



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia Química – FEQ

**JULIANA PEDRILHO FOLTIN**

ESTUDO DO XISTO AVALIANDO A MODELAGEM CINÉTICA E  
CARACTERIZAÇÃO DA PIRÓLISE

STUDY OF OIL SHALE EVALUATING THE KINETIC MODELING AND  
CHARACTERIZATION OF PYROLYSIS

CAMPINAS – SÃO PAULO

2017

**JULIANA PEDRILHO FOLTIN**

**ESTUDO DO XISTO AVALIANDO A MODELAGEM CINÉTICA E  
CARACTERIZAÇÃO DA PIRÓLISE**

*Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
Química da Universidade Estadual de  
Campinas, como parte dos requisitos exigidos  
para obtenção do título de Doutora em  
Engenharia Química*

*Orientador:* Antonio Carlos Luz Lisbôa

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO

FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA  
JULIANA PEDRILHO FOLTIN, E ORIENTADA  
PELO PROF. DR. ANTONIO CARLOS LUZ  
LISBÔA.

CAMPINAS – SÃO PAULO

2017

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 140322/2013-2

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

F731m Foltin, Juliana Pedrilho, 1984-  
Estudo do xisto avaliando a modelagem cinética e caracterização da pirólise / Juliana Pedrilho Foltin. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Cinética. 2. Pirólise. 3. Xisto. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz, 1954-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of oil shale evaluating the kinetic modeling and characterization of pyrolysis

**Palavras-chave em inglês:**

Kinetics

Pyrolysis

Oil shale

**Área de concentração:** Engenharia de Processos

**Titulação:** Doutora em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Antonio Carlos Luz Lisbôa [Orientador]

Elizabete Jordão

Gustavo Doubek

Waldir Pedro Martignoni

Jose Placido

**Data de defesa:** 19-10-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Juliana Pedrilho Foltin e aprovada em 19 de outubro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

---

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa - FEQ/UNICAMP – Orientador

---

Profa. Dra. Elizabete Jordão - FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Gustavo Doubek - FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Waldir Pedro Martignoni – PETROBRÁS/SIX

---

Prof. Dr. Jose Placido – UNIFESP/ DEQ

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros da comissão examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

*“Na vida não há prêmios nem castigos.  
Somente consequências”.*  
*(Robert Green Ingersoll)*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

Ao Guilherme Nardin Prado, meu eterno namorado e futuro esposo, sei que sem ele este trabalho não seria o mesmo. Obrigada pela motivação, pela insistência em continuar trabalhando nos erros, pela paciência e ajuda.

A minha família e amigos, que fizeram parte durante todo esse trajeto do doutorado, desde as aulas até este trabalho final, e a todas as pessoas que fizeram de alguma forma parte deste trabalho, contribuindo para o meu crescimento e desenvolvimento pessoal.

Às pessoas as quais conheci durante minha experiência fora do país, que colaboraram e ajudaram no meu crescimento profissional durante o doutorado sanduíche na Universidade de Alberta.

Ao professor Doutor Arno de Klerk, que orientou o trabalho durante minha permanência na Universidade de Alberta.

Ao meu orientador e amigo, Antonio Carlos Luz Lisbôa. Acredito que para realmente dar certo, ter uma ligação pessoal e profissional com quem trabalha é sinal de que estamos no caminho certo.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento CNPq, pelo apoio financeiro e ao Ciências sem Fronteiras pelo doutorado sanduíche.

## RESUMO

A matéria orgânica no xisto está estreitamente disseminada com a matéria mineral, podendo ser liberada por pirólise. O xisto possui querogênio, matéria orgânica que pode ser convertida em óleo de xisto através do processo de pirólise. Alternativas estão sendo estudadas para o petróleo, entre as quais o xisto, que por meio do processo de pirólise possibilita produzir os similares derivados do petróleo. Este trabalho descreve as características da cinética de pirólise de xisto da Formação Irati, através de ajuste dos modelos dos parâmetros do processo e de sua caracterização, fornecido pela Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (SIX), PETROBRAS, localizada na cidade de São Mateus do Sul, Paraná. Análise Termogravimétrica (TGA) foi utilizada para estudar o comportamento da pirólise de xisto utilizando-se temperaturas de 100 °C a 900 °C. Os parâmetros cinéticos energia de ativação e fator pré-exponencial foram calculados através dos modelos de Coats-Redfern, Friedman, Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e o método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO). A partir destes modelos propostos pela literatura foram estudados os dados a fim de se obter resultados compatíveis para uma possível otimização do processo. Além disso, outras análises como Difração de Raio -X, Fluorescência de Raio-X, Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), foram de fundamental importância para as conclusões. Os resultados obtidos foram correlacionados entre si e mostraram o comportamento do xisto no processo de pirólise.

Palavras-chave: cinética, model fitting, model-free, pirólise, xisto.

## ABSTRACT

The organic content in oil shale is closely disseminated to the mineral matter and can be released by pyrolysis. Oil shale has kerogen, organic matter that can be converted to oil shale through the pyrolysis process. Alternatives are being studied for petroleum, among which shale, which through the process of pyrolysis makes it possible to produce the similar petroleum derivatives. This thesis describes the characteristics of the shale pyrolysis kinetics of the Irati Formation, through adjustment of the process parameter models and their characterization, provided by the Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (SIX), PETROBRAS, located in the city of Sao Mateus do Sul, Paraná. Thermogravimetric Analysis (TGA) was used to study the behavior of shale pyrolysis in a range of 100 °C to 900 °C. The kinetic parameters of activation energy and pre-exponential factor were calculated using the Coats-Redfern, Friedman, Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Flynn-Wall-Ozawa (FWO) models. From these models proposed in the literature the data were studied in order to obtain compatible results for a possible optimization of the process. In addition, other analyzes such as X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FT-IR), were of fundamental importance to the conclusions. The results obtained were correlated with each other and showed the behavior of the oil shale by the pyrolysis process.

Keywords: kinetics, model fitting, model-free, pyrolysis, shale.



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Processo Petrosix®.....	21
Figura 2: Organograma dos experimentos realizados.....	42
Figura 3: Dados obtidos da massa entre 100 °C a 900 °C através do TGA.....	49
Figura 4: Massa relacionada a três regiões de temperatura em diferentes taxas de aquecimento. ....	52
Figura 5: Dados de massa obtidos entre 350 °C a 600 °C através do TGA.....	53
Figura 6: Regiões de temperatura de perda de massa de xisto ilustrado através de dados de TGA em $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C /min. ....}$	53
Figura 7: Derivada da massa em relação ao intervalo de temperatura 300 °C a 700 °C.....	55
Figura 8: Massa ao longo do tempo para diferentes taxas de aquecimento.....	56
Figura 9: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier para o xisto aquecido a diferentes temperaturas: 350 °C, 410 °C e 470 °C. ....	59
Figura 10: Modelo proposto da partícula de xisto por Lisbôa, 1997 (Adaptado).....	61
Figura 11: Os padrões de difração de raios- X para óxido de Ferro e Quartzo. ....	61
Figura 12: Padrões de difração de raios-X para Óxido de Ferro e Quartzo.....	62
Figura 13: Padrões de difração de Raio-X para os elementos encontrados.....	62
Figura 14: Dados aplicados para o modelo de Coats-Redfern.....	65
Figura 15: Modelo de Coats-Redfern para diferentes conversões. ....	66
Figura 16: Dados aplicados para o modelo de Friedman.....	67
Figura 17: Modelo de Friedman para diferentes conversões.....	67
Figura 18: Dados aplicados para o modelo de Flynn–Wall–Ozawa (FWO). ....	68
Figura 19: Modelo de Flynn–Wall–Ozawa (FWO) para diferentes conversões.....	68
Figura 20: Dados aplicados para o Modelo de Kissinger–Akahira–Sunose (KAS). ....	69
Figura 21: Modelo de Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) para diferentes conversões.....	69
Figura 22: Conversão do querogênio.....	72
Figura 23: Variação da energia de ativação em relação a conversão. ....	72

Figura 24: Modelo de Kissinger para diferentes taxas de aquecimento. ....	73
Figura 25: Fluxo de calor para diferentes taxas de aquecimento.....	75
Figura 26: Análise cinética através do DSC pelo método ASTM E698-11. ....	76
Figura 27: Conversão de FWO para diferentes taxas de aquecimento. ....	77

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Identificação dos minerais do xisto por Espectroscopia de Infravermelho (Farmer, 1974). .....	24
Tabela 2: Tipo de reações térmicas para determinados minerais. ....	26
Tabela 3: Funções integrais dos mecanismos reacionais propostos pela literatura, Brems et al., 2011; Masnadi et al., 2014; Gao et al., 2013; Chen e Wang, 2007. ....	33
Tabela 4: Equações aproximadas dos métodos cinéticos estudados (Bai et al, 2015 adaptado) .....	34
Tabela 5: Equação aproximada do método cinético de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Bai et al., 2015 adaptado. ....	41
Tabela 6: Caracterização da amostra de xisto (%). ....	46
Tabela 7: Elementos presentes no xisto da Formação de Irati, analisado por FRX. ....	47
Tabela 8: Propriedades físicas do xisto cru e do xisto retornado. ....	47
Tabela 9: Dados de temperatura para decomposição do xisto e rápida pirólise. ....	50
Tabela 10: Perda de massa registrada pelo TGA em duas temperaturas intermediárias e à temperatura máxima de análise. ....	51
Tabela 11: Características dos picos no espectro FT-IR das composições principais em xisto, Fan et al. (2015). ....	58
Tabela 12: Dados obtidos para o modelo de Coats-Redfern. ....	66
Tabela 13: Fator pré-exponencial calculado ( $k_0$ em $\text{min}^{-1}$ ) e energia de ativação (E em kJ/mol) para o processo de pirólise utilizando o método Model-Free. ....	70
Tabela 14: Comparativos de modelos estudados variando a conversão, com os valores de Energia de ativação em kJ/mol de produto. ....	71
Tabela 15: Valores obtidos para o Modelo de Kissinger. ....	73
Tabela 16: Temperaturas de pico usadas para o DSC para diferentes taxas de aquecimento ..	75
Tabela 17: Fator pré-exponencial calculado ( $k_0$ ) e energia de ativação (E) para o processo de pirólise de acordo com a norma ASTM E698-11 .....	76
Tabela 18: Fator pré-exponencial calculado ( $k_0$ ) e energia de ativação (E) para o modelo de Flynn-Wall-Ozawa .....	77

## NOMENCLATURA

DSC = Calorimetria de Varredura Diferencial

$dM$  = derivada em relação a massa

$dT$  = derivada em relação a temperatura

DXR = Difração de Raio-X

$E$  = Energia de Ativação (kJ/mol) de produto

FT-IR = Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FXR = Fluorescência de Raio-X

$f(\alpha)$  = Modelo de reação

$g(\alpha)$  = Modelo de reação integrado

$k$  = Constante da reação

$k_0$  = Fator pré-exponencial ( $s^{-1}$ )

$m_0$  = massa inicial da amostra (mg)

$m$  = massa da amostra em (mg)

$m_f$  = massa da amostra final (mg)

$n$  = ordem da reação

$R$  = Constante dos gases ( $8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$R^2$  = Coeficiente de correlação

$t$  = tempo (s)

$T$  = Temperatura

$T_{\max}$  = Temperatura da taxa máxima de

TGA = Analisador Termogravimétrico

### **Símbolos gregos**

$\alpha$  = Conversão da reação

$\beta$  = Taxa de aquecimento

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. MÉTODO CINÉTICO.....	31
3.2. MODELOS CINÉTICOS .....	35
3.2.1. Model Fitting de Coats - Redfern.....	35
3.2.2. Model – Free .....	36
3.2.3. Método ASTM E698-11 e Model - Free.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1. Materiais .....	42
4.2. Métodos .....	42
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	43
4.2.2 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) .....	43
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	43
4.2.4 Difração de Raio-X (DRX).....	44
4.2.5 Fluorescência de Raio-X (DRF).....	44
4.2.6 Análise dos Elementos .....	45
4.2.7 Análise Imediata.....	45
4.2.8 Adsorção Física.....	45
5. RESULTADOS e DISCUSSÃO .....	46
5.1. Caracterização do Xisto .....	46
5.2. Pirólise por TGA.....	48
5.3. Pirólise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	56
5.4. Impacto dos Minerais.....	59
5.5. Model-Free e Model-Fitting .....	63
5.6. Calorimetria de Varredura Diferencial .....	74
6. CONCLUSÃO .....	79
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82
9. ANEXOS.....	89

9.1.	DADOS - TGA .....	89
9.2.	DADOS - DSC.....	99

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o petróleo vem sendo motivo de estudo em busca de inovações e melhoras tanto para a questão de processamento como para impactos ambientais. Nesse contexto, o xisto passa a ser um objeto de estudo, resultando em estudos de formação de óleo e gás, assim como sua recuperação em diferentes processos.

Segundo Gerasimov et al. (2017), o crescimento contínuo do consumo de energia no mundo aponta para o esgotamento dos recursos energéticos tradicionais, como petróleo, gás e carvão, portanto a utilização de fontes alternativas de energia tem uma grande importância para um futuro próximo. Uma dessas fontes alternativas pode ser o xisto, devido às enormes reservas e potencial para substituir o petróleo e seus derivados. O xisto tem um teor elevado de matéria mineral que está estreitamente integrado com a matéria orgânica, o querogênio. A proporção em massa de C/H é aproximadamente igual a oito, que é próximo da proporção correspondente para o óleo cru. A pirólise ou autoclivagem do xisto betuminoso faz com que seja possível processar até 90% de querogênio gerando derivados semelhantes ao petróleo, bem como produtos químicos.

Tissot e Welte (1984) comentam que as rochas oleígenas são geradas a partir da transformação da matéria orgânica acumulada em rochas sedimentares quando submetidas a condições termoquímicas adequadas ao longo do tempo geológico. Dentre os minerais há principalmente quartzo, feldspatos e argilominerais dentre outros minerais.

Estudar o efeito do processo térmico (pirólise) no xisto pirobetuminoso gera novos conhecimentos sobre a eficiência do processamento e possibilita projetar novas tecnologias. Também contribui para melhor compreensão dos produtos e resíduos gerados pelo processo de pirólise.

Outro aspecto importante em termos de desenvolvimento é a demanda de energia que vem crescendo com o aumento populacional. O crescimento econômico de países antes considerados subdesenvolvidos tende a aumentar sua demanda energética, na tentativa de ao menos manter seu padrão de desenvolvimento.

Frente a esta grande necessidade de otimização e melhorias no processamento de xisto, a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias que maximizem o seu uso é um grande



desafio. Modelos que representam a geração de óleo e gás a partir de xisto demandam estudos cinéticos e de fenômenos de transferência de calor e massa. A industrialização desses processos demanda altos investimentos em função da necessidade de um equipamento denominado retorta, sendo este responsável pela extração da matéria orgânica da rocha por aquecimento (pirólise). Partindo de modelos matemáticos e numéricos em sistemas de partículas isoladas ou em conjunto, bem como a influência do gás de pirólise no processo, os modelos podem, então, ser usados para descrever as trocas de calor que ocorrem dentro do reator nas zonas de secagem, aquecimento e pirólise.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo descrever as características cinéticas da degradação térmica por pirólise de xisto pirobetuminoso e avaliar a composição química e física do xisto e seus impactos na pirólise. Um dos métodos a ser utilizado será a análise termogravimétrica (TGA), a elevadas temperaturas e diferentes taxas de aquecimento, para avaliar a perda de massa do material. Também serão avaliados parâmetros cinéticos por meio de dados de perda de massa do material representando a cinética química estudada. Os modelos de dados serão ajustados através de métodos Model-Free e Model-Fitting a fim de se obter os parâmetros de energia de ativação e o fator pré-exponencial. Os parâmetros obtidos serão avaliados para otimizar processos industriais em termos de energia, perdas e custos. Em paralelo, serão feitas análises de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Difração de Raio-X (DRX), Fluorescência de Raio-X (FRX) e Análise dos Elementos para a caracterização do material, a fim de se entender detalhadamente o comportamento das reações orgânicas e obter melhores conclusões sobre o comportamento do xisto ao longo do processo.

## 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar a composição química de amostras de xisto cru;
2. Determinar, através de análises térmicas, como a Análise Termogravimétrica e a Calorimetria de Varredura Diferencial, as transformações que ocorrem durante a pirólise;
3. Verificar a existência de heterogeneidades composicionais do xisto da Formação Irati;
4. Entender o comportamento da desvolatilização ao longo do processo;
5. Efetuar análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Difração de Raio-X (DRX), Fluorescência de Raio-X (FRX), Análise Imediata e Adsorção Física (ASAP), correlacionando com as análises térmicas.
6. Comparar os parâmetros cinéticos com os da literatura.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O xisto, que é uma rocha sedimentar, é um composto sólido em que se encontra uma percentagem variável de matéria orgânica (5% a 30%), da qual se pode obter óleo para fins energéticos. Nem todas essas substâncias orgânicas, de onde se obtém o óleo, apresentam composição e características similares, tendo de ser submetidas a processos diferentes para se chegar ao betume. Este é, por sua vez, o termo atribuído a qualquer substância não-volátil, escura ou preta, de dureza variável, composta quase totalmente de carbono e hidrogênio, com pouco oxigênio, nitrogênio e enxofre, e que ocorre naturalmente junto com os xistos (ou areias betuminosas), extraído por meio de solventes orgânicos, ou por meio da pirólise, isto é, a transformação de matéria sólida em estado gasoso e líquido por retortas de aquecimento.

A diferença entre betuminoso e pirobetuminoso reside na maneira de obter os produtos. O último termo aplica-se à obtenção dos produtos pela pirólise, enquanto que o betuminoso se refere a qualquer tipo de xisto do qual se pode extrair produtos por solventes. O xisto pode ser classificado como argila metamórfica, pois é uma rocha metamórfica de origem sedimentar. Além disso, o xisto é fonte energética não renovável caracterizado por uma baixa capacidade calorífica e alto teor de cinza mineral, além de ser considerado como a maior fonte conhecida em potencial de hidrocarbonetos no mundo.

Segundo Yan et al. (2013), o xisto é um material de grão fino, natural, impermeável, laminado, preto ou marrom, contendo material orgânico complexo de elevado peso molecular denominado querogênio, que está distribuído em uma matriz inorgânica (LISBÔA, 1997). É um combustível fóssil semelhante ao carvão, com um teor mineral mais elevado. Acredita-se que a parte mineral afeta a reação da matéria orgânica.

Segundo a revista Exame (2014), apesar de não haver números exatos sobre o volume de gás de xisto possível de ser extraído, estimativas da Agência Internacional de Energia (AIE) já colocam o Brasil entre os 10 países com as maiores reservas nacionais de gás de xisto.

A maior parte de xisto que ocorre no Brasil, segundo dados fornecidos pela PETROBRAS (2010), pertence à Formação Irati, que está presente nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás. A reserva de xisto de São Mateus do Sul, situada na Bacia do Paraná, é explorada pela Petrobras/SIX e é a que apresenta as condições mais favoráveis para o aproveitamento econômico dos seus recursos

em óleo. Esta unidade industrial processa cerca de 7800 toneladas de xisto de petróleo diariamente, gerando 3800 barris de petróleo, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito e 75 toneladas de enxofre MILANI et al. ( 2007 ).

A Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (SIX) é umas das responsáveis pelo processamento e aproveitamento do xisto. O processamento do minério ocorre aquecendo-se a rocha em torno de 500 °C em ambiente isento de oxigênio, produzindo óleo e gás. Para aquecer o material sólido é utilizada uma retorta, que, além de ser o principal equipamento do processo, apresenta a função de trocador de contato direto entre xisto e gás, até atingir a temperatura de pirólise, conforme é apresentado na Figura 1. Assim, os seguintes produtos são obtidos:

- Gás combustível para consumo local e gás liquefeito para consumo doméstico ou matéria-prima;

- Nafta, utilizado como matéria-prima industrial;

- Óleo, utilizado como combustível industrial;

- Enxofre;

Como subprodutos da retortagem se enquadram:

- Cinzas de xisto, insumo industrial para produção de cimento;

- Torta oleosa, combustível sólido alternativo para lenha e carvão mineral;

- Finos de xisto, insumo energético com aproveitamento por combustão;

- Xisto retortado, insumo industrial para produção de cerâmica vermelha;

- Cal xisto, corretivo de acidez para solos agricultáveis.

Depois de minerado a céu aberto, o xisto vai para um britador, o qual reduz o tamanho das pedras até a faixa granulométrica adequada ao processo. Essas pedras são então levadas à retorta, onde são pirolisadas (tratadas termicamente), fazendo com que a matéria orgânica contida seja liberada sob forma de óleo e gás.

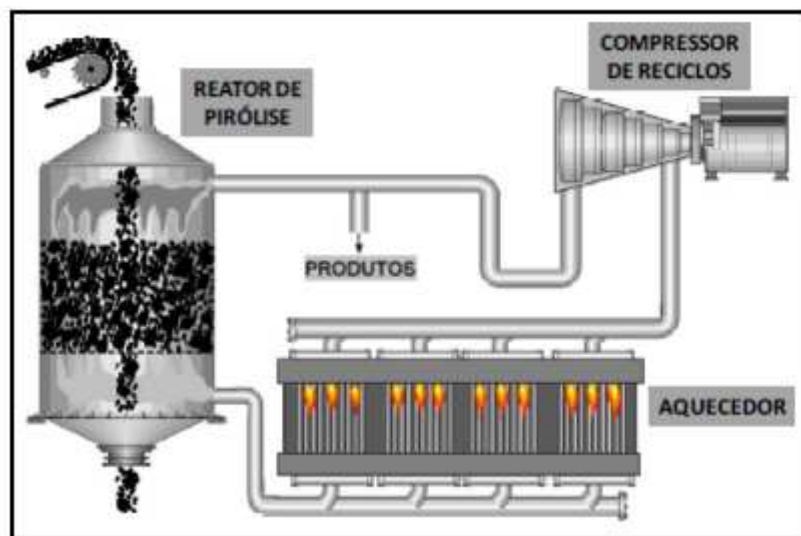


Figura 1: Processo Petrosix®.

Fonte: Motta, 2009.

Segundo Janković (2013), a decomposição térmica do xisto é a única forma recomendada de se obter óleo líquido a partir da matéria orgânica insolúvel (querogênio). O querogênio presente no xisto é uma mistura heterogênea complexa de compostos orgânicos. A cinética de pirólise é sem dúvida uma soma de muitas reações diferentes que fornecem o produto oleoso e gasoso (KAMALI e MIRSHADY, 2004). Para que o potencial energético do xisto seja maximizado, os processos de conversão de xisto pirotetuminoso ao óleo devem ser estudados utilizando-se diferentes condições modificando por exemplo, taxa de aquecimento, a atmosfera do meio experimental, a temperatura final e o tamanho de partícula, para obter os parâmetros cinéticos e fomentar a otimização do processo de reação (MOINE et al., 2016; SHEN et al., 1991; AHMAD e WILLIAMS 1998 e NAZZAL 2008).

Bai et al. (2015) citam a questão energética como um assunto discutido e preocupante em relação ao futuro do fornecimento de energia. Citam que o xisto é composto por materiais orgânicos distribuídos numa matriz inorgânica. Na verdade, as reservas de xisto são consideradas parte de reservas de petróleo do mundo, porque os preços elevados do petróleo e novas tecnologias permitem a extração de óleo e gás.

A Análise Termogravimétrica (TGA) e a Termogravimetria diferencial (TG /DTG) têm sido utilizadas na avaliação das características térmicas de combustíveis fósseis por técnicas isotérmicas e técnicas não isotérmicas. Lee (1991) ressalta que a pirólise não isotérmica

elimina os erros causados pelo período de indução térmica e permite uma rápida varredura de toda a faixa de temperatura de interesse.

Há vários passos e mecanismos ocorrendo durante a pirólise de xisto. Sua energia de ativação tende a variar à medida que a conversão aumenta. A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) propõe que os métodos isoconversionais são adequados para a análise cinética complexa de combustíveis fósseis, porque eles dependem da temperatura e do grau de conversão, sem a necessidade de assumir o modelo de reação (BAI et al, 2015). Além disso, a ICTAC recomenda também o uso de várias taxas de aquecimento em vez de uma única taxa de aquecimento (VYAZOVKIN et al., 2011).

Jaber et al. (2010) mencionam o estudo da cinética da decomposição térmica de xisto em diferentes regiões do mundo, e relatam sugestões quanto aos mecanismos de decomposição. Muitos estudos termogravimétricos foram realizados sob condições isotérmicas (com taxas de reações determinadas à temperatura constante), mas este método envolve algumas imprecisões. É mais adequado utilizar um método não isotérmico para determinar os parâmetros cinéticos do processo de pirólise; simulam-se assim as condições em escala comercial de retortagem de xisto. Assim, a técnica não isotérmica de determinar a cinética da reação, tal como a energia de ativação, tem sido a preferida por muitos pesquisadores. A cinética de degradação térmica de uma pequena amostra de partículas de xisto pode ser obtida utilizando um aparelho de TGA, o qual registra as mudanças de massa de uma pequena amostra de xisto com o tempo. Por conseguinte, pode ser utilizada para determinar as características de desvolatilização, bem como para determinar os parâmetros cinéticos. O comportamento do processo de pirólise de xisto é considerado complicado porque o xisto é uma mistura complexa de querogênio e minerais. Também, o material produzido por pirólise é o resultado de várias reações químicas que ocorrem simultaneamente em série e em paralelo, ao passo que o TGA mede a variação da massa total, que ocorre devido às reações.

