada (x, y, z) colocado no centro da partícula.

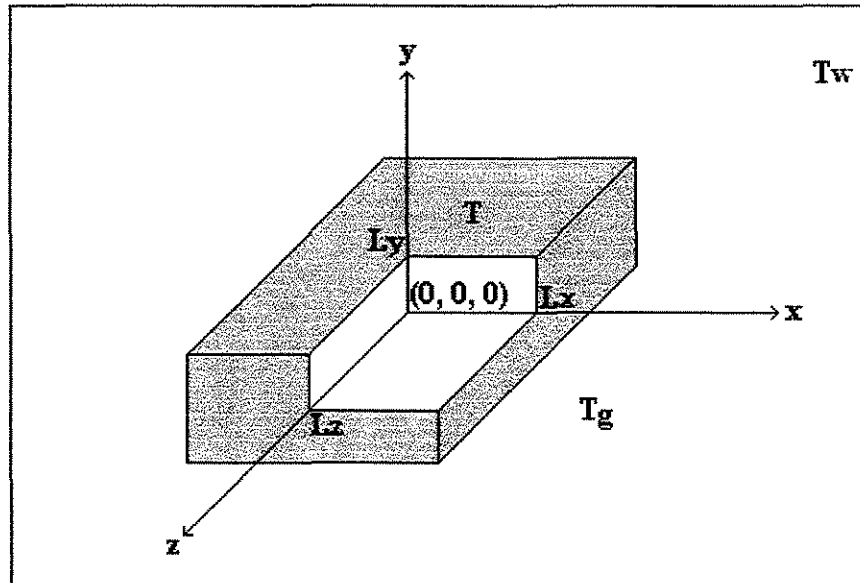


Figura 3.4: Esquema do paralelepípedo.

Para este sistema de coordenadas as condições de contorno e inicial são dadas por:

$$x = L_x, -k_p \frac{\partial T}{\partial x} = h(T - T_g) + \alpha(T^4 - T_w^4)$$

$$x = 0, \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$y = L_y, -k_p \frac{\partial T}{\partial y} = h(T - T_g) + \alpha \epsilon (T^4 - T_w^4)$$

$$y = 0, \frac{\partial T}{\partial y} = 0$$

$$z = L_z, -k_p \frac{\partial T}{\partial z} = h(T - T_g) + \alpha \epsilon (T^4 - T_w^4)$$

$$z = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

$$T = T_0, \text{ em } t = 0$$

3.4.1 - Solução do Problema Proposto

Devido a sua complexidade, o problema proposto não apresenta solução analítica. Sendo assim, este problema foi resolvido numericamente utilizando o método das linhas com o auxílio de um programa em linguagem Fortran.

O método das linhas consiste na discretização dos termos espaciais de uma equação diferencial parcial. A discretização transforma a equação diferencial parcial numa equação ordinária. A equação discretizada é então escrita para cada ponto de um *grid* estabelecido dentro do volume de estudo. Resolve-se então o sistema de equações diferenciais ordinárias.

Para a operação do programa desenvolvido é necessário informar, além das propriedades físicas do xisto, as temperaturas do forno e da parede do forno com seus respectivos tempos. Estas temperaturas, conforme relatado na Seção 3.3.3, são obtidas durante as corridas experimentais de pirólise parcial no forno mostrado na Figura 3.2.

O programa permite o cálculo da temperatura em qualquer ponto do paralelepípedo, sendo as respostas de interesse neste trabalho as temperaturas do centro da partícula e próximo à superfície da partícula.

Os dados obtidos numericamente são comparados aos dados experimentais de temperatura no centro da partícula e temperatura na superfície da partícula no Capítulo 4.

O programa desenvolvido em linguagem Fortran está apresentado no Apêndice A.

3.4.2 - Avaliação do Modelo Proposto

Para avaliar o modelo proposto foram realizados vários experimentos no equipamento mostrado na Figura 3.2, seguindo a metodologia explicada na Seção 3.3.3 com uma partícula padrão.

A partícula padrão escolhida neste trabalho foi um tijolo refratário de mesma forma e tamanho das partículas de xisto. Este material, além de ter propriedades físicas disponíveis na literatura, apresenta uma condutividade térmica semelhante à do xisto.

A Figura 3.5 mostra uma fotografia da partícula de tijolo refratário comparada com uma das amostras de xisto utilizadas nos experimentos.

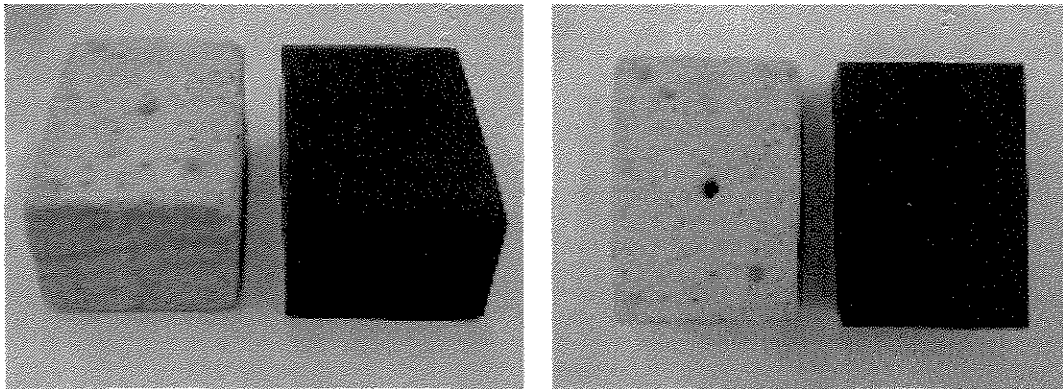


Figura 3.5: Partícula de tijolo refratário comparada com uma das amostras de xisto.

Outro motivo importante pelo qual o tijolo refratário foi escolhido para avaliar o modelo proposto é o fato de que este tipo de material apresenta características semelhantes as que foram supostas nas considerações do modelo, tais como:

- Ausência de reação química, tornando assim a influência do calor de reação nula;
- Pouca modificação no valor da condutividade térmica na faixa de temperatura estudada;

Estes fatores são de fundamental importância, pois além de se verificar a qualidade do ajuste do modelo para uma partícula ideal, pode-se ter uma resposta muito boa para a influência destes dois parâmetros quando o modelo é aplicado aos dados experimentais da pirólise de xisto, principalmente a influência do calor de reação que é desprezado na maioria dos trabalhos anteriormente citados no Capítulo 2.

A Tabela 3.2 apresenta as propriedades físicas do tijolo refratário.

Tabela 3.2: Propriedades físicas do tijolo refratário (Incropera, 1998).

Propriedade	Valor
Densidade	2645 (kg/m ³)
Condutividade térmica	1,00 (J/s.m.K)
Calor específico	960 (J/kg.K)
Emissividade	0,7

3.4.3 - Obtenção do Coeficiente de Transferência de Calor por Convecção

Um parâmetro físico importante que foi necessário determinar para o desenvolvimento do modelo foi o coeficiente de transferência de calor por convecção, considerando-se o sistema mostrado na Figura 3.2.

O coeficiente de transferência de calor foi obtido por comparações entre os dados experimentais obtidos com o tijolo refratário e os resultados preditos pelo modelo. Para tal foram atribuídos, no modelo, diversos valores fisicamente coerentes para o coeficiente de transferência de calor por convecção até que os resultados do modelo apresentassem um bom ajuste aos dados experimentais. Então o valor que apresentou o melhor ajuste foi escolhido como o coeficiente de transferência de calor por convecção do sistema. Este valor foi utilizado para as previsões do perfil de temperatura nas corridas com as partículas de xisto.

Esta análise é válida devido ao fato de que as condições experimentais utilizadas nos experimentos com o tijolo refratário e com as partículas de xisto foram as mesmas, e também pelo fato de que estas partículas possuíam o mesmo tamanho e formato.

3.4.4 - Sensibilidade Paramétrica do Modelo

Outra análise efetuada para testar o modelo proposto foi uma análise de sensibilidade paramétrica quanto ao valor do coeficiente de transferência de calor por convecção. Esta análise foi realizada devido ao fato de que o valor de h utilizado foi o valor atribuído no modelo que apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais das corridas com o tijolo refratário com os dados obtidos pelo modelo.

Nesta análise todos os valores dos parâmetros citados na Tabela 3.2 foram mantidos constantes, e o valor de h foi modificado em 5, 10, 30 e 40 % para mais e para menos do valor que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Este estudo foi realizado tanto para a temperatura próxima a superfície como para a temperatura no centro da partícula.

Também realizou-se um estudo de sensibilidade paramétrica do modelo para mudanças no valor da condutividade térmica do tijolo refratário (Tabela 3.2). Esta análise foi efetuada porque uma observação melhor dos dados relatados por diversos autores para as propriedades físicas do tijolo refratário sugere um desvio no valor da condutividade térmica (k_p) em torno de 20%. Para tal, realizaram-se mudanças de 5, 10, 30 e 40 % para mais ou para menos do valor de 1 J/s.m.k mantendo-se os outros parâmetros constantes. Este estudo também foi realizado tanto para a temperatura próxima à superfície como para a temperatura no centro da partícula.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Avaliação do Mecanismo de Reação do Xisto

As Figuras 4.1 (a), (b), (c), (d), (e), e (f) referentes ao experimento AV1 (avaliação 1) mostram fotografias da partícula de xisto parcialmente pirolisada no forno mufla. A Figura 4.1 (a) mostra a vista superior da partícula, a Figura 4.1 (b) mostra uma perspectiva geral da partícula, as Figuras 4.1 (c) e (d) mostram as vistas laterais da partícula, a Figura 4.1 (e) mostra a partícula seccionada paralelamente aos planos de sedimentação e a Figura 4.1 (f) mostra a partícula seccionada paralelamente aos planos de sedimentação e os dois pontos de amostragem.

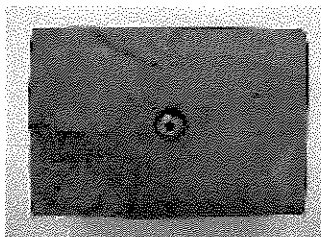


Figura 4.1 (a)

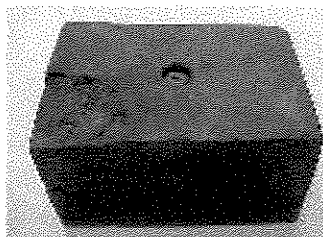


Figura 4.1 (b)

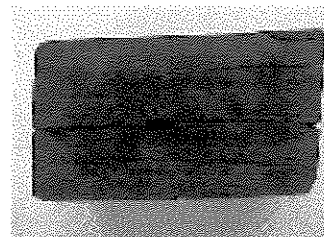


Figura 4.1 (c)

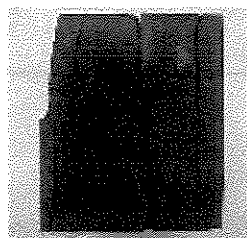


Figura 4.1 (d)

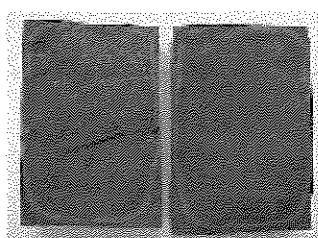


Figura 4.1 (e)

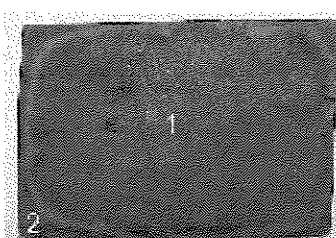


Figura 4.1 (f)

Figura 4.1: Amostra do experimento AV1.

Como o corte foi realizado paralelo aos planos de sedimentação, não foi necessário recobrir a partícula, pois, devido às várias fissuras ocasionadas pela pirólise parcial, vistas nas Figuras 4.1 (c) e (d), efetuou-se apenas o descolamento do folhelho na região central.

Dois fatos podem ser observados nestas figuras:

1- As fissuras presentes nas Figuras 4.1 (c) e (d) realçam a hipótese de que a resistência à transferência de massa pode ser desprezada na modelagem do processo de pirólise de xisto, pois o escoamento dos produtos voláteis tende a ser muito rápido através destas fissuras;

2- As Figuras 4.1 (e) e (f) sugerem a existência de um núcleo não reagido, representado por uma diferença de coloração na interface próxima à superfície da partícula. Esta observação é semelhante à realizada por Granoff e Nuttall (1977). Devido a isto as amostras foram retiradas fora desta interface (ponto de amostragem 2) e no centro da amostra (ponto de amostragem 1).

A Figura 4.2 mostra os perfis de temperatura no centro e na superfície da partícula durante o experimento AV1.

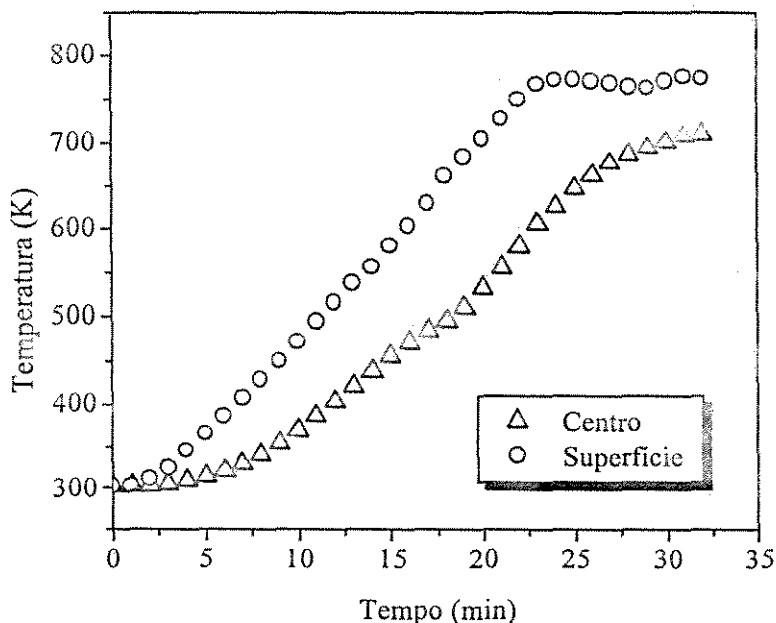


Figura 4.2: Perfil de temperatura para o experimento AV1.

Observa-se na Figura 4.2 a existência de uma grande diferença de temperatura entre a superfície e o centro da partícula. Conforme verificado nos diversos trabalhos anteriormente citados, isto era esperado devido à baixa condutividade térmica do xisto. Outro fator

importante verificado na Figura 4.2 é um desvio na trajetória da curva de temperatura do centro da partícula em aproximadamente 500 K, causado provavelmente pelo calor de reação, indicando que este não pode ser desprezado na modelagem do processo de pirólise de xisto.

Uma observação importante a ser explicada nesta figura são as oscilações que ocorreram no final da curva de temperatura da superfície da partícula, temperaturas acima de 773 K. Estas oscilações foram causadas pelo controle da temperatura do forno, pois quando a temperatura atingia o valor de 773 K o sistema de controle era desligado automaticamente. Devido a conservação de calor pelas paredes do forno, a temperatura subia mais ou menos 20 K e após reduzia-se para o valor desejado, causando assim as oscilações no final dos experimentos.

A Figura 4.3 mostra as curvas termogravimétricas do xisto não pirolizado (AV1-cru) e das amostras retiradas nas regiões mostradas na Figura 4.1 (f) do mesmo xisto pirolizado parcialmente.

Observa-se na Figura 4.3 que existe uma diferença significativa no conteúdo de matéria orgânica presente nas amostras AV1-1 (centro), AV1-2 (superfície), e xisto não pirolizado (AV1-cru).

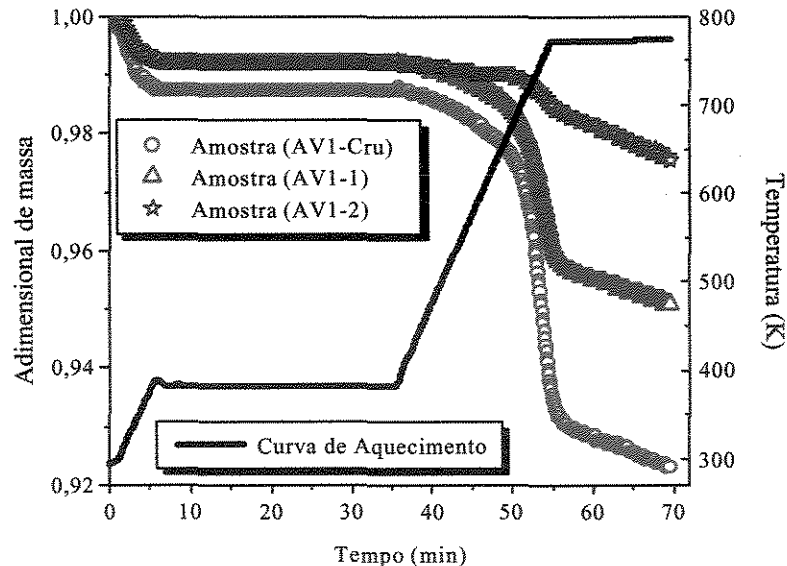


Figura 4.3: Resultados do TGA para o experimento AV1.

Com relação à diferença no conteúdo de matéria orgânica existente na superfície (amostra AV1-2) e no centro (amostra AV1-1), verifica-se que o MNNR não é aplicável para

a pirólise de xisto, pois o MNNR assume que no centro do núcleo não reagido (amostra AV1-1) nenhuma matéria orgânica foi convertida, e que na superfície (amostra AV1-2) – que representa a região supostamente reagida conforme visto nas Figuras 4.1 (e) e (f) – toda a matéria orgânica foi convertida.

Constata-se que durante a pirólise a reação pode acontecer de forma quase homogênea; a diferença entre as amostras AV1-1 e AV1-2 é devida ao gradiente de temperatura existente na pirólise, conforme visto na Figura 4.2.

Para verificar este comportamento quase homogêneo a pirólise foi repetida novamente, experimento AV2 (avaliação 2).

As Figuras 4.4 (a), (b), (c), (d), (e), e (f) mostram as fotografias da partícula de xisto parcialmente pirolisada (experimento AV2).

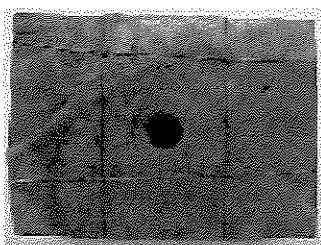


Figura 4.4 (a)

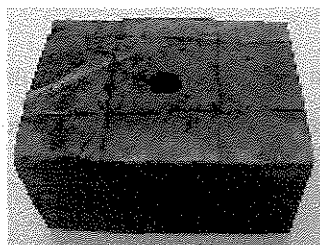


Figura 4.4 (b)

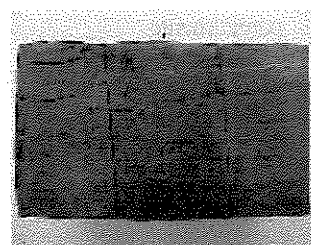


Figura 4.4 (c)

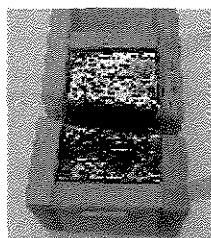


Figura 4.4 (d)

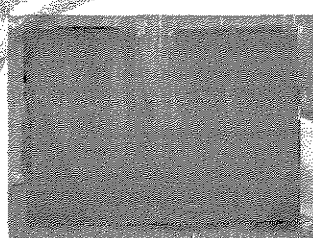


Figura 4.4 (e)

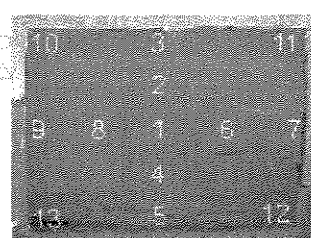


Figura 4.4 (f)

Figura 4.4: Amostra do experimento AV2.

No experimento AV2 a partícula foi seccionada perpendicularmente ao plano de sedimentação do folhelho. Foi necessário recobrir a amostra parcialmente pirolisada para que não houvesse a quebra da partícula durante o corte com a serra mármore. Ver a Figura 4.4 (d).

Como verificado nas Figuras 4.1 (c) e (d), na Figura 4.4 (c) também são visualizadas várias fissuras na partícula parcialmente pirolisada, sugerindo que não há resistência a transferência de massa no processo de pirólise. Contudo, a existência de regiões com

coloração diferente, como visualizado nas Figuras 4.1 (e) e (f) – experimento em que a partícula foi seccionada paralelamente aos planos de sedimentação do folhelho – não foram observadas nas Figuras 4.4 (e) e (f). Provavelmente a diferença de coloração não indica necessariamente a existência de um núcleo não reagido.

No experimento AV2 decidiu-se realizar um mapeamento da distribuição do conteúdo de matéria orgânica existente em diversas partes do xisto parcialmente pirolisado e seccionado perpendicular aos planos de sedimentação do folhelho. Foram retiradas amostras de diversas regiões da superfície exposta, conforme mostrado na Figura 4.4 (f).

A Figura 4.5 mostra a temperatura no centro e na superfície da partícula para o experimento AV2.

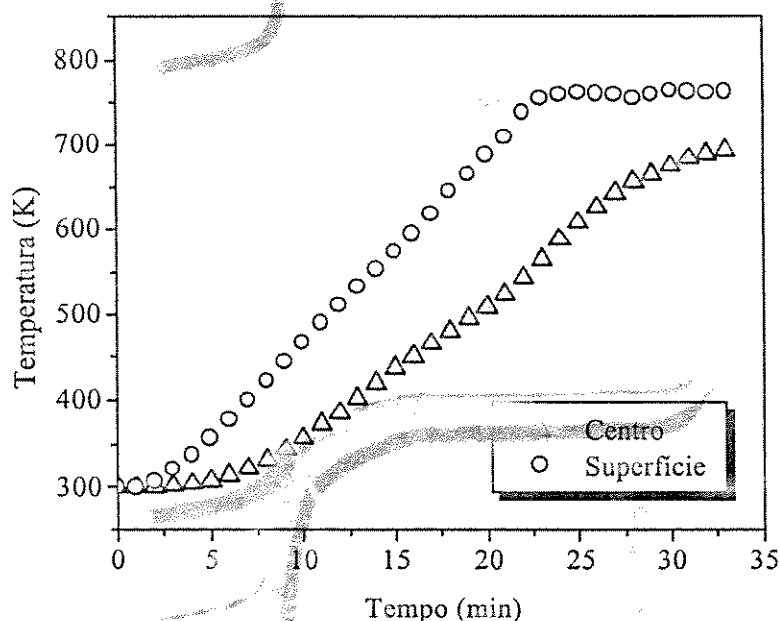


Figura 4.5: Perfil de temperatura para o experimento AV2.

Como verificado no experimento AV1, constatou-se uma grande diferença de temperatura entre a superfície e o centro da partícula e a existência de um desvio na trajetória da curva de temperatura no centro da partícula em aproximadamente 500 K, que, conforme sugerido anteriormente, é causado pelo calor de reação.

Se for efetuada uma comparação entre as curvas da Figura 4.2 com as curvas da Figura 4.5, pode-se dizer que elas são praticamente réplicas.

As Figuras 4.6 (a), (b), (c) e (d) apresentam as curvas do TGA para o experimento AV2 nos seus pontos de amostragem, conforme Figura 4.4 (f).

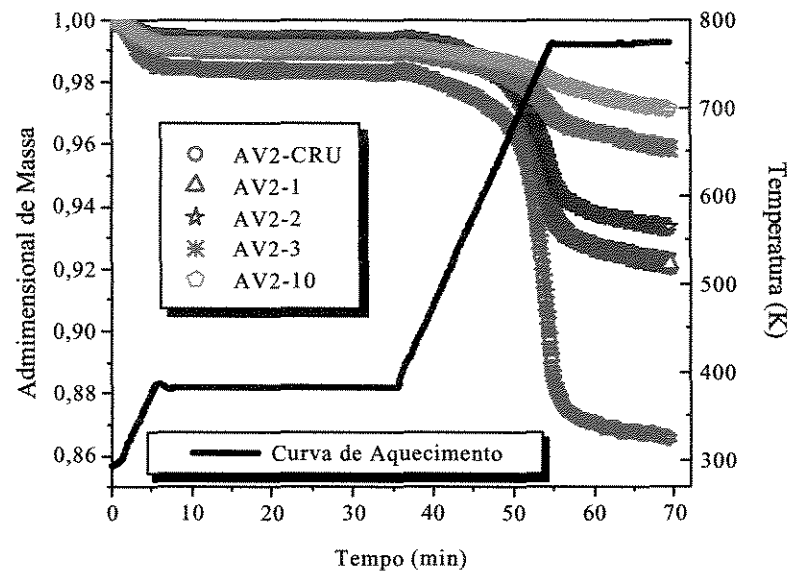


Figura 4.6 (a): Resultados do TGA para o experimento AV2.

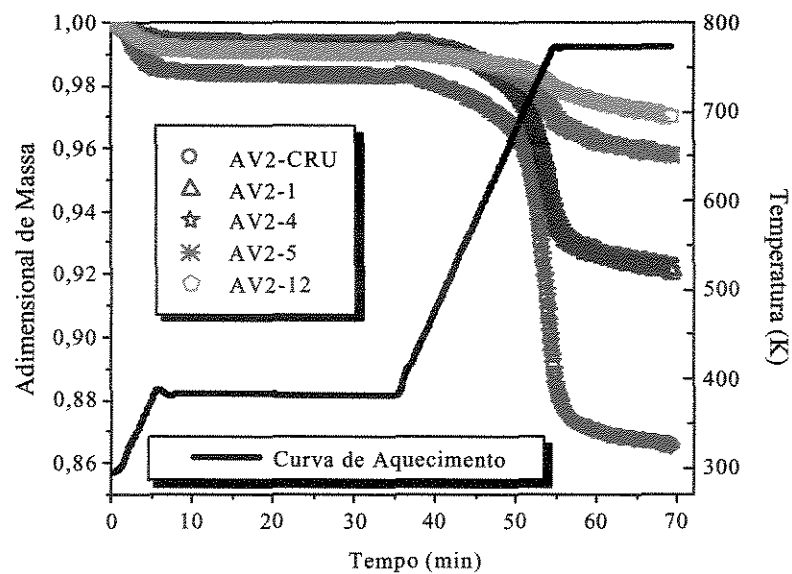


Figura 4.6 (b): Resultados do TGA para o experimento AV2.

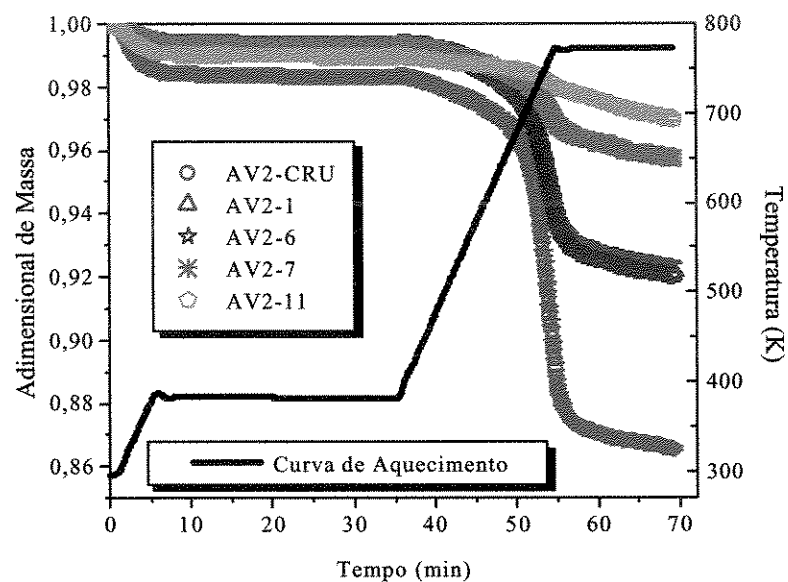


Figura 4.6 (c): Resultados do TGA para o experimento AV2.

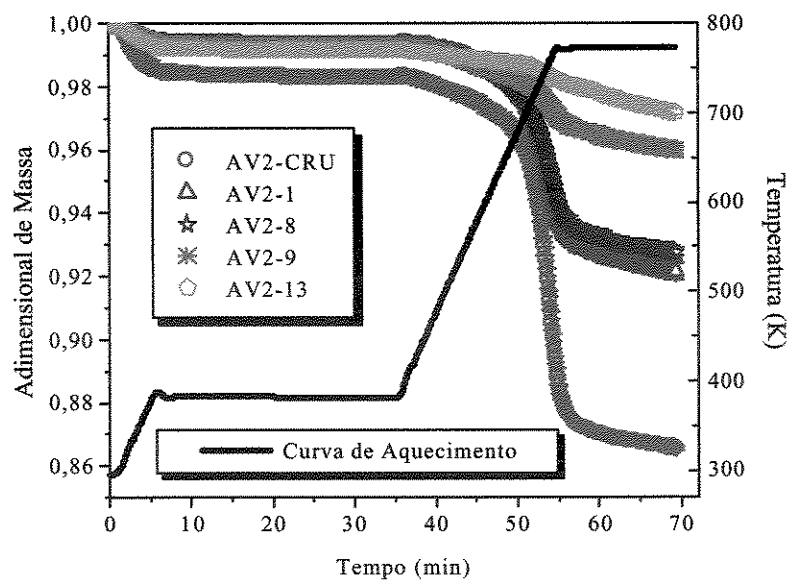


Figura 4.6 (d): Resultados do TGA para o experimento AV2.

Nas análises termogravimétricas das amostras retiradas do experimento AV2 os ensaios foram repetidos para quantificar o erro. Devido a isto, nas curvas das Figuras 4.6 (a), (b), (c) e (d) são apresentadas a média entre réplicas e o desvio dos valores.

Observa-se nas Figuras 4.6 (a), (b), (c) e (d) que a diferença entre as amostras analisadas no experimento AV2 são significativas, pois o desvio entre as réplicas é muito menor que a diferença entre as amostras. O maior desvio foi encontrado na amostra AV2-1. Os desvios encontrados para as demais amostras foram muito pequenos, tornando-se imperceptíveis nos gráficos. Portanto, através da análise do desvio, foi possível verificar a confiabilidade das medidas obtidas no TGA.

Constata-se então, nas Figuras 4.6 (a), (b), (c) e (d), um comportamento bem homogêneo com relação ao conteúdo de matéria orgânica presente nas amostras retiradas em diversas partes do xisto pirolisado parcialmente. Este comportamento é muito semelhante ao observado no experimento AV1.

Uma análise das curvas das Figuras 4.6 (a), (b), (c) e (d) indica que a pirólise aconteceu de forma quase homogênea, sendo que o maior conteúdo de matéria orgânica se localiza nas amostras AV2-1 (centro), AV2-4, AV2-6, diminuindo após na seguinte ordem: amostras AV2-2 e AV2-8, amostras AV2-3, AV2-5, AV2-7 e AV2-9 e amostras AV2-10, AV2-11, AV2-12 e AV2-10.

Verifica-se então, conforme visto anteriormente no experimento AV1, que a pirólise do xisto é quase homogênea, com uma diferença entre as amostras causada pelo gradiente de temperatura, ou seja, a diferença no conteúdo de matéria orgânica nas diversas regiões de amostragem é causada por um perfil de temperatura no interior do sólido, o que provoca uma desvolatilização maior nas regiões de temperatura mais elevada (amostras AV2-3, AV2-5, AV2-7, AV2-9, AV2-10, AV2-11, AV2-12 e AV2-10) e menor nas regiões de temperatura mais baixa (amostras AV2-1, AV2-2, AV2-4, AV2-6 e AV2-8).

Decidiu-se também realizar ensaios termogravimétricos padrões em uma das amostras utilizadas para obter o perfil de temperatura no forno reator tipo TGA, mostrado na Figura 3.2 do Capítulo 3.

Estas análises foram feitas com o objetivo de confirmar os resultados, obtidos nas amostras pirolisadas parcialmente no forno mufla, em um outro equipamento (forno reator tipo TGA, Figura 3.2) que fornece condições mais drásticas à pirólise, ou seja, taxa de aquecimento mais elevada.

As Figuras 4.7 (a), (b), (c), (d), (e), e (f) mostram as fotografias da partícula de xisto pirolisada no forno reator tipo TGA, experimento AV5 (avaliação 5).

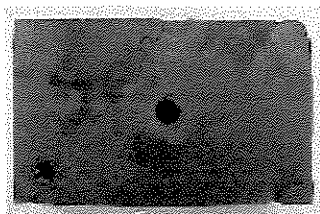


Figura 4.7 (a)

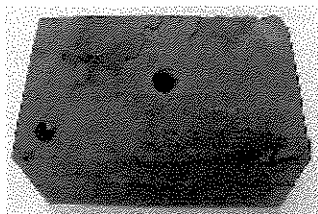


Figura 4.7 (b)

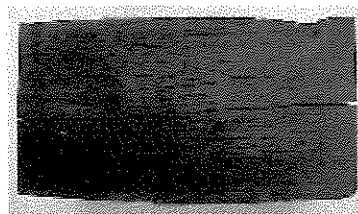


Figura 4.7 (c)

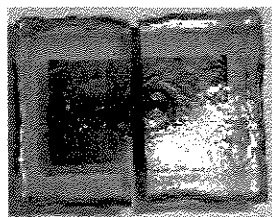


Figura 4.7 (d)

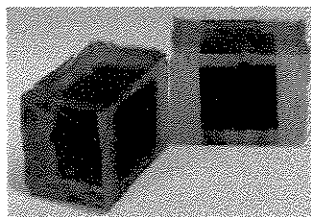


Figura 4.7 (e)

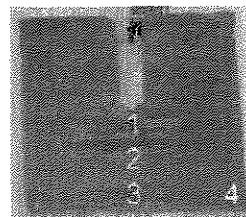


Figura 4.7 (f)

Figura 4.7: Amostra do experimento AV5.

Na amostra do experimento AV5 a partícula também foi seccionada perpendicularmente ao plano de sedimentação do folhelho, como mostrado nas Figuras 4.7 (d) e 4.7 (e). Devido a isto foi necessário recobri-la com a resina para que não houvesse quebra durante o corte com a serra mármore.

Conforme observado nos experimentos de pirólise parcial realizados no forno mufla – Figura 4.1 (c) da análise AV1 e Figura 4.4 (c) da análise AV2 – também são visualizadas na Figura 4.7 (c) do experimento efetuado no forno reator tipo TGA diversas fissuras na amostra pirolisada. Isto indica, conforme verificado anteriormente, a hipótese que não houve resistência ao processo de transferência de massa durante a pirólise do xisto.

A Figura 4.7 (f) mostra a partícula de xisto pirolisada e seccionada perpendicularmente ao plano de sedimentação do folhelho com seus respectivos pontos nos quais foram retiradas as amostras para as análises termogravimétricas padrões.

A Figura 4.8 apresenta a temperatura no centro e na superfície da partícula para o experimento AV5.

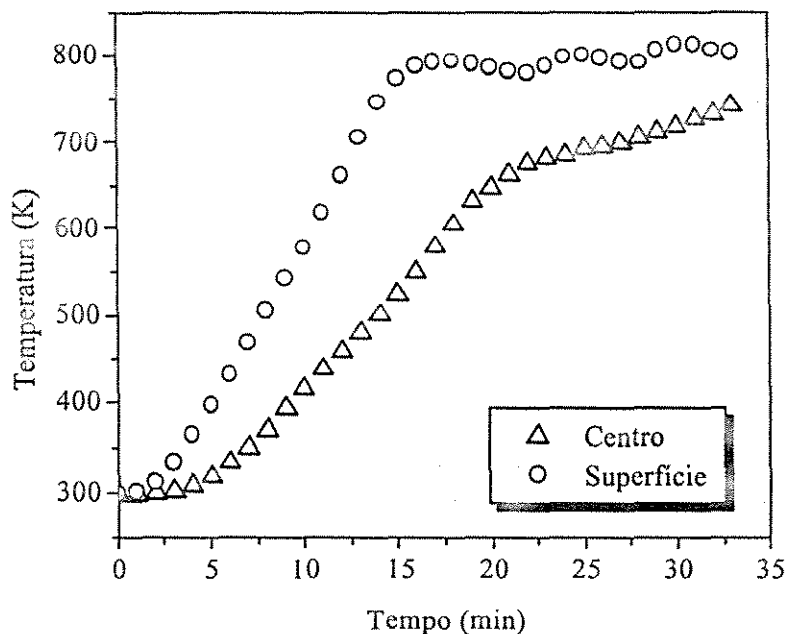


Figura 4.8: Perfil de temperatura para o experimento AV5.

Na Figura 4.8 (experimento realizado no forno reator tipo TGA) é observado um comportamento idêntico ao das Figuras 4.2 e 4.5 (experimentos realizados no forno mufla), em que são verificados um grande gradiente de temperatura entre as temperaturas do centro e da superfície da amostra e um desvio na trajetória da curva de temperatura do centro na região em que são iniciadas as reações de pirólise, causado provavelmente pelo calor de reação endotérmico.

A Figura 4.9 apresenta as curvas do TGA para o experimento AV5 nos seus respectivos pontos de amostragem, conforme Figura 4.7 (f). As análises termogravimétricas para as amostras retiradas da partícula do experimento AV5 também foram repetidas para quantificar o erro. Com isto, nas curvas da Figura 4.9, são apresentadas a média entre as réplicas e a faixa de valores.

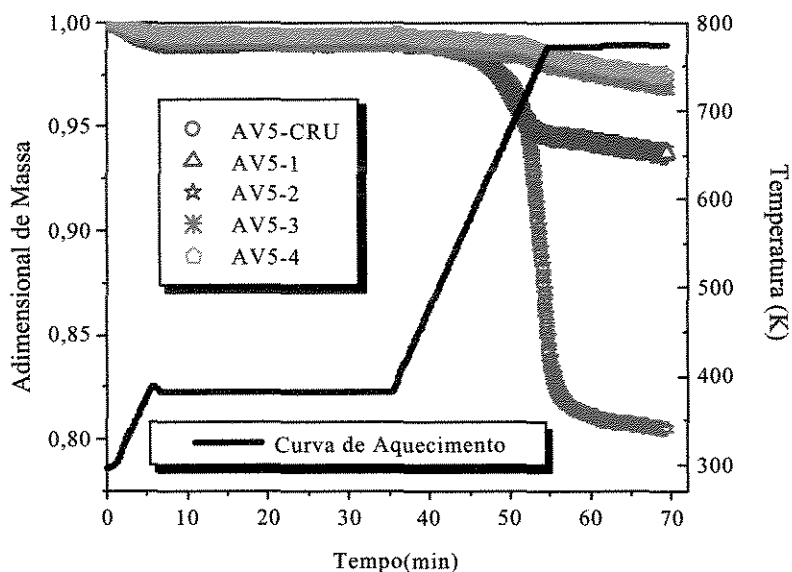


Figura 4.9: Resultados do TGA para o experimento AV5.

Observa-se na Figura 4.9 que o comportamento das curvas das análises de TGA para as amostras retiradas da partícula do experimento AV5 (pirólise realizada no forno reator tipo TGA) é idêntico ao das curvas de TGA das amostras retiradas das partículas dos experimentos AV1 e AV2 (pirólises realizadas no forno mufla). Isto comprova, conforme visto anteriormente nos experimentos AV1 e AV2, que a pirólise do xisto é quase homogênea, com uma diferença entre as amostras causada pelo gradiente de temperatura existente entre a superfície e o centro da amostra.

Verifica-se também na Figura 4.9 que a quantidade de matéria orgânica presente nas regiões próximas à superfície da partícula – amostras AV5-2, AV5-3 e AV5-4 – são muito pequenas.

Este resultado era esperado, pois no experimento AV5 foi obtido o perfil de temperatura do centro e da superfície da partícula em uma pirólise total, ao contrário dos experimentos AV1 e AV2 em que o perfil foi obtido em pirólise parcial. Todavia, se for efetuada uma comparação das curvas do perfil de temperatura do experimento AV5 com as curvas dos experimentos AV1 e AV2, verifica-se que o tempo de pirólise é igual. Porém, no experimento AV5, a análise foi realizada no reator tipo TGA que impõe condições de taxa de aquecimento mais elevada durante a desvolatilização. Sendo assim a partícula ficou na temperatura de pirólise por um tempo mais elevado do que as amostras pirolisadas no forno

mufla. Com isto as regiões próximas à superfície da amostra foram convertidas quase totalmente, realizando assim uma pirólise quase completa.

Os dados experimentais das temperaturas do centro e da superfície da partícula utilizados para gerar os gráficos das Figuras 4.2 e 4.5 são apresentados no Apêndice B.

Pelo fato dos pontos gerados nos experimentos realizados nas análises termogravimétricas (TGA) apresentadas nas Figuras 4.3, 4.6 (a), 4.6 (b), 4.6 (c), 4.6 (d) e 4.9 serem muito numerosos, estão descritos no Apêndice C somente os resultados utilizados para gerar a Figura 4.3.

4.2 - Avaliação do Modelo Proposto e Obtenção do Coeficiente de Transferência de Calor por Convecção

Conforme descrito no Capítulo 3, foram realizados vários experimentos no equipamento mostrado na Figura 3.2 para avaliar o modelo proposto, seguindo a metodologia explicada na Seção 4.3.3 com a partícula de tijolo refratário de mesmo tamanho e forma das partículas de xisto (Figura 3.5 do Capítulo 3).

A Figura 4.10, referente ao experimento RF1 (refratário 1), apresenta uma comparação dos resultados obtidos pelo modelo com os resultados experimentais para as temperaturas do centro, pontos do *grid* do modelo (1,1,1), e próximo à superfície da partícula de tijolo refratário, pontos do *grid* do modelo (11,8,6). O valor máximo estipulado para o *grid* foi de (13,9,7).

É observado na Figura 4.10 um ajuste bastante satisfatório dos resultados do modelo proposto com os dados obtidos experimentalmente. Este ajuste satisfatório foi alcançado para um valor de coeficiente de transferência de calor por convecção (h) de $50 \text{ J/ s.m}^2.\text{K}$. Este valor de h é superior ao valor da convecção natural, que apresenta um valor entre 5 a $25 \text{ J/ s.m}^2.\text{K}$ (Incropera, 1998). O valor de h superior ao valor da convecção natural é justificado devido ao fluxo de nitrogênio sob uma vazão de 1000 ml/min circundando a partícula durante os experimentos. Também se verifica na Figura 4.10 que os valores das propriedades físicas do tijolo refratário, citadas na Tabela 3.2 do Capítulo 3, causaram satisfatórios ajustes do modelo.