A cinética não isotérmica pode ser classificada por diferentes métodos de modelagem: Model-Free e Model Fitting. Ambos os métodos têm seus benefícios. Eles se complementam ao invés de concorrerem. Para estes métodos, o essencial é que a velocidade de reação para uma determinada conversão ( $\alpha$ ) dependa apenas da temperatura (T). O conhecimento dos parâmetros cinéticos é obrigatório na modelagem matemática do reator e na otimização das condições do processo (SCACCIA, 2013).

Kissinger (1956) e Ozawa e Flynn (1966) demonstraram que a técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC), baseada na relação linear entre temperatura de pico e a taxa de aquecimento, pode ser utilizada para determinar os parâmetros cinéticos de reação (energia de ativação, taxa de reação). Estes métodos e as suas versões modificadas são amplamente utilizados para a investigação da decomposição térmica de materiais orgânicos, polímeros e produtos petrolíferos.

Yan et al. (2013) comentam que os minerais contidos no xisto incluem carbonatos e silicatos, além de alguns outros componentes de pequeno conteúdo, como pirritas. A desmineralização do xisto pode ser realizada por métodos físicos e químicos. Os métodos químicos envolvem o tratamento com produtos químicos diferentes e são geralmente melhores do que os métodos físicos para remover os minerais mais finos disseminados e organicamente combinados (SISKIN, 1989).

Sun et al. (2014) comenta sobre a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), utilizada para auxiliar na identificação dos hidrocarbonetos e identificar um grupo particular de minerais. Mesmo assim, é difícil obter uma avaliação quantitativa correta a partir dos picos FT-IR sobrepostos de querogênio com minerais. Os padrões de difração de raio-X (DRX) podem fornecer informações abrangentes sobre a estrutura cristalina do mineral. A cromatografia gasosa de massa (GC-MS), um método estabelecido de análise geoquímica orgânica, é um método versátil que pode distinguir cada pico de óleo e gás de xisto.

Uma vantagem adicional do FT-IR em relação a outras abordagens quantitativas é que o FT-IR pode ser realizado *in situ* na escala micrométrica, a que é especialmente atraente para analisar a heterogeneidade estrutural do xisto em termos de mineralogia, porosidade e tipos de matéria orgânica. Em contrapartida, esta heterogeneidade limita o valor local das análises de xistos tradicionais para prever a produtividade do óleo/gás. As técnicas de micro reflexão de FT-IR possuem as vantagens de fácil preparação de amostras, capacidade de analisar exatamente a mesma área que a microscopia de luz refletida padrão e, mais importante, a caracterização de áreas tão pequenas quanto  $20 \times 20 \mu\text{m}$ . Portanto, o micro FT-IR é particularmente adequado para tratar a heterogeneidade de carvões e folhelhos de matéria orgânica em alta resolução, de acordo com CHEN (2014).

Bhargava (2005) relata sobre a Refletância Difusa da Espectroscopia de Transformada de Fourier Infravermelha (DRIFTS), como uma maneira mais barata e mais rápida de avaliar



o rendimento de óleo e os conteúdos minerais do xisto. O DRIFTS tem a vantagem de obter rapidamente resultados quantitativos de ambos os materiais orgânicos e minerais de xisto de forma não destrutiva. Na região do IR médio, o teor de querogênio é associado principalmente com a intensidade do pico alifático com  $2935\text{ cm}^{-1}$  de comprimento de onda. Snyder et al. (1983), relataram que as faixas estão associadas com minerais de carbonato para FT-IR. Eles descreveram o número de onda característico de onda da banda para ankerita ( $876\text{ cm}^{-1}$ ,  $727\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$ ), dolomita ( $882\text{ cm}^{-1}$ ,  $729\text{ cm}^{-1}$ ), siderita ( $873\text{ cm}^{-1}$ ,  $741\text{ cm}^{-1}$ ), calcita ( $877\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$ ) e aragonita ( $856\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$ ). Cronauer (1982) relatou a associação de minerais como quartzo e argila para as bandas  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. No entanto, a sobreposição de diferentes bandas de querogênio com as de outros minerais dificulta uma avaliação quantitativa do complexo de querogênio.

Conforme o trabalho de dissertação feito por Cogo S. L. (2008) “Um estudo dos subprodutos e rejeitos do Xisto por Ressonância Paramagnética Eletrônica”, a Tabela 1 identifica alguns mineiras do xisto (Farmer, 1974).

- Pico forte, apresenta-se com menos de 80% de absorção;
- Pico fraco, apresenta-se com menos de 20% de absorção;
- Pico médio, apresenta-se com menos de 40% de absorção.
- Pico muito forte, apresenta-se com mais de 80% de absorção;
- Pico muito fraco, apresenta-se com menos de 10% de absorção;

Tabela 1: Identificação dos minerais do xisto por Espectroscopia de Infravermelho (Farmer, 1974).

Mineral	Identificação das bandas	
	Região (cm <sup>-1</sup> )	Características
Argilominerais do Grupo 2:1, Micas		
Ilita Duas folhas de silicato tetraédrico e uma folha de hidróxido octaédrico)	3630	pico forte
	3400	pico fraco
	1640	pico fraco
	1150	ombro
	1080-72	ombro
	1025-10	pico muito forte e largo
	927-20	ombro largo
	870	ombro
	824-22	pico muito largo e fraco
	804-797	pico fraco
	777-53	pico largo e fraco
	709	pico muito fraco
	620	ombro
530-25	pico muito fraco e largo	
470-65	pico muito fraco e largo	
435-30	ombro largo	
Camadas Mistas		
Muscovita	3730	pico forte
	3448-30	pico forte
	1075-60	ombro
	1030-21	pico forte e largo
	1000-991	ombro
	940-24	pico fraco e largo
	831-27	ombro
	810	pico muito fraco
	755-50	ombro
692-87	muito fraco e largo	
435-15	ombro	
Paragonita	3640	pico médio
	1082	ombro
	994	pico muito forte e largo
	930	ombro
	875	ombro
	834	ombro
	808-03	pico fraco
	755-50	pico muito fraco
	695	ombro
	650	ombro
625-15	ombro	
590	ombro largo	
Biotita	3700	pico fraco e largo
	3448	pico forte
	1067-50	ombro
	1023-988	pico forte e largo
	1620-13	pico forte
	975-70	ombro
	920	ombro
612	ombro largo	
462-49	pico forte e largo	
Clorita	3660	ombro
	3560	pico médio
	3400	pico médio
	3340	pico médio e largo
	1640	pico muito forte e largo
	1610	pico muito forte e largo
	1081	pico muito forte
	940	ombro
	825	pico muito forte
	692	pico médio e largo
	612	pico médio
555	ombro largo	
528	pico forte e largo	
475	pico forte e largo	

Argilominerais do Grupo da Caolinita		
Grupo da Caolinita	3696	pico forte
	3670-56	ombro médio
	3645	ombro
	3630-241	pico muito forte
	1117-05	pico forte
	940-35	ombro médio
	918-09	pico forte
	800-784	ombro
	760-48	ombro
	700-686	pico médio
	605	pico fraco
542-35	pico forte	
475-68	pico forte	
435-28	pico forte	
Dolomita		
Dolomita	2900	pico muito fraco
	2530	pico muito fraco
	2300	pico muito fraco
	1818-10	pico muito fraco
	1620	pico fraco
	1450-30	pico muito forte e largo
	1315	ombro
896-79	pico médio	
Feldspatos Plagioclásio		
Albita	1165-50	ombro médio e largo
	1133	ombro médio
	1103-1095	ombro médio
	1045-28	ombro médio
	1010	ombro
	1004-99	pico muito forte
	650-45	pico forte
	610	ombro largo
	587	pico médio e largo
	533	pico médio
	470	ombro
	460	pico médio
	425	pico médio
	Anortita	1440
1160-35		pico forte
1085-77		pico médio
773		ombro
758-56		pico fraco e largo
728-27		pico fraco e largo
668-62		ombro
484-67		pico fraco
470		pico fraco e largo
433		ombro
Gipsita		
Gipsita	2195	pico médio e largo
	1693-80	pico fraco
	1630-22	pico forte
	1093	pico fraco
	1018	pico muito fraco
	720	pico muito fraco
	673-61	pico médio
	605-595	pico médio e largo
470-60	pico médio e largo	
Pirita		
Pirita	1190	ombro largo
	1150	ombro largo
	1125	ombro largo
	1110	ombro largo
	418	pico forte
412	ombro	
Quartzo		
Quartzo	1200	pico muito fraco
	1172-70	ombro
	1150	ombro
	1090-76	pico muito forte e largo
	915	pico muito fraco
	697-2	pico fraco
	668	pico fraco
	522-03	pico médio
	479	pico forte
	462-50	pico forte

Como em qualquer análise mineralógica, a Difração de Raio-X (DRX) desempenha um papel importante na identificação das fases minerais presentes no xisto. No entanto, durante a interpretação de dados obtidos através do DRX em xisto, há considerações especiais. Ao

contrário de muitas outras rochas, o xisto tem uma grande quantidade de matéria não difratada, principalmente devido à presença de querogênio, que é amorfo. O DRX é utilizado principalmente como um método para identificar e quantificar quaisquer fases minerais cristalizadas presentes no xisto. É a única técnica que pode fornecer os dados quantitativos sobre as fases minerais cristalizadas de uma amostra (BHARGAVA, 2005).

De acordo com Chen (2014) a análise mineralógica da massa de xisto depende principalmente de Difração de Raios-X (DRX). Embora possa realizar a identificação qualitativa de fases cristalinas em rochas com rapidez e precisão, muitos estudos anteriores reconhecem que a DRX tem alguns problemas inerentes à análise quantitativa em amostras de rochas sedimentares, especialmente quando minerais argilosos pouco cristalinos são abundantes como em xistos. Isto deve-se principalmente ao pequeno tamanho de partícula e aos efeitos de orientação não controlados, aliados à variabilidade natural nos padrões de difração mineral. A coexistência de componentes amorfos e não-difratadores (por exemplo: querogênio, a fração não solúvel da matéria orgânica sedimentar) resultará em ainda maior dificuldade na análise quantitativa de DRX.

Para a difração de Raio-X, Lee et al. (2007) listaram alguns minerais encontrados no xisto, Tabela 2.

Tabela 2: Tipo de reações térmicas para determinados minerais.

<b>Minerais</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Tipo de reação térmica</b>	<b>DTA pico de Temperatura (°C)</b>
Calcita	$\text{CaCO}_3$	Dissociação	860 - 1010
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dissociação	760 - 940
Analcita	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Desidratação, Dissociação	150 - 400
Pirita	$\text{FeS}_2$	Oxidação, Dissociação	550
Illita	$\text{KAl}_4\text{Si}_7\text{AlO}_{20}(\text{OH})_4$	Desidroxilação	100 - 150, 550, 900
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Dissociação	-
Quartz	$\text{SiO}_2$	Transformação cristalográfica	575

Fonte: Branch M.C., Progress in Energy and Combustion Science 5, 193, 1979. (Adaptado)

Segundo McIntosh et al. (1990), dentre os minerais presentes no xisto encontra-se a dolomita, uma forma mineral do carbonato duplo de cálcio e magnésio,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , com uma estrutura cristalina semelhante à da calcita, contendo uma célula trigonal centrada na face (DEER, 1962). Muitas vezes, dependendo das condições adotadas durante a etapa de aquecimento (450 °C), a dolomita se decompõe em duas fases separadas, conforme apresentam as reações (1) e (2):



Para o processo de decomposição dos minerais como dolomita, calcita e magnesita por exemplo, o que ocorre é que para temperaturas mais baixas, a decomposição da estrutura dolomítica libera dióxido de carbono a partir dos íons de carbonato associados com parte de magnésio da estrutura, acompanhada pela formação de calcita e óxido de magnésio. O que se presume é que quanto maior a elevação de temperatura, mais a calcita se decompõe com consequente aumento da liberação de dióxido de carbono.

Nesse sentido, Herce et al. (2015) consideram que a dolomita é composta principalmente de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ , apresentando um comportamento de decomposição diferente de seus respectivos óxidos. A calcinação de  $\text{MgCO}_3$  acontece a temperaturas mais baixas e mais rapidamente do que a do  $\text{CaCO}_3$ , de acordo com a reação apresentada a seguir:



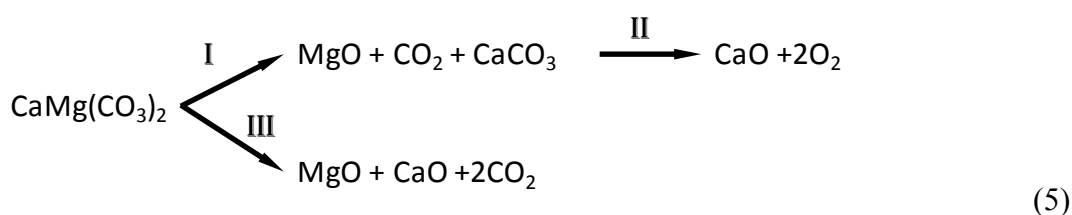
O produto da reação é chamado dolomita semi-calcinada. Durante o processo de meia-calcinação, a porosidade da estrutura da dolomita aumenta largamente. Este volume de poro extra é formado devido ao volume molar inferior de MgO quando comparado com  $\text{MgCO}_3$ . À medida que a temperatura aumenta, a calcinação completa da dolomita ocorre conforme apresentado na reação:



É importante notar que a calcinação do  $\text{CaCO}_3$  acontece uma vez que o  $\text{MgCO}_3$  é completamente calcinado. A decomposição do carbonato de cálcio ocorre no limite entre as fases  $\text{CaO}$  e  $\text{CaCO}_3$ . Além disso, a temperatura de calcinação de cada espécie depende da pressão parcial de  $\text{CO}_2$ .

Em contrapartida, Jacobs e Low (1973) estudaram em espectroscópicos de infravermelho as interações de  $\text{SO}_2$  e  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e dolomitas calcinadas e de  $\text{H}_2\text{S}$  com estes materiais. A intenção era fornecer informações sobre a natureza das espécies moleculares formadas nas superfícies. Para tais estudos é importante definir a natureza e as propriedades do sólido e de sua superfície. Em geral, a característica importante da decomposição térmica da dolomita é que ela pode formar uma mistura de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  ou de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaCO}_3$ , dependendo das condições de decomposição impostas, e que não se comporta simplesmente como uma mistura de  $\text{MgCO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ .

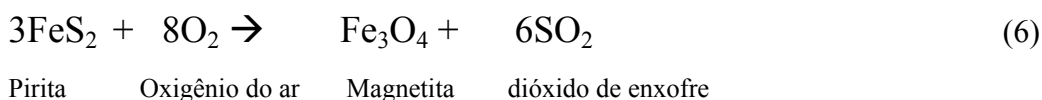
As reações são sensíveis à pressão de  $\text{CO}_2$ . Conforme apresenta a Equação 5, acima de 0,02 atm de  $\text{CO}_2$ , a reação I para formar o estado semi-calcinado ocorre a 685 °C e esta temperatura de transição é independente da pressão de  $\text{CO}_2$  até pelo menos 1 atmosfera; a reação II segue a temperaturas mais altas. A reação de passo III ocorre a pressões abaixo de 0,02 atm de  $\text{CO}_2$ . No entanto, embora os produtos das reações sequenciais I e II sejam idênticos aos da reação III no que diz respeito à composição química a granel, as propriedades físicas e de superfície dos materiais podem diferir.



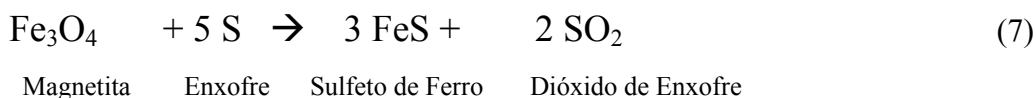
As reações são sensíveis à pressão de  $\text{CO}_2$ . Conforme apresenta a reação 5, acima de 0,02 atm de  $\text{CO}_2$ , a reação I para formar o estado semi-calcinado ocorre a 685 °C e esta temperatura de transição é independente da pressão de  $\text{CO}_2$  até pelo menos 1 atmosfera; a reação II segue a temperaturas mais altas. A reação de um passo (III) ocorre a pressões abaixo de 0,02 atm de  $\text{CO}_2$ , no entanto, embora os produtos das reações sequenciais I e II sejam

idênticos aos da reação III no que diz respeito à composição química a granel, as propriedades físicas e de superfície dos materiais podem diferir.

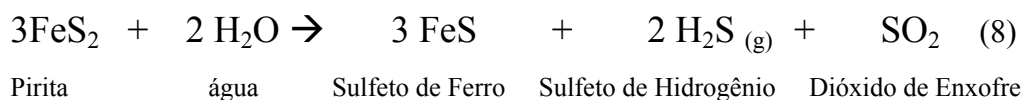
Analisando os minerais inorgânicos presentes no xisto, a pirita é oxidada entre 450 °C e 550 °C conforme apresentado na reação:



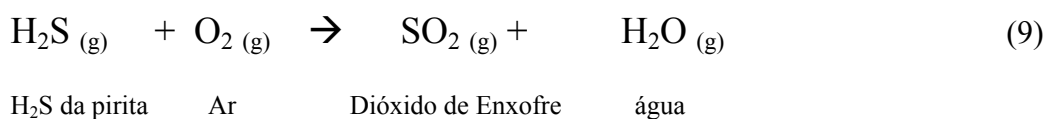
A perda de massa causada pela oxidação da pirita é geralmente ofuscada pela decomposição do querogênio. A adsorção de superfície de pirita é limitada para amostras a granel e oxigênio limitado, e a pirita não pode ser oxidada em hematita. Quando a temperatura aumenta para 550°C, a magnetita produzida reage adicionalmente com enxofre volátil da rede de pirita para formar sulfeto ferroso conforme a reação para o processo de formação:



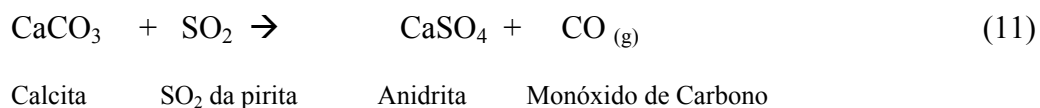
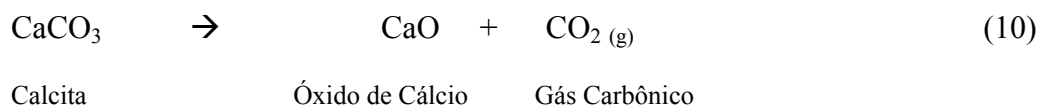
A água destilada dos minerais também reage com a pirita entre 450 °C - 550 °C:



Estas reações produzem ainda o sulfureto ferroso. O sulfeto de hidrogênio produzido é oxidado a dióxido de enxofre segundo a reação:

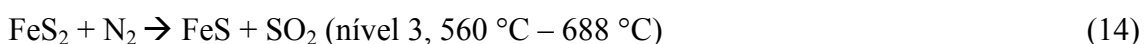
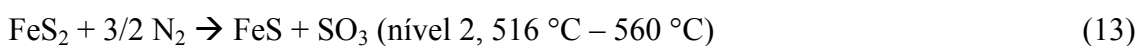
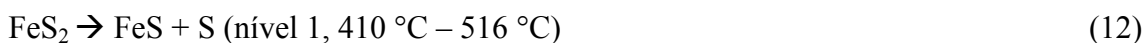


Em temperaturas elevadas, a calcita começa a ser decomposta pela reação 2, mas a maior parte da calcita absorve o enxofre para produzir anidrita (reações: 10 e 11)



Segundo Sun et al. (2014), a decomposição da dolomita começa a 600 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> e a estrutura da dolomita é alterada para a calcita por volta de 750 °C.

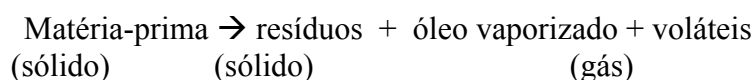
A pirita sofre uma decomposição térmica passo a passo na análise de TGA sob atmosfera oxidante. As três etapas de decomposição térmica da pirita ocorrem conforme as reações 12, 13 e 14:



### 3.1. MÉTODO CINÉTICO

Neste estudo, a cinética da reação foi obtida para dados térmicos em condições não isotérmicas e com taxas de aquecimento constantes. A pirólise é um processo de degradação que ocorre quando se aplica calor a uma substância em ausência de oxigênio. A pirólise necessita de uma fonte de calor externa para que ocorra o procedimento e depende de variáveis tais como taxa de aquecimento, tempo de residência, temperatura e granulometria do material.

A reação de desvolatilização da pirólise do material estudado segue o esquema a seguir:



O ajuste de parâmetros cinéticos foi feito a partir de dados extraídos da análise termogravimétrica e baseada na equação de Arrhenius. A partir daí modelos cinéticos foram utilizados para calcular os parâmetros estudados e assim discutidos através dos resultados.

O modelo cinético da análise de decomposição é baseado na Equação 15 de Arrhenius, e a transformação de querogênio em produto volátil de acordo com a Equação 16:

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (15)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (16)$$

A conversão  $\alpha$ , é a forma padrão da perda de massa da amostra e é definida de acordo com a Equação 17:

$$\alpha = \frac{m_o - m}{m_o - m_f} \quad (17)$$



A combinação das Equações (15) e (16) proporciona a expressão fundamental, Equação (18), em que baseiam os métodos analíticos para calcular os parâmetros cinéticos com base nos resultados de TGA.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot f(\alpha) \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (18)$$

A função  $f(\alpha)$  definida na Equação 19 é baseada na função de conversão. Inserindo a Equação 19 na Equação 18, e tomando como base o parâmetro  $\beta$ , definido como taxa de aquecimento em função da derivada da temperatura em relação ao tempo,  $\beta = dT/dt$ , obtém-se a Equação 20:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (19)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (20)$$

A Equação 20 é conhecida como equação generalizada da curva de TGA. Integrando e rearranjando a Equação 20, temos:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (21)$$

Em que:  $g(\alpha)$  é conhecida como modelo de reação integrada, chamada de “função integral”. Há um número de funções integrais diferentes na literatura. A Tabela 3 resume as funções mais comuns utilizadas para transformar a Equação 21 em uma forma mais geral. A variável de integração pode ser definida substituindo  $E/RT$  por  $x$  e o limite de integração definido como apresentado na Equação 22 (BREMS et al., 2011; MASNADI et al., 2014; GAO et al., 2013 e CHEN e WANG, 2007).

$$g(\alpha) = \frac{k_0 E}{R\beta} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{k_0 E}{\beta R} p(x) \quad (22)$$

Em que  $p(x)$  representa também a integral da função. A solução a partir da Equação 22 pode ser obtida utilizando diferentes abordagens.

Tabela 3: Funções integrais dos mecanismos reacionais propostos pela literatura, Brems et al., 2011; Masnadi et al., 2014; Gao et al., 2013; Chen e Wang, 2007.

<b>Mecanismos Reacionais</b>	<b>g (α)</b>
<i>Modelos de Reações Químicas</i>	
1º Ordem (Mampel)	$-\ln(1-\alpha)$
Ordem de reação (n = 0,25; 1,5; 2; 3)	$[(1-\alpha)^{(1-n)}-1]/(n-1), n \neq 1$
<i>Modelos de Controle por Difusão</i>	
1D Transporte-Plano	$\alpha^2$
2D Transporte	$\alpha+(1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha)$
3D Transporte-Esférico (Jander)	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
3D Transporte (Anti-Jander)	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
<i>Modelos Reacionais de limite de fase</i>	
2D, cilindro encolhedor	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
3D, contração da esfera	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<i>Modelos de Reação nuclear</i>	
n = 1; 1,5; 2; 3 (Avrami-Erofeev)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
Lei de Potência	$\alpha$
Lei de Potência	$\alpha^{1/2}$
Lei de Potência	$\alpha^{1/3}$

A síntese de cada método pode ser vista na Tabela 4. Exceto para o modelo de Coats-Redfern, que foi relacionado com o Model-Fitting, os outros métodos foram associados com o Model-Free.

Tabela 4: Equações aproximadas dos métodos cinéticos estudados (Bai et al, 2015 adaptado)

<b>Métodos</b>	<b>Equação</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
Coats-Redfern	$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 \cdot R}{\beta \cdot E}\right) - \frac{E}{RT}$	1000/T	$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$
Friedman	$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[k_0 \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT}$	1000/T	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$
FWO	$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{k_0 \cdot E}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT}$	1000/T <sub>max</sub>	$\ln(\beta_i)$
Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2_{\max}}\right) = \ln\left(\frac{k_0 \cdot R}{E}\right) - \frac{E}{RT_{\max}}$	1000/T	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2_{\max}}\right)$
KAS	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 \cdot R}{E \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT}$	1000/T	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$

## 3.2. MODELOS CINÉTICOS

Para o estudo em questão, cinco modelos cinéticos da literatura foram avaliados de acordo com os dados obtidos através do processo de degradação térmica da pirólise.

### 3.2.1. Model Fitting de Coats - Redfern

No método de Coats-Redfern, o modelo de ajuste proposto pela primeira vez em 1964 utilizou uma abordagem da série de Taylor, limitando o número de termos da série, usado para aplicar os dados experimentais (COATS e REDFERN, 1964). Assim, a expansão em série de Taylor é dada pela Equação 23:

$$\begin{aligned}
 g(\alpha) &= \frac{k_0 E}{\beta R} p(x) \cong \frac{k_0 E}{\beta R} \left[ \frac{e^{-x}}{x^2} \left( 1 - \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} - \frac{4!}{x^3} + \dots \right) \right] \\
 &\cong \frac{k_0 E}{\beta R} \left[ \frac{e^{-x}}{x^2} \left( 1 - \frac{2}{x} \right) \right] = \frac{k_0 E}{\beta R} \left[ \frac{e^{-E/RT}}{(E/RT)^2} \left( 1 - \frac{2}{E/RT} \right) \right] \quad (23) \\
 &= \frac{k_0 R T^2}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-E/RT}
 \end{aligned}$$

em que  $g(\alpha)$  pode ser escrita para diferentes ordens de valores de reação. Para  $n = 1$ , torna-se:  $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$  e para  $n \neq 1$  a função se transforma em:

$$g(\alpha) = \frac{1}{n-1} \left[ (1-\alpha)^{1-n} - 1 \right] \quad (24)$$

Inserindo  $g(\alpha)$  na Equação 24 e na Equação 23 e rearranjando obtém-se:

$$n = 1; \ln \left[ -\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{k_0 R}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (25)$$

$$n \neq 1; \ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right] = \ln \left[ \frac{k_0 R}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (26)$$

Segundo Özge Çepelioğullar et al. (2016), a determinação da ordem da reação ocorre através do ajuste linear do lado esquerdo das Equações 25 e 26 versus  $1/T$ . Além disso, os parâmetros energia de ativação ( $E$ ) e o fator pré-exponencial ( $k_0$ ) podem ser estimados a partir da inclinação e interceptação da linha de regressão, respectivamente.