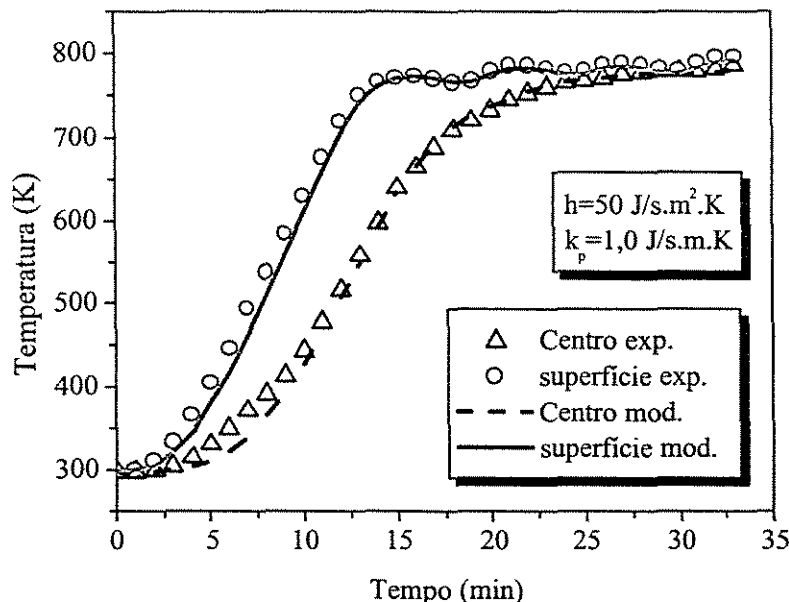


Figura 4.10: Resultados experimentais e modelados para o experimento RF1.

Outro aspecto importante observado na Figura 4.10 é a capacidade do modelo em descrever as oscilações no final da curva de temperatura na superfície e centro da partícula. Como explicado anteriormente, estas oscilações nos dados experimentais são causadas pelo sistema de controle da temperatura durante as análises. Como na operação do programa é necessário informar as temperaturas experimentais do ambiente e da parede do forno, e estas temperaturas oscilam, o modelo consegue reproduzir estas oscilações nas temperaturas da superfície e do centro da partícula. Isto também serve como um indicador do bom ajuste do modelo com os dados experimentais para o tijolo refratário.

Para verificar o bom ajuste do modelo com os dados de temperatura no centro e próximo à superfície do paralelepípedo de tijolo refratário foi realizada uma nova análise, experimento RF2 (refratário 2). Nesta análise as condições de operação do equipamento foram idênticas a do experimento RF1.

A Figura 4.11 apresenta os dados obtidos pelo modelo e os resultados experimentais para as temperaturas do centro, pontos do *grid* do modelo (1,1,1), e próximo à superfície da partícula de tijolo refratário, pontos do *grid* do modelo (12,8,6). O valor máximo estipulado para o *grid* foi de (13,9,7).

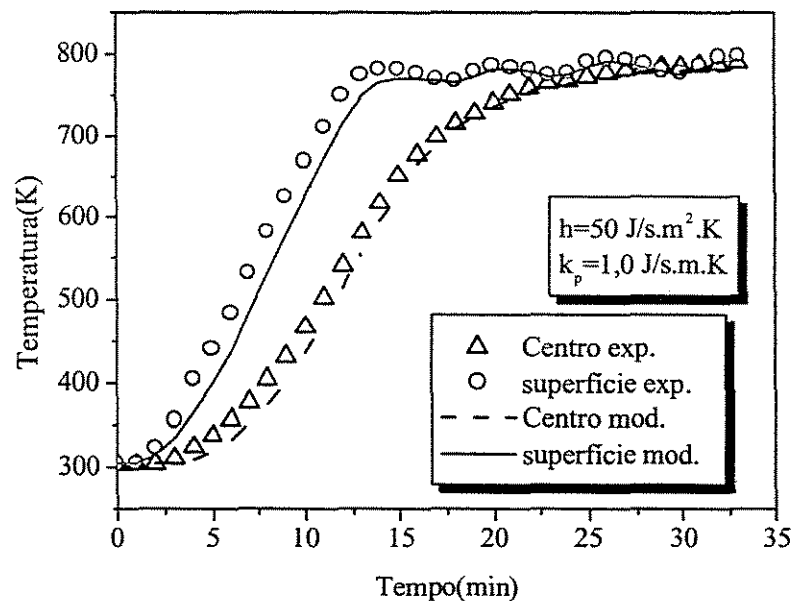


Figura 4.11: Resultados experimentais e modelados para o experimento RF2.

É observado na Figura 4.11 que os dados obtidos numericamente no experimento RF2 apresentaram um ajuste tão bom quanto os dados da Figura 4.10 referente ao experimento RF1. Com relação ao valor de h verificou-se que o valor de 50 J/s.m.K também foi satisfatório nos parâmetros de ajuste do modelo. Este valor revelou ser o mais adequado para descrever as condições experimentais impostas nas corridas no equipamento mostrado na Figura 3.2.

Pode-se constatar então, através dos experimentos realizados com a partícula padrão, que o modelo proposto é adequado para a análise do perfil de temperatura de uma partícula – com formato paralelepédico – que é colocada em um ambiente no qual a temperatura é elevada para grandes níveis, em que ocorre a influência das transferências de calor por condução, convecção e radiação.

Os valores dos dados experimentais e do modelo utilizados para construir as curvas da Figura 4.10 (análise RF1) e Figura 4.11 (análise RF2) são apresentados no Apêndice D.

4.3 - Sensibilidade Paramétrica do Modelo

Conforme descrito no Capítulo 3 foi realizada uma análise de sensibilidade do modelo para modificações no valor do coeficiente de transferência de calor por convecção e no valor da condutividade térmica do tijolo refratário (Tabela 3.2).

A análise de sensibilidade paramétrica para as modificações no valor do coeficiente de transferência de calor por convecção foi realizada para verificar sua influência nos resultados numéricos, pois o valor de $50 \text{ J/s.m}^2.\text{K}$ foi o valor atribuído que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

Para a realização desta análise foram utilizados nos cálculos os dados experimentais de temperatura do ambiente e parede do forno do experimento RF1. Com isto, o valor de h foi modificado em 5, 10, 30 e 40% para mais e para menos do valor de $50 \text{ J/s.m}^2.\text{K}$, mantendo-se constantes os valores das propriedades físicas do tijolo refratário (Tabela 3.2). Esta análise foi efetuada tanto para as temperaturas do centro como para as temperaturas da superfície da partícula.

A Figura 4.12 mostra a sensibilidade paramétrica do modelo para a temperatura próximo a superfície quando o valor de h é modificado.

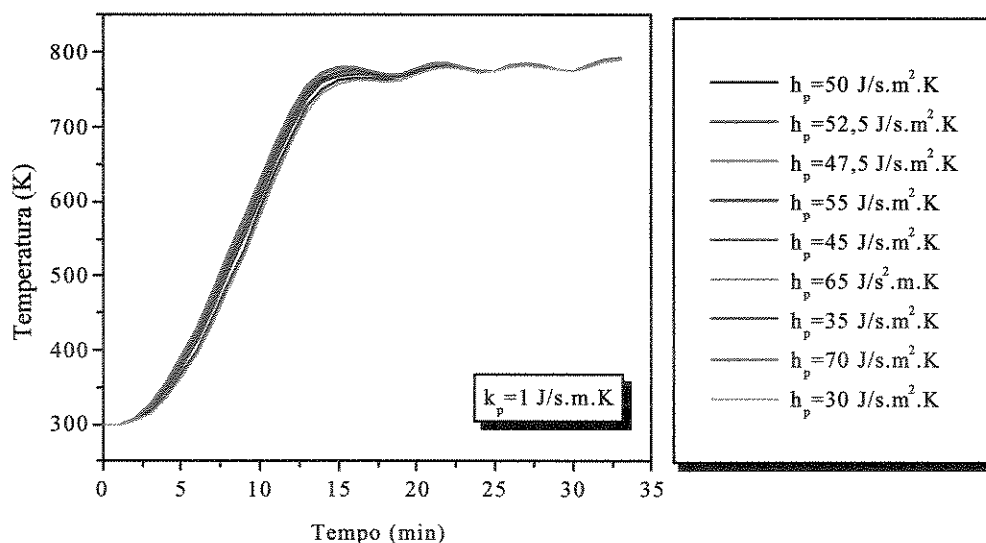


Figura 4.12: Sensibilidade do modelo na mudança de h para a temperatura na superfície.

É observado na Figura 4.12 que uma variação de h na ordem de 10% rende resultados muito próximos. Porém, quando o valor da variação é aumentado para 30 e 40 %, ocorre uma

modificação nos resultados obtidos numericamente para as curvas de temperatura na superfície da partícula.

A Figura 4.13 apresenta a sensibilidade paramétrica do modelo para a temperatura no centro da partícula quando o valor de h é alterado conforme sugerido anteriormente.

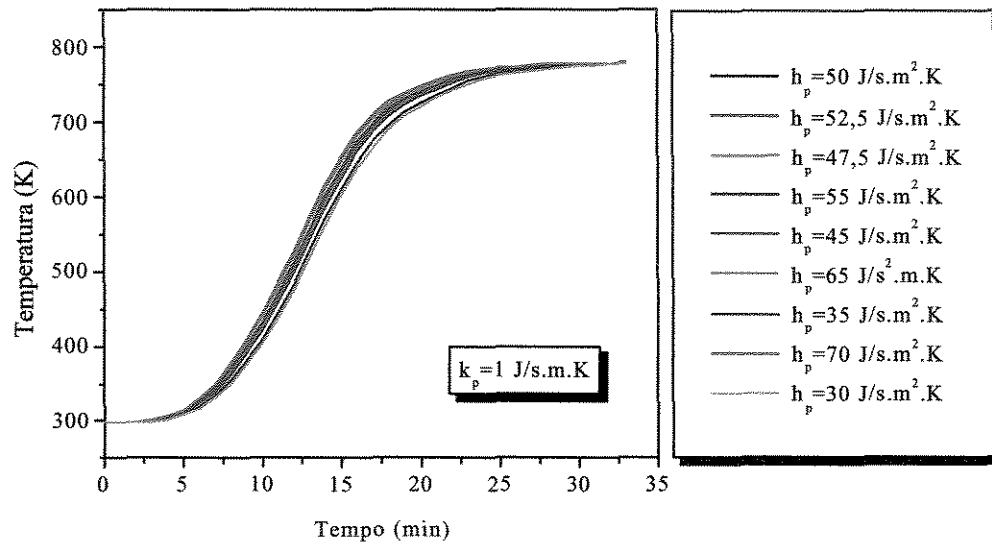


Figura 4.13: Sensibilidade do modelo na mudança de h para a temperatura no centro.

Na Figura 4.13 é verificado um comportamento da variação de h muito semelhante ao observado na Figura 4.12, em que para uma modificação na faixa de 10% os resultados são muito próximos e para uma variação de 30 e 40 % ocorre uma modificação significativa nos resultados do modelo.

Constata-se então, através de uma análise das curvas das Figuras 4.12 e 4.13, que:

- Uma modificação no valor de h na ordem de 10 % do valor de $50 \text{ J/s.m}^2.\text{K}$ rende valores muito próximos, não afetando significativamente os resultados do modelo.
- Uma modificação no valor de h na ordem de 10 a 30 % do valor de $50 \text{ J/s.m}^2.\text{K}$ causa uma pequena modificação nos resultados do modelo.
- Uma modificação no valor de h acima de 30 % provoca resultados bastante diferentes quando comparado com o valor de $50 \text{ J/s.m}^2.\text{K}$, que foi o valor que melhor se ajustou aos dados experimentais nas Figuras 4.10 e 4.11.

Com isto, verifica-se que nos cálculos do modelo o valor a ser utilizado para o coeficiente de transferência de calor por convecção imposto pelas condições experimentais do equipamento mostrado na Figura 3.2 do Capítulo 3 pode estar na faixa de 45 a 55 J/s.m² sem afetar os resultados significativamente. No caso deste trabalho o valor que foi utilizado foi de 50 J/s.m².k.

A análise de sensibilidade paramétrica do modelo para as modificações na condutividade térmica (k_p) do tijolo refratário foi realizada para verificar a influência deste parâmetro físico no modelo, pois os dados para o valor de k_p do tijolo refratário relatados por diversos autores apresentam desvios de 20 % no valor de 1 J/s.m.K.

Esta análise também foi realizada utilizando nos cálculos os dados experimentais de temperatura do ambiente e parede do forno do experimento RF1. Com isto, o estudo de sensibilidade paramétrica do modelo para as modificações no valor de k_p do tijolo refratário foram efetuados modificando em 5, 10, 30 e 40% para mais e para menos do valor de 1 J/s.m.K, mantendo-se constantes o h em 50 J/s.m².K e os outros valores das propriedades físicas do tijolo refratário (Tabela 3.2). Esta análise foi efetuada tanto para as temperaturas do centro como para as temperaturas da superfície da partícula.

A Figura 4.14 apresenta a sensibilidade paramétrica do modelo para a temperatura próxima à superfície quando o valor de k_p é modificado. Verifica-se nesta figura que ao se modificar o valor de k_p , o resultado para a temperatura na superfície da amostra permanece praticamente igual. Sendo assim, constata-se que, para a temperatura na superfície do sólido, uma variação no valor de k_p na ordem de 40% pode ser feita no modelo sem causar nenhuma modificação nos resultados.

A Figura 4.15 mostra a sensibilidade paramétrica do modelo, para a temperatura no centro da partícula, quando o valor de k_p é modificado.

Observa-se na Figura 4.15 que quando o valor de k_p é modificado na faixa de 10% as curvas do modelo para a temperatura no centro da partícula se mantêm praticamente iguais. Porém, quando o valor de k_p é modificado para 30 e 40% ocorre uma mudança significativa nos resultados do modelo.

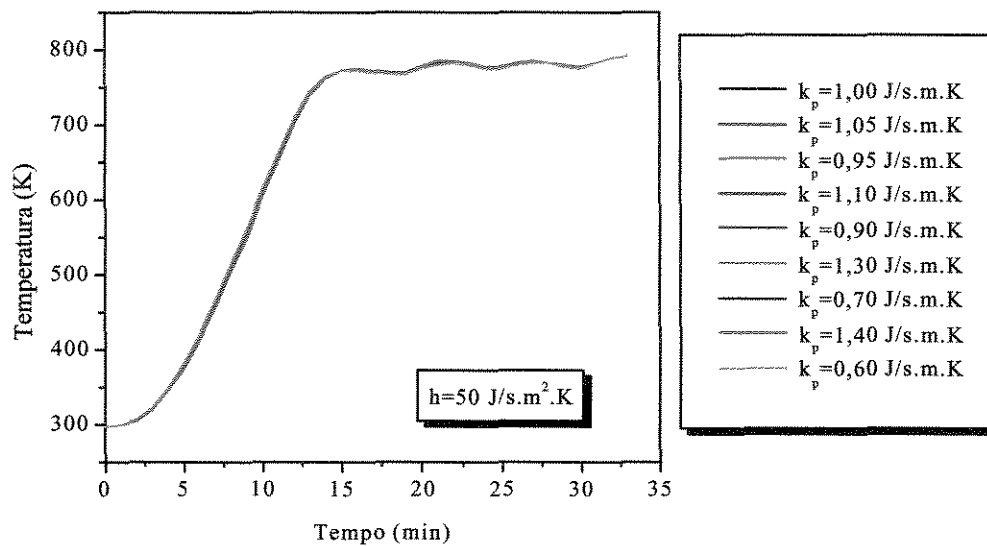


Figura 4.14: Sensibilidade do modelo na mudança de k_p para a temperatura na superfície.

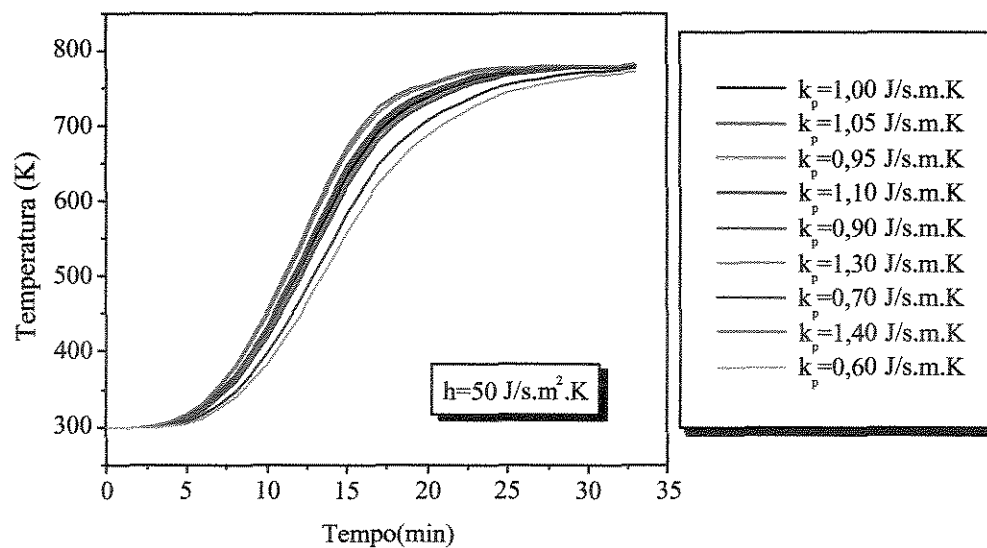


Figura 4.15: Sensibilidade do modelo na mudança de k_p para a temperatura no centro.

Analisando-se as curvas das Figuras 4.14 e 4.15 pode-se constatar que:

- Uma variação no valor de k_p na ordem de 10% do valor apresentado na Tabela 3.2 pode ser feita sem afetar significativamente os resultados do modelo.
- Uma variação no valor de k_p na ordem de 10 a 30 % do valor apresentado na Tabela 3.2 causa uma pequena modificação nos resultados do modelo.
- Uma variação no valor de k_p acima de 30% provoca resultados bastante diferentes quando comparado com os resultados obtidos para a condutividade térmica sugerida na Tabela 3.2

Com isto verifica-se que, nos cálculos do modelo, o k_p pode ficar na faixa de valor de 0,9 a 1,1 J/s.m.K sem afetar os resultados do modelo. Esta faixa está de acordo com os valores de k_p para o tijolo refratário fornecidos por diversos autores.

4.4 - Aplicação do Modelo Construído na Pirólise de Xisto

Nesta Seção será apresentada uma comparação dos resultados experimentais com os dados obtidos pelo modelo na pirólise do xisto. Os experimentos para esta análise foram realizados no equipamento mostrado na Figura 3.2, seguindo a metodologia explicada na Seção 3.3.3 com as partículas manufaturadas conforme a Figura 3.3. As propriedades físicas do xisto utilizadas no modelo são as mesmas que foram apresentadas na Tabela 2.2. O valor para o h utilizado nos cálculos numéricos foi de 50 J/s.m².k, pois conforme visto anteriormente este foi o valor que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para as corridas com a amostra padrão, e como a partícula de tijolo refratário tinha a mesma forma e tamanho das partículas de xisto, foi considerado que a transferência de calor por convecção é a mesma para ambas as partículas. Esta consideração é válida devido ao h ser influenciado somente pelas condições experimentais impostas pelo equipamento e pela forma e tamanho da partícula e não pelo tipo de material.

A Figura 4.16 apresenta os dados obtidos pelo modelo e os resultados do experimento AV5, para as temperaturas do centro, pontos do *grid* do modelo (1,1,1), e na superfície da partícula de xisto, pontos do *grid* do modelo (11,8,7). O valor máximo estipulado para o *grid* foi de (13,9,7).

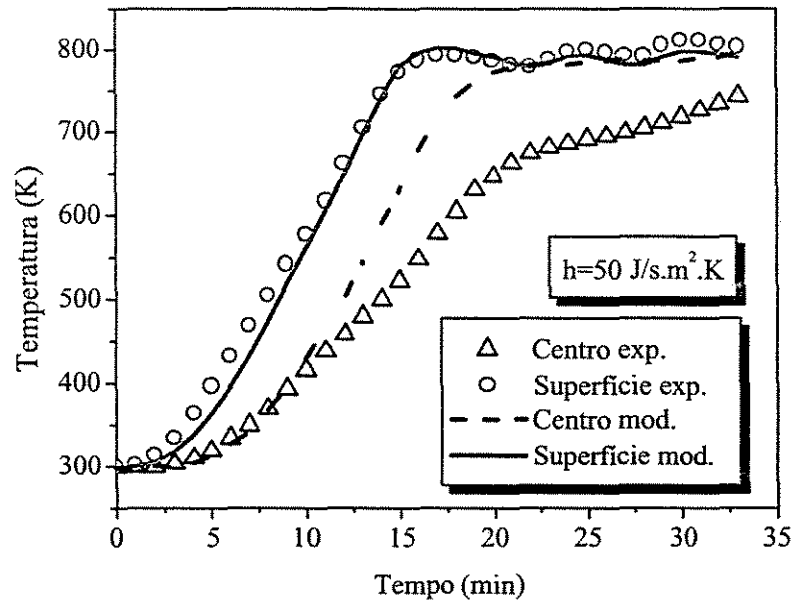


Figura 4.16: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV5.

Na Figura 4.16 é observado que os dados obtidos numericamente para a temperatura na superfície da partícula deram um bom ajuste com o valor experimental. Porém os resultados do modelo para a temperatura no centro da partícula apresentaram um desvio muito grande em temperaturas acima de 500 K.

Este desvio pode ter sido causado por dois motivos:

1- Influência do calor de reação, que foi desconsiderado no modelo proposto. Na pirólise de xisto o calor de reação é endotérmico, sendo assim grande parte do calor fornecido para o aquecimento da partícula pode estar sendo consumido pela reação. Este efeito do calor de reação já havia sido notado nas curvas das Figuras 4.2 e 4.5 para os experimentos realizados no forno mufla.

2- Modificação nas propriedades térmicas do xisto, principalmente na condutividade térmica, que para o modelo proposto foi considerada constante. Uma diminuição no valor do k_p pode estar ocorrendo, pois à medida que a reação vai acontecendo vão se esvaziando os poros no interior da partícula. Isto ocorre porque a matéria orgânica contida no material vai se volatilizando e saindo na forma de vapor. Esta diminuição no conteúdo de querogênio e

ocasionalmente aumento na porosidade no interior do sólido faz com que os espaços formados sejam preenchidos com os gases provenientes da pirólise, que por sua vez atua como isolante térmico, diminuindo assim a condutividade térmica do material.

No entanto, apesar do experimento AV5 ter apresentado um bom ajuste do modelo para a temperatura na superfície da amostra, suspeitou-se que o termopar utilizado para obter os dados experimentais na superfície da amostra tenha sofrido a influência da temperatura do ambiente do forno. Esta suspeita foi tida devido a este termopar ter sido colocado encostado na superfície da partícula. A forma como os termopares foram colocados na partícula do experimento AV5 é ilustrada na Figura 4.17.

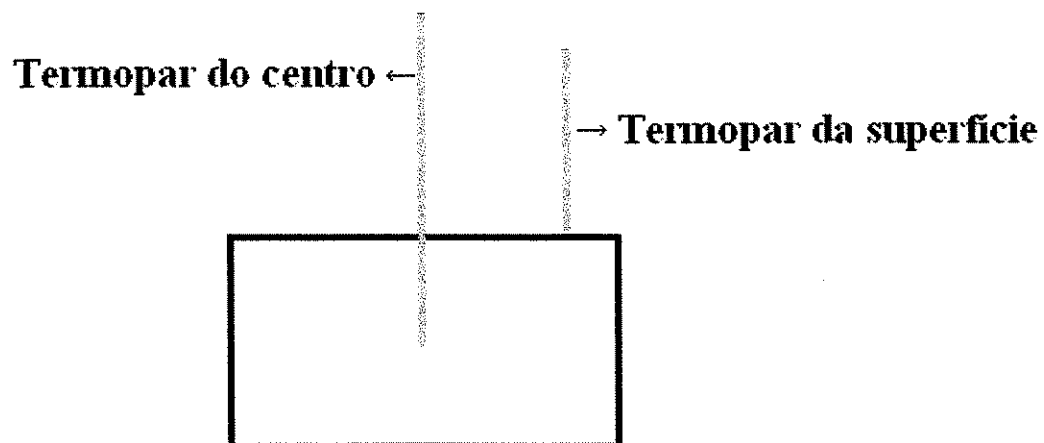


Figura 4.17: Posição dos termopares para o experimento AV5.

Na Figura 4.17 é observado que a posição em que o termopar de medida da temperatura na superfície da amostra foi colocado faz com que a ponta do termopar esteja uma parte em contato com a partícula e a outra parte em contato com o ambiente do forno, o que, conforme explicado anteriormente, pode ter ocasionado influências na obtenção dos dados experimentais de temperatura na superfície para o experimento AV5.

O ponto de vista determinante para esta suspeita foi o fato do ajuste do modelo para a temperatura no centro da amostra ter sido influenciado por algum tipo de fenômeno – provavelmente o calor de reação – e o ajuste do modelo para a temperatura na superfície não ter sido influenciado.

Devido a isto, para confirmar esta suspeita, foram efetuados novos experimentos (análises AV6 e AV7) em que o termopar de medida da temperatura da superfície da amostra foi inserido aproximadamente 3 mm dentro da amostra; esta foi a profundidade mínima que garantiu que a ponta do termopar ficasse totalmente inserida dentro da partícula. A Figura 4.18 ilustra o novo posicionamento do termopar nas medidas de temperatura na superfície da partícula para os experimentos AV6 e AV7.

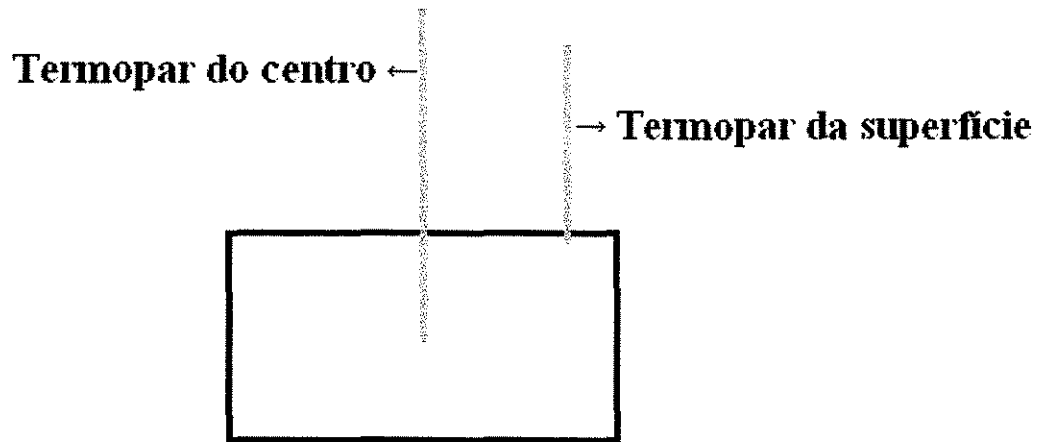


Figura 4.18: Posição dos termopares para os novos experimentos.

A Figura 4.19 apresenta os dados obtidos pelo modelo e os resultados do experimento AV6, para as temperaturas do centro, pontos do *grid* do modelo (1,1,1), e próximo a superfície da partícula de xisto, pontos do *grid* do modelo (10,7,5). O valor máximo estipulado para o *grid* foi de (13,9,7).

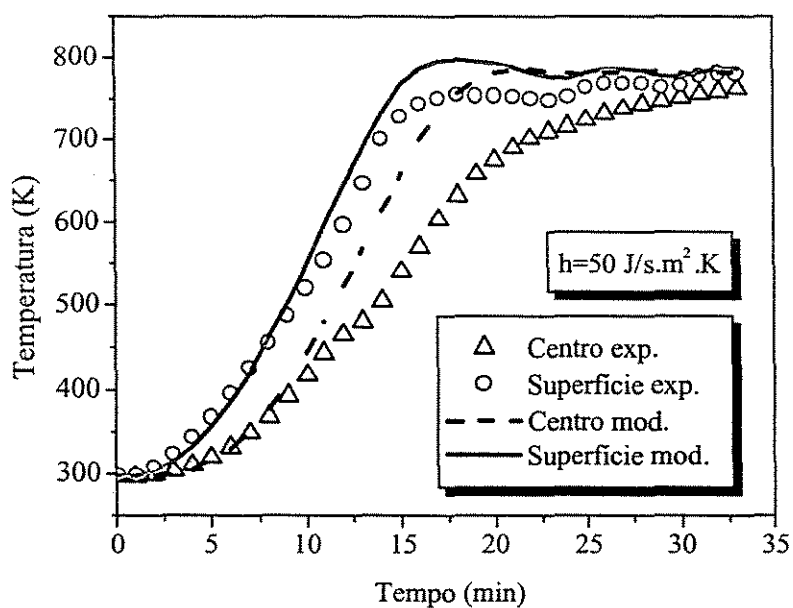


Figura 4.19: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV6.

A Figura 4.20 apresenta os dados obtidos pelo modelo e os resultados do experimento AV7, para as temperaturas do centro, pontos do *grid* do modelo (1,1,1), e próximo a superfície da partícula de xisto, pontos do *grid* do modelo (10,7,5). O valor máximo estipulado para o *grid* foi de (13,9,7).

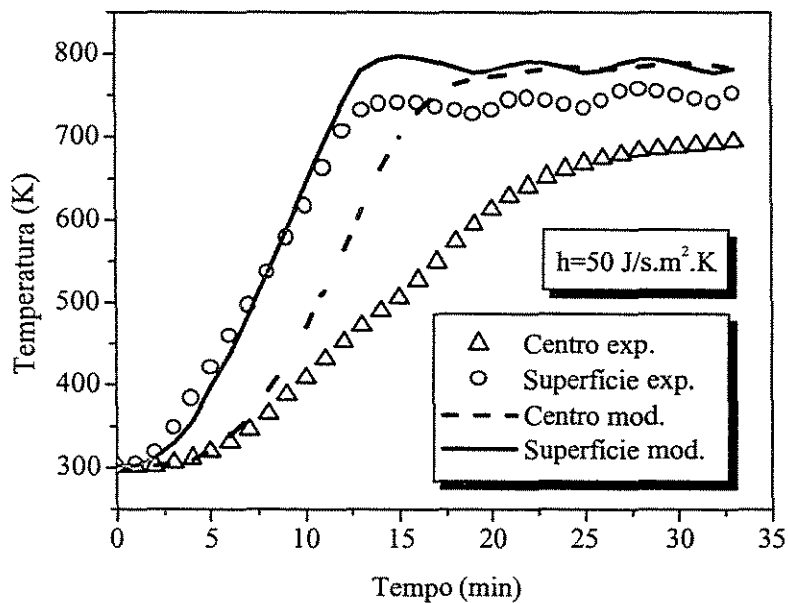


Figura 4.20: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV7.

As Figuras 4.19 e 4.20, referente aos experimentos AV6 e AV7, confirmam a suspeita de que a posição do termopar colocado para medir a temperatura da superfície da partícula para o experimento AV5 tinha sofrido influências da temperatura do ambiente do forno, pois nestas figuras verificou-se que as curvas do modelo para as temperaturas na superfície da partícula também sofreram influências causadas pelo calor de reação endotérmico ou por mudanças nas propriedades físicas do xisto. Esta influência, como era esperado, ocasionou uma falta de ajuste do modelo com os dados experimentais para as temperaturas próximas a superfície, sendo este efeito mais pronunciado no final do período de aquecimento e no período de temperatura constante.

Durante as corridas experimentais, no período de temperatura constante, foi observado que apesar das temperaturas do ambiente do forno e da parede do forno estarem acima de 773 K, a temperatura próxima a superfície da amostra não conseguia alcançar este patamar, ficando constante em aproximadamente 753 K e 763 K. Acredita-se que isto ocorreu devido ao calor fornecido para aquecer a partícula estar sendo ao mesmo tempo consumido pela reação.

No entanto, para confirmar este comportamento, foram efetuados novos experimentos para a obtenção das temperaturas do centro e próximo a superfície da partícula seguindo o mesmo posicionamento dos termopares utilizados nos experimentos AV6 e AV7. Contudo os novos experimentos foram realizados em tempos de pirólise menores do que os tempos dos experimentos AV6 e AV7. Esta mudança no tempo de pirólise foi feita para verificar melhor o período em que as curvas experimentais começavam a se afastar das curvas do modelo.

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 apresentam os dados obtidos pelo modelo e os resultados dos experimentos AV8, AV9 e AV10, para as temperaturas do centro, pontos do *grid* do modelo (1,1,1), e próximo a superfície da partícula de xisto, pontos do *grid* do modelo (10,7,5). O valor máximo estipulado para o *grid* do modelo foi de (13,9,7). Nestes experimentos o tempo de permanência das partículas dentro do forno reator tipo TGA foi de 15, 20 e 25 minutos para as amostras AV8, AV9 e AV10, respectivamente.

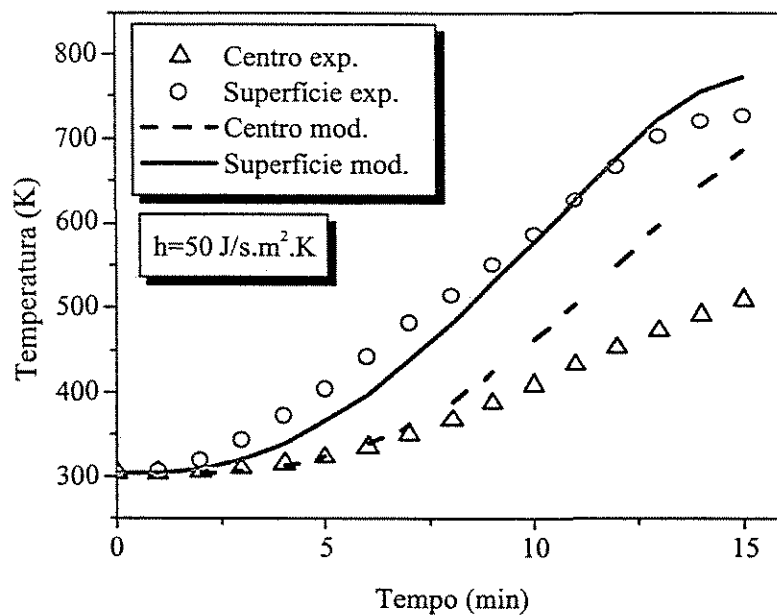


Figura 4.21: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV8.

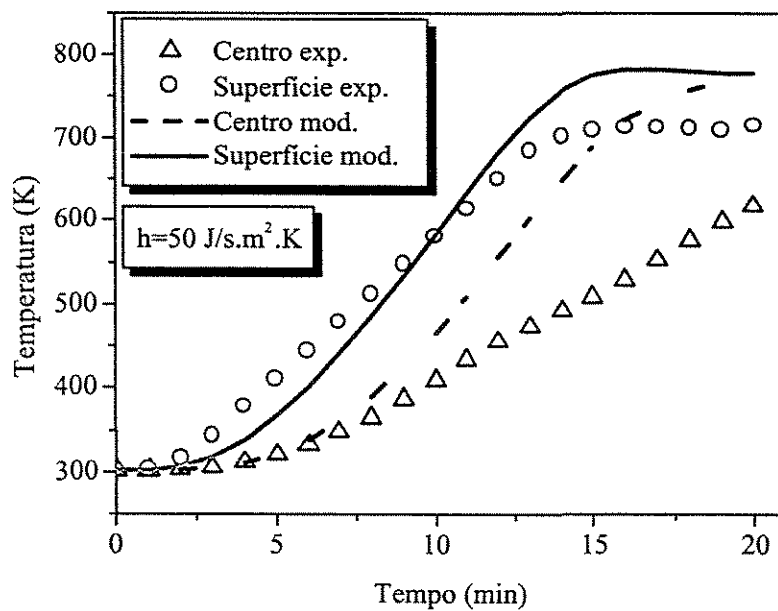


Figura 4.22: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV9.

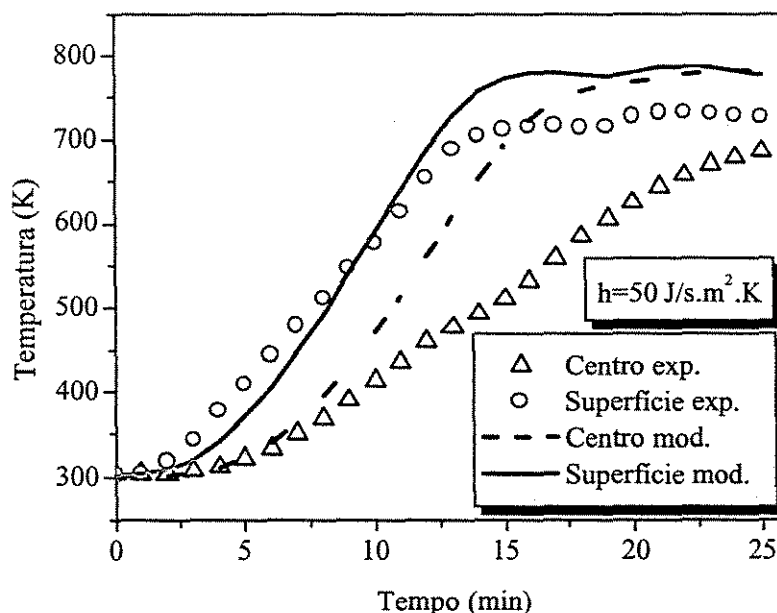


Figura 4.23: Resultados experimentais e modelados para o experimento AV10.

Observa-se nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 um comportamento, entre as curvas experimentais e as curvas obtidas pelo modelo, idêntico ao das curvas das Figuras 4.19 e 4.20, em que ocorreu um desvio entre as curvas experimentais e as curvas obtidas pelo modelo tanto na temperatura do centro como na temperatura da superfície da partícula, sendo este efeito maior no centro do que próximo à superfície da amostra.

Sendo assim, com base nos resultados apresentados e discutidos nesta seção, verifica-se que o modelo proposto para descrever os perfis de temperatura em uma grande partícula de xisto não apresentou bom ajuste aos dados experimentais, principalmente nas temperaturas do centro da amostra. Isto provavelmente ocorreu devido ao modelo proposto neste trabalho não considerar a influência causada pelo efeito do calor endotérmico de reação na desvolatilização, e também por supor que a condutividade térmica do xisto não se altera durante o processo de pirólise. Contudo o desenvolvimento desta análise foi fundamental para verificar a influência destes parâmetros, principalmente a causada pelo calor de reação, que é desprezado por muitos autores, durante a retortagem do xisto.

Os valores experimentais e numéricos utilizados para a construção das curvas das Figuras 4.16, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23 são apresentados no Apêndice E.

4.4.1 - Teste do Efeito Causado pelo Calor de Reação no Modelo Proposto

Para confirmar as discussões realizadas na Seção anterior, decidiu-se realizar um teste acrescentando no modelo proposto o efeito causado pelo calor de reação. Para tal, a inseriu-se mais um termo na Equação 2.17, transformando-a na forma da Equação 4.1.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \frac{\Delta H (k_0 e^{-E/RT}) C_Q}{\rho_p c_p} \quad (4.1)$$

Na Equação (4.1), os valores de k_0 e E , obtidos de Lisboa (1997), foram mantidos constantes em $0,0264 \text{ s}^{-1}$ e 28 kJ mol^{-1} , respectivamente. Outro termo que também foi mantido constante, em um valor médio, foi o valor da concentração de querogênio (C_Q), em 80 kg/m^3 . O valor do calor de reação (ΔH) utilizado nos cálculos foi de $3,75 \times 10^5 \text{ J/kg}$, conforme sugerido por Pan *et al.* (1985).

Na implementação deste novo termo no programa foi imposta a seguinte condição:

- Se a temperatura local for menor ou igual à 423 K, então o programa resolve o problema seguindo a equação (2.17).
- Se a temperatura local for maior que 423 K, então o programa resolve o problema seguindo a equação (4.1).

Esta condição foi imposta porque é a partir desta temperatura que se iniciam as reações de pirólise de xisto, tomando o efeito do calor de reação significativo.

A Figura 4.24 mostra os resultados do modelo modificado para este teste comparado com os dados experimentais de temperatura do centro e da superfície para a análise AV7.

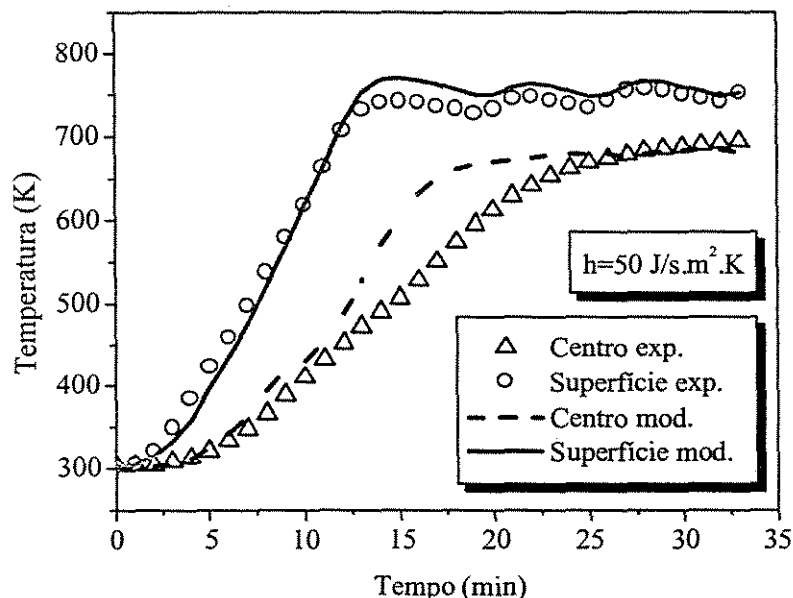


Figura 4.24: Resultados do modelo modificado e experimental para a análise AV7.