### 3.2.2. Model – Free

Model-Free ou “modelos livres” são modelos que permitem avaliar os parâmetros de Arrhenius sem escolher a ordem de reação (JANKOVIĆ et al. 2009 e RAVI et al. 2012). Estes métodos partem do princípio isoconversional, ou seja, uma extensão de conversão constante, e com uma velocidade de reação sendo somente função da temperatura.

A vantagem de analisar dados cinéticos usando métodos isoconversionais é que não assumem modelo algum e, portanto, são capazes de prever o comportamento de reação mais complicado mesmo com variações de temperatura. O principal pressuposto desses métodos é que o mecanismo de reação não muda com a temperatura e a taxa de aquecimento. O princípio dos métodos isoconversionais é que as constantes cinéticas, em uma determinada conversão, são apenas função da temperatura (BOJAN JANKOVIĆ, 2013).

Este método constitui um procedimento preciso para estimar a energia de ativação apesar da incerteza do mecanismo de reação e pode detectar a presença de eventuais processos complexos.

Pesquisadores como Masnadi et al. (2014) afirmam que os modelos preveem uma cinética da reação em forma de estado sólido, porém não descrevem os processos mais complexos, como a decomposição no instante em que envolvem mais de uma reação simultaneamente. Com isso, o “Model- Free” foi proposto a fim de assumir o grau de conversão e a velocidade constante da reação, com dependência da temperatura. Para este

trabalho, foram abordados os modelos de FRIEDMAN (1964), Flynn-Wall-Ozawa, (1966) e Kissinger-Akahira-Sunose, (1956).

Friedman (1964) propôs um dos primeiros modelos isoconversionais. O método diferencial de Friedman é considerado o mais preciso para processos com comportamentos cinéticos simples, pois não inclui qualquer forma de aproximação numérica. A Equação do modelo é rerepresentada pela Equação 27:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[k_0 \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (27)$$

A função de conversão,  $f(\alpha)$ , é assumida ser constante porque o processo de degradação térmica é independente da temperatura. Para o cálculo da energia de ativação, a reta obtida pelo gráfico provém da inclinação de  $\ln [d\beta/dt]$  versus  $1/T$  para cada grau de conversão.

Para o modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) foi utilizada a aproximação de Doyle, que assume uma mudança na energia de ativação durante a degradação conforme Equação 28, obtendo assim a Equação, 29 como método de Flynn-Wall-Ozawa.

$$\ln\left[p\left(\frac{E}{RT}\right)\right] \cong -5,331 - 1,052 \frac{E}{RT} \quad (28)$$

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{k_0 \cdot E}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT} \quad (29)$$

Flynn e Wall (1966) comentam que, para  $20 \text{ kJ.mol}^{-1} \leq E \leq 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a Equação 28 é válida. Para medidas com diferentes taxas de aquecimento e uma conversão de valor fixo,  $\alpha = \alpha_i$ , um gráfico de  $\ln(\beta)$  versus  $1/T$  apresenta uma linha reta com inclinação  $m = -1,052 E/R$ .

O método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) é outro método para determinar dados cinéticos. Ele assume que  $\alpha$  tem um valor fixo e uma outra aproximação de Doyle entre  $20 \text{ kJ.mol}^{-1} \leq x \leq 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dada conforme apresenta a Equação 30:

$$p(x) = \int \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad (30)$$

Substituindo a Equação 30 (integrando a temperatura e inserindo na Equação 22), obtém-se a Equação 31, equação geral para o método de KAS:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_{\max}} \right) - \ln \left[ \left( \frac{E}{k_0 R} \right) \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right] \quad (31)$$

Em que  $T_{\max}$  é a temperatura de pirólise em que ocorre a taxa máxima de geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio.

A energia de ativação aparente pode ser obtida por um gráfico de  $\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2}$  versus  $\frac{1}{T_{\max}}$ . A inclinação das linhas retas geradas obtém a energia de ativação.

Há também o método de Kissinger (1956), baseado na temperatura máxima da taxa de conversão (temperatura dos picos em Termogravimetria Derivada (DTG)). De fato, a derivada da taxa de conversão é igual a zero à temperatura máxima da curva DTG. A derivada da taxa de conversão é dada pela Equação 32:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \left[ \frac{E}{RT^2} + \frac{k_0}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right] \frac{d\alpha}{dT} \quad (32)$$

Supondo que, a velocidade de máxima reação ocorra a uma temperatura de pico  $T_{\max}$ , e a derivada da taxa de conversão em  $T_{\max}$  é igual a zero, obtemos então a seguinte Equação:

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} - \frac{mk_0}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT_{\max}}\right) = 0 \quad (33)$$

Rearranjando a Equação 33, temos:

$$\frac{\beta}{T_{\max}^2} = \frac{mk_0 R}{E} \exp\left(\frac{-E}{RT_{\max}}\right) \quad (34)$$

em que:  $m = -\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\bigg|_{T=T_{\max}}$ . Aplicando logaritmo, obtemos a relação linear do método de Kissinger conforme apresenta a Equação 35:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(\frac{m.k_0 R}{E}\right) - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (35)$$

Para obter a energia de ativação plota-se um gráfico de  $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  em função de  $\frac{1}{T_{\max}}$ , cuja inclinação é  $-\frac{E}{R}$ . O fator pré-exponencial é gerado através da interceptação da reta.

### 3.2.3. Método ASTM E698-11 e Model - Free

A definição dos parâmetros cinéticos para DSC foi determinada pelo método ASTM E698-11. O método se baseia em variáveis de três ou mais experimentos em diferentes taxas de aquecimento. O método parte da equação de Arrhenius, com uma cinética de primeira ordem, conforme apresenta a Equação 36:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1 - \alpha) \quad (36)$$



Este método considera a regressão linear de  $\log \beta$  versus  $1/T$ , sendo  $T$  a temperatura de pico a essa taxa de aquecimento, a qual a inclinação da curva é usada para calcular a energia de ativação.

O valor da Energia de Ativação é definido a partir de um processo iterativo. Considerando a relação definida por  $E/RT$ , o valor calculado é usado para encontrar o valor correspondente calculado de acordo com a norma ASTM E698-11, para recalculá-la a energia de ativação pela Equação 37. Esse processo é repetido até que o valor encontrado seja o mesmo para dois cálculos sequenciais.

Para cada taxa de aquecimento, o pico para o DSC representa um sistema no estado da mesma conversão constante, segundo OZAWA, (1992). A vantagem do método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) é que a energia de ativação pode ser determinada sem conhecer o modelo cinético da reação FLYNN, (1966); OPFERMANN, (1992); OZAWA, (1970); OZAWA, (1992). A energia de ativação ( $E$ ) de Arrhenius para o processo podem ser descritas nas Equações 37 e 38:

$$E = -2,19R \frac{d \log \beta}{dT_p^{-1}} \quad (37)$$

Os valores de taxa de aquecimento e da temperatura de pico são os parâmetros que variam na equação.

$$k_0 = \frac{\beta \exp[E / RT]}{RT_p^2} \quad (38)$$

Neste trabalho, as estimativas dos parâmetros cinéticos foram feitas relacionando a perda de massa versus à temperatura a diferentes velocidades de aquecimento para a cinética de pirólise do xisto.

O método Model-Free comparativo foi o de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), utilizado para calcular a cinética do processo de pirólise a partir dos dados de TGA sendo apresentados na Tabela 5:

Tabela 5: Equação aproximada do método cinético de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Bai et al., 2015 adaptado.

<b>Método</b>	<b>Equação</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
FWO	$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{k_0 \cdot E}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT}$	1000/T	$\ln(\beta_i)$

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

O xisto utilizado neste trabalho foi o xisto pirobetuminoso cru extraído da Formação Irati e fornecido pela Petrobras/SIX, localizada na cidade de São Mateus do Sul, Paraná, Brasil. Os trabalhos experimentais foram realizados no Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Universidade de Alberta, Canadá, no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Unicamp, Campinas-SP e Laboratório de Desenvolvimento de Processos em Sistemas Particulados (LDPSP) da Unicamp, Campinas-SP. A faixa granulométrica escolhida foi de -42 mesh +48 mesh (0,354 mm - 0,297 mm) e temperaturas entre 25°C - 900 °C, (298 K - 1173 K). Os resultados das taxas de aquecimento ( $\beta$ ) (°C/min): 2, 5, 10, 15, 20, 40 e 50, realizadas serão apresentados no decorrer do trabalho.

### 4.2. Métodos

A Figura 2 apresenta um organograma das análises realizada.

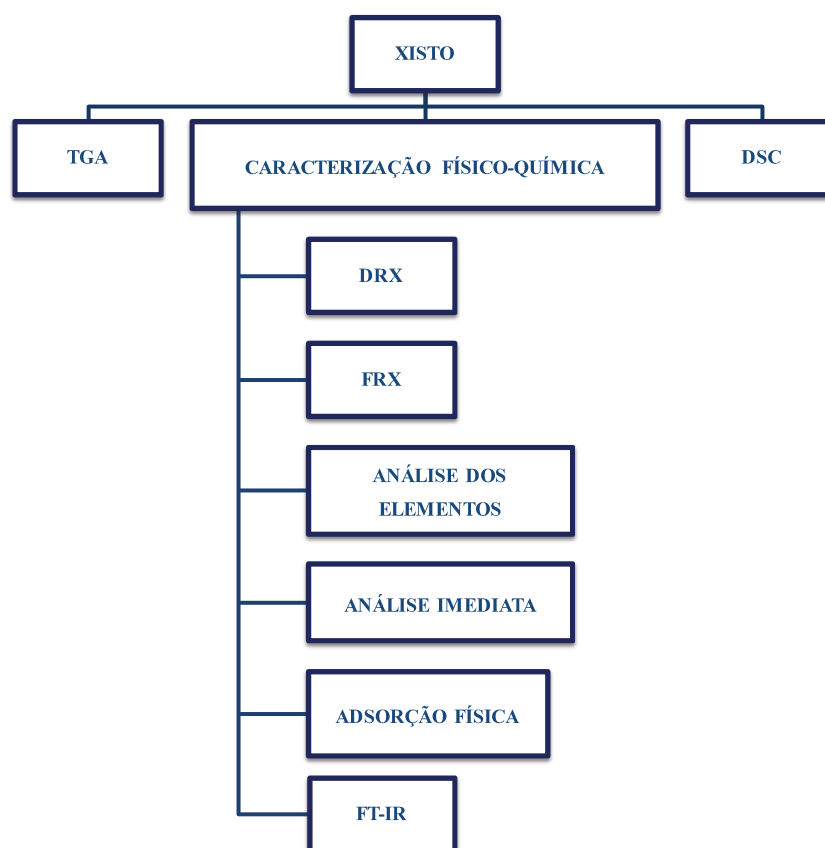


Figura 2: Organograma dos experimentos realizados.

#### **4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)**

O teor de materiais voláteis liberado foi determinado usando um analisador termogravimétrico (TGA). Para cada análise foram utilizados aproximadamente 9,5 miligramas de xisto, colocados num cadinho de alumina. Para cada condição foram realizadas triplicatas a fim de minimizar o erro. Todas as análises foram realizadas com o equipamento Modelo TGA/DSC1, MX5, dotado de microbalança com faixa de medição 5 g e resolução de 1  $\mu\text{g}$  e software Stare da Mettler Toledo. As amostras de xisto foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio com vazão a 50 mL/min, temperaturas entre 100 °C e 900 °C e com taxas de aquecimento ( $\beta$ ) (°C/min): 2, 5, 10, 15, 20, 25, 40 e 50.

#### **4.2.2 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)**

Testes realizados no DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial), instrumento que determina a capacidade calorífica e mudanças de entalpia. Foram colocadas em cadinho de alumínio, conectado a uma balança analítica Modelo Mettler Toledo aproximadamente 9,5 miligramas de xisto, que foram aquecidas desde a temperatura inicial de 25 °C até 570 °C. As análises foram realizadas de acordo com o procedimento padrão para determinar os parâmetros cinéticos, sob atmosfera de nitrogênio com a vazão de 50 mL/min com seu respectivo branco da amostra. O equipamento de Calorimetria de Varredura Diferencial foi o modelo DSC Star, Gás Controller GC10 do fabricante Mettler Toledo. As medições foram repetidas três vezes para assegurar a reprodutibilidade.

#### **4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)**

Experimentos no FT-IR, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, foram realizados utilizando um modelo ABB MB3000 Fourier equipado com MIRACLE™, refletância total atenuada de reflexão (ATR), placa de cristal de diamante e grampo de pressão. A câmara ambiental foi controlada pela temperatura e aquecida até 773 K. Os espectros foram coletados com os seguintes parâmetros: resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$ ,

média de 120 varreduras, ganho de detector de 729 e região de gama espectral entre  $5000\text{ cm}^{-1}$  –  $500\text{ cm}^{-1}$ . Este espectrofotômetro foi utilizado para estimar a estrutura dos compostos orgânicos, por meio de luz infravermelha, fazendo com que as moléculas absorvam a radiação infravermelha equivalente à energia vibracional interatômica dos grupos de átomos que compreendem as moléculas. Em seguida, é calculada a estrutura e quantificado o composto por infravermelho da absorção. Os testes foram feitos na proporção de 1:10; aproximadamente 3,5 miligramas de xisto foram misturados em um cadinho de alumina com 35,0 miligramas de brometo de potássio (KBr) e comprimidos no suporte da amostra. O brometo de potássio atua como inerte na leitura do instrumento e torna mais clara a visualização da leitura. Para a pesagem da massa foi utilizada uma balança modelo Mettler Toledo ML 3002E/03 com capacidade de 3,20 g e 0,01 g de legibilidade. As medições foram repetidas três vezes para assegurar a reprodutibilidade com os produtos obtidos do processo de pirólise.

#### **4.2.4 Difração de Raio-X (DRX)**

O instrumento oferece em sua análise estrutural medições das distâncias médias entre as camadas ou fileiras de átomos, além de determinar a orientação do grão. A análise da quantidade mineralógica da amostra de xisto foi realizada utilizando DRX no Departamento de Ciências Geológicas da Universidade de Alberta. A unidade usada foi Rigaku Ultima IV. Foi utilizado um tubo de cobalto, 38 kV 38 mA, com comprimento de onda média K de 1,790260. As análises das amostras foram feitas utilizando um suporte de amostra de silício com velocidade de 2,0 graus 2-teta por minuto, um intervalo de 0,02 graus e detector D/Tex com filtro Fe. As amostras correram de 5 a 90 graus em varredura contínua a 2,0 graus e 2-teta por minuto com um intervalo de 0,02. Tamanhos de fenda são 2/3, 10 milímetros DHL, 8 mm, aberto e a interpretação dos dados foi feita usando JADE 9.

#### **4.2.5 Fluorescência de Raio-X (DRF)**

Para as análises de Fluorescência de Raio- X primeiramente foram preparadas as amostras de xisto cru. A princípio, foi colocada a amostra em uma mufla durante 3 horas à temperatura de 600 °C, para a remoção da matéria orgânica do material.

#### **4.2.6 Análise dos Elementos**

As análises dos elementos Carbono (C), Enxofre (S), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O) foram realizadas no Laboratório Analítico e de Instrumentação do Departamento de Química da Universidade de Alberta, Canadá. O modelo do equipamento é o Thermo Fisher Flash 2000 Organic Elemental Analyzer. A composição elementar CHNSO da matéria orgânica foi realizada utilizando um analisador elementar orgânico Thermo Fisher Flash 2000. A análise elementar dos elementos mais pesados do que o sódio (Na) foi feita com um espectrômetro Bruker S2 Ranger de Fluorescência de Raio-X (FRX).

#### **4.2.7 Análise Imediata**

A caracterização do xisto pirobetuminoso foi realizada utilizando diferentes técnicas. A análise imediata foi realizada utilizando uma Leco TGA 701 de acordo com o método de teste padrão ASTM 7582 para carvão.

#### **4.2.8 Adsorção Física**

O equipamento utilizado foi o analisador de área superficial por Adsorção Química (AQ) e física (AF) – ASAP, Marca Micrometrics Modelo: ASAP 2010, (Austin, EUA). A amostra foi pesada na balança analítica marca Bell, modelo Umark 210A (São Paulo, Brasil), sob as seguintes condições de análises: a amostra foi previamente aquecida em estufa a 100 °C por 24 horas. Posteriormente, foi pesada e levada para o pré-tratamento a 200 °C durante 12 horas.

## 5. RESULTADOS e DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização do Xisto

A análise imediata do xisto pirobetuminoso é um método conveniente para determinar o teor de óleo potencialmente recuperável. A análise imediata do xisto pirobetuminoso da Formação de Irati é apresentada na Tabela 6, juntamente com a Análise Elementar (CHNSO). Embora a intenção da análise elementar seja determinar a composição CHNSO da matéria orgânica, o método não exclui a detecção de elementos derivados de matéria mineral. O método de determinação de CHNS envolve a oxidação pirolítica a alta temperatura com detecção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. Água residual e minerais podem produzir qualquer um dos gases acima mencionados, e causaria um aumento nos valores reportados para os elementos CHNS correspondentes. O teor de oxigênio é determinado separadamente e depende da formação de CO, de modo que qualquer redução de matéria mineral com transferência de oxigênio para a matéria orgânica aumenta o teor de oxigênio relatado. A Tabela 7 apresenta os elementos que foram quantificados utilizando a técnica de FRX. Os dois elementos mais abundantes foram Si e Fe.

Tabela 6: Caracterização da amostra de xisto (%)

	Xisto	Média	Desvio $\sigma$
Análise Imediata	Umidade	1,85	0,125
	Volatilidade	18,76	0,074
	Cinzas	76,62	0,151
	Carbono Fixo	2,77	0,044
	Volatilidade seca	19,12	0,092
	Cinzas seco	78,06	0,075
	Carbono fixo seco	2,82	0,038
Análise Elementar	C	13,99	0,871
	H	1,90	0,090
	O	6,33	0,126
	N	0,34	0,035
	S	3,77	0,592

Tabela 7: Elementos presentes no xisto da Formação de Irati, analisado por FRX.

<b>Elemento</b>	<b>Porcentagem (w.t%)</b>
Al	8,00
Ba	0,19
Ca	9,63
Cl	0,08
Cu	0,09
Fe	27,46
K	7,56
Mg	1,08
Mn	0,23
Na	0,91
Ni	0,04
P	0,27
Rb	0,10
S	8,01
Si	34,44
Sr	0,15
Ti	1,52
Y	0,03
Zn	0,08
Zr	0,15

Foi investigada a Adsorção Física do material. O ensaio apresentou uma maior conformidade com o modelo BET. A Tabela 8 apresenta os dados referentes à análise realizada com relação às propriedades Físicas do xisto cru e do xisto retornado.

Tabela 8: Propriedades físicas do xisto cru e do xisto retornado.

<b>Propriedades do Xisto</b>	<b>Cru</b>	<b>Retornado</b>
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	0,6244	5,4351
Volume total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,0026	0,0128
Diâmetro médio do poro (Å)	167,80	94,85

As áreas de superfície específica BET das amostras foram de 0,6244 m<sup>2</sup>/g -5,4351 m<sup>2</sup>/g e expandiram conforme o aumento de temperatura e o tempo de reação do xisto, devido às diferentes naturezas de moléculas gaseificadas, de átomos de



carbono (e de enxofre) e devido à decomposição da matéria mineral. Muitos processos reativos ocorrem simultaneamente gerando vários produtos, dependendo da temperatura do xisto. A oxidação heterogênea de gás-sólido tem lugar sobre a superfície de microporos, enquanto que os macroporos servem como canais para a eliminação de reagentes gasosos e de produtos formados na partícula. O aumento da área superficial específica BET mostra que a superfície BET está relacionada com o teor de matéria orgânica e a sua evolução durante o tratamento térmico. Quanto maior for o teor de matéria orgânica, menor é a área de superfície específica (HAKI et al., 2017).

Haki et al. (2017) comentam também que, para temperaturas acima de 300 °C, o querogênio se decompõe em novas fases de hidrocarbonetos no interior das partículas de xisto, tornando-se quebradiços. Para temperaturas entre 400°C - 500°C, aproximadamente 85% - 97% do volume orgânico deixa a partícula de xisto na forma de vapor, e, com isso, aumenta a porosidade. Para temperaturas maiores que 500 °C, ocorrem transformações nas reações da matriz mineral (quartzo, iodo), tais carbonatos de cálcio / magnésio (dolomita) e minerais de decomposição como pirita e argilas. Durante a pirólise do xisto pirobetuminoso, as estruturas microscópicas dos poros e as propriedades físico-químicas do xisto betuminoso mudam significativamente quando se gera matéria volátil.

## **5.2. Pirólise por TGA**

A Figura 3 apresenta o gráfico da perda de massa em função da temperatura para as oito taxas de aquecimento diferentes analisadas com temperaturas entre 100 °C e 900 °C. Nota-se que a perda de massa ocorre devido à conversão de matéria orgânica, relacionada com a temperatura: quanto maior for a temperatura, maior a perda de massa. Também é possível observar o momento em que as reações ocorrem de forma mais significativa, na região II entre 350 °C e 500 °C. Entre 600 °C e 750 °C, região III, há uma ligeira variação no comportamento da curva; de acordo com LEE, (1991) ocorre um efeito da quantidade de material mineral na interpretação do resultado do processo de desvolatilização. Embora o xisto seja diferente em cada local que está situado, ele tem um teor semelhante de carbonato em sua composição, e a perda de massa é afetada com a elevação da temperatura.

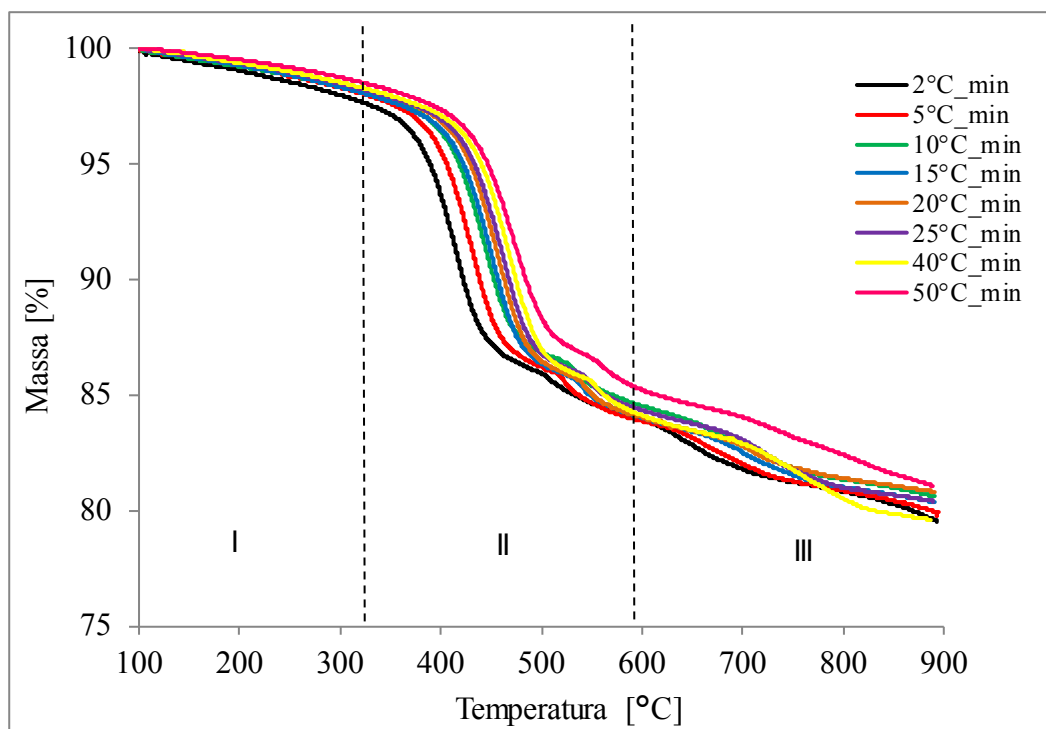


Figura 3: Dados obtidos da massa entre 100 °C a 900 °C através do TGA.

A região mais importante para a pirólise do xisto pirobetuminoso é a Região II, de acordo com a Figura 3. A temperatura de início de cada região, bem como a temperatura à qual a taxa máxima de perda de massa é observada, depende da taxa de aquecimento e do material. A pirólise parece ter lugar em duas fases, que serão designadas como região II e III. A temperatura de início ( $T_i$ ), a temperatura correspondente à taxa máxima de perda de massa ( $T_{max}$ ) e a fração da perda de massa total encontrada em  $T_{max}$ , e ( $\alpha_{max}$ ) para cada uma dessas duas etapas, estão listadas na Tabela 9. A temperatura inicial ( $T_i$ ) foi determinada por uma avaliação gráfica da curva da derivada (Figura 6), da qual se obteve o ponto em que a curva da taxa da reação iniciava um comportamento descendente em relação à tangente.