Observa-se na Figura 4.24 que, apesar do k_0 , E , C_0 e ΔH terem sido valores constantes e estimados, os resultados do modelo sofreram grandes modificações quando comparados com os resultados apresentados na Figura 4.20 (resultados experimentais e modelados para o experimento AV7). Estas modificações ocasionaram um ajuste bastante satisfatório para a temperatura na superfície da amostra e um ajuste bem melhor do que o da Figura 4.20 para a temperatura no centro da amostra.

Com isto, verifica-se por esta análise que a parte reacional – calor de reação, constante da taxa de reação, energia de ativação e concentração de querogênio no xisto – é muito importante no desenvolvimento de modelos e projetos para a retortagem de xisto.

Este teste efetuado com o modelo, apesar de simples, permitiu confirmar as discussões relatadas anteriormente, em que o calor de reação tem um efeito significativo na pirólise de xisto.

4.5 - Observações Importantes Realizadas Durante os Experimentos

Durante a realização dos experimentos AV8, AV9 e AV10, no momento da retirada da partícula de xisto do forno reator tipo TGA, foi observado que o escoamento dos gases provenientes da pirólise ocorria muito rápido e paralelo ao plano de sedimentação do

folhelho. Esta observação foi registrada através de fotografias que são apresentadas nas Figuras 4.25 (a) (referente ao experimento AV8), 4.25 (b) (referente ao experimento AV9) e 4.25 (c) (referente ao experimento AV10).



Figura 4.25 (a)



Figura 4.25 (b)

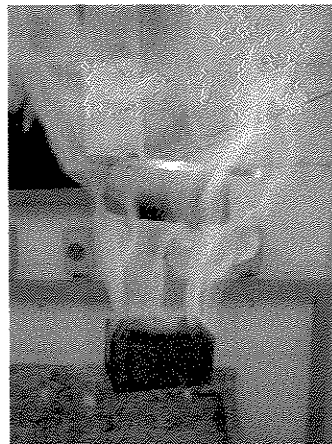


Figura 4.25 (c)

Figura 4.25: Fotografias dos experimentos AV8, AV9 e AV10.

A visualização das Figuras 4.25 (a), (b) e (c) confirma o que foi relatado anteriormente: que a resistência ao processo de transferência de massa pode ser desprezada na modelagem do processo de pirólise de xisto, pois o escoamento dos produtos voláteis é muito rápido e paralelo ao plano de sedimentação do folhelho.

Outra observação que foi efetuada e que é de fundamental importância para processos de retortagem como o Petrosix ocorreu durante alguns experimentos com partículas que possuíam teores de matéria orgânica muito baixo (inferior a 4,5%). Estas partículas, quando foram submetidas a temperatura de pirólise, começaram a se esfacelar dentro do forno gerando vários pedaços de finos de xisto; este fenômeno ocorreu tanto no forno mufla como no forno reator tipo TGA. Estes finos de xisto gerados na pirólise são muito prejudiciais aos processos de retortagem em leito móvel, pois podem ocasionar uma elevação na perda de carga do sistema, reduzindo a eficiência do processo.

4.6 - Curvas de Conversão Obtidas no Forno Reator Tipo TGA

Conforme descrito na Seção 3.1 do Capítulo 3, o forno reator tipo TGA mostrado na Figura 3.2 foi projetado e construído também para obter dados de perda de massa da partícula de xisto.

Sendo assim, para avaliar a utilização do equipamento e também obter dados que possam ser utilizados em trabalhos futuros de modelagem deste fenômeno, foram efetuados dois experimentos conforme explicado na Seção 3.3.3. Nesta seção também foi apresentada a Equação 3.1 para transformar os dados de perda de massa em termos de conversão da matéria orgânica.

A Figura 4.26 apresenta os dados da conversão da matéria orgânica (α) para o experimento AV3.

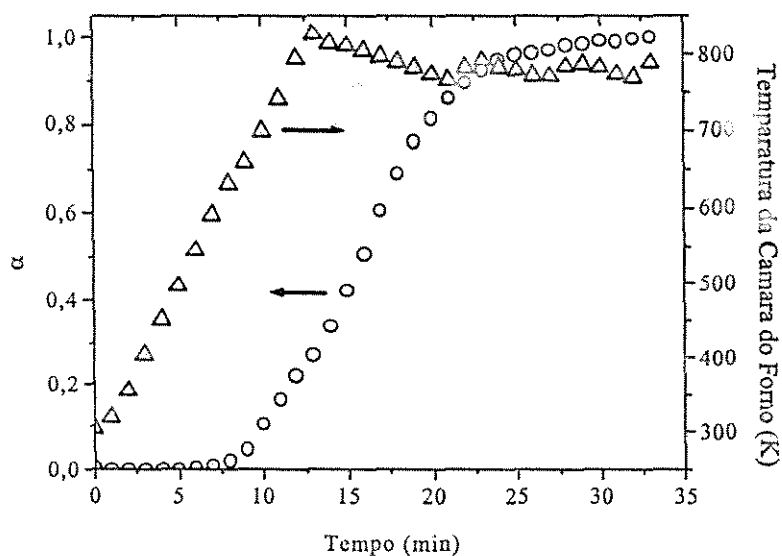


Figura 4.26: Dados de conversão para o experimento AV3.

Observa-se na Figura 4.26 que a curva de conversão da matéria orgânica obtida no equipamento da Figura 3.2 teve um perfil adequado para a pirólise de xisto, pois esta curva tem um comportamento idêntico as curvas de conversão obtidas pelos diversos pesquisadores citados no Capítulo 2.

Para confirmar o bom desempenho do equipamento da Figura 3.2 na análise da conversão do querogênio na pirólise, foi efetuado um segundo experimento, corrida AV4. Este experimento está apresentado na Figura 4.27.

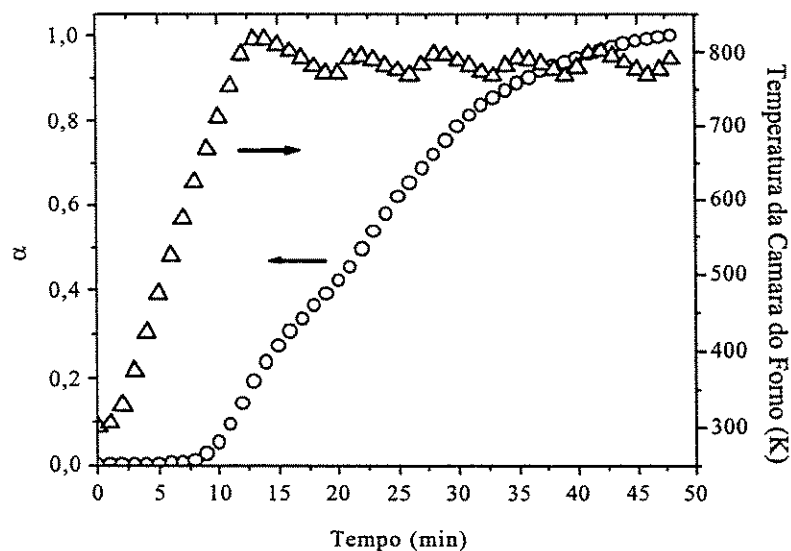


Figura 4.27: Dados de conversão para o experimento AV4.

Verifica-se na Figura 4.27 um comportamento idêntico ao da Figura 4.26. Sendo assim comprova-se que o equipamento da Figura 3.2 é adequado para a obtenção de dados experimentais de conversão do querogênio na pirólise de xisto.

Os dados utilizados para a construção das Figuras 4.26 e 4.27 são apresentados no Apêndice F ficando disponíveis para serem utilizados em trabalhos futuros que tenham como objetivo modelar este fenômeno.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto como objetivo principal realizar um estudo teórico e experimental para investigar qual o mecanismo de decomposição térmica que ocorre durante a pirólise de xisto. Para alcançar este objetivo foi desenvolvida uma metodologia para realizar experimentos de pirólise parcial em partículas de xisto na forma de paralelepípedos. Estas pirólises foram efetuadas em um forno mufla. Depois de realizada a pirólise parcial, foram retiradas amostras de diversas partes do interior do xisto pirolisado parcialmente, as quais, juntamente com uma amostra de xisto cru retirada antes da pirólise, foram submetidas a análises termogravimétricas (TGA). Nos experimentos realizados no TGA verificou-se o conteúdo de matéria orgânica presente nas amostras.

Os resultados obtidos durante os experimentos de pirólise parcial e nas análises termogravimétricas (TGA) permitem concluir que:

- Durante a pirólise de xisto ocorre a formação de uma grande diferença de temperatura entre a superfície e o centro da partícula. Este gradiente de temperatura é consequência da baixa condutividade térmica do xisto.
- O desvio na trajetória da curva de temperatura do centro da partícula, em aproximadamente 500 K, é atribuído à influência do calor endotérmico de reação e a possíveis diminuições no valor da condutividade térmica do xisto.
- A pirólise de xisto não ocorre segundo o modelo do núcleo não reagido, e sim de forma quase homogênea. As diferenças no conteúdo de matéria orgânica desde a superfície até o centro da partícula foram causadas por gradientes de temperatura no interior do sólido durante o processo de pirólise.
- O aparecimento de fissuras na partícula de xisto após a pirólise e a visualização do escoamento dos gases no sólido durante o processo de desvolatilização indicam que não existe resistência ao processo de transferência de massa e que os produtos da pirólise tendem a deixar o interior da partícula paralelamente ao plano de sedimentação do folhelho.

- Xistos com teores de matéria orgânica inferiores a 4,5 % quando são submetidos à temperatura de pirólise tendem a se esfacelar gerando grandes quantidades de finos de xisto.

Também foi proposto neste trabalho desenvolver um modelo matemático para descrever os perfis de temperatura do centro e da superfície das partículas de xisto e comparar seus resultados com dados experimentais. Esta comparação possibilitou confirmar a influência causada por possíveis diminuições na condutividade térmica e também verificar o efeito ocasionado pelo calor endotérmico de reação durante a pirólise de xisto. Os dados experimentais dos perfis de temperatura da superfície e do centro das partículas de xisto foram obtidos em um forno reator tipo TGA para grandes partículas.

Os resultados obtidos nestas comparações permitem concluir que:

- O calor endotérmico de reação não pode ser desprezado no projeto de retortas de xisto, pois tem um efeito significativo durante a pirólise.

- Acredita-se, através das comparações dos dados experimentais com os dados obtidos numericamente, que a condutividade térmica efetiva do xisto diminui durante o processo de retortagem. Esta alteração possivelmente ocorre devido ao aumento no número de poros no interior do sólido.

- O modelo proposto para descrever os perfis de temperatura em uma grande partícula de xisto não apresentou bom ajuste dos dados numéricos com os dados experimentais para as temperaturas no centro e na superfície da partícula. Isto ocorreu devido ao modelo proposto supor que a condutividade térmica do xisto não se altera durante o processo de pirólise, e também por não ser considerada a influência causada pelo efeito do calor endotérmico de reação na desvolatilização. No entanto, o modelo desenvolvido nesta tese de mestrado além ter sido bastante significativo na obtenção das conclusões, pode servir de suporte para trabalhos futuros.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Realizar estudos experimentais para obter os valores da condutividade térmica dos xistos cru e retornado.
- 2- Realizar estudos experimentais para obter o valor do calor de reação na pirólise de xisto.
- 3- Incluir no modelo proposto para descrever os perfis de temperatura na partícula de xisto a influência do calor de reação, bem como possíveis variações no valor da condutividade térmica do xisto durante o processo de pirólise;
- 4- Desenvolver um modelo para descrever a perda de massa do xisto durante o processo de desvolatilização considerando as diferentes taxas de reação causadas pelo gradiente de temperatura interno.
- 5- Utilizar os equipamentos construídos neste trabalho em novos estudos de pirólise de xisto.

.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S.F., *Recursos Minerais do Brasil*, Vol. 2, Edgard Blücher, 2ª edição, São Paulo- SP (1973).
- ALLRED, V. D., *kinetics of Oil Shale Pyrolysis*, Chemical Engineering Progress, vol. 62, p. 55-60 (1966).
- BABU, B. V., CHAURASIA, A. S., *Modeling for Pyrolysis of Solid Particle: Kinetics and Heat Transfer Effects*, Energy Conversion and Management, vol. 44, p.2251-2275 (2003).
- BRAUN, R. L., ROTHMAN, A. J., *Oil Shale Pyrolysis: Kinetics and Mechanism of Oil Production*, Fuel, vol. 54, p. 129-131 (1975).
- CAMPBELL, J. H., KOSKINAS, G. J., STOUT, N. D., *Kinetics of Oil Generation from Colorado Oil Shale*, Fuel, vol. 57, p 372-376 (1978).
- CAPUDI, G., *Cinética e Mecanismo da Decomposição Térmica de Xisto da Formação de Irati*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Brasil (1990).
- CHEN, W. J., NUTTALL, H. E., *TGA study of Colorado Shale and New Model for Pyrolysis*, Proceedings of the 86th AIChE National Meeting, Huston, USA (1979).
- DOGAN, O. M., UYSAL, B. Z., *Non-isothermal Pyrolysis Kinetics of Three Turkish Oil Shale*, Fuel, vol. 75, p. 1424-1428 (1996).
- GRANOFF, B., NUTTALL, H. E., *Pyrolysis Kinetics for Oil-Shale Particles*, Fuel, vol. 56, p. 234-240 (1977).
- HADDADIN, R. A., MIZYED, F.A., *Thermogravimetric Analysis Kinetics of Jordan Oil Shale*, Chem. Process Des. Develop., vol. 13, p. 234-240 (1974).

Referências Bibliográficas

- HUBBARD, A. B., ROBINSON, W. E., *A Thermal Decomposition Study of Colorado Oil Shale*, USA Bureau of Mines Report of Investigations 4744, USA, 24p (1950).
- INCROPERA, F.P., DEWITT, D.P., *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*, Vol 1, Editora LTC, 4ª edição, Rio de Janeiro – RJ (1998).
- JABER, J. O., PROBERT, S. D., *Pyrolysis and Gasification Kinetics of Jordanian Oil-Shales*, *Applied Energy*, vol. 63, p. 269-286 (1999).
- KHRAISHA, Y. H., *Kinetics of Isothermal Pyrolysis of Jordan Oil Shales*, *Energy Convers*, vol. 39, p. 157-165 (1998).
- LEINZ, V., AMARAL, S.E., *Geologia Geral*, Vol. 1, Editora Nacional, 13ª edição rev., São Paulo- SP (1998).
- LEVENSPIEL, O., *Chemical Reaction Engineering*, 3.ed. USA: John Wiley & Sons, Inc (1999).
- LI, S., QIAN, J., *Study of the Pyrolysis of Maoming Oil Shale Lumps*, *Fuel*, vol. 70, p. 1371-1375 (1991).
- LI, S., YUE, C., *Study of Pyrolysis Kinetics of Oil Shale*, *Fuel*, vol. 82, p. 337-342 (2003).
- LISBÔA, A.C.L., *Investigations on Oil Shale Particle Reactions*, Dissertação de Doutorado, University of British Columbia (UBC), Canadá (1997).
- LISBÔA, A.C.L., WATKINSON, A.P., *Operating Conditions for Oil Shale Thermogravimetry*, *Powder Technology*, vol. 101, p. 151-156 (1999).
- LOVO Jr., P., *Transferência de Calor e Perda de Massa no Processo de Pirólise do Xisto em Leito Móvel*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Brasil (2003).

Referências Bibliográficas

PAN, Z., FENG, H. Y., SMITH, J. M., *Rates of Pyrolysis of Colorado Oil Shale*, AIChE Journal, vol. 31, p. 721-728 (1985).

PETROBRAS, *Tirando Óleo de Pedra*, Disponível em:
<http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/centro_cenpes/tirando_oleo.stm>. Acesso em novembro de 2004.

PETROBRAS, *Tudo se Aproveita*, Disponível em:
< <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/six/conheca/aproveita.html> >. Acesso em novembro de 2004.

PETROBRAS, *O Processo Petrosix*, Disponível em:
< <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/six/conheca/ProcPetrosix.html> >. Acesso em novembro de 2004.

PIMENTEL, W. R. O., *Aplicação da cinética de primeira ordem ao processo de desvolatilização de xisto*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Brasil (2001).

RAJESHWAR, K., *The kinetics of the Thermal Decomposition of Green River Oil Shale by Thermogravimetry*, Thermochemica Acta, vol. 45, p. 253-263 (1981).

RAJESHWAR, K., DUBOW, J., *On the Validity of a First-Order kinetics for the Thermal Decomposition of Oil Shale Kerogen*, Thermochemica Acta, vol. 54, p. 71-85 (1982).

SKALA, D., KOPSCH, H., SOKIC, M., NEUMANN, H. J., JOVANOVIĆ, J., *Thermogravimetrically and Differential Scanning Calorimetrically Derived Kinetics of Oil Shale Pyrolysis*, Fuel, vol. 66, p. 1185-1191 (1987).

SKALA, D., KOPSCH, H., SOKIC, M., NEUMANN, H. J., JOVANOVIĆ, J., *Kinetics and Modelling of Oil Shale Pyrolysis*, Fuel, vol. 69, p. 490-497 (1990).

SHIH, S. M., SOHN, H. Y., *A Mathematical Model for the Retorting of a Large Block of Oil Shale: Effect of the Internal Temperature Gradient*, Fuel, vol. 57, p. 622-630 (1978).

Referências Bibliográficas

- SHIH, S. M., SOHN, H. Y., *Nonisothermal Determination of the Intrinsic Kinetics of Oil Generation from Oil Shale*, Ind. Chem. Process. Des. Dev., vol. 19, p. 420-426 (1980).
- THAKUR, D. S., NUTTALL, H. E., *Kinetics of Pyrolysis of Moroccan Oil Shale by Thermogravimetry*, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 37, p. 1351-1356 (1987).
- TORRENTE, M. C., GALÁN, M. A., *Kinetics of the Thermal Decomposition of Oil Shale from Puertollano (Spain)*, Fuel, vol. 80, p. 327-334 (2001).
- YANG, H. S., SOHN, H. Y., *Kinetics of Oil Generation from Oil Shale from Liaoning Province of China*, Fuel, vol. 63, p. 1511-1514 (1984).

APÊNDICE A

Programa desenvolvido para descrever o perfil da temperatura

A seguir é apresentado o programa desenvolvido neste trabalho para a obtenção dos dados numéricos dos perfis de temperatura do centro e da superfície da partícula. Para a operação do programa é necessário informar as propriedades físicas do material e as temperaturas experimentais da câmara do forno e da parede do forno. As temperaturas experimentais da câmara e da parede do forno devem estar disponíveis em um arquivo com extensão *.txt* e estar localizadas no mesmo diretório do programa.