Observa-se também que, com o aumento da taxa de aquecimento, a temperatura de início observada para a Região II aumenta, tornando-se quase constante a 420 °C a taxas de aquecimento acima de 20 °C/min. A temperatura em que a taxa máxima de perda de massa foi observada aumentou de forma uniforme com o aumento da taxa de aquecimento, embora a fração de massa perdida a esta temperatura esteja entre 0,42 - 0,47.

A temperatura de início e a temperatura máxima correspondente à perda de massa para a Região III aumentaram constantemente, conforme houve aumento na taxa de aquecimento. Os efeitos da taxa de aquecimento na temperatura relacionado à perda de massa são observados na Figura 3, a perda de massa total na temperatura de pirólise mais elevada, 900 °C, está entre 19,0 % e 20,5 % em peso, independentemente da taxa de aquecimento. Não há uma tendência específica em relação à perda de massa total e a taxa de aquecimento. Esta observação é importante, porque a taxa de aquecimento afeta a produção de óleo quando a pirólise é terminada a temperaturas mais baixas, o que é típico da operação prática de pirólise (BURNHAM, 2010).

A Tabela 9 e a Tabela 10 apresentam dados de temperatura e de decomposição de pirólise rápida durante o processo e a perda de massa distribuída em três regiões de temperatura de acordo com a Figura 3. De acordo com a Tabela 10, conforme a taxa de aquecimento aumenta, a perda de massa é reduzida. Isto ocorre devido ao tempo atribuído às diferentes taxas de aquecimento, ou seja, para menores taxas de aquecimento, requer-se mais tempo para consumir mais massa do material.

Para as temperaturas intermediárias, 350 °C e 600 °C, o efeito da taxa de aquecimento na perda de massa foi notável, fato associado ao tempo da pirólise, conforme apresentado na Tabela 10. Um aumento na taxa de aquecimento levou a uma diminuição da perda de massa a estas temperaturas intermediárias.

Tabela 9: Dados de temperatura para decomposição do xisto e rápida pirólise.

<b>Fase</b>	<b>Taxa de Aquecimento (°C/min)</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
Decomposição	Temperatura Inicial (°C)	335	365	399	404	417	416	415	416
	Temperatura na máxima conversão (°C)	414	433	444	447	456	461	468	475
	Conversão na máxima temperatura (%)	41,8	45,0	44,0	42,9	46,6	46,0	44,0	46,0
Pirólise Rápida	Temperatura Inicial (°C)	490	511	523	531	532	537	543	547
	Temperatura na máxima conversão (°C)	509	521	531	537	540	547	553	558
	Conversão na máxima temperatura (%)	70,0	71,2	71,3	73,8	75,4	73,5	71,2	72,2

Tabela 10: Perda de massa registrada pelo TGA em duas temperaturas intermediárias e à temperatura máxima de análise.

Taxa de Aquec. (°C/min)	Massa Inicial (mg)	350 °C	Perda de Massa [%]	600 °C	Perda de Massa [%]	900 °C	Perda de Massa [%]
2	9,4211	9,1519	2,86	7,9097	16,04	7,4917	20,48
5	9,3335	9,1118	2,38	7,8299	16,11	7,4575	20,10
10	9,3876	9,1772	2,24	7,9350	15,47	7,5660	19,40
15	9,4368	9,2209	2,29	7,9276	15,99	7,5826	19,65
20	9,4379	9,2413	2,08	7,9309	15,97	7,6245	19,21
25	9,3685	9,1729	2,09	7,9018	15,66	7,5308	19,62
40	9,4556	9,2630	2,04	7,9541	15,88	7,5227	20,44
50	9,1079	8,9441	1,80	7,7612	14,79	7,3813	18,96

A Figura 4 representa graficamente os dados apresentados na Tabela 10 em três momentos diferentes de temperatura. Nota-se que a variação de perda de massa é mais gradativa a taxas maiores de aquecimento.

De acordo com Haki et al. (2017), em temperaturas a 300 °C as partículas estudadas num processo de degradação térmica obtiveram uma perda de massa muito lenta durante todo o tempo. Isso ocorreu devido à degradação do querogênio com a liberação e geração de pequenas quantidades de gases e vapores de água não condensáveis, presos no interior da rocha e que facilmente se volatilizaram. Os principais grupos funcionais de matéria orgânica do xisto betuminoso mudam um pouco neste caso. As unidades estruturais do querogênio não quebram antes de 300 °C devido a energia de ativação superior. Acima desta temperatura, o material sólido orgânico na partícula de xisto sofre alteração.

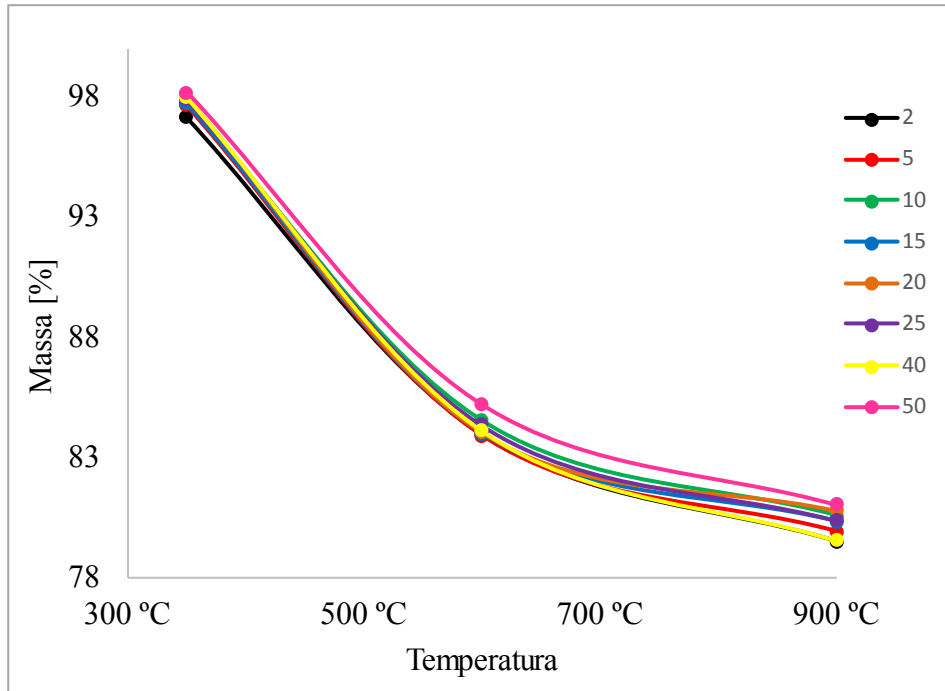


Figura 4: Massa relacionada a três regiões de temperatura em diferentes taxas de aquecimento.

A Figura 5 apresenta a variação da massa em função da temperatura com mais detalhes da região II, conforme mostrado na Figura 3. Entre temperaturas de 450 °C e 550 °C, nota-se um comportamento diferenciado da curva. Isso se deve à decomposição do querogênio em betume e carbonatos. As elevações das curvas em diferentes taxas de aquecimento acontecem devido à formação de  $\text{CO}_2$ .

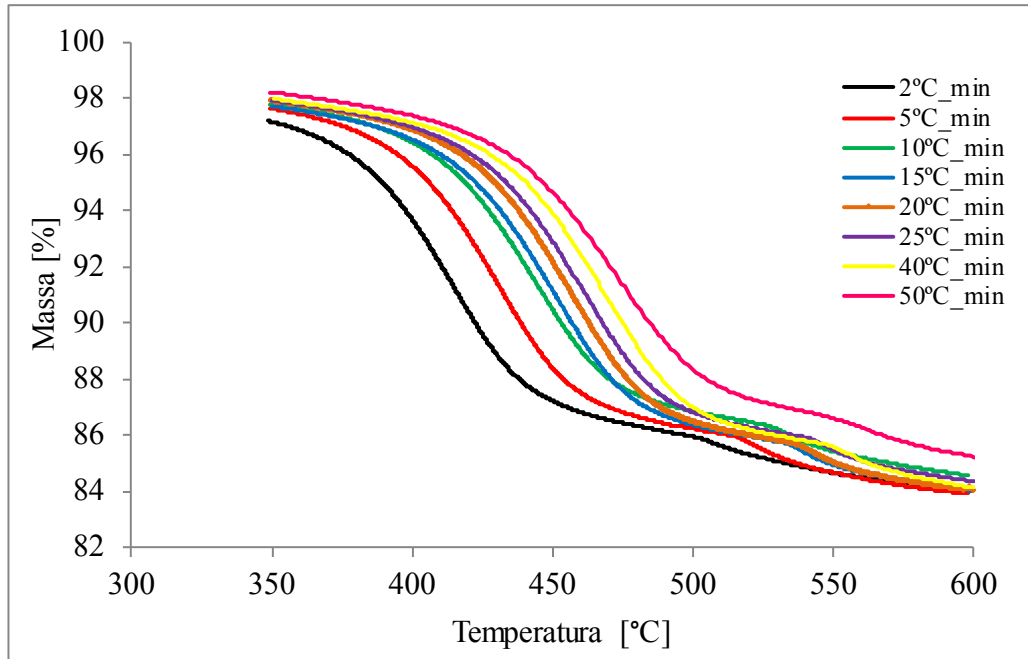


Figura 5: Dados de massa obtidos entre 350 °C a 600 °C através do TGA.

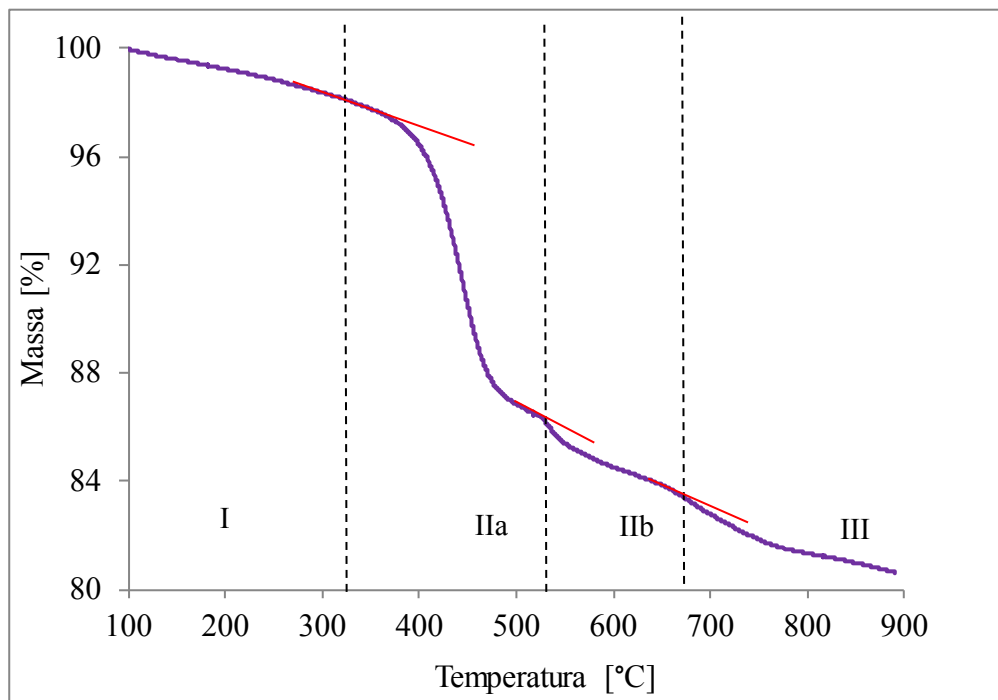


Figura 6: Regiões de temperatura de perda de massa de xisto ilustrado através de dados de TGA em  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ .

Três regiões térmicas podem ser identificadas com base na mudança na taxa de perda de massa com o aumento da temperatura conforme é apresentado na Figura 6. Estas regiões térmicas têm significado baseado nos processos que ocorrem durante cada um deles.

Na primeira região, Região I, a perda de massa é atribuída à evaporação de espécies orgânicas mais leves e à umidade de carbonatos e desidratação de argilas. Deve-se observar que não foi estabelecido qualquer limite de temperatura inferior para a decomposição do querogênio, segundo LEE, (1991). Não se pode excluir a contribuição das reações de decomposição, mas devido à escala de tempo da análise, a contribuição para a perda de massa na Região I é menor.

O início da segunda região, Região II, a de 327 °C, é quando a pirólise do querogênio se torna significativa. A evaporação de espécies mais pesadas continua a contribuir para a perda de massa, mas a contribuição dominante é a da pirólise de material pesado, para produzir material mais leve que pode evaporar facilmente nas condições de temperatura. Parece haver duas sub-regiões distintas, como pode ser visto a partir dos dois "passos" na relação perda de massa versus temperatura, Figura 6.

A região II é a do regime de pirólise normal, em que a maior parte do querogênio quebrado é vaporizado e é extensivamente descrito na literatura, de acordo com BURNHAM, (2010). O ensaio Fischer, que envolve pirólise a 500 °C, (LEE, 1991), fornece uma estimativa padronizada do querogênio recuperável nas Regiões I e IIa.

A partir de 527 °C, região IIb, observa-se um regime de semi-coque. Esta pirólise em duas etapas é comumente observada em estudos em que a faixa de temperatura em estudo se estende para além de 527 °C. Existem vários minerais do tipo argila presentes no xisto Irati, conforme cita Ramos et al., (2015), e estes tipos de materiais de sílica-alumina tem alguma acidez de Brønsted-Lowry que poderia facilitar a decomposição em altas temperaturas. Assim, na presença de matéria mineral a pirólise continua, mas a capacidade de formar espécies que podem ser evaporadas é restringida pela disponibilidade de hidrogênio transferível dentro do material orgânico remanescente. A desproporção de hidrogênio é central para as reações de craqueamento térmico e de reações de coque.

Na terceira região, Região III, a perda de massa adicional é devida à decomposição a alta temperatura do querogênio remanescente, bem como à decomposição de alguns minerais quando presentes, como dolomita e calcita (LEE, 1991). O processo de pirólise também causa mudanças físicas na matéria mineral. A expansão causada pelo querogênio durante a pirólise

pode causar fraturas da matéria mineral, o que pode aumentar a conectividade entre os poros, proporcionando vias adicionais para liberar fluidos e gases (WANG et al., 2013). Assim, os produtos que podem ter sido formados a uma temperatura mais baixa, mas que ficaram "presos", podem agora escapar e serem medidos como perda de massa.

A Figura 7 apresenta a derivada da perda de massa em relação à temperatura para cada taxa de aquecimento. Note que as curvas demonstram que, com o aumento da taxa de aquecimento, a conversão ocorre no pico, a uma temperatura mais elevada.

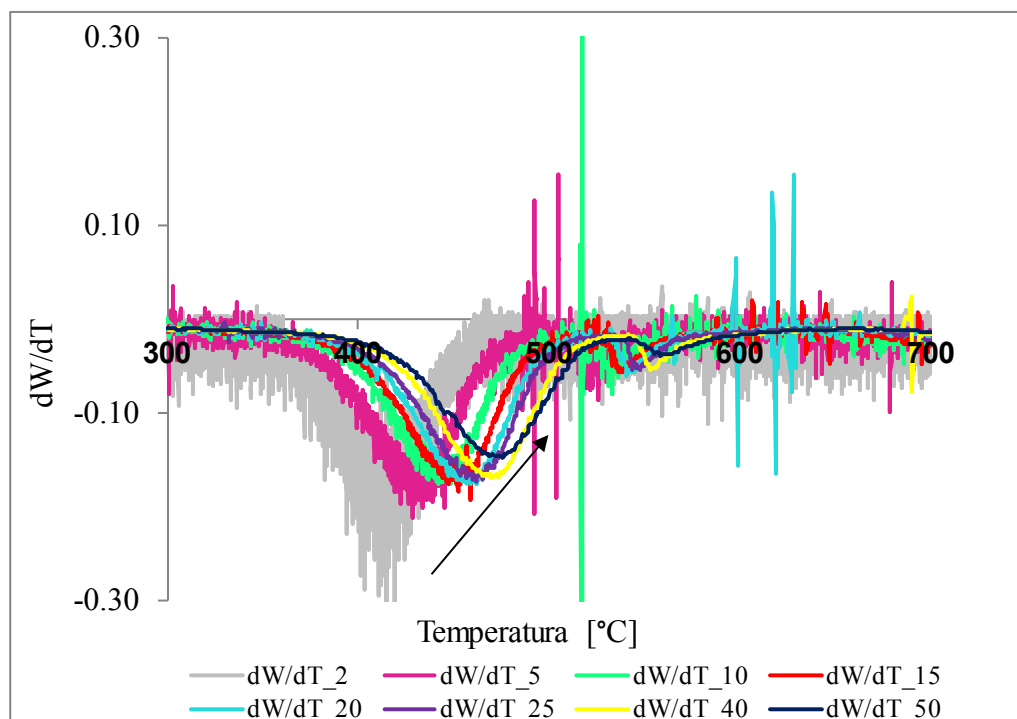


Figura 7: Derivada da massa em relação ao intervalo de temperatura 300 °C a 700 °C.

A Figura 8 apresenta a perda de massa ao longo do tempo em diferentes taxas de aquecimento. Nota-se que, para taxas de aquecimento maiores, 40 °C e 50 °C por exemplo, a perda de massa ocorre devido à alta taxa de aquecimento. A curva para a decomposição orgânica desloca-se para temperaturas mais altas conforme a taxa de aquecimento aumenta. A mesma tendência foi observada na perda de massa ao longo da temperatura no TGA.



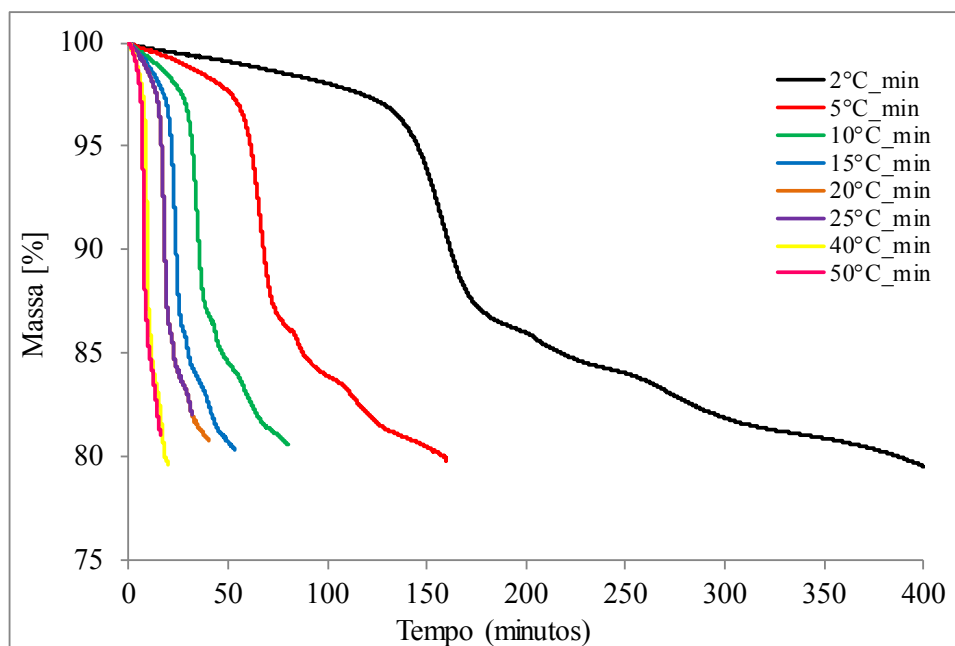


Figura 8: Massa ao longo do tempo para diferentes taxas de aquecimento.

### 5.3. Pirólise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros infravermelhos do xisto pirobetuminoso foram obtidos a diferentes temperaturas para determinar de que modo as alterações afetaram a composição. A fim de ilustrar as alterações, os espectros de infravermelhos em temperaturas de 350 °C, 410 °C e 470 °C são mostrados na Figura 9. Estes apresentam o início da Região II -temperatura de alta taxa de perda de massa, e próximo ao final da Região II.

A presença de material orgânico (querogênio) no xisto pirobetuminoso é claramente observada a partir das bandas de absorção C-H devido a compostos insaturados/ aromáticos em torno de 3150  $\text{cm}^{-1}$  e 3024  $\text{cm}^{-1}$  e bandas de absorção C-H alifáticas saturadas em torno de 2950  $\text{cm}^{-1}$  (COLTHUP et al., 1990). A absorção de dióxido de carbono a 2353  $\text{cm}^{-1}$  e 671  $\text{cm}^{-1}$  foi observada em todos os espectros. Estas bandas de absorção são relatadas em 2349  $\text{cm}^{-1}$  e 667  $\text{cm}^{-1}$ , e a mudança é provavelmente devido à resolução (16  $\text{cm}^{-1}$ ) empregada para análise (COLTHUP et al., 1990; DOLPHIN e WICK, 1977).

As alterações mais significativas nos espectros de infravermelho com o aumento da temperatura são a diminuição da absorção a 1589  $\text{cm}^{-1}$ , o aumento das bandas de absorção a 1110  $\text{cm}^{-1}$  e 617  $\text{cm}^{-1}$  e o desenvolvimento de uma nova banda de absorção a 563  $\text{cm}^{-1}$ . Também parece haver mudanças na absorção em torno de 1720  $\text{cm}^{-1}$  e 1404  $\text{cm}^{-1}$ .

Como mostrado na Figura 3, é notável a curva acentuada da pirólise apresentada próximo de 600 °C. Isto ocorre devido a um efeito sobre a quantidade de material mineral na interpretação dos resultados do processo de desvolatilização. As reações ocorrem com a dissociação de CO<sub>2</sub> de modo a formar a calcita e dolomita. Embora o xisto seja diferente em cada local que está situado, eles têm um teor semelhante de carbonato, que afeta a perda de massa conforme aumenta a temperatura. A Tabela 11 apresenta as características de absorção de alguns gases e grupos funcionais dos produtos da pirólise e combustão de gases para o xisto e materiais orgânicos do FT-IR.

O uso de espectroscopia de infravermelho, conforme apresentado na Figura 9, apresenta as mudanças no xisto como foi aquecido através da Região IIa. A primeira observação é que, com o aumento da temperatura, houve uma diminuição na banda de absorção de carboxilato assimétrico forte a 1589 cm<sup>-1</sup>, com as alterações no alongamento de íons de carboxilato simétrico mais fraco sendo obscuro pela absorção proeminente a 1404 cm<sup>-1</sup>.

Ao mesmo tempo, parece haver um aumento na absorção em torno de 1720 cm<sup>-1</sup>, a qual equivale à região de absorção de carbonila. Estas alterações sugerem que o querogênio possui ácidos carboxílicos ligados à matéria mineral, como sais de carboxilato, que foram liberados da matéria mineral por decomposição e cetonização. Sabe-se da literatura, (FRANCO et al., 2010), que o material orgânico obtido a partir da Formação de xisto Irati tem um elevado teor de heteroátomos e, além disso, é rico em ligações éster (AMBLES, 1993). À medida que a temperatura aumenta, ocorre hidrólise ou decomposição de ésteres para a produção de ácidos carboxílicos, e, com isso, a reação dos ácidos carboxílicos com material básico mineral produz carboxilatos metálicos e, finalmente, os carboxilatos metálicos se decompõem, como foi observado por infravermelho na Figura 9.

Tabela 11: Características dos picos no espectro FT-IR das composições principais em xisto, Fan et al. (2015).

Atribuição		Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	
CO <sub>2</sub>		2400 – 2240, 780 – 560	
CO		2240 – 2060	
H <sub>2</sub> O		4000 – 3500, 1900 – 1300	
CH <sub>4</sub>		3017	
SO <sub>2</sub>		1374	
O – H	Alongamento	4000 – 3500	
N – H	Alongamento	3500 – 3100	(Amina, acilamida)
C – H	Alongamento	3100 – 2850	(Compostos alifáticos)
C = O	Alongamento	1850 – 1600	(Compostos carbonílicos, acetona, Ácidos, aldeídos, éster, ácido clorídrico)
C = C	Alongamento	1600 – 1440	(Compostos aromáticos)
S = O	Alongamento	1440 – 1300	(Compostos oxigeno-sulfúricos, sulfóxidos, etc.)
C – H	Dobrando (flexão)	1500 – 1300	(Hidrocarbonetos saturados alifáticos)
		1500 – 1300	1300 – 1900 (hidrocarbonetos insaturados alifáticos)
			750 – 400 (anéis aromáticos)

Outras alterações que parecem estar relacionadas principalmente à matéria mineral é a absorção a 1110 cm<sup>-1</sup> devida ao grupo sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), que se torna cada vez mais proeminente à medida que mais querogênio é removido do xisto pelo processo de pirólise. Provavelmente é devido à presença de gesso no folhelho de Irati (RAMOS et al., 2015). O aumento na absorção de 617 cm<sup>-1</sup> e o aparecimento de absorção a 563 cm<sup>-1</sup> é atribuído à absorção por vários óxidos metálicos (COLTHUP et al., 1990).