Devido a subrotina *rkf45* ser muito grande e facilmente encontrada nos livros de métodos numéricos, ela não será apresentada aqui; contudo, ela é necessária na operação do programa.

```
program temperatura
c  Declaracoes:
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    common /t/ tempo /y/ t(41,41,41) /f/ tt(41,41,41)
    common /n/ nx, ny, nz
    common /n1/ xu,yu,zu,dx,dy,dz
    common /d/ cte1,cte2,alfa
    common /n2/ x(41), y(41), z(41)
    common /dados/ b,a
c  dimensão dos valores nos arquivos .txt
    dimension b(34,2),a(34,2)
    dimension yv(15000)
    external fcn03
    open(unit=8,file='RESPOSTA.txt')
c  abertura dos arquivos .txt
    open(unit=3,file='AMBIENTE.txt')
    open(unit=4,file='PAREDE.txt')
c  O que significa os códigos acima:
```

Apêndice A

- c nx= número de pontos em x
- c ny= número de pontos em y
- c nz= número de pontos em z
- c xu= valor máximo de x
- c yu= valor máximo de y
- c zu= valor máximo de z
- c tempof= máximo tempo de "tempo"
- c dtempo= intervalo de tempo para impressão dos resultados
- c eps= erro admissível
- c Dados de entrada:
data nx,ny,nz,eps/13,9,7,1.d-6/
- c Propriedades físicas:
E=0.9d0
ro=2100.d0
CT=1.25d0
cp=1126d0
EB=5.67d-8
- c Dados de entrada:
T0=298.15d0
xu=0.06d0/2.d0
yu=0.04d0/2.d0
zu=0.03d0/2.d0
tempof=1980.d0
h=50.d0
print*, '-----'
- c Leitura do Tg e Tp:
do i=1,34
 read (3,*) b(i,1),b(i,2)
 read (4,*) a(i,1),a(i,2)
enddo
- c Calculo da constante 1 e 2:

```

cte1=h/CT
cte2=(EB*E)/CT
c   Calculo do alfa:
    alfa=CT/(ro*cp)
c   Ajuste do intervalo de tempo na impressão dos dados:
c   O denominador corresponde ao número de pontos desejados
    dtempo=tempof/33.d0
c   Cálculos iniciais:
c   Número de equações:
    neq=nx*ny*nz
c   Tempo inicial:
    tempo=0.d0
c   Define dx, dy e dz no espaço:
    dx=xu/dfloat(nx-1)
    dy=yu/dfloat(ny-1)
    dz=zu/dfloat(nz-1)
c   Define coordenadas de espaço e temperaturas iniciais:
    do 2 i=1,nx
        x(i)=dfloat(i-1)*dx
        do 2 j=1,ny
            y(j)=dfloat(j-1)*dy
            do 2 k=1,nz
                z(k)=dfloat(k-1)*dz
                t(i,j,k)=T0
            2 continue
c   Prepara tabela de resultados:
    print*, '-----'
    print*, 'Resultados:'
    print*, '-----'
    print*, '  tempo(min)      Tce(K)      Tpa(K)'
    print*, '-----'

```

Apêndice A

- c Imprime condições iniciais:
call print33
- c Parâmetros passados para a rkf45:
tv=tempo
- c Transforma os vetores x, y e z em um único vetor:
do 3 k=1,nz
 k1=(k-1)*(nx*ny)
 do 3 j=1,ny
 k2=(j-1)*nx
 do 3 i=1,nx
 yv(k1+k2+i)=t(i,j,k)
- 3 continue
- c Define limites para o passo de integração:
relerr=eps
abserr=eps
iflag=1
- c Define tempo:
tout=tempo+dtempo
- c Integração no tempo:
4 call rkf45(fcn03,neq,yv,tv,tout,relerr,abserr,iflag)
- c Atualiza (tempo):
tempo=tv
- c Imprime resultados:
call print33
- c Checagem de problemas de integração na rkf45:
if(iflag.ne.2) then
 write(6,7) iflag
- 7 format (1x,'solucao ode falhou; iflag=',i2)
stop
end if
- c Aumenta a variável independente e avança:

```

    tout=tv+dtempo
c   Checagem da integração:
    if(tv.lt.(tempof-0.5d0*dtempo)) then
    tout=tv+dtempo
    goto 4
    end if
    print*, '-----'
    stop
    end

    subroutine print33
c   Desenvolvida para imprimir os resultados:
c   Declarações:
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    common /t/ tempo /y/ t(41,41,41)
c   Impressão dos dados:
c   Transforma o tempo de segundos para minutos
    tem=tempo/60.d0
c   Imprime as coordenadas do grid desejadas
    write (6,20)tem,t(1,1,1),t(11,8,6)
    write (8,20)tem,t(1,1,1),t(11,8,6)
20 format(1x,f9.2,10x,f9.2,10x,f9.2)
    return
    end

    subroutine fcn03(tv,yv,ydot)
c   Ponte entre rkf45 e derv:
c   Entra com:
c   tv=variável independente
c   yv=arranjo para ser diferenciado
c   Sai com:
c   ydot=arranjo diferenciado

```

```

c  Declarações:
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    common /t/ tempo /y/ t(41,41,41) /f/ tt(41,41,41)
    common /n/ nx, ny, nz
    dimension yv(*),ydot(*)

c  Atualiza variavel independente(tempo) e dependente (t):
    tempo=tv
    do 1 k=1,nz
        k1=(k-1)*(nx*ny)
        do 1 j=1,ny
            k2=(j-1)*nx
            do 1 i=1,nx
                t(i,j,k)=yv(k1+k2+i)
            1 continue
c  Cálculo das diferencias "tt":
    call derv333

c  Atualiza a potencia ydot:
    do 2 k=1,nz
        k1=(k-1)*(nx*ny)
        do 2 j=1,ny
            k2=(j-1)*nx
            do 2 i=1,nx
                ydot(k1+k2+i)=tt(i,j,k)
            2 continue
    return
end

subroutine derv333
c  Calcula rhsf e a diferencial "tt":
c  Declarações:
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    common /t/ tempo /y/ t(41,41,41) /f/ tt(41,41,41)

```

```

common /n/ nx, ny, nz
common /n1/ xu, yu, zu, dx, dy, dz
common /d/ cte1,cte2,alfa
common /n2/ x(41), y(41), z(41)
dimension txx(41,41,41),tyy(41,41,41),tzz(41,41,41),
+      ts(41),tsx(41),tsy(41),tsz(41),
+      tsxx(41),tsyy(41),tszz(41)
c  Entrada de Tg e Tp:
    Tg=f1(tempo)
    Tp=f2(tempo)
c  Cálculo espacial das diferencias:
c  Cálculo do txx:
    do 5 k=1,nz
        do 5 j=1,ny
            do 6 i=1,nx
                ts(i)=t(i,j,k)
6  continue
    call dss002(dx,nx,ts,tsx)
c  Define condições de contorno em x=1 e x=xn:
    tsx(1)=0.d0
    tsx(nx)=(-cte1*(ts(nx)-Tg)
+      +(-cte2*((ts(nx)**4)-(Tp**4)))
    call dss002(dx,nx,tsx,tsxx)
    do 7 i=1,nx
        txx(i,j,k)=tsxx(i)
7  continue
5  continue
c  Cálculo do tyy:
    do 8 k=1,nz
        do 8 i=1,nx
            do 9 j=1,ny

```

```

        ts(j)=t(i,j,k)
9  continue
    call dss002(dy,ny,ts,tsy)
c  Define condições de contorno em y=1 e y=yn:
    tsy(1)=0.d0
    tsy(ny)=(-cte1*(ts(ny)-Tg))
+      +(-cte2*((ts(ny)**4)-(Tp**4)))
    call dss002(dy,ny,tsy,tsyy)
    do 10 j=1,ny
        tyy(i,j,k)=tsyy(j)
10 continue
    8 continue
c  Cálculo do tzz:
    do 25 i=1,nx
        do 25 j=1,ny
            do 27 k=1,nz
                ts(k)=t(i,j,k)
27 continue
    call dss002(dz,nz,ts,tsz)
c  Define condicoes de contorno em z=1 e z=zn:
    tsz(1)=0.d0
    tsz(nz)=(-cte1*(ts(nz)-Tg))
+      +(-cte2*((ts(nz)**4)-(Tp**4)))
    call dss002(dz,nz,tsz,tszz)
    do 30 k=1,nz
        tzz(i,j,k)=tszz(k)
30 continue
25 continue
c  Calculo do tt:
    do 11 k=1,nz
        do 11 i=1,nx

```

```

do 11 j=1,ny
    tt(i,j,k)=alfa*(txx(i,j,k)+tyy(i,j,k)+tzz(i,j,k))
11 continue
    return
end

c  Funções f1 e f2 de interpolação dos dados de temperatura
c  do ambiente e parede do forno
    function f1(tempo)
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    common /dados/ b,a
c  dimensão dos valores nos arquivos .txt
    dimension b(34,2),a(34,2)
    do i=1,33
        if ((tempo.ge.b(i,1)).and.(tempo.lt.b(i+1,1)))then
            f1=b(i+1,2)-(b(i+1,2)-b(i,2))*(b(i+1,1)-tempo)/(b(i+1,1)-b(i,1))
            go to 95
        endif
    enddo
95 return
    end
    function f2(tempo)
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    common /dados/ b,a
c  dimensão dos valores nos arquivos .txt
    dimension b(34,2),a(34,2)
    do i=1,33
        if ((tempo.ge.a(i,1)).and.(tempo.lt.a(i+1,1)))then
            f2=a(i+1,2)-(a(i+1,2)-a(i,2))*(a(i+1,1)-tempo)/(a(i+1,1)-a(i,1))
            go to 88
        endif
    enddo

```

Apêndice A

88 return

end

subroutine dss002(dl,n,u,uu)

c Calcula as diferenças espaciais usando o método numérico

c das linhas

c Entra com:

c dl= grade de espaço

c n= número de pontos da grade

c u= um dimensional contendo os valores de u em n

c pontos da grade para que as derivadas sejam computadas

c Sai com:

c uu= um dimensional contendo os valores numéricos das

c derivadas de u em n pontos da grade

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

dimension u(n),uu(n)

const1=0.5d0/dl

nm=n-1

c Cálculo do diferencial para a primeira condição de contorno

uu(1)=const1*(-3.d0*u(1)+4.d0*u(2)-u(3))

c Cálculo do diferencial para os pontos centrais

do 1 i=2,nm

uu(i)=const1*(-u(i-1)+u(i+1))

1 continue

c Cálculo do diferencial para a segunda condição de contorno

uu(n)=const1*(u(n-2)-4.d0*u(n-1)+3.d0*u(n))

return

end

APÊNDICE B**Dados experimentais das análises AV1 e AV2**

As Tabelas B1 e B2 mostram os dados experimentais de temperatura do ambiente do forno (T_g), parede do forno (T_p), centro da partícula (T_c) e superfície da partícula (T_s) para as análises AV1 e AV2 realizadas no forno mufla.

Tabela B1: Dados experimentais da análise AV1.

Tempo (s)	T_g (K)	T_p (K)	T_c (K)	T_s (K)
0	302,15	302,15	302,15	302,15
60	304,15	309,15	303,15	303,15
120	313,15	337,15	303,15	310,15
180	330,15	376,15	305,15	324,15
240	354,15	413,15	309,15	344,15
300	379,15	447,15	314,15	364,15
360	407,15	480,15	321,15	385,15
420	433,15	508,15	329,15	406,15
480	469,15	534,15	340,15	428,15
540	485,15	559,15	353,15	449,15
600	509,15	583,15	368,15	471,15
660	534,15	607,15	385,15	494,15
720	557,15	630,15	403,15	516,15
780	580,15	652,15	421,15	537,15
840	599,15	674,15	439,15	556,15
900	619,15	694,15	455,15	580,15
960	640,15	714,15	470,15	603,15
1020	659,15	735,15	483,15	628,15
1080	682,15	751,15	495,15	661,15
1140	704,15	768,15	510,15	684,15
1200	725,15	783,15	531,15	705,15
1260	747,15	799,15	555,15	728,15
1320	768,15	817,15	580,15	750,15
1380	784,15	823,15	606,15	767,15
1440	788,15	816,15	626,15	772,15
1500	787,15	808,15	647,15	773,15
1560	783,15	798,15	663,15	771,15
1620	778,15	788,15	677,15	768,15
1680	773,15	780,15	687,15	764,15
1740	769,15	774,15	694,15	763,15

Apêndice B

1800	777,15	789,15	701,15	771,15
1860	782,15	792,15	707,15	776,15
1920	780,15	785,15	711,15	774,15

Tabela B2: Dados experimentais da análise AV2.

Tempo (s)	T _g (K)	T _p (K)	T _c (K)	T _s (K)
0	300,15	300,15	300,15	300,15
60	300,15	305,15	300,15	300,15
120	310,15	333,15	301,15	307,15
180	328,15	371,15	302,15	321,15
240	351,15	408,15	304,15	337,15
300	379,15	443,15	308,15	357,15
360	409,15	471,15	314,15	378,15
420	436,15	499,15	322,15	400,15
480	463,15	525,15	332,15	422,15
540	489,15	551,15	344,15	444,15
600	513,15	576,15	357,15	466,15
660	538,15	601,15	373,15	489,15
720	559,15	625,15	386,15	510,15
780	582,15	647,15	403,15	532,15
840	603,15	667,15	420,15	553,15
900	623,15	689,15	437,15	574,15
960	643,15	706,15	451,15	595,15
1020	664,15	723,15	465,15	618,15
1080	685,15	741,15	480,15	644,15
1140	703,15	758,15	494,15	664,15
1200	723,15	774,15	508,15	687,15
1260	745,15	791,15	523,15	709,15
1320	770,15	814,15	543,15	738,15
1380	787,15	821,15	566,15	755,15
1440	788,15	809,15	588,15	759,15
1500	786,15	797,15	608,15	761,15
1560	781,15	787,15	626,15	760,15
1620	776,15	778,15	642,15	759,15
1680	771,15	770,15	655,15	755,15
1740	772,15	775,15	665,15	759,15
1800	777,15	783,15	674,15	764,15
1860	775,15	779,15	683,15	762,15
1920	772,15	773,15	689,15	761,15
1980	771,15	774,15	693,15	762,15

APÊNDICE C

Dados do TGA das amostras do experimento AV1

A Tabela C1 mostra os dados experimentais obtidos nas análises termogravimétricas utilizados para construir a Figuras 4.3 (experimento AV1).

As letras na Tabela C1 correspondem:

- A- Tempo (s);
- B- Temperatura (°C);
- C- Massa de xisto da amostra AV1-Cru (mg);
- D- Adimensional de massa da amostra AV1-Cru;
- E- Massa de xisto da amostra AV1-1 (mg);
- F- Adimensional de massa da amostra AV1-1;
- G- Massa de xisto da amostra AV1-2 (mg);
- H- Adimensional de massa da amostra AV1-2;

Tabela C1: Dados das análises termogravimétricas do experimento AV1.

A	B	C	D	E	F	G	H
0	20,82	15,06	1,0000	15,06	1,0000	15,05	1,0000
5	20,90	15,06	1,0000	15,06	1,0000	15,05	1,0000
10	21,06	15,06	1,0000	15,06	1,0000	15,05	1,0000
15	21,28	15,06	1,0000	15,06	1,0000	15,05	1,0000
20	21,56	15,06	1,0000	15,06	1,0000	15,05	1,0000
25	21,89	15,06	1,0000	15,06	1,0000	15,05	1,0000
30	22,26	15,05	0,9993	15,06	1,0000	15,05	1,0000
35	22,67	15,05	0,9993	15,06	1,0000	15,05	1,0000
40	23,12	15,05	0,9993	15,06	1,0000	15,05	1,0000
45	23,58	15,05	0,9993	15,06	1,0000	15,05	1,0000
50	24,07	15,04	0,9987	15,05	0,9993	15,05	1,0000
55	24,58	15,04	0,9987	15,05	0,9993	15,04	0,9993
60	25,16	15,04	0,9987	15,05	0,9993	15,04	0,9993
65	25,84	15,04	0,9987	15,05	0,9993	15,04	0,9993
70	26,68	15,03	0,9980	15,05	0,9993	15,04	0,9993
75	27,73	15,03	0,9980	15,05	0,9993	15,04	0,9993
80	29,01	15,03	0,9980	15,05	0,9993	15,04	0,9993
85	30,55	15,03	0,9980	15,05	0,9993	15,04	0,9993
90	32,31	15,02	0,9973	15,05	0,9993	15,04	0,9993
95	34,25	15,02	0,9973	15,04	0,9987	15,03	0,9987

Apêndice C

100	36,36	15,01	0,9967	15,04	0,9987	15,03	0,9987
105	38,55	15,01	0,9967	15,04	0,9987	15,03	0,9987
110	40,74	15,01	0,9967	15,04	0,9987	15,03	0,9987
115	42,95	15,00	0,9960	15,03	0,9980	15,02	0,9980
120	45,06	15,00	0,9960	15,03	0,9980	15,02	0,9980
125	47,07	14,99	0,9954	15,03	0,9980	15,02	0,9980
130	48,96	14,98	0,9947	15,02	0,9973	15,01	0,9973
135	50,74	14,98	0,9947	15,02	0,9973	15,01	0,9973
140	52,39	14,97	0,9940	15,02	0,9973	15,01	0,9973
145	53,94	14,97	0,9940	15,01	0,9967	15,00	0,9967
150	55,41	14,96	0,9934	15,01	0,9967	15,00	0,9967
155	56,84	14,96	0,9934	15,00	0,9960	14,99	0,9960
160	58,24	14,95	0,9927	15,00	0,9960	14,99	0,9960
165	59,62	14,95	0,9927	15,00	0,9960	14,99	0,9960
170	61,02	14,95	0,9927	14,99	0,9954	14,98	0,9953
175	62,45	14,94	0,9920	14,99	0,9954	14,98	0,9953
180	63,90	14,94	0,9920	14,99	0,9954	14,98	0,9953
185	65,43	14,93	0,9914	14,99	0,9954	14,97	0,9947
190	67,02	14,93	0,9914	14,98	0,9947	14,97	0,9947
195	68,67	14,92	0,9907	14,98	0,9947	14,97	0,9947
200	70,39	14,92	0,9907	14,98	0,9947	14,97	0,9947
205	72,13	14,92	0,9907	14,98	0,9947	14,96	0,9940
210	73,90	14,91	0,9900	14,97	0,9940	14,96	0,9940
215	75,72	14,91	0,9900	14,97	0,9940	14,96	0,9940
220	77,53	14,91	0,9900	14,97	0,9940	14,96	0,9940
225	79,34	14,91	0,9900	14,97	0,9940	14,96	0,9940
230	81,11	14,90	0,9894	14,97	0,9940	14,96	0,9940
235	82,84	14,90	0,9894	14,96	0,9934	14,95	0,9934
240	84,56	14,90	0,9894	14,96	0,9934	14,95	0,9934
245	86,23	14,90	0,9894	14,96	0,9934	14,95	0,9934
250	87,88	14,90	0,9894	14,96	0,9934	14,95	0,9934
255	89,53	14,90	0,9894	14,96	0,9934	14,95	0,9934
260	91,14	14,89	0,9887	14,96	0,9934	14,95	0,9934
265	92,75	14,89	0,9887	14,96	0,9934	14,95	0,9934
270	94,37	14,89	0,9887	14,96	0,9934	14,95	0,9934
275	95,96	14,89	0,9887	14,96	0,9934	14,95	0,9934
280	97,57	14,89	0,9887	14,95	0,9927	14,95	0,9934
285	99,20	14,89	0,9887	14,95	0,9927	14,95	0,9934
290	100,8	14,89	0,9887	14,95	0,9927	14,95	0,9934
295	102,5	14,89	0,9887	14,95	0,9927	14,95	0,9934
300	104,2	14,89	0,9887	14,95	0,9927	14,94	0,9927
305	105,9	14,89	0,9887	14,95	0,9927	14,94	0,9927
310	107,6	14,88	0,9880	14,95	0,9927	14,94	0,9927
315	109,1	14,88	0,9880	14,95	0,9927	14,94	0,9927

320	110,6	14,88	0,9880	14,95	0,9927	14,94	0,9927
325	111,8	14,88	0,9880	14,95	0,9927	14,94	0,9927
330	112,7	14,88	0,9880	14,95	0,9927	14,94	0,9927
335	113,4	14,88	0,9880	14,95	0,9927	14,94	0,9927
340	113,8	14,88	0,9880	14,95	0,9927	14,94	0,9927
345	114,1	14,88	0,9880	14,95	0,9927	14,94	0,9927
350	114,1	14,87	0,9874	14,95	0,9927	14,94	0,9927
355	114,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,94	0,9927
360	113,8	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,94	0,9927
365	113,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,94	0,9927
370	113,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,94	0,9927
375	112,7	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
380	112,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
385	111,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
390	111,0	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
395	110,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
400	109,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
405	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
410	109,0	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
415	108,7	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
420	108,4	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
425	108,2	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
430	108,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
435	108,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
440	108,2	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
445	108,3	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
450	108,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
455	108,7	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
460	108,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
465	109,2	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
470	109,4	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
475	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
480	109,8	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
485	109,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
490	110,0	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
495	110,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
500	110,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
505	110,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
510	110,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
515	110,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
520	110,0	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
525	109,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
530	109,8	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
535	109,7	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920

Apêndice C

540	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
545	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
550	109,4	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
555	109,4	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
560	109,3	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
565	109,3	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
570	109,2	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
575	109,2	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
580	109,2	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
585	109,2	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
590	109,2	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
595	109,3	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
600	109,3	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
605	109,4	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
610	109,4	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
615	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
620	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
625	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
630	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
635	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
640	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
645	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
650	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
655	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
660	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
665	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
670	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
675	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
680	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
685	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
690	109,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
695	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
700	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
705	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
710	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
715	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
720	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
725	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
730	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
735	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
740	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
745	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
750	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
755	109,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920

Apêndice C

[illegible]

Apêndice C

[illegible]

Apêndice C

[illegible]

2080	108,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2085	108,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2090	108,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2095	108,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2100	108,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2105	108,8	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2110	108,8	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2115	108,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2120	109,0	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2125	109,3	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2130	110,0	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2135	111,0	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2140	112,5	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,94	0,9927
2145	114,4	14,88	0,9880	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2150	116,6	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2155	119,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2160	121,7	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2165	124,3	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2170	126,8	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2175	129,1	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2180	131,3	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2185	133,2	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2190	134,9	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2195	136,4	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2200	137,8	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2205	139,0	14,87	0,9874	14,94	0,9920	14,93	0,9920
2210	140,2	14,87	0,9874	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2215	141,4	14,87	0,9874	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2220	142,6	14,87	0,9874	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2225	143,8	14,87	0,9874	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2230	145,2	14,87	0,9874	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2235	146,7	14,87	0,9874	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2240	148,3	14,87	0,9874	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2245	150,1	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2250	152,0	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2255	153,9	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2260	155,9	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2265	157,9	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2270	159,8	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2275	161,7	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2280	163,5	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2285	165,2	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2290	166,9	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2295	168,4	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920

Apêndice C

2300	170,0	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2305	171,5	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2310	173,0	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,93	0,9920
2315	174,5	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2320	176,1	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2325	177,7	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2330	179,3	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2335	181,1	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2340	182,8	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2345	184,6	14,86	0,9867	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2350	186,3	14,85	0,9861	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2355	188,1	14,85	0,9861	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2360	189,9	14,85	0,9861	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2365	191,6	14,85	0,9861	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2370	193,3	14,85	0,9861	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2375	195,1	14,85	0,9861	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2380	196,7	14,85	0,9861	14,93	0,9914	14,92	0,9914
2385	198,4	14,85	0,9861	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2390	200,0	14,85	0,9861	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2395	201,6	14,85	0,9861	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2400	203,2	14,85	0,9861	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2405	204,9	14,85	0,9861	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2410	206,5	14,85	0,9861	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2415	208,2	14,85	0,9861	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2420	209,8	14,85	0,9861	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2425	211,5	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2430	213,3	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2435	215,0	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2440	216,7	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2445	218,4	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2450	220,1	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2455	221,8	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2460	223,5	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2465	225,1	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2470	226,8	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2475	228,5	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2480	230,1	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2485	231,8	14,84	0,9854	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2490	233,4	14,83	0,9847	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2495	235,1	14,83	0,9847	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2500	236,8	14,83	0,9847	14,92	0,9907	14,92	0,9914
2505	238,5	14,83	0,9847	14,91	0,9900	14,92	0,9914
2510	240,2	14,83	0,9847	14,91	0,9900	14,92	0,9914
2515	241,8	14,83	0,9847	14,91	0,9900	14,92	0,9914

Apêndice C

2520	243,5	14,83	0,9847	14,91	0,9900	14,92	0,9914
2525	245,2	14,83	0,9847	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2530	246,9	14,83	0,9847	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2535	248,6	14,83	0,9847	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2540	250,2	14,83	0,9847	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2545	251,9	14,83	0,9847	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2550	253,6	14,82	0,9841	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2555	255,3	14,82	0,9841	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2560	257,0	14,82	0,9841	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2565	258,7	14,82	0,9841	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2570	260,3	14,82	0,9841	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2575	262,0	14,82	0,9841	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2580	263,7	14,82	0,9841	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2585	265,4	14,82	0,9841	14,91	0,9900	14,91	0,9907
2590	267,1	14,82	0,9841	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2595	268,8	14,82	0,9841	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2600	270,4	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2605	272,0	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2610	273,7	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2615	275,4	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2620	277,1	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2625	278,7	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2630	280,5	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2635	282,2	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2640	283,8	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2645	285,5	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2650	287,2	14,81	0,9834	14,90	0,9894	14,91	0,9907
2655	288,8	14,80	0,9827	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2660	290,5	14,80	0,9827	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2665	292,2	14,80	0,9827	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2670	293,9	14,80	0,9827	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2675	295,6	14,80	0,9827	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2680	297,2	14,80	0,9827	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2685	298,9	14,80	0,9827	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2690	300,6	14,80	0,9827	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2695	302,3	14,79	0,9821	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2700	303,9	14,79	0,9821	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2705	305,6	14,79	0,9821	14,89	0,9887	14,91	0,9907
2710	307,3	14,79	0,9821	14,89	0,9887	14,90	0,9900
2715	309,0	14,79	0,9821	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2720	310,7	14,79	0,9821	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2725	312,3	14,79	0,9821	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2730	314,0	14,79	0,9821	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2735	315,7	14,79	0,9821	14,88	0,9880	14,90	0,9900

Apêndice C

2740	317,4	14,78	0,9814	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2745	319,0	14,78	0,9814	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2750	320,7	14,78	0,9814	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2755	322,4	14,78	0,9814	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2760	324,0	14,78	0,9814	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2765	325,7	14,78	0,9814	14,88	0,9880	14,90	0,9900
2770	327,4	14,78	0,9814	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2775	329,1	14,78	0,9814	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2780	330,8	14,77	0,9807	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2785	332,4	14,77	0,9807	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2790	334,1	14,77	0,9807	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2795	335,8	14,77	0,9807	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2800	337,4	14,77	0,9807	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2805	339,1	14,77	0,9807	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2810	340,8	14,77	0,9807	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2815	342,5	14,76	0,9801	14,87	0,9874	14,90	0,9900
2820	344,2	14,76	0,9801	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2825	345,8	14,76	0,9801	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2830	347,5	14,76	0,9801	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2835	349,2	14,76	0,9801	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2840	350,9	14,76	0,9801	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2845	352,5	14,76	0,9801	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2850	354,2	14,76	0,9801	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2855	355,9	14,75	0,9794	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2860	357,5	14,75	0,9794	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2865	359,2	14,75	0,9794	14,86	0,9867	14,90	0,9900
2870	360,9	14,75	0,9794	14,85	0,9861	14,90	0,9900
2875	362,6	14,75	0,9794	14,85	0,9861	14,90	0,9900
2880	364,2	14,75	0,9794	14,85	0,9861	14,90	0,9900
2885	365,9	14,75	0,9794	14,85	0,9861	14,90	0,9900
2890	367,6	14,74	0,9788	14,85	0,9861	14,90	0,9900
2895	369,3	14,74	0,9788	14,85	0,9861	14,90	0,9900
2900	371,0	14,74	0,9788	14,85	0,9861	14,90	0,9900
2905	372,6	14,74	0,9788	14,85	0,9861	14,90	0,9900
2910	374,3	14,74	0,9788	14,85	0,9861	14,90	0,9900
2915	376,0	14,74	0,9788	14,84	0,9854	14,90	0,9900
2920	377,7	14,73	0,9781	14,84	0,9854	14,90	0,9900
2925	379,4	14,73	0,9781	14,84	0,9854	14,90	0,9900
2930	381,0	14,73	0,9781	14,84	0,9854	14,90	0,9900
2935	382,7	14,73	0,9781	14,84	0,9854	14,90	0,9900
2940	384,3	14,73	0,9781	14,84	0,9854	14,90	0,9900
2945	385,9	14,72	0,9774	14,84	0,9854	14,90	0,9900
2950	387,6	14,72	0,9774	14,84	0,9854	14,90	0,9900
2955	389,3	14,72	0,9774	14,83	0,9847	14,90	0,9900

2960	391,0	14,72	0,9774	14,83	0,9847	14,90	0,9900
2965	392,7	14,72	0,9774	14,83	0,9847	14,90	0,9900
2970	394,4	14,71	0,9768	14,83	0,9847	14,90	0,9900
2975	396,1	14,71	0,9768	14,83	0,9847	14,90	0,9900
2980	397,8	14,71	0,9768	14,83	0,9847	14,90	0,9900
2985	399,4	14,71	0,9768	14,82	0,9841	14,90	0,9900
2990	401,1	14,70	0,9761	14,82	0,9841	14,90	0,9900
2995	402,7	14,70	0,9761	14,82	0,9841	14,90	0,9900
3000	404,4	14,70	0,9761	14,82	0,9841	14,90	0,9900
3005	406,1	14,70	0,9761	14,82	0,9841	14,90	0,9900
3010	407,8	14,69	0,9754	14,81	0,9834	14,89	0,9894
3015	409,4	14,69	0,9754	14,81	0,9834	14,89	0,9894
3020	411,1	14,69	0,9754	14,81	0,9834	14,89	0,9894
3025	412,8	14,68	0,9748	14,81	0,9834	14,89	0,9894
3030	414,5	14,68	0,9748	14,81	0,9834	14,89	0,9894
3035	416,1	14,68	0,9748	14,80	0,9827	14,89	0,9894
3040	417,8	14,67	0,9741	14,80	0,9827	14,89	0,9894
3045	419,5	14,67	0,9741	14,80	0,9827	14,89	0,9894
3050	421,2	14,67	0,9741	14,79	0,9821	14,89	0,9894
3055	422,8	14,66	0,9734	14,79	0,9821	14,89	0,9894
3060	424,5	14,66	0,9734	14,79	0,9821	14,89	0,9894
3065	426,2	14,65	0,9728	14,79	0,9821	14,89	0,9894
3070	427,9	14,65	0,9728	14,78	0,9814	14,89	0,9894
3075	429,5	14,64	0,9721	14,78	0,9814	14,89	0,9894
3080	431,2	14,64	0,9721	14,77	0,9807	14,89	0,9894
3085	432,8	14,63	0,9714	14,77	0,9807	14,89	0,9894
3090	434,5	14,63	0,9714	14,77	0,9807	14,88	0,9887
3095	436,1	14,62	0,9708	14,76	0,9801	14,88	0,9887
3100	437,8	14,61	0,9701	14,76	0,9801	14,88	0,9887
3105	439,5	14,61	0,9701	14,75	0,9794	14,88	0,9887
3110	441,2	14,60	0,9695	14,75	0,9794	14,88	0,9887
3115	442,9	14,59	0,9688	14,75	0,9794	14,88	0,9887
3120	444,6	14,58	0,9681	14,74	0,9788	14,88	0,9887
3125	446,3	14,57	0,9675	14,73	0,9781	14,88	0,9887
3130	447,9	14,57	0,9675	14,73	0,9781	14,88	0,9887
3135	449,6	14,56	0,9668	14,72	0,9774	14,88	0,9887
3140	451,3	14,55	0,9661	14,72	0,9774	14,87	0,9880
3145	452,9	14,54	0,9655	14,71	0,9768	14,87	0,9880
3150	454,6	14,52	0,9641	14,71	0,9768	14,87	0,9880
3155	456,2	14,51	0,9635	14,70	0,9761	14,87	0,9880
3160	457,9	14,50	0,9628	14,69	0,9754	14,87	0,9880
3165	459,5	14,49	0,9622	14,69	0,9754	14,87	0,9880
3170	461,2	14,47	0,9608	14,68	0,9748	14,87	0,9880
3175	462,9	14,46	0,9602	14,67	0,9741	14,87	0,9880

Apêndice C

3180	464,6	14,45	0,9595	14,66	0,9734	14,86	0,9874
3185	466,3	14,43	0,9582	14,66	0,9734	14,86	0,9874
3190	468,0	14,42	0,9575	14,65	0,9728	14,86	0,9874
3195	469,7	14,40	0,9562	14,64	0,9721	14,86	0,9874
3200	471,3	14,38	0,9548	14,63	0,9714	14,86	0,9874
3205	473,0	14,37	0,9542	14,62	0,9708	14,86	0,9874
3210	474,6	14,35	0,9529	14,61	0,9701	14,86	0,9874
3215	476,3	14,33	0,9515	14,60	0,9695	14,85	0,9867
3220	478,0	14,32	0,9509	14,60	0,9695	14,85	0,9867
3225	479,7	14,30	0,9495	14,59	0,9688	14,85	0,9867
3230	481,3	14,28	0,9482	14,58	0,9681	14,85	0,9867
3235	483,0	14,27	0,9475	14,57	0,9675	14,85	0,9867
3240	484,7	14,25	0,9462	14,56	0,9668	14,84	0,9860
3245	486,3	14,23	0,9449	14,55	0,9661	14,84	0,9860
3250	488,0	14,21	0,9436	14,54	0,9655	14,84	0,9860
3255	489,7	14,20	0,9429	14,53	0,9648	14,84	0,9860
3260	491,3	14,18	0,9416	14,52	0,9641	14,84	0,9860
3265	493,0	14,17	0,9409	14,52	0,9641	14,83	0,9854
3270	494,7	14,15	0,9396	14,51	0,9635	14,83	0,9854
3275	496,4	14,14	0,9389	14,50	0,9628	14,83	0,9854
3280	498,0	14,12	0,9376	14,49	0,9622	14,83	0,9854
3285	499,1	14,11	0,9369	14,48	0,9615	14,82	0,9847
3290	499,7	14,10	0,9363	14,48	0,9615	14,82	0,9847
3295	499,9	14,09	0,9356	14,47	0,9608	14,82	0,9847
3300	499,8	14,08	0,9349	14,46	0,9602	14,82	0,9847
3305	499,5	14,07	0,9343	14,46	0,9602	14,82	0,9847
3310	499,2	14,07	0,9343	14,46	0,9602	14,82	0,9847
3315	498,9	14,06	0,9336	14,45	0,9595	14,81	0,9841
3320	498,7	14,05	0,9329	14,45	0,9595	14,81	0,9841
3325	498,6	14,05	0,9329	14,44	0,9588	14,81	0,9841
3330	498,6	14,04	0,9323	14,44	0,9588	14,81	0,9841
3335	498,7	14,04	0,9323	14,44	0,9588	14,81	0,9841
3340	498,8	14,04	0,9323	14,44	0,9588	14,81	0,9841
3345	498,9	14,03	0,9316	14,43	0,9582	14,81	0,9841
3350	498,9	14,03	0,9316	14,43	0,9582	14,81	0,9841
3355	499,0	14,03	0,9316	14,43	0,9582	14,81	0,9841
3360	499,0	14,03	0,9316	14,43	0,9582	14,81	0,9841
3365	499,1	14,02	0,9309	14,42	0,9575	14,80	0,9834
3370	499,1	14,02	0,9309	14,42	0,9575	14,80	0,9834
3375	499,1	14,02	0,9309	14,42	0,9575	14,80	0,9834
3380	499,1	14,02	0,9309	14,42	0,9575	14,80	0,9834
3385	499,1	14,01	0,9303	14,42	0,9575	14,80	0,9834
3390	499,1	14,01	0,9303	14,42	0,9575	14,80	0,9834
3395	499,1	14,01	0,9303	14,41	0,9568	14,80	0,9834

Apêndice C

3400	499,1	14,01	0,9303	14,41	0,9568	14,80	0,9834
3405	499,1	14,01	0,9303	14,41	0,9568	14,80	0,9834
3410	499,1	14,01	0,9303	14,41	0,9568	14,80	0,9834
3415	499,2	14,01	0,9303	14,41	0,9568	14,80	0,9834
3420	499,2	14,00	0,9296	14,41	0,9568	14,80	0,9834
3425	499,2	14,00	0,9296	14,41	0,9568	14,79	0,9827
3430	499,3	14,00	0,9296	14,41	0,9568	14,79	0,9827
3435	499,3	14,00	0,9296	14,41	0,9568	14,79	0,9827
3440	499,3	14,00	0,9296	14,41	0,9568	14,79	0,9827
3445	499,3	14,00	0,9296	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3450	499,3	14,00	0,9296	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3455	499,3	14,00	0,9296	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3460	499,4	14,00	0,9296	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3465	499,4	14,00	0,9296	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3470	499,4	13,99	0,9290	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3475	499,4	13,99	0,9290	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3480	499,4	13,99	0,9290	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3485	499,4	13,99	0,9290	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3490	499,4	13,99	0,9290	14,40	0,9562	14,79	0,9827
3495	499,4	13,99	0,9290	14,40	0,9562	14,78	0,9821
3500	499,4	13,99	0,9290	14,40	0,9562	14,78	0,9821
3505	499,4	13,99	0,9290	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3510	499,4	13,99	0,9290	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3515	499,4	13,99	0,9290	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3520	499,4	13,99	0,9290	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3525	499,4	13,99	0,9290	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3530	499,4	13,99	0,9290	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3535	499,4	13,99	0,9290	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3540	499,4	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3545	499,4	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3550	499,4	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3555	499,5	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3560	499,5	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,78	0,9821
3565	499,5	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,77	0,9814
3570	499,5	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,77	0,9814
3575	499,5	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,77	0,9814
3580	499,5	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,77	0,9814
3585	499,5	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,77	0,9814
3590	499,5	13,98	0,9283	14,39	0,9555	14,77	0,9814
3595	499,5	13,98	0,9283	14,38	0,9548	14,77	0,9814
3600	499,5	13,98	0,9283	14,38	0,9548	14,77	0,9814
3605	499,5	13,98	0,9283	14,38	0,9548	14,77	0,9814
3610	499,5	13,98	0,9283	14,38	0,9548	14,77	0,9814
3615	499,5	13,98	0,9283	14,38	0,9548	14,77	0,9814

Apêndice C

3620	499,5	13,98	0,9283	14,38	0,9548	14,77	0,9814
3625	499,5	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,77	0,9814
3630	499,5	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,77	0,9814
3635	499,5	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,77	0,9814
3640	499,5	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,77	0,9814
3645	499,5	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,76	0,9807
3650	499,5	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,76	0,9807
3655	499,5	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,76	0,9807
3660	499,5	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,76	0,9807
3665	499,5	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,76	0,9807
3670	499,6	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,76	0,9807
3675	499,6	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,76	0,9807
3680	499,6	13,97	0,9276	14,38	0,9548	14,76	0,9807
3685	499,6	13,97	0,9276	14,37	0,9542	14,76	0,9807
3690	499,6	13,97	0,9276	14,37	0,9542	14,76	0,9807
3695	499,5	13,97	0,9276	14,37	0,9542	14,76	0,9807
3700	499,5	13,97	0,9276	14,37	0,9542	14,76	0,9807
3705	499,5	13,97	0,9276	14,37	0,9542	14,76	0,9807
3710	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3715	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3720	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3725	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3730	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3735	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3740	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3745	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3750	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3755	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3760	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3765	499,5	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3770	499,6	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3775	499,6	13,96	0,9270	14,37	0,9542	14,75	0,9801
3780	499,6	13,96	0,9270	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3785	499,6	13,96	0,9270	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3790	499,6	13,96	0,9270	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3795	499,6	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3800	499,6	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3805	499,6	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3810	499,6	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3815	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3820	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3825	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3830	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,74	0,9794
3835	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,74	0,9794

Apêndice C

3840	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,73	0,9787
3845	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,73	0,9787
3850	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,73	0,9787
3855	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,73	0,9787
3860	499,7	13,95	0,9263	14,36	0,9535	14,73	0,9787
3865	499,7	13,95	0,9263	14,35	0,9529	14,73	0,9787
3870	499,7	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,73	0,9787
3875	499,8	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,73	0,9787
3880	499,8	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,73	0,9787
3885	499,8	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,73	0,9787
3890	499,8	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,73	0,9787
3895	499,8	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,73	0,9787
3900	499,8	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,73	0,9787
3905	499,8	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3910	499,8	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3915	499,9	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3920	499,9	13,94	0,9256	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3925	499,9	13,93	0,9250	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3930	499,9	13,93	0,9250	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3935	499,9	13,93	0,9250	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3940	499,9	13,93	0,9250	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3945	499,9	13,93	0,9250	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3950	499,8	13,93	0,9250	14,35	0,9529	14,72	0,9781
3955	499,8	13,93	0,9250	14,34	0,9522	14,72	0,9781
3960	499,8	13,93	0,9250	14,34	0,9522	14,72	0,9781
3965	499,9	13,93	0,9250	14,34	0,9522	14,71	0,9774
3970	499,9	13,93	0,9250	14,34	0,9522	14,71	0,9774
3975	499,9	13,93	0,9250	14,34	0,9522	14,71	0,9774
3980	499,9	13,93	0,9250	14,34	0,9522	14,71	0,9774
3985	499,9	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,71	0,9774
3990	499,9	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,71	0,9774
3995	499,9	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,71	0,9774
4000	499,9	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,71	0,9774
4005	499,9	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,71	0,9774
4010	499,9	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,71	0,9774
4015	500,0	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,71	0,9774
4020	500,0	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,71	0,9774
4025	500,0	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,70	0,9767
4030	500,0	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,70	0,9767
4035	500,0	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,70	0,9767
4040	500,0	13,92	0,9243	14,34	0,9522	14,70	0,9767
4045	500,0	13,92	0,9243	14,33	0,9515	14,70	0,9767
4050	500,0	13,92	0,9243	14,33	0,9515	14,70	0,9767
4055	500,0	13,92	0,9243	14,33	0,9515	14,70	0,9767

Apêndice C

4060	500,0	13,92	0,9243	14,33	0,9515	14,71	0,9774
4065	500,1	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,71	0,9774
4070	500,1	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,70	0,9767
4075	500,1	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,70	0,9767
4080	500,1	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,70	0,9767
4085	500,1	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,70	0,9767
4090	500,1	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,70	0,9767
4095	500,1	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,70	0,9767
4100	500,1	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,70	0,9767
4105	500,0	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,69	0,9761
4110	500,0	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,69	0,9761
4115	500,0	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,69	0,9761
4120	500,0	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,69	0,9761
4125	500,0	13,91	0,9236	14,33	0,9515	14,69	0,9761
4130	500,1	13,91	0,9236	14,32	0,9509	14,69	0,9761
4135	500,1	13,91	0,9236	14,32	0,9509	14,69	0,9761
4140	500,1	13,90	0,9230	14,32	0,9509	14,69	0,9761
4145	500,1	13,90	0,9230	14,32	0,9509	14,69	0,9761
4150	500,1	13,90	0,9230	14,32	0,9509	14,69	0,9761
4155	500,1	13,90	0,9230	14,32	0,9509	14,69	0,9761
4160	500,1	13,90	0,9230	14,32	0,9509	14,69	0,9761
4165	500,1	13,90	0,9230	14,32	0,9509	14,68	0,9754
4170	500,1	13,90	0,9230	14,32	0,9509	14,68	0,9754

APÊNDICE D

Dados experimentais e modelados das análises RF1 e RF2

As Tabelas D1 e D2 mostram os dados experimentais de temperatura do ambiente do forno (T_{gexp}), parede do forno (T_{pexp}), centro da partícula (T_{cexp}) e superfície da partícula (T_{sexp}) junto com os resultados obtidos pelo modelo para centro (T_{cmod}) e superfície (T_{smod}) da partícula para as análises RF1 e RF2.

Tabela D1: Dados da análise RF1.