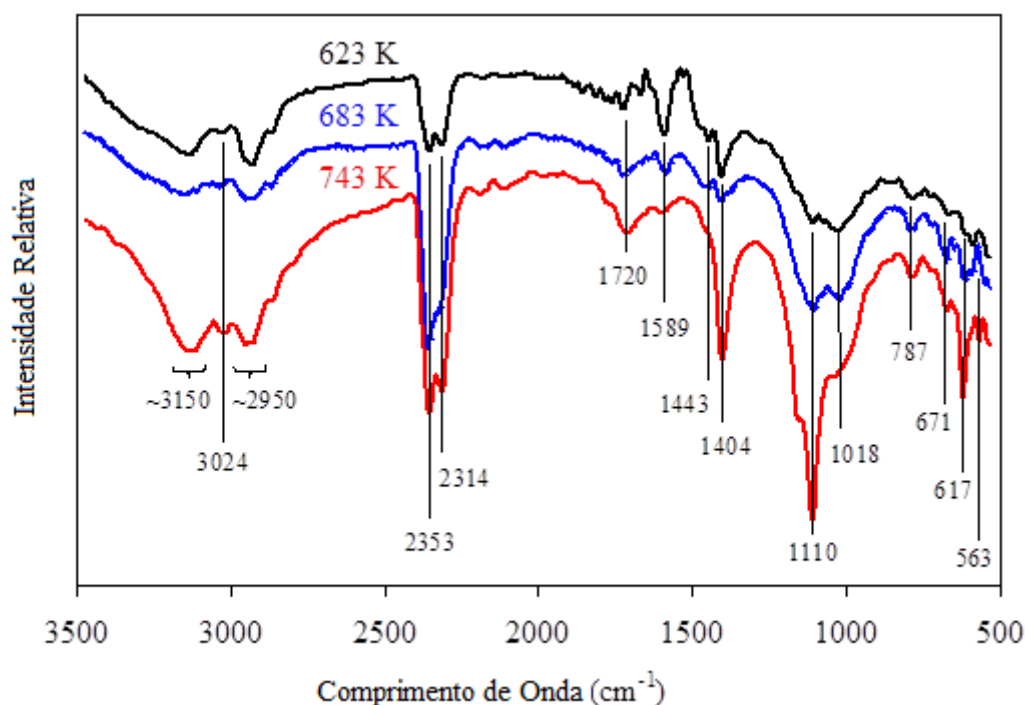


Figura 9: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier para o xisto aquecido a diferentes temperaturas: 350 °C, 410 °C e 470 °C.

#### 5.4. Impacto dos Minerais

Minerais de carbonato são em geral os mais problemáticos para estudos cinéticos, porque podem se decompor e liberar  $\text{CO}_2$ , que é analisado como uma perda de massa (LEE, 1991). A análise de FRX (Tabela 7) indicou que o Mg presente (por exemplo,  $\text{MgCO}_3$ ) estava com menos de 0,1% em massa. Isto é importante, porque sugere que pouco ou nenhum  $\text{MgCO}_3$  estava contido na matéria mineral. O cálcio estava presente na matéria mineral (Tabela 7), mas a decomposição de  $\text{CaCO}_3$  tornou-se significativa em temperaturas maiores que 730 °C, e não interferiu na análise cinética baseada em TGA da pirólise de querogênio (LEE, 1991).

No entanto, vale a pena verificar se minerais de carbonato estão presentes em quantidades significativas no xisto. Os carbonatos metálicos têm duas bandas de absorção características no espectro infravermelho, uma forte absorção a  $1450\text{ cm}^{-1}$  -  $1410\text{ cm}^{-1}$  e uma absorção menos intensa a  $880\text{ cm}^{-1}$  -  $850\text{ cm}^{-1}$  (LAWSON, 1961). Foi encontrada uma banda de absorção menor a  $1443\text{ cm}^{-1}$  e nenhuma banda de absorção associada nos

880  $\text{cm}^{-1}$  - 850  $\text{cm}^{-1}$  foi detectável nos espectros infravermelhos (Figura 9), o que indicou um baixo teor de carbonatos. Isto foi consistente com a literatura para este depósito de xisto específico (RAMOS et al., 2015).

Ainda segundo Ramos et al. (2015), a caracterização dos minerais encontrados em diferentes profundidades e localizações na Formação Irati indicou que o quartzo, a albita e a esmectita são comuns em todas as amostras. Ilita também foi encontrada em todas as amostras, mas em uma baixa quantidade. Outros minerais que foram encontrados em apenas algumas das amostras foram pirita, caulinita, clorita, analcina e gesso.

A presença do ferro na pirita ( $\text{FeS}_2$ ) foi investigada. Na presença de matéria orgânica à temperatura elevada, o ferro presente na pirita pode resultar na transferência de enxofre para a matéria orgânica, afetando assim a composição do querogênio. A análise do xisto indicou um elevado teor de Fe e S conforme apresentado na Tabela 7. A absorção infravermelha principal de ferro na pirita é encontrada em 350  $\text{cm}^{-1}$ , (LENNIE e VAUGHAN, 1992). Mesmo que algum ferro possa estar presente, a transferência de enxofre é lenta e é improvável que interfira significativamente com a análise cinética. Por exemplo, verificou-se que a decomposição de ferro presente na pirita a 400 °C durante 20 horas afetou uma região aproximada de 1  $\mu\text{m}$  ou a matéria orgânica no carvão (CLEYLE et al., 1997).

Outra técnica utilizada para a determinação de estrutura dos sólidos é a Difração de Raio-X (DRX). A Figura 10 apresenta o modelo de xisto proposto por LISBÔA, (1997) adaptado. A partícula é constituída de uma parte orgânica e uma parte inorgânica, (parte mineral) a qual possui diversos elementos. Um exemplo disso é o cálcio, ele pode estar na forma de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), assim como na forma de gesso mineral ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). A fração amorfa, parte orgânica, não é lida na difração de Raio-X devido à desorganização da cadeia e à baixa intensidade para a leitura de difração. A diferença entre o mesmo elemento em substâncias diferentes, como o exemplo citado do cálcio, se deve à célula unitária, porém a estrutura cristalina é diferente do mineral. Com isso, os picos são diferentes devido à estrutura do mineral. Ao fracionar a matéria, a molécula é quebrada. Quando a onda de Raio-X invade a célula, ela incide no átomo da célula unitária e difrata num determinado ângulo; ao encontrar uma onda que também difrata na célula, forma-se uma interferência construtiva.

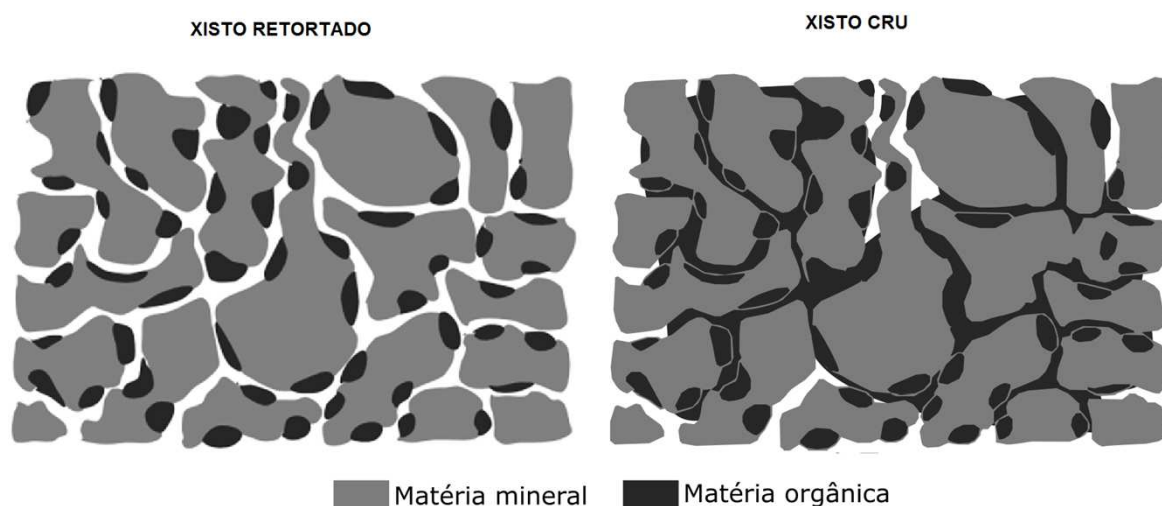


Figura 10: Modelo proposto da partícula de xisto por Lisbôa, 1997 (Adaptado).

A Figura 11 apresenta a análise de xisto através da difração de Raio-X com seus respectivos picos. Observa-se que os picos de Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e Óxido de Ferro ( $\text{FeO}$ ) são os compostos que se pode afirmar estarem presentes na amostra. Os demais compostos encontrados foram estimados através de comparações entre si com os demais picos, como apresentado nas Figura 12 e Figura 13. A análise é feita baseada nos compostos que realmente contém a amostra e assim por meio deles são estimados os demais componentes.

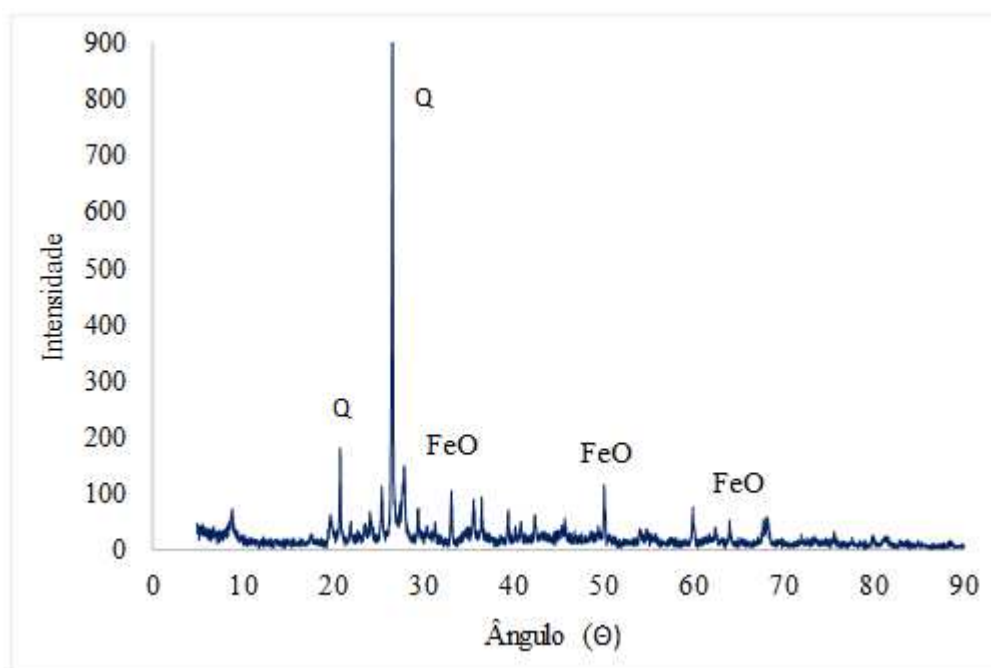


Figura 11: Os padrões de difração de raios- X para óxido de Ferro e Quartzo.

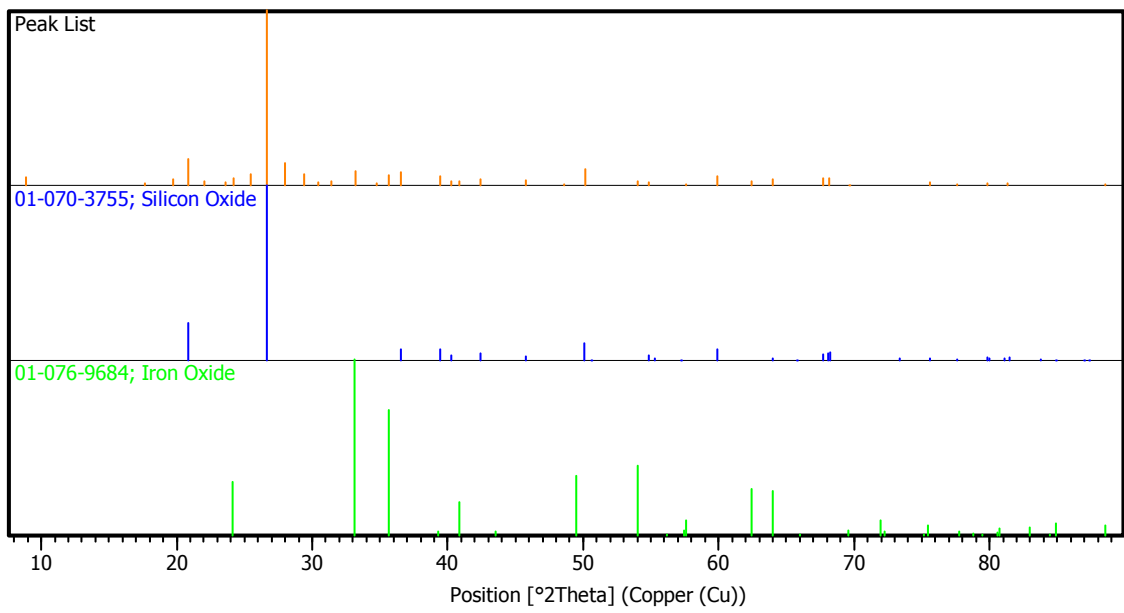


Figura 12: Padrões de difração de raios-X para Óxido de Ferro e Quartzo.

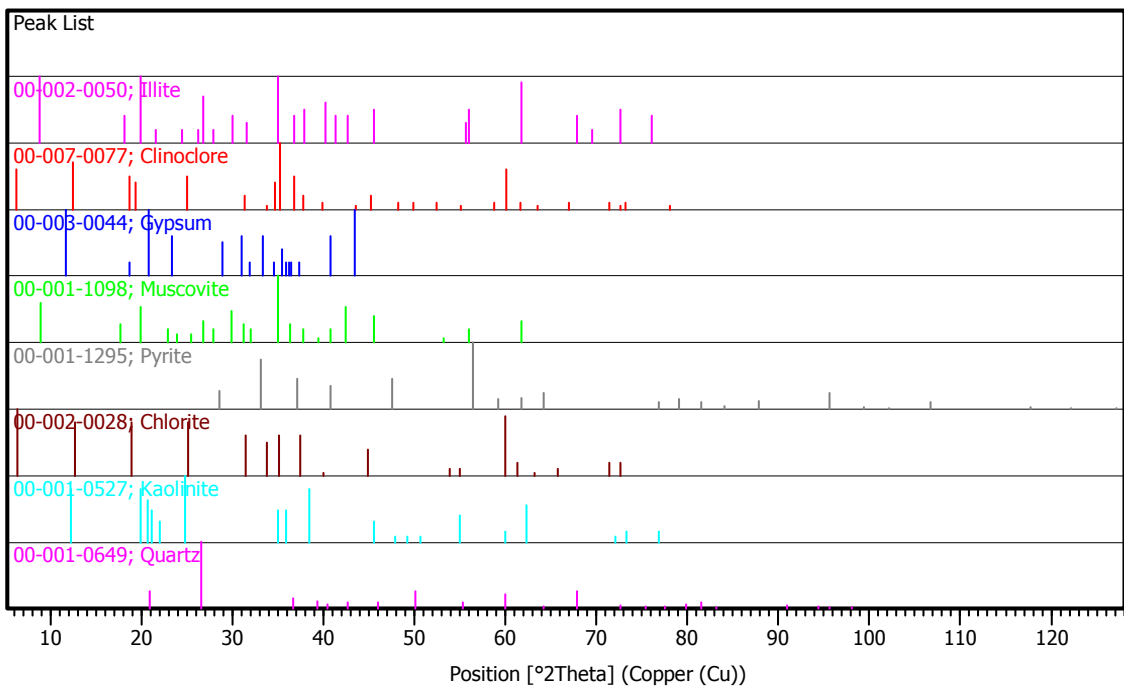


Figura 13: Padrões de difração de Raio-X para os elementos encontrados.

### 5.5. Model-Free e Model-Fitting

Para a construção do modelo Model-Free foi necessário trabalhar os dados antes de aplicá-los nos modelos, de modo a obter resultados que facilitassem a avaliação dos fenômenos cinéticos e a validação dos mesmos. Inicialmente foram definidos que os dados a serem trabalhados considerariam a conversão em múltiplos de 5%, iniciando em 0% e terminando em 100%. A partir dos dados obtidos para cada taxa de aquecimento do TGA foram selecionadas temperaturas referentes a cada taxa de conversão, as quais foram utilizadas como a base de cálculos dos “Model-Free”. Cada “Model-Free” possui diferentes equações que representam as suas regressões lineares e para cada um deles foi calculado os “x” e “y” da equação. De posse de todos estes valores calculados, foi feita a regressão linear calculando os valores de “A” e “B”, considerando uma regressão  $y = A + Bx$ , para cada taxa de conversão, considerando os valores obtidos nas diversas taxas de aquecimento. Desta forma, os demais parâmetros foram calculados,  $f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$ , possibilitando assim o cálculo dos parâmetros cinéticos de energia de ativação (E) e o fator pré exponencial ( $k_0$ ) com base no modelo avaliado.

Como explicado anteriormente, a perda de massa que ocorreu na Região I foi principalmente devido à evaporação de material mais leve e não devido à pirólise. A fração da perda total de massa que ocorreu na Região I estava na faixa  $\alpha = 0,10$  a  $0,15$ . A análise cinética é, portanto, válida apenas para valores de  $\alpha \geq 0,15$  e a cinética calculada com menor conversão não tem real significado. Embora a Região IIb tenha representado a pirólise, a literatura indicou que isso se deve à ação catalítica da matéria mineral (AL-HARAHSEH et al., 2011). A conversão no início da Região IIb foi de cerca de 65% e a análise cinética da pirólise de querogênio do xisto foi conseqüentemente limitada a  $0,15 \leq \alpha \leq 0,65$ .

Os métodos avaliados de acordo com as Equações expressas na Tabela 4 estão todos no formato de uma relação linear em relação ao recíproco da temperatura ( $1/T$ ). Estas relações são mostradas para diferentes níveis de conversão para cada um dos modelos nas Figura 14 a Figura 21.

O fator pré-exponencial e a energia de ativação para o processo de pirólise de primeira ordem ( $n = 1$ ) foram obtidos em diferentes níveis de conversão, através dos métodos “Model-Free” listados na Tabela 13. Os coeficientes de correlação calculados para regressão linear foram geralmente maior que 0,97 em intervalo de  $0,15 \leq \alpha \leq 0,55$ , mas houve regressão



à medida que se aproximava da transição do craqueamento térmico (Região IIa) para o craqueamento assistido por matéria mineral (Região IIb). O método de Friedman foi particularmente sensível na mudança do craqueamento devido ao aumento de energia de ativação. Um aumento significativo na energia de ativação na conversão de 0,60 e 0,65 é indicado pelo método de Friedman (Tabela 13), enquanto que esta alteração só é detectada em  $\alpha = 0,65$  pelos outros dois métodos Model-free.

Pela literatura, o método de Friedman é considerado o mais preciso dos métodos, pois não emprega aproximações (BAI et al., 2015). No entanto, o método de Friedman também foi o mais sensível ao ruído nos dados e pode se tornar numericamente instável. O ruído nos dados pode corroer o ganho potencial na precisão e a alegação de que o método de Friedman é mais preciso, nem sempre é verdadeira (JANKOVIĆ, 2013).

Numericamente, o método de Friedman prevê taxas de reação mais baixas do que as previstas com base nos métodos Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Para discriminar os métodos, utilizaram-se os parâmetros cinéticos da Tabela 13 para calcular a taxa de reação para a pirólise do xisto pirobetuminoso a 400 °C, comparando-se estes valores com a taxa de reação experimental obtida durante as experiências de controle, conforme apresenta a Figura 14. O método de Friedman mostrou melhores resultados com menor valor de conversão, quando a taxa de reação global foi maior e a relação sinal-ruído dos dados foi maior. No geral, o método de Friedman resultou em parâmetros cinéticos que sub predisseram a taxa de reação observada a 400 °C. Os métodos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) apresentaram melhor desempenho em maior conversão e tenderam a superestimar a taxa de reação.

Os parâmetros cinéticos determinados pelo método de Coats-Redfern foram insensíveis à taxa de aquecimento, o que está em acordo com observações anteriores (BAI et al., 2014). Utilizando o método de Coats-Redfern, Tabela 12, energias de ativação na faixa de 75 kJ.mol<sup>-1</sup> - 80 kJ.mol<sup>-1</sup> de produto foram encontradas, comparadas com energias de ativação maiores que 210 kJ.mol<sup>-1</sup> para os outros métodos, Tabela 13. Estes valores são muito baixos comparados ao esperado.

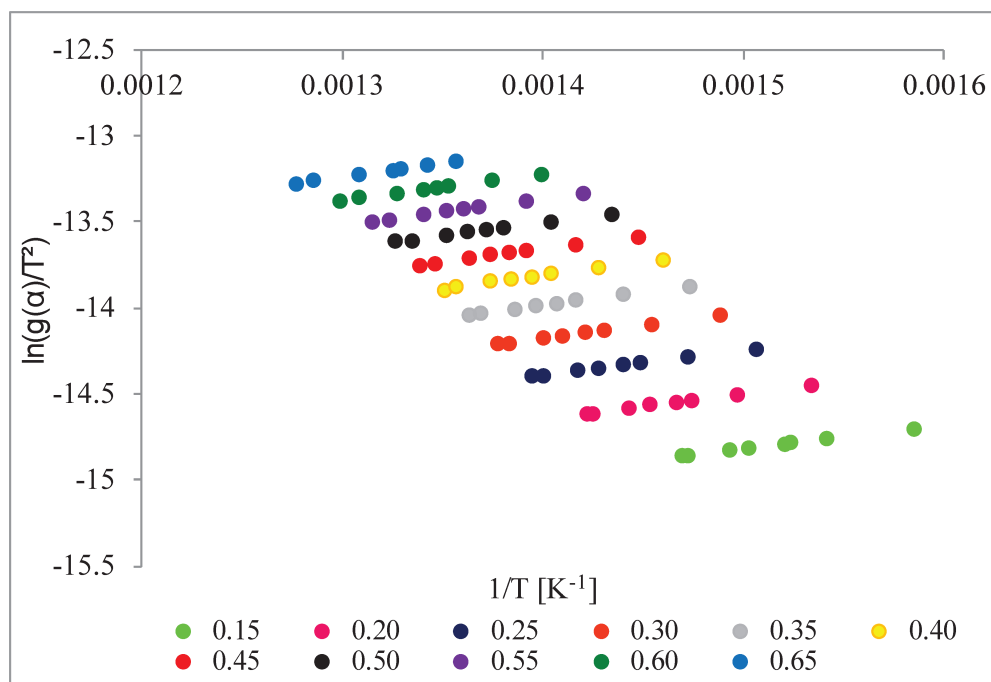


Figura 14: Dados aplicados para o modelo de Coats-Redfern.

Quando a pirólise de xisto da Formação Irati foi estudada usando espectroscopia de ressonância de spin Eletrônico (ESR), duas reações de primeira ordem ocorrendo em paralelo foram identificadas como as principais reações produtoras de radicais livres (SOUSA et al., 1997). As energias de ativação para estas duas reações foram  $226 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $150 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  respectivamente, com fatores pré-exponenciais associados de  $0,9 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$  e  $2,3 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ .

Embora se verifique uma variação considerável nas energias de ativação relatadas para diferentes tipos de xisto, os valores de energia de ativação para o folhelho de Irati calculados pelo método de Coats-Redfern, Tabela 12, foram irrealisticamente baixos (TORRENT E GALÁN, 2001). A falha do método de Coats-Redfern para produzir resultados realistas pode estar relacionada ao modelo utilizado. Foi proposto um grande número de modelos de reação (BAI et al., 2015). Não foi realizada uma avaliação sistemática de todos os possíveis modelos de reação, pois todos os modelos baseiam-se no pressuposto de que há uma única via de reação. No entanto, a investigação da ESR da pirólise do xisto Irati mostrou duas vias de reação (BURNHAM, 2010; SOUSA et al., 1997).

Tabela 12: Dados obtidos para o modelo de Coats-Redfern

Taxa Aquecimento	Equação	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)	k <sub>0</sub> (min <sup>-1</sup> )
2	$y = - 7879,1 x - 2,27$	0,960	65,5	1,63E+03
5	$y = - 9070,1 x - 0,85$	0,976	75,4	1,94E+04
10	$y = - 9080,8 x - 1,07$	0,978	75,5	3,12E+04
15	$y = - 9176,3 x - 1,01$	0,973	76,3	5,02E+04
20	$y = - 9933,2 x - 0,06$	0,976	82,6	1,87E+05
25	$y = - 9600,9 x - 0,65$	0,978	79,8	125E+05
40	$y = - 9591,0 x - 0,87$	0,980	79,7	1,61E+05
50	$y = - 9164,4 x - 1,52$	0,982	76,2	1,00E+05

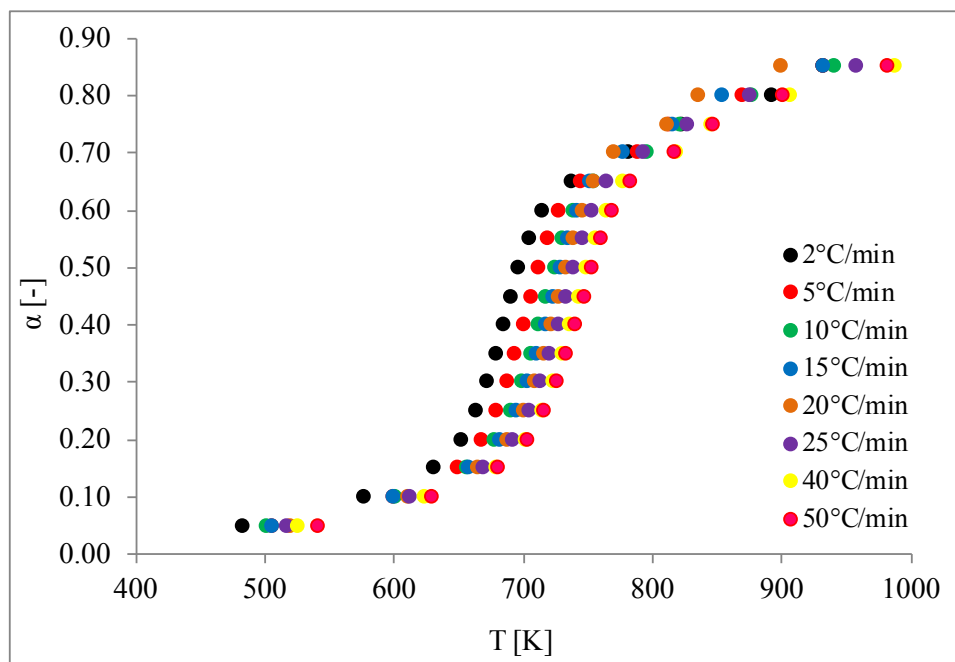


Figura 15: Modelo de Coats-Redfern para diferentes conversões.