Tempo (s)	T_{gexp} (K)	T_{pexp} (K)	T_{cexp} (K)	T_{sexp} (K)	T_{cmod} (K)	T_{smod} (K)
0	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15
60	304,15	307,15	298,15	299,15	298,16	299,01
120	328,15	343,15	299,15	310,15	298,33	303,69
180	370,15	393,15	304,15	333,15	299,26	315,46
240	418,15	444,15	315,15	365,15	302,04	335,03
300	465,15	499,15	331,15	404,15	307,75	361,52
360	515,15	550,15	350,15	445,15	317,24	394,54
420	572,15	603,15	371,15	493,15	331,12	434,88
480	620,15	645,15	391,15	537,15	350,02	480,08
540	668,15	689,15	414,15	583,15	374,15	528,34
600	712,15	729,15	443,15	629,15	403,37	578,8
660	753,15	768,15	477,15	675,15	437,39	629,89
720	792,15	804,15	516,15	719,15	475,7	680,38
780	808,15	816,15	557,15	751,15	517,52	721,03
840	805,15	812,15	597,15	767,15	560,54	745,5
900	798,15	803,15	639,15	772,15	601,23	757,62
960	788,15	792,15	664,15	773,15	636,88	762,26
1020	776,15	782,15	688,15	770,15	666,28	762,57
1080	767,15	772,15	708,15	766,15	689,38	760,57
1140	773,15	779,15	721,15	768,15	706,86	762,25
1200	789,15	796,15	733,15	779,15	720,4	770,98
1260	788,15	796,15	745,15	786,15	732,18	778,4
1320	784,15	789,15	753,15	786,15	742,84	780,22
1380	776,15	780,15	760,15	783,15	751,72	778,11
1440	767,15	772,15	766,15	778,15	758,3	773,99
1500	777,15	783,15	769,15	781,15	762,57	774,86
1560	786,15	792,15	772,15	787,15	765,7	780,26
1620	783,15	789,15	776,15	789,15	768,92	783,11
1680	777,15	781,15	778,15	786,15	772,1	781,59
1740	770,15	773,15	779,15	782,15	774,45	777,64

Apêndice D

1800	772,15	777,15	780,15	780,15	775,57	776,06
1860	790,15	795,15	781,15	789,15	775,97	781,86
1920	795,15	800,15	783,15	796,15	777,08	788,9
1980	791,15	795,15	786,15	797,15	779,36	791,02

Tabela D2: Dados da análise RF2.

Tempo (s)	T _{gexp} (K)	T _{pexp} (K)	T _{cexp} (K)	T _{sexp} (K)	T _{cmod} (K)	T _{smod} (K)
0	304,15	304,15	304,15	304,15	304,15	304,15
60	311,15	314,15	304,15	306,15	304,16	305,81
120	341,15	354,15	305,15	323,15	304,45	314,97
180	384,15	402,15	311,15	356,15	306,05	334,33
240	445,15	465,15	325,15	405,15	310,5	365,96
300	485,15	506,15	338,15	441,15	319,44	401,93
360	532,15	553,15	357,15	485,15	333,42	440,59
420	581,15	602,15	378,15	533,15	352,25	484,32
480	625,15	649,15	405,15	582,15	375,99	531,07
540	669,15	688,15	433,15	626,15	404,54	578,5
600	711,15	729,15	468,15	670,15	437,41	626,35
660	750,15	765,15	503,15	712,15	474,04	673,11
720	785,15	800,15	542,15	751,15	513,69	717,66
780	799,15	810,15	581,15	776,15	555,37	749,91
840	796,15	806,15	618,15	783,15	596,72	765,98
900	789,15	796,15	652,15	782,15	634,4	771,13
960	780,15	786,15	678,15	777,15	666,14	770,73
1020	771,15	777,15	699,15	771,15	691,25	767,81
1080	770,15	776,15	716,15	769,15	710,2	766,76
1140	787,15	792,15	729,15	780,15	724,36	774,36
1200	789,15	796,15	742,15	787,15	736,05	781,81
1260	783,15	789,15	752,15	785,15	746,48	782,64
1320	775,15	781,15	760,15	781,15	755,1	779,29
1380	767,15	773,15	765,15	775,15	761,31	774,24
1440	774,15	784,15	769,15	777,15	765,13	775,56
1500	792,15	799,15	773,15	791,15	767,84	784,55
1560	793,15	799,15	778,15	795,15	771,16	790,37
1620	787,15	793,15	782,15	793,15	775,12	789,99
1680	779,15	784,15	784,15	788,15	778,58	785,72
1740	771,15	776,15	786,15	781,15	780,68	779,95
1800	769,15	775,15	786,15	777,15	781,16	776,3
1860	786,15	793,15	787,15	787,15	780,6	782,14
1920	795,15	801,15	788,15	797,15	780,62	790,36
1980	792,15	798,15	790,15	798,15	782,13	793,02

APÊNDICE E

Dados experimentais e modelados das análises AV5, AV6, AV7, AV8, AV9 e AV10

As Tabelas E1, E2, E3, E4, E5 e E6 mostram os dados experimentais de temperatura do ambiente do forno (T_{gexp}), parede do forno (T_{pexp}), centro da partícula (T_{cexp}) e superfície da partícula (T_{sexp}) junto com os resultados obtidos pelo modelo para centro (T_{cmod}) e superfície (T_{smod}) da partícula para as análises AV5, AV6, AV7, AV8, AV9 e AV10.

Tabela E1: Dados da análise AV5.

Tempo (s)	T_{gexp} (K)	T_{pexp} (K)	T_{cexp} (K)	T_{sexp} (K)	T_{cmod} (K)	T_{smod} (K)
0	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15
60	302,15	305,15	298,15	300,15	298,17	298,99
120	320,15	340,15	299,15	312,15	298,48	304,18
180	351,15	384,15	302,15	333,15	300,1	316,74
240	388,15	433,15	309,15	363,15	304,52	337,03
300	423,15	481,15	318,15	396,15	312,99	363,27
360	461,15	526,15	333,15	431,15	326,1	394,6
420	502,15	575,15	349,15	467,15	344,08	431,79
480	544,15	612,15	369,15	504,15	367,25	473
540	585,15	654,15	393,15	542,15	395,46	517,26
600	619,15	687,15	415,15	577,15	428,34	561,55
660	654,15	723,15	437,15	617,15	464,9	605,58
720	695,15	757,15	458,15	661,15	504,28	650,75
780	734,15	790,15	479,15	705,15	546,04	695,7
840	783,15	826,15	500,15	746,15	589,67	742,17
900	808,15	840,15	522,15	773,15	634,78	778,91
960	811,15	833,15	548,15	788,15	678,21	796,78
1020	805,15	825,15	578,15	793,15	715	802,41
1080	796,15	814,15	604,15	794,15	742,83	801,54
1140	785,15	800,15	631,15	791,15	761,91	796,04
1200	778,15	793,15	647,15	787,15	773,4	790,42
1260	769,15	783,15	662,15	782,15	779,33	784,15
1320	768,15	784,15	674,15	780,15	781,41	780,8
1380	779,15	798,15	681,15	789,15	781,7	785,18
1440	785,15	805,15	686,15	798,15	782,79	791,68
1500	783,15	801,15	691,15	800,15	785,26	793,55
1560	793,15	777,15	695,15	797,15	787,61	788,51
1620	785,15	770,15	699,15	793,15	788,05	782,03

Apêndice E

1680	772,15	788,15	705,15	792,15	786,59	781,67
1740	788,15	806,15	711,15	806,15	785,33	789,97
1800	793,15	809,15	718,15	812,15	786,49	797,17
1860	787,15	806,15	726,15	812,15	789,42	798,49
1920	785,15	797,15	734,15	807,15	792,11	795,7
1980	784,15	790,15	743,15	804,15	793,34	791,83

Tabela E2: Dados da análise AV6.

Tempo (s)	T _{gexp} (K)	T _{pexp} (K)	T _{cexp} (K)	T _{sexp} (K)	T _{cmod} (K)	T _{smod} (K)
0	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15
60	304,15	306,15	298,15	299,15	298,18	298,84
120	327,15	342,15	300,15	307,15	298,62	302,93
180	364,15	393,15	304,15	323,15	300,71	313,72
240	404,15	440,15	311,15	344,15	306,17	331,89
300	447,15	489,15	320,15	368,15	316,18	356,54
360	488,15	535,15	333,15	396,15	331,37	386,94
420	528,15	581,15	349,15	426,15	351,86	422
480	569,15	623,15	369,15	455,15	377,51	461,19
540	606,15	664,15	394,15	487,15	408,02	503,4
600	651,15	702,15	418,15	520,15	442,87	548,25
660	700,15	739,15	444,15	554,15	481,7	595,82
720	733,15	771,15	465,15	597,15	524,1	643,05
780	769,15	810,15	480,15	647,15	568,65	689,01
840	799,15	838,15	505,15	700,15	614,41	733,25
900	823,15	839,15	541,15	728,15	659,75	767,85
960	819,15	830,15	571,15	744,15	700,73	787,74
1020	812,15	820,15	604,15	750,15	733,5	796,29
1080	801,15	810,15	633,15	755,15	757,08	798,44
1140	795,15	800,15	659,15	754,15	772,49	797,02
1200	787,15	789,15	676,15	754,15	781,5	793,37
1260	781,15	782,15	691,15	752,15	785,69	788,68
1320	773,15	774,15	702,15	750,15	786,55	783,59
1380	766,15	767,15	710,15	748,15	785,13	777,95
1440	777,15	780,15	717,15	753,15	782,34	776,47
1500	793,15	794,15	724,15	764,15	780,55	781,75
1560	791,15	792,15	733,15	769,15	781,37	786,75
1620	784,15	785,15	738,15	769,15	783,32	786,85
1680	776,15	777,15	744,15	768,15	784,4	783,69
1740	768,15	769,15	748,15	764,15	783,84	778,81
1800	778,15	779,15	753,15	766,15	781,83	777,07
1860	791,15	794,15	756,15	777,15	780,4	781,73
1920	791,15	793,15	760,15	781,15	781,27	786,74

Apêndice E

1980	786,15	787,15	763,15	780,15	783,3	787,47
------	--------	--------	--------	--------	-------	--------

Tabela E3: Dados da análise AV7.

Tempo (s)	T _{gexp} (K)	T _{pexp} (K)	T _{ccexp} (K)	T _{sexp} (K)	T _{cmod} (K)	T _{smod} (K)
0	302,15	302,15	302,15	302,15	302,15	302,15
60	308,15	314,15	302,15	304,15	302,18	303,77
120	333,15	353,15	303,15	319,15	302,66	312,04
180	372,15	403,15	307,15	348,15	304,94	330,1
240	422,15	457,15	312,15	384,15	310,87	358,63
300	472,15	507,15	320,15	422,15	322,08	395,23
360	523,15	557,15	332,15	459,15	339,44	438,06
420	574,15	606,15	347,15	497,15	363,21	486,15
480	622,15	652,15	365,15	537,15	393,31	537,35
540	669,15	697,15	388,15	579,15	429,31	590,37
600	713,15	739,15	409,15	618,15	470,48	643,39
660	756,15	778,15	431,15	663,15	515,84	694,89
720	801,15	816,15	452,15	707,15	564,17	744,98
780	819,15	830,15	472,15	732,15	614,08	780,62
840	811,15	824,15	490,15	740,15	661,47	794,97
900	805,15	815,15	506,15	742,15	701,06	798,04
960	796,15	805,15	528,15	741,15	730,77	796,05
1020	785,15	794,15	551,15	737,15	751,28	790,76
1080	776,15	785,15	574,15	733,15	764,11	784,57
1140	768,15	776,15	595,15	728,15	771,09	778,05
1200	776,15	786,15	613,15	733,15	774,05	779,39
1260	792,15	799,15	629,15	745,15	775,98	787,98
1320	792,15	796,15	642,15	747,15	779,14	791,75
1380	785,15	788,15	653,15	744,15	782,61	789,09
1440	777,15	780,15	662,15	739,15	784,67	783,73
1500	768,15	772,15	669,15	734,15	784,71	777,25
1560	774,15	786,15	674,15	743,15	783,07	779,17
1620	796,15	802,15	679,15	756,15	782,06	789,9
1680	795,15	800,15	683,15	758,15	783,72	794,92
1740	788,15	794,15	686,15	756,15	786,62	793,21
1800	780,15	787,15	688,15	751,15	788,61	788,63
1860	774,15	778,15	690,15	746,15	788,87	782,63
1920	768,15	773,15	692,15	742,15	787,38	777,15
1980	782,15	790,15	695,15	752,15	784,87	781,92

Apêndice E

Tabela E4: Dados da análise AV8.

Tempo (s)	T _{gexp} (K)	T _{pexp} (K)	T _{cexp} (K)	T _{sexp} (K)	T _{cmod} (K)	T _{smod} (K)
0	303,15	303,15	303,15	303,15	303,15	303,15
60	312,15	313,15	304,15	305,15	303,19	304,17
120	335,15	351,15	305,15	318,15	303,79	308,94
180	372,15	400,15	309,15	343,15	306,19	320,26
240	416,15	449,15	315,15	372,15	312,04	339,32
300	463,15	497,15	323,15	403,15	322,68	365,65
360	513,15	545,15	335,15	441,15	338,9	398,69
420	566,15	598,15	351,15	481,15	361,13	438,56
480	608,15	637,15	367,15	514,15	389,67	482,88
540	651,15	679,15	387,15	550,15	423,72	528,74
600	693,15	720,15	409,15	586,15	462,26	576,65
660	738,15	759,15	432,15	626,15	504,6	625,96
720	776,15	796,15	452,15	666,15	550,03	675,15
780	809,15	824,15	472,15	701,15	597,33	721,06
840	809,15	826,15	491,15	720,15	644,23	755,33
900	802,15	819,15	509,15	726,15	685,98	774,01

Tabela E5: Dados da análise AV9.

Tempo (s)	T _{gexp} (K)	T _{pexp} (K)	T _{cexp} (K)	T _{sexp} (K)	T _{cmod} (K)	T _{smod} (K)
0	302,15	302,15	302,15	302,15	302,15	302,15
60	308,15	311,15	302,15	303,15	302,18	302,86
120	334,15	347,15	303,15	317,15	302,64	307,3
180	371,15	397,15	306,15	344,15	304,9	318,72
240	422,15	448,15	312,15	378,15	310,7	338,54
300	470,15	500,15	321,15	411,15	321,65	366,51
360	519,15	549,15	332,15	445,15	338,59	400,92
420	568,15	596,15	348,15	479,15	361,68	440,9
480	616,15	642,15	365,15	512,15	390,79	485,53
540	659,15	685,15	387,15	548,15	425,53	533,24
600	703,15	725,15	410,15	580,15	465,12	582,48
660	741,15	762,15	434,15	614,15	508,56	631,72
720	779,15	799,15	456,15	650,15	554,6	679,94
780	811,15	820,15	474,15	684,15	601,97	724,05
840	817,15	823,15	492,15	702,15	648,18	756,7
900	807,15	814,15	509,15	709,15	689	774,65
960	792,15	802,15	529,15	712,15	721	781,2
1020	782,15	793,15	552,15	712,15	743,37	781,91
1080	775,15	785,15	575,15	711,15	757,64	780,35
1140	769,15	778,15	598,15	709,15	765,96	777,62
1200	778,15	790,15	617,15	715,15	770,31	778,14

Tabela E6: Dados da análise AV10.

Tempo (s)	T _{gexp} (K)	T _{pexp} (K)	T _{cexp} (K)	T _{sexp} (K)	T _{cmod} (K)	T _{smod} (K)
0	302,15	302,15	302,15	302,15	302,15	302,15
60	308,15	314,15	303,15	304,15	302,18	302,89
120	335,15	352,15	304,15	318,15	302,67	307,55
180	378,15	404,15	307,15	344,15	305,05	319,98
240	426,15	453,15	312,15	377,15	311,33	341,01
300	476,15	505,15	321,15	409,15	322,91	369,64
360	526,15	554,15	333,15	443,15	340,53	404,99
420	578,15	604,15	350,15	479,15	364,42	446,36
480	622,15	647,15	368,15	511,15	394,55	491,99
540	668,15	689,15	390,15	547,15	430,22	539,81
600	707,15	728,15	413,15	577,15	470,51	588,78
660	746,15	765,15	436,15	614,15	514,28	637,29
720	785,15	802,15	460,15	655,15	560,34	685,26
780	810,15	820,15	477,15	688,15	607,59	728,12
840	812,15	819,15	493,15	704,15	653,11	757,91
900	804,15	812,15	510,15	712,15	692,45	774,03
960	790,15	799,15	532,15	715,15	722,95	780,07
1020	780,15	790,15	558,15	716,15	744,14	780,31
1080	770,15	780,15	584,15	714,15	757,48	777,92
1140	772,15	781,15	606,15	715,15	764,96	776,05
1200	786,15	798,15	625,15	727,15	769,33	779,93
1260	791,15	797,15	644,15	732,15	773,76	785,96
1320	786,15	791,15	658,15	733,15	778,38	787,76
1380	781,15	783,15	670,15	730,15	781,73	786,05
1440	773,15	775,15	678,15	728,15	783,1	782,2
1500	770,15	774,15	685,15	726,15	782,53	778,43

APÊNDICE F

Dados experimentais das análises AV3 e AV4

As Tabelas F1 e F2 mostram os dados experimentais de temperatura do ambiente do forno (T_g), parede do forno (T_p), da perda de massa do xisto e da conversão durante a pirólise para as análises AV3 e AV4.

Tabela F1: Dados da análise AV3.

Tempo (s)	T_g (K)	T_p (K)	Massa (g)	α
0	304,15	304,15	100,348	0,0000
1	320,15	328,15	100,348	0,0000
2	356,15	373,15	100,348	0,0000
3	404,15	427,15	100,348	0,0000
4	452,15	478,15	100,348	0,0000
5	496,15	525,15	100,348	0,0000
6	544,15	572,15	100,322	0,0020
7	590,15	617,15	100,261	0,0068
8	631,15	660,15	100,124	0,0174
9	658,15	701,15	99,782	0,0441
10	698,15	739,15	99,02	0,1034
11	740,15	776,15	98,25	0,1634
12	794,15	814,15	97,53	0,2194
13	825,15	838,15	96,9	0,2685
14	814,15	833,15	96,03	0,3362
15	810,15	826,15	94,96	0,4195
16	804,15	818,15	93,85	0,5060
17	796,15	806,15	92,6	0,6033
18	789,15	798,15	91,52	0,6874
19	781,15	789,15	90,597	0,7592
20	772,15	781,15	89,92	0,8120
21	766,15	780,15	89,31	0,8595
22	781,15	794,15	88,876	0,8932
23	790,15	799,15	88,489	0,9234
24	781,15	794,15	88,22	0,9443
25	777,15	787,15	88,05	0,9576
26	771,15	780,15	88	0,9615
27	770,15	782,15	87,923	0,9675
28	782,15	796,15	87,778	0,9787
29	786,15	797,15	87,707	0,9843
30	782,15	792,15	87,621	0,9910

Apêndice F

31	772,15	784,15	87,652	0,9886
32	769,15	782,15	87,56	0,9957
33	787,15	798,15	87,505	1

Tabela F2: Dados da análise AV4.

Tempo (s)	T _g (K)	T _p (K)	Massa (g)	α
0	300,15	300,15	106,671	0,0000
1	304,15	307,15	106,671	0,0000
2	328,15	345,15	106,671	0,0000
3	373,15	396,15	106,671	0,0000
4	423,15	450,15	106,671	0,0000
5	473,15	502,15	106,671	0,0000
6	524,15	552,15	106,643	0,0017
7	574,15	600,15	106,612	0,0037
8	623,15	648,15	106,52	0,0094
9	668,15	691,15	106,28	0,0243
10	712,15	731,15	105,85	0,0511
11	754,15	773,15	105,17	0,0934
12	796,15	809,15	104,4	0,1414
13	816,15	824,15	103,6	0,1912
14	816,15	823,15	102,9	0,2347
15	809,15	815,15	102,29	0,2727
16	800,15	805,15	101,77	0,3051
17	791,15	796,15	101,3	0,3344
18	780,15	787,15	100,82	0,3642
19	772,15	778,15	100,41	0,3898
20	772,15	778,15	99,906	0,4211
21	791,15	797,15	99,41	0,4520
22	793,15	800,15	98,76	0,4925
23	789,15	794,15	98,08	0,5348
24	782,15	786,15	97,4	0,5771
25	775,15	777,15	96,75	0,6176
26	769,15	772,15	96,223	0,6504
27	783,15	789,15	95,655	0,6858
28	796,15	801,15	95,12	0,7191
29	795,15	799,15	94,58	0,7527
30	788,15	792,15	94,073	0,7842
31	781,15	785,15	93,63	0,8118
32	773,15	777,15	93,245	0,8358
33	768,15	772,15	92,987	0,8518
34	782,15	788,15	92,68	0,8710
35	792,15	796,15	92,415	0,8875

Apêndice F

36	789,15	794,15	92,179	0,9021
37	784,15	787,15	91,955	0,9161
38	776,15	779,15	91,76	0,9282
39	768,15	773,15	91,64	0,9357
40	779,15	787,15	91,469	0,9463
41	798,15	805,15	91,325	0,9553
42	800,15	806,15	91,179	0,9644
43	793,15	800,15	91,055	0,9721
44	785,15	792,15	90,935	0,9796
45	777,15	784,15	90,833	0,9859
46	769,15	776,15	90,777	0,9894
47	776,15	784,15	90,681	0,9954
48	790,15	798,15	90,607	1,0000