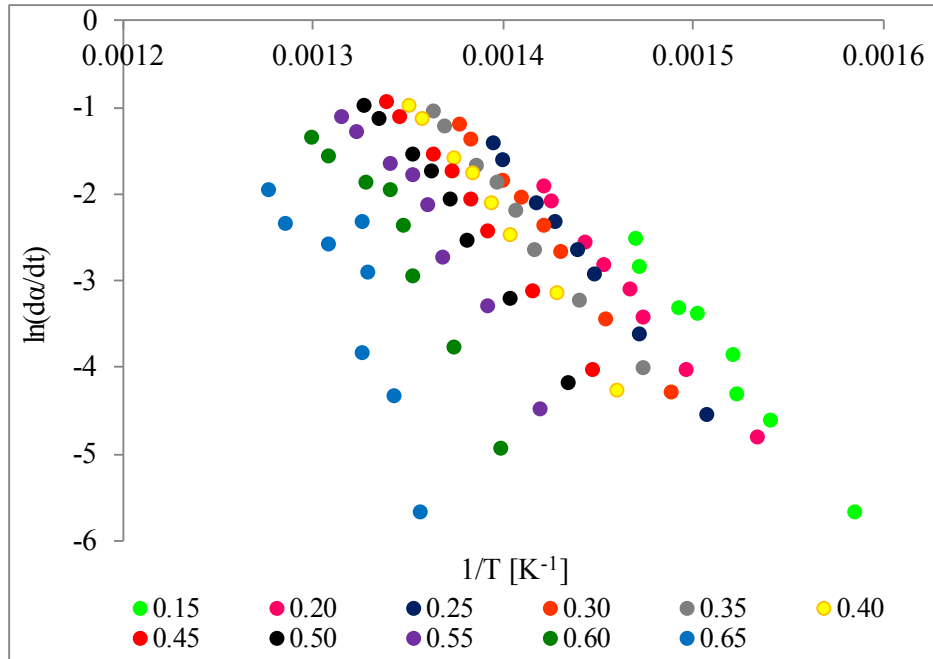


Figura 16: Dados aplicados para o modelo de Friedman.

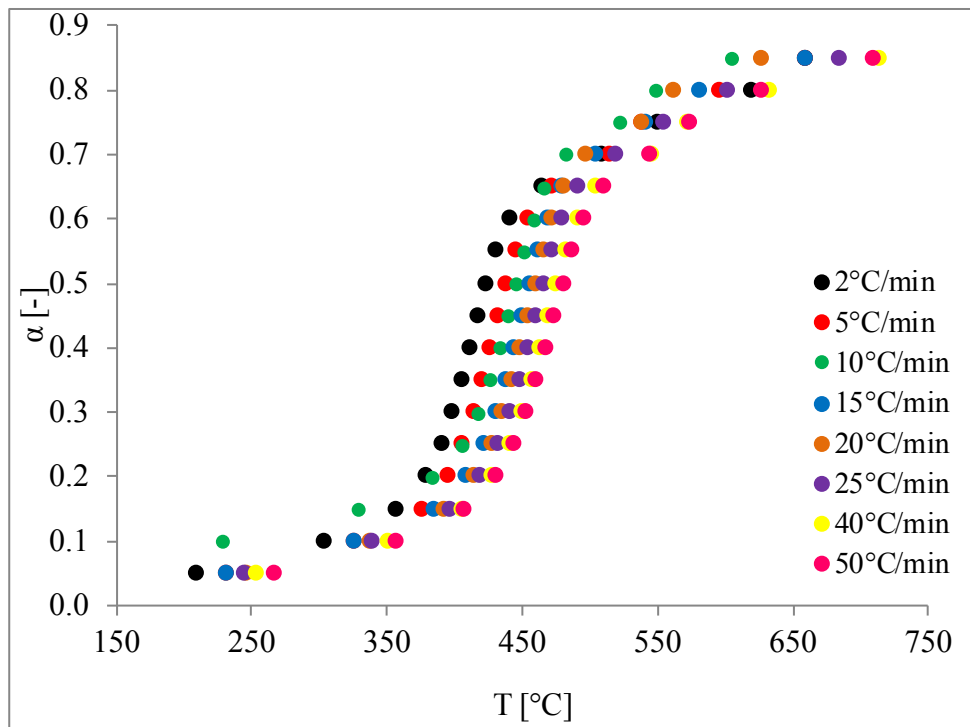


Figura 17: Modelo de Friedman para diferentes conversões.

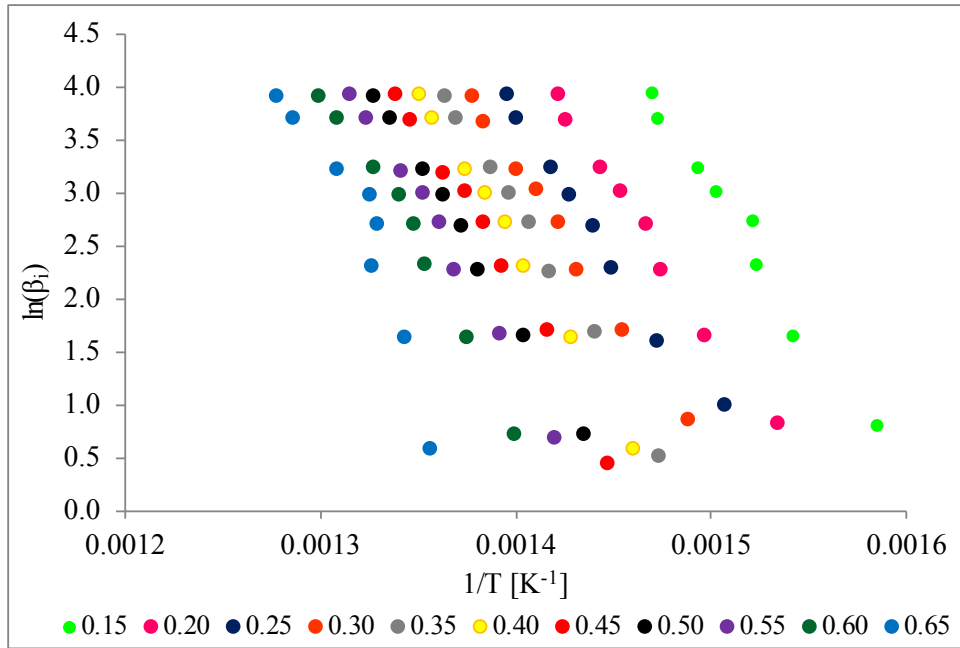


Figura 18: Dados aplicados para o modelo de Flynn–Wall–Ozawa (FWO).

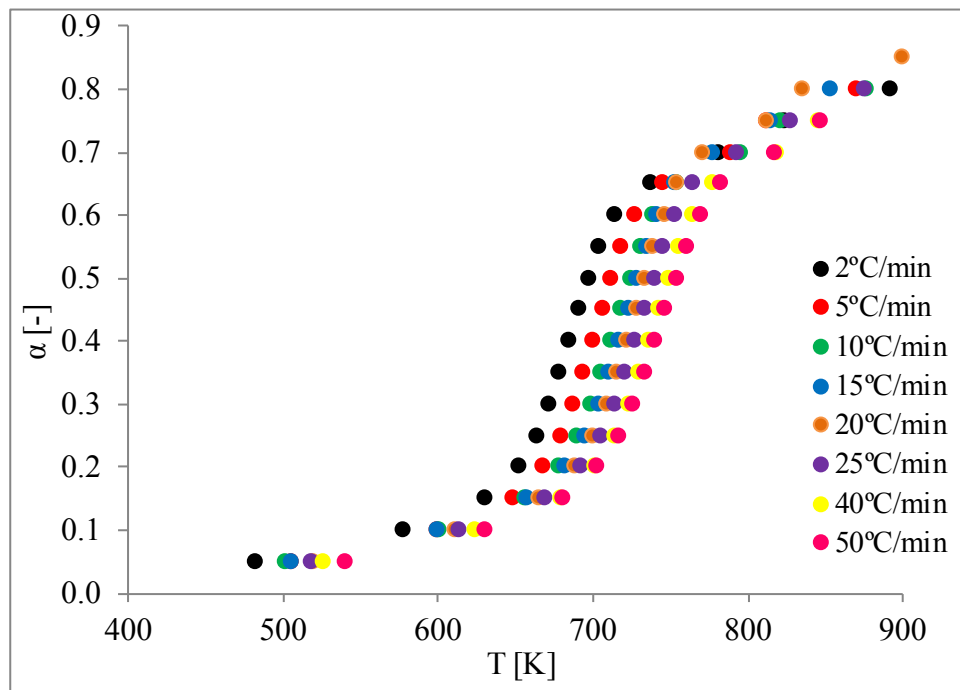


Figura 19: Modelo de Flynn–Wall–Ozawa (FWO) para diferentes conversões.

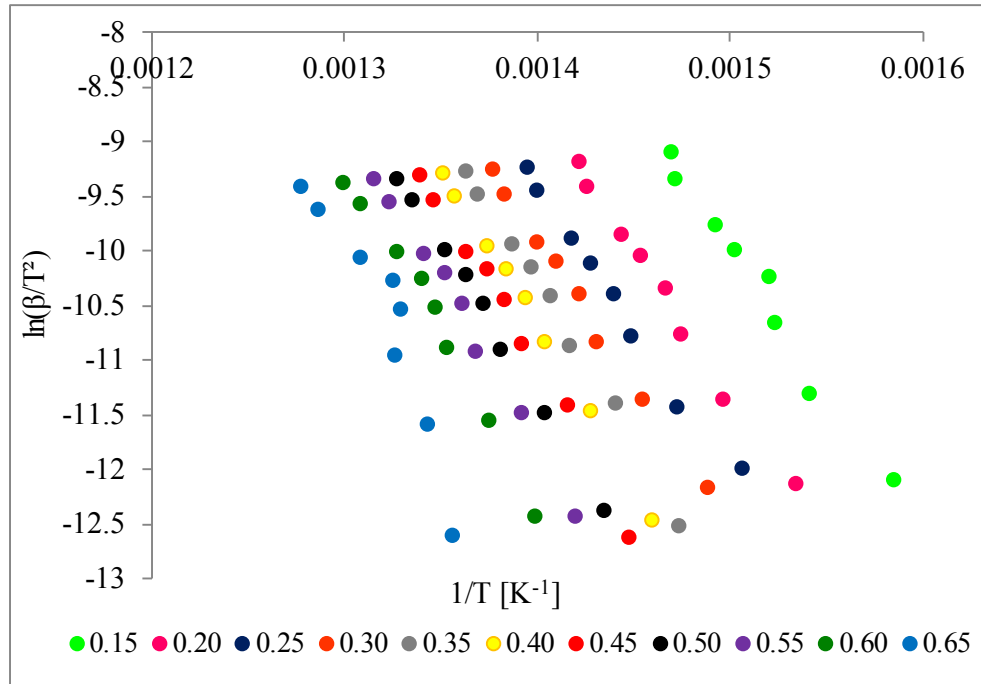


Figura 20: Dados aplicados para o Modelo de Kissinger–Akahira–Sunose (KAS).

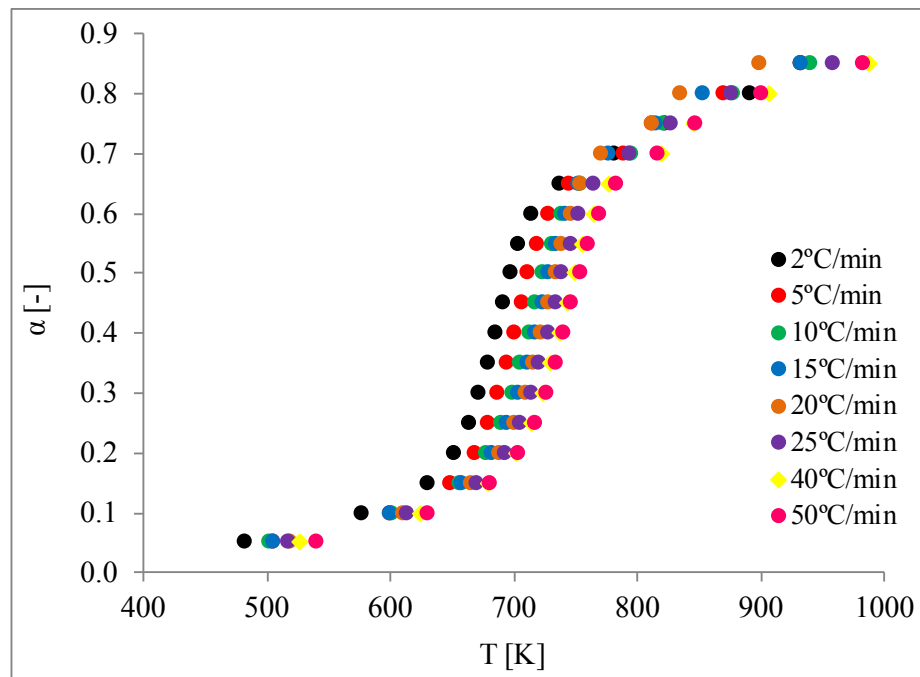


Figura 21: Modelo de Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) para diferentes conversões.

Tabela 13: Fator pré-exponencial calculado ( $k_0$  em  $\text{min}^{-1}$ ) e energia de ativação (E em  $\text{kJ/mol}$ ) para o processo de pirólise utilizando o método Model-Free.

$\alpha$	Friedman			Flynn–Wall–Ozawa			Kissinger–Akahira–Sunose		
	E	$k_0$	$R^2$	E	$k_0$	$R^2$	E	$k_0$	$R^2$
0,15	221	$8,1 \times 10^{15}$	0,982	216	$1,7 \times 10^{16}$	0,977	216	$1,7 \times 10^{16}$	0,975
0,20	217	$2,1 \times 10^{15}$	0,995	219	$1,0 \times 10^{16}$	0,993	219	$1,0 \times 10^{16}$	0,992
0,25	232	$2,5 \times 10^{16}$	0,999	211	$1,8 \times 10^{15}$	0,990	211	$1,6 \times 10^{15}$	0,989
0,30	234	$3,0 \times 10^{16}$	0,998	218	$4,6 \times 10^{15}$	0,996	218	$4,3 \times 10^{15}$	0,995
0,35	228	$9,4 \times 10^{15}$	0,995	240	$1,5 \times 10^{17}$	0,995	240	$1,6 \times 10^{17}$	0,995
0,40	249	$2,4 \times 10^{17}$	0,994	239	$1,1 \times 10^{17}$	0,998	240	$1,2 \times 10^{17}$	0,998
0,45	240	$4,4 \times 10^{16}$	0,995	246	$3,0 \times 10^{17}$	0,992	247	$3,3 \times 10^{17}$	0,991
0,50	253	$3,0 \times 10^{17}$	0,988	237	$4,8 \times 10^{16}$	0,997	237	$4,8 \times 10^{16}$	0,996
0,55	269	$3,0 \times 10^{18}$	0,969	245	$1,7 \times 10^{17}$	0,992	246	$1,8 \times 10^{17}$	0,992
0,60	300	$2,0 \times 10^{20}$	0,931	255	$5,6 \times 10^{17}$	0,982	256	$6,3 \times 10^{17}$	0,981
0,65	328	$4,6 \times 10^{21}$	0,703	301	$5,6 \times 10^{20}$	0,868	304	$8,3 \times 10^{20}$	0,858

A cinética da reação de pirólise varia com a conversão conforme é apresentado na Tabela 14. Isto pode ser observado mais claramente ao traçar a energia de ativação como uma função da quantidade de equações químicas presentes nas reações (Figura 15). Embora haja um aumento progressivo na energia de ativação com o aumento da conversão, não é incomum encontrar autores que relatam um único valor para a energia de ativação. É tentador, porque para a conversão na região  $0,15 \leq \alpha \leq 0,55$ , os valores para a energia de ativação estão principalmente na faixa de  $215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  -  $255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  de produto.

Burnham (2010) afirma claramente que a descrição do modelo de querogênio  $\rightarrow$  betume  $\rightarrow$  óleo e gás não é suportada por evidências experimentais, apesar da sua persistência na literatura. Há pelo menos dois caminhos para o xisto e gás. A existência de, pelo menos, duas vias principais para o xisto e gás durante a pirólise é também suportada pela análise quantitativa de ESR. SOUSA et al., (1997) comentam que qualquer alteração na razão destas duas vias conduziria a uma alteração na energia de ativação observada. Uma vez que é provável que a contribuição da via energeticamente mais exigente aumentaria com a temperatura, o aumento observado na energia de ativação com a conversão é também reflexo do aumento da temperatura à qual a conversão foi encontrada durante a TGA. Esta observação pode sugerir que o aumento relatado na energia de ativação com conversão (Tabela 13) é consequência do uso de TGA com aquecimento dinâmico para determinar a cinética, mas que também seria uma simplificação em excesso.

O querogênio não é uma única substância. A medição da cinética global de pirólise é uma medida da contribuição de numerosas reações diferentes em paralelo. Cada uma dessas reações de pirólise tem sua própria energia de ativação e as energias de ativação para a pirólise de diferentes espécies podem ser bastante diferentes. As energias de ativação podem ser representadas como uma curva de distribuição da fração de querogênio em relação à energia de ativação, como foi feito no trabalho de desenvolvimento realizado por ExxonMobil (distribuição normal com energias de ativação entre 209 kJ.mol<sup>-1</sup> - 234 kJ.mol<sup>-1</sup> de produto) SYMINGTON et al. (2010).

Tabela 14: Comparativos de modelos estudados variando a conversão, com os valores de Energia de ativação em kJ/mol de produto.

$\alpha$	Friedman			FWO			KAS		
	Equação	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)	Equação	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)	Equação	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)
0,15	$y = -26616,3 x + 36,46$	0,982	221	$y = -27312,1 x + 44,01$	0,977	216	$y = -25999,7 x + 29,04$	0,975	216
0,20	$y = -26047,4 x + 35,05$	0,995	217	$y = -27691,9 x + 43,22$	0,993	219	$y = -26336,3 x + 28,18$	0,992	219
0,25	$y = -27876,1 x + 37,45$	0,999	232	$y = -26758,8 x + 41,17$	0,990	211	$y = -25378,3 x + 26,10$	0,989	211
0,30	$y = -28150,4 x + 37,59$	0,998	234	$y = -27637,0 x + 41,94$	0,996	218	$y = -26239,3 x + 26,84$	0,995	218
0,35	$y = -27432,4 x + 36,35$	0,995	228	$y = -30329,0 x + 45,29$	0,995	240	$y = -28917,0 x + 30,17$	0,995	240
0,40	$y = -29917,1 x + 39,52$	0,994	249	$y = -30269,5 x + 44,84$	0,998	239	$y = -28844,7 x + 29,70$	0,998	240
0,45	$y = -28825,4 x + 37,73$	0,995	240	$y = -31170,2 x + 45,72$	0,992	246	$y = -29732,9 x + 30,56$	0,991	247
0,50	$y = -30424,8 x + 39,54$	0,988	253	$y = -29941,5 x + 43,70$	0,997	237	$y = -28491,5 x + 28,53$	0,996	237
0,55	$y = -32414,6 x + 41,74$	0,969	269	$y = -31036,9 x + 44,83$	0,992	245	$y = -29572,8 x + 29,64$	0,992	246
0,60	$y = -36048,2 x + 45,85$	0,931	300	$y = -32227,9 x + 45,96$	0,982	255	$y = -30743,8 x + 30,74$	0,981	256
0,65	$y = -39472,8 x + 48,82$	0,703	328	$y = -38100,1x + 52,89$	0,868	301	$y = -36578,8 x + 37,62$	0,858	304

É conveniente juntar as diferentes espécies e expressar a energia de ativação como um único valor, porque torna-se possível a solução analítica da taxa da equação. No entanto, isso não torna o sistema real homogêneo e é questionável se esse tipo de simplificação matemática é necessária. A taxa a qual a espécie com baixa energia de ativação de pirólise está esgotada não é a mesma na qual as espécies com alta energia de ativação de pirólise estão esgotadas. Uma vez que todas as reações são reações do tipo pirólise, é provável que as reações que requerem baixa energia de ativação prossigam mais rapidamente e comecem a evoluir a uma temperatura mais baixa do que aquelas que requerem energia de ativação elevada, apesar das diferenças no fator pré-exponencial. Com um aumento na conversão haverá alteração na proporção de reações de pirólise que requerem energia de ativação baixa em comparação com reações de pirólise que requerem energia de ativação elevada. A contribuição relativa de



diferentes energias de ativação mudará consequentemente para indicar que, em média, é necessária energia de ativação mais alta para a pirólise à medida que a conversão é aumentada, conforme apresentado na Figura 22. Isso não é uma consequência do aumento da temperatura, mas da extensão da conversão.

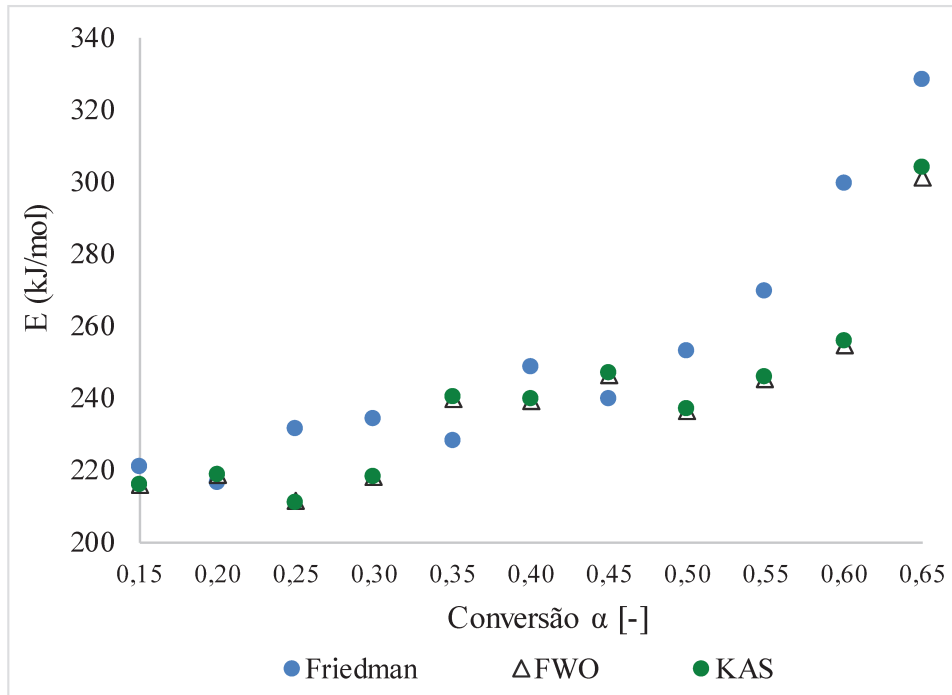


Figura 22: Conversão do querogênio.

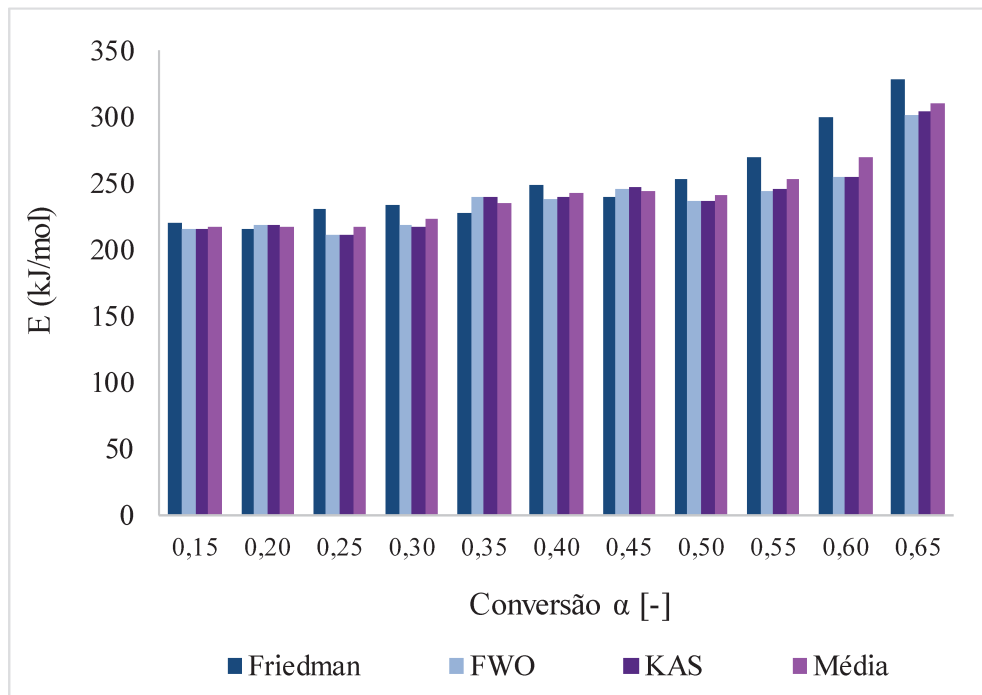


Figura 23: Variação da energia de ativação em relação a conversão.

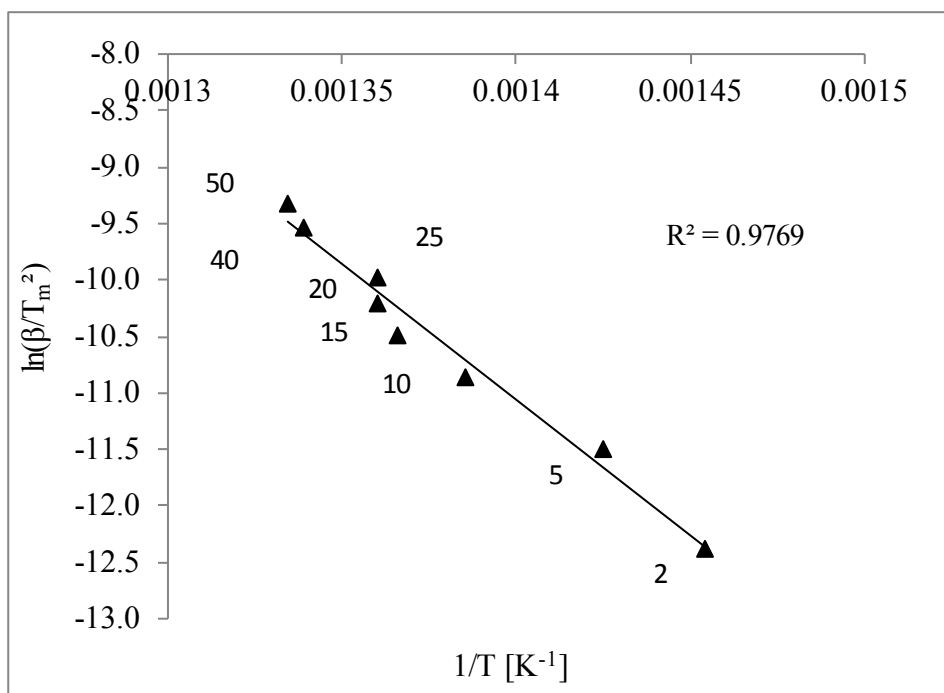


Figura 24: Modelo de Kissinger para diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 15: Valores obtidos para o Modelo de Kissinger

Equação	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)
$y = -24014,2 x + 22,56$	1,50E+14	200

Uma desvantagem conhecida e ignorada do TGA como técnica para determinar a cinética de pirólise de xisto é que a detecção de conversão está relacionada com a identificação da perda de massa. As reações que conduzem à formação de produtos que não são voláteis à temperatura de medição, não serão registradas como uma perda de massa por TGA. Da mesma forma, existem reações que levam ao resíduo de tipo coque remanescente sobre a matéria mineral, que não pode ser observado por TGA, porque o produto não é volátil (LEE, 1991).

Para temperaturas de pirólise mais baixas e níveis de conversão mais baixos, há uma maior chance de reações do tipo querogênio → produto não volátil + produto volátil, em vez de querogênio → produtos voláteis. O impacto disto pode ser observado a partir da pirólise isotérmica dos dados do xisto pirobetuminoso a 400 °C no controle dos experimentos. Quando os dados na Figura 3 são convertidos em taxa de conversão ( $da/dt$ ) e traçados como função do tempo de reação (Figura 22), a taxa de conversão isotérmica passa para o máximo.

A taxa de reação inicialmente mais baixa é provavelmente devido à formação de produtos de pirólise que não são voláteis e, portanto, não são detectados. Este tipo de comportamento de pirólise parece semelhante ao observado durante o craqueamento térmico de ceras, que desenvolve uma distribuição de número de carbono bimodal durante a pirólise (DE KLERK, 2007). Os produtos mais pesados diminuem ao longo do tempo com o aumento da conversão, mas há uma probabilidade igual de quebra para todas as ligações de forças semelhantes. Assim, os produtos pesados não formam apenas produtos leves. Embora o querogênio não seja a cera, ligações químicas de igual resistência terão probabilidade igual de dissociação de ligação homolítica. Por conseguinte, a probabilidade de formação de produtos não voláteis a partir do querogênio diminui apenas com o aumento do nível de conversão, porque à medida que a conversão avança, a fração de material pesado que pode formar produtos não voláteis diminui.

### **5.6. Calorimetria de Varredura Diferencial**

A Figura 25 mostra os dados de fluxo de calor obtidos por DSC. Nota-se que as reações são endotérmicas, indicadas pelo comportamento das amostras apresentadas pelo DSC. Também é observado o comportamento de pico do xisto com temperatura média de 540 °C. Este primeiro pico está ligado à degradação de querogênio na faixa de 450 °C, em que a parte mais importante de evolução de óleo e gás ocorrem. O segundo pico em 540 °C ocorre para as frações pesadas de coque produzidas durante a degradação do querogênio. A Tabela 16 apresenta as temperaturas de pico utilizadas para o DSC para diferentes taxas de aquecimento.

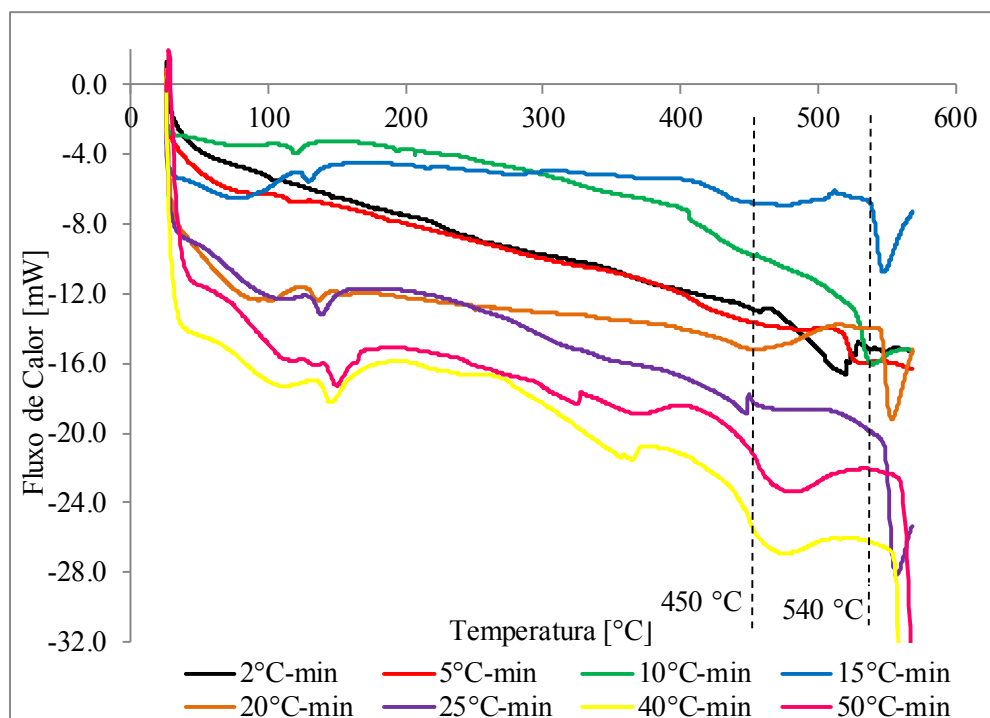


Figura 25: Fluxo de calor para diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 16: Temperaturas de pico usadas para o DSC para diferentes taxas de aquecimento

Taxa de Aquecimento (°C/min)	Temperatura de Pico (°C)
2	513,3
5	527,1
10	540,9
15	550,1
20	556,6
25	565,1
40	569,8
50	602,2

Esta relação é mostrada para diferentes taxas de aquecimento para o modelo na Figura 26 e o coeficiente de correlação calculado para a regressão linear maior que 0,98. O cálculo do fator pré-exponencial considerou a temperatura de pico de 15 °C/min de taxa de aquecimento. A Tabela 17 apresenta o fator pré-exponencial ( $k_0$ ) calculado e a energia de ativação ( $E$ ) para o processo de pirólise usando o método ASTM E698-11.

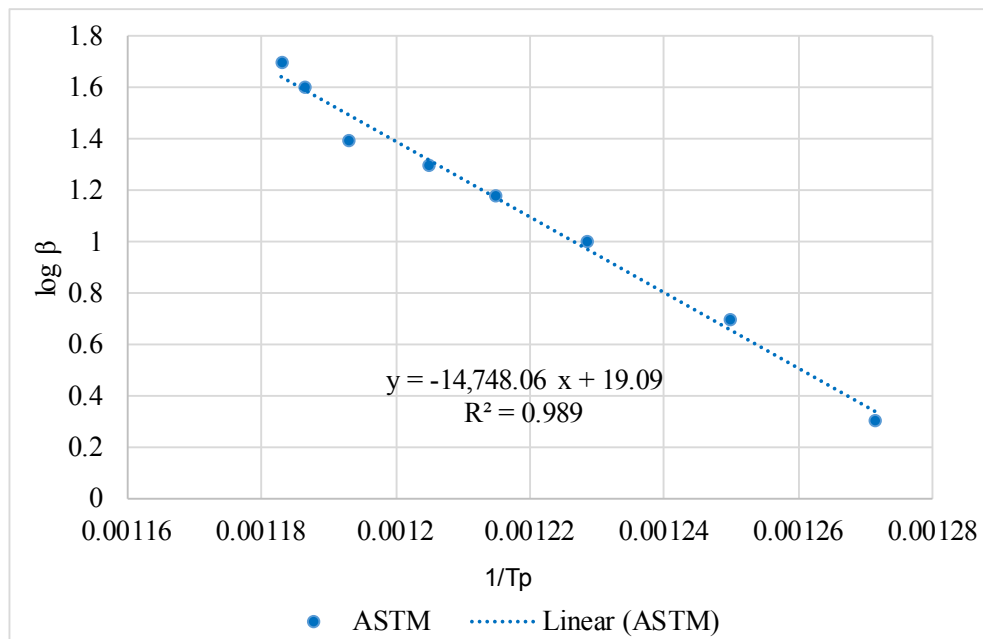


Figura 26: Análise cinética através do DSC pelo método ASTM E698-11.

Tabela 17: Fator pré-exponencial calculado ( $k_0$ ) e energia de ativação ( $E$ ) para o processo de pirólise de acordo com a norma ASTM E698-11

Inclinação	-14748,06
$E'$ (kJ/mol)	268,5
$E/RT$	39
$D$	1,0513
$E''$ (kJ/mol)	268,6
$k_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$7,9 \times 10^{16}$

Tabela 18: Fator pré-exponencial calculado ( $k_0$ ) e energia de ativação (E) para o modelo de Flynn–Wall–Ozawa

$\alpha$	Flynn–Wall–Ozawa		
	E (kJ/mol)	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$
0,15	216	$1,7 \times 10^{16}$	0,977
0,20	219	$1,0 \times 10^{16}$	0,993
0,25	211	$1,8 \times 10^{15}$	0,990
0,30	218	$4,6 \times 10^{15}$	0,996
0,35	240	$1,5 \times 10^{17}$	0,995
0,40	239	$1,1 \times 10^{17}$	0,998
0,45	246	$3,0 \times 10^{17}$	0,992
0,50	237	$4,8 \times 10^{16}$	0,997
0,55	245	$1,7 \times 10^{17}$	0,992
0,60	255	$5,6 \times 10^{17}$	0,982
0,65	301	$5,6 \times 10^{20}$	0,868

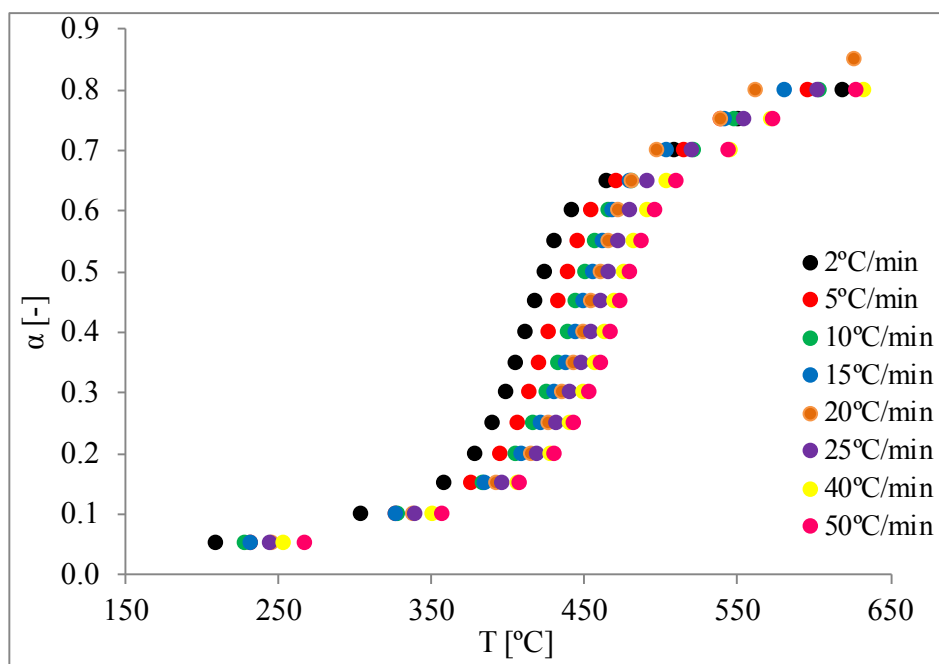


Figura 27: Conversão de FWO para diferentes taxas de aquecimento.

Comparando os métodos Model Free e ASTM E698-11, vemos que a energia de ativação média calculada pelo método FWO foi de 230 kJ /mol de produto e a energia de ativação calculada pelo método ASTM 698-11 de 268,6 kJ /mol de produto. Para o fator pré-

exponencial calculado para o método FWO tem-se  $9,0 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$  e o fator pré-exponencial calculado para o método ASTM 698-11 de  $7,90 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ .

Embora o equipamento esteja devidamente calibrado, a diferença encontrada na energia de ativação entre os métodos pode ser explicada pela diferença entre o processo de medição do equipamento utilizado em cada método. Enquanto o método FWO utiliza os resultados do TGA, que avalia a variação da massa da amostra ao longo do tempo, o método ASTM utiliza os resultados do DSC, que compara a energia existente na amostra quando comparada com uma amostra de referência. A partir da literatura, verificou-se que o DSC é recomendado para a avaliação de processos endotérmicos e valores calculados de energia de ativação e fator pré-exponencial.

Para a determinação do fator pré-exponencial, a variação é explicada pela diferença no cálculo da energia de ativação. O método de FWO apresenta maior resultado de energia de ativação e menor valor do fator pré-exponencial, apresentando uma relação linear quando comparado a ASTM E698-11, que apresenta maior energia de ativação e maior valor do fator pré-exponencial com uma relação exponencial.

## 6. CONCLUSÃO

A perda de massa associada ao aquecimento do xisto pirobetuminoso pode ser dividida em diferentes regiões de temperatura, cada uma representando um processo físico e/ou químico dominante. Perda de umidade mais algumas leves reações (Região I); pirólise de querogênio (Região IIa); pirólise de querogênio e craqueamento catalítico por matéria mineral (Região IIb); e decomposição a alta temperatura de querogênio e matéria mineral atribuída a perda de umidade (Região III).

A cinética em que a pirólise de querogênio e a evaporação da quebra do produto foram os processos dominantes. O folhelho de Irati estudado neste trabalho continha pouca ou nenhuma dolomita, de modo que a perda de massa devido à decomposição de  $\text{MgCO}_3$  não influenciou a análise cinética. Os controles dos experimentos também indicaram que a resistência ao transporte não afetou de forma observável a cinética da reação. As principais conclusões do trabalho são apresentadas a seguir.

(a) A cinética de pirólise do querogênio foi calculada a partir dos dados de TGA não isotérmicos pelos Model-Free: modelo de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e de Kissinger-Akahira-Sunose e de Kissinger. Verificou-se que a energia de ativação dependia da extensão da conversão e aumentou na gama de  $215 \text{ kJ.mol}^{-1}$  -  $255 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para conversão na gama de  $0,15 \leq \alpha \leq 0,55$ , em que  $\alpha = 1$  para a pirólise a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(b) Para o Model-Fitting do modelo de Coats-Redfern a análise cinética pelo método usando cinética de primeira ordem foi insensível à taxa de aquecimento, resultando em energias de ativação baixas.

(c) Em uma análise a temperatura constante a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , a taxa de reação calculada usando parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Friedman foi mais precisa do que aquela de outros métodos a menor conversão, tipicamente  $0,15 \leq \alpha \leq 0,30$ , quando a taxa de reação era elevada. Os parâmetros cinéticos calculados pelos métodos de Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose tornaram-se mais precisos em conversão mais elevada, quando a taxa de reação era menor. Em geral, o método de Friedman subestimou a taxa de reação observada em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto os métodos Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose sobrestimaram a taxa de reação.



(d) A pirólise isotérmica do querogênio aproximou-se de um limite de conversão incompleto, aumentando a temperatura. Esse tipo de comportamento foi predito pela dependência de conversão da energia de ativação.

(e) A base científica para a mudança dependente da conversão na energia de ativação poderia ser explicada. Querogênio é uma mistura de compostos, cada um com sua própria energia de ativação para a reação de pirólise. A energia de ativação observada é uma média das diferentes energias de ativação dos compostos individuais no querogênio. À medida que a conversão progride, os compostos com energias de ativação mais baixas são mais prontamente convertidos, de modo que a energia de ativação média dos compostos que permanecem, crescem com o aumento da conversão.

(f) Para fins do projeto de processo, destaca-se a importância da modelagem da cinética de pirólise de xisto com energia de ativação dependente da conversão.

Para o estudo comparativo da calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) foi avaliada a cinética do xisto pelos métodos Model - Free e ASTM E698-11. A taxa de aquecimento afetou o processo de pirólise quando analisado por TGA. Isto é devido às propriedades do material durante o processo. À medida que as taxas de aquecimento aumentaram, os picos se moveram para temperaturas mais elevadas nas curvas DSC. Também foi notado as reações que ocorreram devido à decomposição e dissociação dos minerais presentes. Avaliando os métodos FWO e ASTM E698-11 para calcular a energia de ativação e o fator pré-exponencial do xisto, verificou-se que a energia média de ativação calculada para o método FWO foi 14,4% menor quando comparada ao método ASTM E698-11. Para o fator pré-exponencial calculado para o método FWO foi 13,9% maior do que o fator pré-exponencial calculado para o método ASTM E698-11.

As variações podem ser justificadas pelo tipo de equipamento utilizado e o método de cálculo para cada metodologia e os resultados encontrados estão de acordo com a literatura.

## **7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Simular os parâmetros cinéticos utilizando a programação Aspen Plus e compara-los com os dados experimentais;
- Variar a granulometria do material e comparar com a granulometria estudada.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Harabsheh, M.; Al-Ayed, O.; Robinson, J.; Kingman, S.; Al-Harabsheh, A.; Tarawneh, K.; Saeid, A.; Barranco, R. Effect of demineralization and heating rate on the pyrolysis kinetics of Jordanian oil shales. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1805-1811, 2011.

Ahmad, N., Williams, P.T., Influence of particle grain size on the yield and composition of products from the pyrolysis of oil shales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 46 (1), p. 31-49, 1998.

Ambles, A.; Baudet, N.; Jacquesy, J-C. Structural study of the kerogen from Brazilian Irati oil shale by selective degradations. *Tetrahedron Letters*, v. 34, p. 1783-1786, 1993.

Anca-Couce A., Berger A., Zobelc N., How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. *Fuel*, v. 123, p. 230–240, 2014.

ASTM E698. Standart Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method, ASTM International Standart, v. 11, 2014.

ASTM D7582. Standard test methods for proximate analysis of coal and coke by macro thermogravimetric analysis; ASTM: West Conshohocken, PA, 2012.

Awaja, F., Bhargava, S., The prediction of clay contents in oil shale using DRIFTS and TGA data facilitated by multivariate calibration. *Fuel*, v. 85, p. 1396-1402, 2006.

Bai, F.; Guo, W.; Lü, X.; Liu, Y.; Guo, M.; Li, Q.; Sun, Y. Kinetic study on the pyrolysis behavior of Huadian oil shale via non-isothermal thermogravimetric data. *Fuel*, v. 146, p. 111-118, 2015.

Bai F., Sun Y., Liu Y., Li Q., Guo M., Thermal and kinetic characteristics of pyrolysis and combustion of three oil shales, *Energy Conversion and Management*, v. 97, p. 374-391, 2015.

Bhargava S., Awaja F., Subasinghe D. D., Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques, *Fuel*, v. 84, p. 707-715, 2005.

Boak, J. Shale-hosted hydrocarbons and hydraulic fracturing. In *Future energy. Improved, sustainable and clean options for our planet*, 2ed; Letcher, T. M. Ed.; Elsevier: Amsterdam, p. 117-143, 2014.

Brems, A., Baeyens J., Dewil R. Termogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and polystyrene: a critical assessment of kinetics modelling *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, p. 722-781, 2011.

Burnham, A. K. Chemistry and kinetics of oil shale retorting. *ACS Symposium Series*, v. 1032, p. 115-134, 2010.

Burnham, A.K. A simple kinetic model of oil generation, vaporization, coking, and cracking. *Energy Fuels*, v. 29, p. 7156-7167, 2015.

Cane, R. F. The origin and formation of oil shale. In *Oil shale*; Yen, T. F., Chilingarian, G. V. Eds.; Elsevier: Amsterdam, p. 27-60, 1976.

Chen Y., Wang Q., Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder, *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p. 280-291, 2007.

Chen Y., Furmann A., Mastalerz M., Schimmelmann A. Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR, *Fuel*, v. 116, p. 538-549, 2014.

Cleyle, P. J.; Caley, W. F.; Stewart, I.; Whiteway, S. G. Decomposition of pyrite and trapping of sulphur in a coal matrix during pyrolysis of coal. *Fuel*, v. 63, p. 1579-1582, 1984.

Cogo, S.L., Um estudo dos subprodutos e rejeitos do Xisto por Ressonância Paramagnética Eletrônica Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Ponta Grossa, p.27-28, 2008.

Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, 3ed; Academic Press: Boston, 1990.

Cronauer D.C., *Am Chem Soc Diff Fuel Chem Am Chem*, p. 122–130, 1982.

Deer W.A, R.A. Howie and J. Zussman, *Rock-Forming Minerals*, Vol. 5, Longmans, London, 1962.

De Klerk, A. Thermal cracking of Fischer-Tropsch waxes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 5516-5521, 2007.

Dolphin, D.; Wick, A. *Tabulation of infrared spectral data*; Wiley-Interscience: New York, 1977.

Duncan, D. C. Geological setting of oil-shale deposits and world prospects. In *Oil shale*; Yen, T. F., Chilingarian, G. V. Eds.; Elsevier: Amsterdam, p. 13-26, 1976.

Fan C., Yan J., Huang Y., Han X., Jiang X., XRD and TG-FTIR study of the effect of mineral matrix on the pyrolysis and combustion of organic matter in shale char. v. 139, p. 502-510, 2015.

Farmer, V. C. *The Infrared spectra of Minerals*. London: SW7 5Hr, Mineral Society Monograph v. 4, p. 525, 1974.

Franco N.; Kalkreuth, W.; Peralba, M. C. R., Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminary study. *Fuel*, v. 89, p. 1863-1871, 2010.

Flynn J.H., *Thermochimica Acta* v. 4 p. 323, 1966.

Gao W., Chen K., Xiang Z., Yang F., Zeng J., Yang J.R., Rao G., Tao H., Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry. *Industrial Crops and Products*, v. 44, p. 151-157, 2013.

Garcia-Maraver A., Perez-Jimenez J.A., Serrano-Bernardoa F., Zamoranoa M., Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees. *Renewable Energy* v. 83, p. 897-904, 2015.

George, R. D. Origin of oil shales. In *Shale oil* (ACS Monograph Ser. 25); McKee, R. H. Ed.; Chemical Catalogue Company: New York, 1925. Hillier, J. L.; Fletcher, T. H. Pyrolysis kinetics of a Green River oil shale using a pressurized TGA. *Energy Fuels*, v. 25, p. 232-239, 2011.

Gerasimov, G.; Khaskhachikh, V.; Potapov, O. Experimental study of kukersite oil shale pyrolysis by solid heat carrier. *Fuel Processing Technology*, v. 158, p. 123-129, 2017.

- Herce C., Stendardo S., Cortés C., Increasing CO<sub>2</sub> carrying capacity of dolomite by means of thermal stabilization by triggered calcination, *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 18-28, 2015.
- Hillier, J. L.; Fletcher, T. H. Pyrolysis kinetics of a Green River oil shale using a pressurized TGA. *Energy Fuels*, v. 25, p. 232-239, 2011.
- Jaber J.O., Abu-Rahmeh T.M., Alawin A., Al-Kloub N., Surface Retorting of Jordanian Oil Shale and Associated CO<sub>2</sub> Emissions, *JJMIE*, v. 4, p. 591-596, 2010.
- Jacobs H., Low M.J.D., Infrared Spectroscopic Study of the Thermal Decomposition of Dolomite in Vacuum, Department of Chemistry, New York University, New York, 1973.
- Janković, B. The kinetic modeling of the non-isothermal pyrolysis of Brazilian oil shale: Application of the Weibull probability mixture model. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 111, p. 25-36, 2013.
- Jomaaa, G.; Gobleta, P.; Coqueletb, C.; Morlotc, V. Kinetic modeling of polyurethane pyrolysis using non-isothermal thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta – Elsevier*, v. 612, p. 10-18, 2015.
- Haki, A.; El Hadi, M.A; Bouhafid, A. Assessment of the pyrolysis, combustion and fractal dimension of fragmented oil shale particles. *Powder Technology*, v. 318, p. 569-588, 2017.
- Kamali, M.R., Mirshady, A.A., Total organic carbon content determined from well logs using  $\Delta \log R$  and Neuro Fuzzy techniques. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 45, p. 141–148, 2004.
- Kissinger H.E., *Analytical Chemistry*, v. 29, p. 1702, 1957.
- Knaus, E.; Killen, J.; Biglarbigi, K.; Crawford, P. An overview of oil shale resources. *ACS Symposium Series*, v. 1032, p. 3-20, 2010.
- Lai, D.; Zhang, G.; Xu, G. Characterization of oil shale pyrolysis by solid heat carrier in moving bed with internals. *Fuel Processing Technology*, v. 158, p. 191-198, 2017.
- Lawson, K. E. Infrared absorption of inorganic substances; Reinhold: New York, 1961.

Lennie, A. R.; Vaughan, D. J. Kinetics of the marcasite-pyrite transformation: An infrared spectroscopic study. *American Mineralogist*, 77, 1166-1171, 1992.

Lee, S. *Oil shale technology*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.

Lisbôa A.C.L., *Investigations on oil shale particle reactions*, Ph.D. thesis. Vancouver, BC Canada: The University of British Columbia, p. 1-12, 1997.

Masnadi M.S., Habibi R., Kopyscinski J., Hill J.M., Bi X., Lim C.J., Ellis N., Grace J.R., Fuel characterization and co-pyrolysis kinetics of biomass and fossil fuels. *Fuel*, v. 117, p. 1204-1214, 2014.

Moinea, W. C., Grouneb, K., El Hamidia, A., Khachania, M., Halima, M., Arsalanea, S., Multistep process kinetics of the non-isothermal pyrolysis of Moroccan Rif oil shale. *Energy Conversion and Management*, v. 115, p. 931-941, 2016.

Nazzal, J.M., The influence of grain size on the products yield and shale oil composition from the pyrolysis of Sultani oil shale. *Energy Conversion and Management*, v. 49 (11), p. 3278-3286, 2008.

Office of Technology Assessment. *An assessment of oil shale technologies*; McGraw-Hill: New York, 1980.

Ozawa T., *J. Therm. Anal.* v. 2, p. 301, 1970.

Çepelioğullar, Ö.; Haykırı-Açma, H.; Yaman, S. Kinetic modelling of RDF pyrolysis: Model-fitting and model-free approaches. *Waste Management – Elsevier*, v. 48, p. 275-284, 2016.

Perrini, E. M. *Oil from shale and tar sands*; Noyes Data Corporation: Park Ridge, NJ, 1975.

Ramos, A.S.; Rodrigues, L.F.; Araujo, G.E.; Pozocco, C.T.M.; Ketzer, J.M.M.; Heemann, R.; Lourega, R.V., Geochemical characterization of Irati and Palermo formations (Paraná Basin–Southern Brazil) for shale oil/gas exploration. *Energy Technology*, v. 3, p. 481-487, 2015.

Ryan, R. C.; Fowler, T. D.; Beer, G. L.; Nair, V. Shell's in situ conversion process – from laboratory to field pilots. *ACS Symposium Series*, v. 1032, p. 161-183, 2010.

Sanchez-Silva L., Fernandez-Lopez M., Pedrosa-Castro G. J., Valverde J.L., Kinetic analysis of manure pyrolysis and combustion processes, *Waste Management*, v. 58, p. 230-240, 2016.

Scaccia S., TG–FTIR and kinetics of devolatilization of Sulcis coal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 95-102, 2013.

Snyder R.W., Painter P.C., Conauer DC. *Fuel*, v. 62, p. 1205-1214, 1983.

Shen, M.S., Lui, A.P., Shadle, L.J., Zhang, G.Q., Morris, G.J., Kinetic studies of rapid oil shale pyrolysis: 2. Rapid pyrolysis of oil shales in a laminar-flow entrained reactor. *Fuel*, v. 70 (11), p. 1277-1284, 1991.

Siskin M., Brons G., Payack J.F., Disruption of kerogen–mineral interactions in Rundle Ramsay crossing oil shale. *Energy Fuels*, v. 3, p. 108–109, 1989.

Slopiecka K., Bartocci P., Fantozzi F., Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*, v. 97, p. 491-497, 2012.

Solomon P.R., Miknis FP. *Fuel* v. 59, p.893- 896, 1980.

Sousa, J. J. F.; Vugman, N. V.; Neto, C. C. Free radical transformations in the Irati oil shale due to diabase intrusion. *Organic Geochemistry*, v. 26, p. 183-189, 1997.

Sun Y., Bai F., Liu B., Liu Y., Guo M., Guo W., Wang Q., Lü X., Yang F., Yang Y., Characterization of the oil shale products derived via topochemical reaction method. *Fuel*, v. 115, p. 338–346, 2014.

Sütcü, H.; Pişkin, S. Pyrolysis kinetics of oil shale from Ulukişla, Turkey. *Oil Shale*, v. 26, p. 491-499, 2009.

Symington, W. A.; Kaminsky, R. D.; Meurer, W. P.; Otten, G. A.; Thomas, M. M.; Yeakel, J. D. ExxonMobil's Electrofrac™ process for in situ oil shale conversion. *ACS Symposium Series*, v. 1032, p. 185-216, 2010.

Synthetic fuels data handbook; Hendrickson, T. A. Ed.; Cameron Engineers Inc.: Denver, CO, 1975.



Tiwari, P.; Deo, M. Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA–MS. *Fuel*, v. 94, p. 333-341, 2012.

Torrente, M. C.; Galán, M. A. Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain). *Fuel*, v. 80, p. 327-334, 2001.

Vyazovkin S., Burnham A.K., Alawin Criado, J.M., Pérez-Maquedac L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli, N., ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Energy Conversion and Management*, v. 520, p. 1-19, 2011.

Yan J., Jiang X., Liu J., A TG–FTIR investigation to the catalytic effect of mineral matrix in oil shale on the pyrolysis and combustion of kerogen, *Fuel*, v. 104, p. 307-317, 2013.

Wang, Z.; Deng, S.; Gu, Q.; Zhang, Y.; Cui, X.; Wang, H. Pyrolysis kinetic study of Huadian oil shale, spent oil shale and their mixtures by thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, v. 110, p. 103-108, 2013.

## 9. ANEXOS

## 9.1. DADOS - TGA

XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
9,4211	9,3335	9,3876	9,4368	9,4379	9,3685	9,4556	9,1079
9,4160	9,3298	9,3817	9,4357	9,4391	9,3688	9,4571	9,1097
9,4127	9,3265	9,3762	9,4321	9,4332	9,3662	9,4556	9,1093
9,4095	9,3218	9,3713	9,4282	9,4323	9,3638	9,4506	9,1047
9,4075	9,3211	9,3664	9,4251	9,4290	9,3614	9,4464	9,1011
9,4045	9,3183	9,3626	9,4215	9,4257	9,3590	9,4423	9,0972
9,4028	9,3167	9,3580	9,4188	9,4219	9,3643	9,4383	9,0934
9,4013	9,3142	9,3532	9,4152	9,4180	9,3554	9,4423	9,0893
9,3996	9,3125	9,3495	9,4123	9,4122	9,3529	9,4301	9,0852
9,3978	9,3100	9,3452	9,4088	9,4098	9,3504	9,4254	9,0811
9,3957	9,3081	9,3404	9,4052	9,4059	9,3478	9,4216	9,0764
9,3946	9,3067	9,3366	9,4019	9,3967	9,3455	9,4172	9,0720
9,3926	9,3042	9,3312	9,3985	9,3968	9,3433	9,4128	9,0680
9,3907	9,3024	9,3273	9,3953	9,3933	9,3412	9,4085	9,0632
9,3896	9,3001	9,3229	9,3916	9,3890	9,3382	9,4043	9,0584
9,3884	9,2981	9,3195	9,3883	9,3837	9,3359	9,3998	9,0535
9,3865	9,2968	9,3139	9,3851	9,3797	9,3332	9,3955	9,0485
9,3859	9,2948	9,3097	9,3816	9,3747	9,3302	9,3910	9,0427
9,3832	9,2929	9,3053	9,3775	9,3649	9,3275	9,3862	9,0368
9,3823	9,2909	9,2995	9,3741	9,3649	9,3249	9,3815	9,0311
9,3805	9,2886	9,2942	9,3700	9,3601	9,3227	9,3766	9,0251
9,3790	9,2865	9,2890	9,3673	9,3549	9,3199	9,3715	9,0190
9,3780	9,2847	9,2833	9,3633	9,3493	9,3169	9,3662	9,0119
9,3757	9,2813	9,2775	9,3598	9,3445	9,3148	9,3610	9,0048
9,3746	9,2799	9,2720	9,3552	9,3380	9,3120	9,3553	8,9976
9,3727	9,2783	9,2661	9,3531	9,3344	9,3085	9,3496	8,9898
9,3716	9,2762	9,2599	9,3473	9,3256	9,3064	9,3437	8,9817
9,3697	9,2732	9,2545	9,3434	9,3188	9,3030	9,3375	8,9734
9,3693	9,2717	9,2477	9,3389	9,3123	9,3005	9,3314	8,9645
9,3673	9,2692	9,2412	9,3346	9,3057	9,2972	9,3250	8,9554
9,3666	9,2671	9,2354	9,3301	9,2989	9,2945	9,3195	8,9452
9,3646	9,2650	9,2290	9,3259	9,2925	9,2912	9,3122	8,9347
9,3630	9,2620	9,2223	9,3213	9,2851	9,2883	9,3053	8,9236
9,3617	9,2594	9,2153	9,3166	9,2780	9,2847	9,2985	8,9117
9,3598	9,2568	9,2078	9,3116	9,2705	9,2814	9,2910	8,8987
9,3586	9,2543	9,2000	9,3066	9,2632	9,2778	9,2835	8,8841
9,3575	9,2517	9,1915	9,3022	9,2550	9,2746	9,2756	8,8671
9,3556	9,2494	9,1828	9,2967	9,2464	9,2709	9,2673	8,8461

XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
9,3541	9,2469	9,1738	9,2911	9,2372	9,2693	9,2587	8,8204
9,3526	9,2445	9,1637	9,2865	9,2280	9,2639	9,2498	8,7865
9,3507	9,2410	9,1529	9,2812	9,2179	9,2601	9,2404	8,7428
9,3499	9,2376	9,1397	9,2760	9,2072	9,2568	9,2308	8,6842
9,3486	9,2353	9,1247	9,2703	9,1949	9,2525	9,2204	8,6084
9,3466	9,2320	9,1059	9,2650	9,1803	9,2485	9,2085	8,5177
9,3455	9,2292	9,0826	9,2592	9,1635	9,2447	9,1954	8,4130
9,3436	9,2260	9,0534	9,2534	9,1429	9,2406	9,1799	8,3023
9,3420	9,2230	9,0161	9,2475	9,1169	9,2368	9,1614	8,1960
9,3405	9,2196	8,9689	9,2409	9,0829	9,2327	9,1386	8,1050
9,3381	9,2168	8,9094	9,2341	9,0422	9,2288	9,1094	8,0357
9,3367	9,2134	8,8350	9,2276	8,9892	9,2244	9,0731	7,9874
9,3355	9,2110	8,7481	9,2209	8,9232	9,2201	9,0272	7,9567
9,3336	9,2067	8,6516	9,2135	8,8421	9,2159	8,9695	7,9353
9,3320	9,2050	8,5502	9,2057	8,7482	9,2117	8,8978	7,9182
9,3297	9,2007	8,4514	9,1976	8,6447	9,2071	8,8119	7,9022
9,3286	9,1977	8,3634	9,1886	8,5376	9,2027	8,7157	7,8841
9,3256	9,1945	8,2934	9,1790	8,4334	9,1981	8,6124	7,8586
9,3246	9,1909	8,2445	9,1685	8,3418	9,1943	8,5076	7,8313
9,3220	9,1883	8,2114	9,1563	8,2696	9,1885	8,4083	7,8085
9,3206	9,1842	8,1872	9,1422	8,2194	9,1834	8,3247	7,7897
9,3186	9,1813	8,1689	9,1259	8,1856	9,1783	8,2602	7,7746
9,3167	9,1778	8,1543	9,1062	8,1619	9,1732	8,2151	7,7612
9,3153	9,1725	8,1415	9,0834	8,1441	9,1674	8,1843	7,7494
9,3135	9,1710	8,1300	9,0560	8,1292	9,1619	8,1627	7,7392
9,3109	9,1672	8,1191	9,0228	8,1166	9,1562	8,1461	7,7299
9,3097	9,1636	8,1071	8,9836	8,1047	9,1503	8,1324	7,7213
9,3076	9,1597	8,0812	8,9374	8,0936	9,1440	8,1208	7,7131
9,3058	9,1561	8,0525	8,8832	8,0733	9,1375	8,1097	7,7049
9,3036	9,1522	8,0306	8,8205	8,0396	9,1304	8,0969	7,6972
9,3017	9,1476	8,0132	8,7512	8,0131	9,1229	8,0690	7,6897
9,2997	9,1436	7,9990	8,6765	7,9937	9,1146	8,0393	7,6818
9,2981	9,1385	7,9876	8,5984	7,9807	9,1052	8,0166	7,6737
9,2956	9,1342	7,9756	8,5189	7,9665	9,0945	7,9999	7,6650
9,2938	9,1295	7,9647	8,4429	7,9564	9,0829	7,9857	7,6553
9,2924	9,1243	7,9551	8,3727	7,9466	9,0690	7,9732	7,6445
9,2889	9,1192	7,9460	8,3124	7,9380	9,0538	7,9615	7,6323
9,2886	9,1136	7,9368	8,2643	7,9319	9,0363	7,9510	7,6194
9,2860	9,1080	7,9289	8,2277	7,9214	9,0156	7,9408	7,6060
9,2837	9,1016	7,9208	8,2001	7,9142	8,9921	7,9313	7,5926
9,2816	9,0950	7,9128	8,1793	7,9092	8,9644	7,9226	7,5793

XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
9,2798	9,0881	7,9059	8,1629	7,8967	8,9323	7,9153	7,5671
9,2776	9,0806	7,8976	8,1495	7,8936	8,8955	7,9078	7,5556
9,2762	9,0717	7,8896	8,1383	7,8875	8,8533	7,9009	7,5444
9,2739	9,0621	7,8808	8,1284	7,8813	8,8052	7,8941	7,5327
9,2726	9,0511	7,8712	8,1192	7,8746	8,7529	7,8879	7,5213
9,2705	9,0394	7,8603	8,1106	7,8680	8,6950	7,8813	7,5088
9,2681	9,0253	7,8480	8,1027	7,8617	8,6337	7,8746	7,4959
9,2662	9,0100	7,8348	8,0939	7,8542	8,5703	7,8680	7,4826
9,2638	8,9928	7,8207	8,0821	7,8457	8,5051	7,8611	7,4692
9,2617	8,9730	7,8064	8,0582	7,8374	8,4406	7,8570	7,4556
9,2596	8,9509	7,7927	8,0351	7,8274	8,3794	7,8455	7,4441
9,2576	8,9266	7,7792	8,0165	7,8157	8,3221	7,8357	7,4334
9,2557	8,8978	7,7661	8,0016	7,8024	8,2716	7,8250	7,4233
9,2535	8,8656	7,7545	7,9897	7,7880	8,2291	7,8128	7,4132
9,2508	8,8297	7,7422	7,9800	7,7743	8,1947	7,7991	7,4040
9,2486	8,7907	7,7302	7,9713	7,7612	8,1681	7,7845	7,3953
9,2466	8,7473	7,7182	7,9634	7,7500	8,1476	7,7690	7,3878
9,2445	8,7008	7,7071	7,9558	7,7403	8,1307	7,7531	7,3813
9,2417	8,6513	7,6966	7,9483	7,7316	8,1173	7,7376	7,3755
9,2397	8,6004	7,6870	7,9425	7,7257	8,1055	7,7221	7,3704
9,2378	8,5473	7,6768	7,9352	7,7195	8,0961	7,7065	7,3651
9,2356	8,4941	7,6679	7,9286	7,7121	8,0880	7,6895	7,3604
9,2335	8,4410	7,6604	7,9221	7,7055	8,0801	7,6748	7,3563
9,2306	8,3894	7,6542	7,9168	7,7005	8,0728	7,6596	7,3518
9,2283	8,3408	7,6492	7,9112	7,6933	8,0658	7,6447	7,3476
9,2257	8,2961	7,6452	7,9055	7,6896	8,0593	7,6294	7,3435
9,2226	8,2569	7,6403	7,9013	7,6843	8,0525	7,6148	7,3394
9,2205	8,2227	7,6358	7,8958	7,6802	8,0434	7,6015	7,3355
9,2175	8,1944	7,6316	7,8935	7,6761	8,0257	7,5894	7,3317
9,2146	8,1711	7,6272	7,8853	7,6717	8,0060	7,5786	7,3280
9,2117	8,1520	7,6234	7,8795	7,6677	7,9889	7,5698	7,3245
9,2094	8,1357	7,6186	7,8746	7,6644	7,9743	7,5632	7,3207
9,2066	8,1217	7,6143	7,8684	7,6601	7,9627	7,5586	7,3169
9,2034	8,1099	7,6099	7,8625	7,6559	7,9534	7,5541	7,3132
9,2004	8,0994	7,6050	7,8567	7,6533	7,9451	7,5504	7,3098
9,1969	8,0904	7,6004	7,8495	7,6492	7,9377	7,5465	7,3064
9,1941	8,0820	7,5949	7,8415	7,6446	7,9309	7,5423	7,3029
9,1906	8,0744	7,5895	7,8328	7,6409	7,9244	7,5366	7,2996
9,1876	8,0651	7,5844	7,8233	7,6364	7,9182	7,5356	7,2965
9,1838	8,0563	7,5785	7,8133	7,6325	7,9121	7,5296	7,2933
9,1803	8,0550	7,5719	7,8025	7,6283	7,9065	7,5260	7,2902

XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
9,1770	8,0492	7,5660	7,7935	7,6245	7,9013	7,5227	7,2872
9,1731	8,0432	7,5604	7,7818	7,6220	7,8959	7,5197	7,2837
9,1687	8,0370	7,5546	7,7714	7,6189	7,8906	7,5168	7,2803
9,1647	8,0318	7,5501	7,7607	7,6169	7,8855	7,5137	7,2771
9,1607	8,0265	7,5459	7,7519	7,6141	7,8807	7,5112	7,2745
9,1564	8,0194	7,5421	7,7420	7,6122	7,8761	7,5091	7,2711
9,1511	8,0070	7,5380	7,7342	7,6103	7,8715	7,5071	7,2683
9,1468	7,9909	7,5338	7,7254	7,6080	7,8674	7,5049	-
9,1413	7,9746	7,5322	7,7165	7,6063	7,8631	7,5027	-
9,1352	7,9605	-	7,7090	7,6056	7,8591	7,5008	-
9,1288	7,9477	-	7,7012	7,6039	7,8551	7,4988	-
9,1231	7,9369	-	7,6927	7,6018	7,8510	7,4970	-
9,1156	7,9269	-	7,6863	7,6006	7,8471	7,4954	-
9,1086	7,9182	-	7,6797	7,5984	7,8429	7,4934	-
9,1004	7,9109	-	7,6736	7,5971	7,8387	7,4915	-
9,0915	7,9033	-	7,6679	7,5953	7,8345	7,4902	-
9,0825	7,8969	-	7,6638	-	7,8300	7,4886	-
9,0721	7,8904	-	7,6595	-	7,8256	7,4870	-
9,0616	7,8841	-	7,6555	-	7,8208	7,4859	-
9,0491	7,8788	-	7,6523	-	7,8156	7,4855	-
9,0370	7,8731	-	7,6490	-	7,8101	7,4829	-
9,0229	7,8671	-	7,6455	-	7,8038	7,4820	-
9,0086	7,8622	-	7,6428	-	7,7972	7,4808	-
8,9921	7,8573	-	7,6433	-	7,7901	7,4795	-
8,9755	7,8531	-	7,6359	-	7,7822	7,4742	-
8,9568	7,8486	-	7,6343	-	7,7738	7,4765	-
8,9373	7,8451	-	7,6308	-	7,7643	7,4751	-
8,9157	7,8416	-	7,6264	-	7,7547	7,4741	-
8,8933	7,8375	-	7,6233	-	7,7443	7,4722	-
8,8693	7,8344	-	7,6203	-	7,7339	7,4707	-
8,8434	7,8315	-	7,6172	-	7,7237	7,4701	-
8,8171	7,8283	-	7,6128	-	7,7127	-	-
8,7888	7,8247	-	7,6109	-	7,7022	-	-
8,7600	7,8216	-	7,6071	-	7,6917	-	-
8,7299	7,8181	-	7,6040	-	7,6813	-	-
8,6991	7,8142	-	7,6012	-	7,6727	-	-
8,6678	7,8109	-	7,5973	-	7,6645	-	-
8,6356	7,8073	-	7,5931	-	7,6573	-	-
8,6010	7,8034	-	7,5884	-	7,6501	-	-
8,5710	7,7993	-	7,5854	-	7,6437	-	-
8,5386	7,7950	-	7,5826	-	7,6374	-	-

XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
8,5076	7,7898	-	7,5782	-	7,6298	-	-
8,4763	7,7847	-	7,5749	-	7,6233	-	-
8,4469	7,7787	-	7,5720	-	7,6179	-	-
8,4184	7,7729	-	7,5694	-	7,6118	-	-
8,3920	7,7658	-	7,5685	-	7,6061	-	-
8,3665	7,7590	-	7,5652	-	7,6006	-	-
8,3439	7,7521	-	7,5624	-	7,5959	-	-
8,3225	7,7443	-	7,5595	-	7,5913	-	-
8,3036	7,7371	-	7,5575	-	7,5873	-	-
8,2862	7,7296	-	7,5551	-	7,5839	-	-
8,2707	7,7222	-	7,5539	-	7,5812	-	-
8,2574	7,7154	-	7,5509	-	7,5790	-	-
8,2447	7,7078	-	7,5490	-	7,5787	-	-
8,2337	7,7013	-	7,5470	-	7,5746	-	-
8,2232	7,6943	-	7,5428	-	7,5715	-	-
8,2145	7,6870	-	-	-	7,5688	-	-
8,2056	7,6806	-	-	-	7,5669	-	-
8,1979	7,6739	-	-	-	7,5647	-	-
8,1911	7,6676	-	-	-	7,5627	-	-
8,1838	7,6610	-	-	-	7,5602	-	-
8,1777	7,6551	-	-	-	7,5578	-	-
8,1715	7,6488	-	-	-	7,5558	-	-
8,1664	7,6430	-	-	-	7,5533	-	-
8,1607	7,6376	-	-	-	7,5510	-	-
8,1563	7,6315	-	-	-	7,5485	-	-
8,1516	7,6259	-	-	-	7,5460	-	-
8,1476	7,6199	-	-	-	7,5429	-	-
8,1434	7,6151	-	-	-	7,5407	-	-
8,1395	7,6098	-	-	-	7,5380	-	-
8,1361	7,6051	-	-	-	7,5356	-	-
8,1318	7,6012	-	-	-	7,5327	-	-
8,1285	7,5981	-	-	-	7,5308	-	-
8,1246	7,5947	-	-	-	7,5292	-	-
8,1206	7,5920	-	-	-	7,5271	-	-
8,1176	7,5883	-	-	-	7,5252	-	-
8,1139	7,5857	-	-	-	7,5235	-	-
8,1105	7,5827	-	-	-	7,5222	-	-
8,1077	7,5796	-	-	-	7,5212	-	-
8,1039	7,5769	-	-	-	7,5196	-	-
8,1004	7,5737	-	-	-	7,5184	-	-
8,0967	7,5713	-	-	-	7,5169	-	-

XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
8,0919	7,5690	-	-	-	7,5156	-	-
8,0864	7,5664	-	-	-	7,5145	-	-
8,0797	7,5635	-	-	-	7,5133	-	-
8,0728	7,5617	-	-	-	7,5120	-	-
8,0658	7,5592	-	-	-	7,5107	-	-
8,0594	7,5569	-	-	-	7,5094	-	-
8,0535	7,5553	-	-	-	7,5082	-	-
8,0477	7,5521	-	-	-	7,5069	-	-
8,0426	7,5498	-	-	-	7,5059	-	-
8,0369	7,5474	-	-	-	7,5053	-	-
8,0325	7,5446	-	-	-	7,5041	-	-
8,0278	7,5428	-	-	-	7,5033	-	-
8,0236	7,5385	-	-	-	7,5024	-	-
8,0195	7,5380	-	-	-	7,5010	-	-
8,0143	7,5357	-	-	-	7,5003	-	-
8,0099	7,5332	-	-	-	7,4993	-	-
8,0056	7,5302	-	-	-	7,4984	-	-
8,0011	7,5280	-	-	-	7,4977	-	-
7,9972	7,5255	-	-	-	7,4968	-	-
7,9937	7,5227	-	-	-	7,4959	-	-
7,9894	7,5200	-	-	-	7,4953	-	-
7,9857	7,5170	-	-	-	-	-	-
7,9826	7,5141	-	-	-	-	-	-
7,9787	7,5116	-	-	-	-	-	-
7,9756	7,5086	-	-	-	-	-	-
7,9726	7,5047	-	-	-	-	-	-
7,9686	7,5019	-	-	-	-	-	-
7,9656	7,4988	-	-	-	-	-	-
7,9636	7,4904	-	-	-	-	-	-
7,9600	7,4919	-	-	-	-	-	-
7,9576	7,4889	-	-	-	-	-	-
7,9556	7,4855	-	-	-	-	-	-
7,9534	7,4814	-	-	-	-	-	-
7,9506	7,4776	-	-	-	-	-	-
7,9477	7,4737	-	-	-	-	-	-
7,9456	7,4700	-	-	-	-	-	-
7,9436	7,4656	-	-	-	-	-	-
7,9416	7,4610	-	-	-	-	-	-
7,9387	7,4575	-	-	-	-	-	-
7,9367	7,4532	-	-	-	-	-	-
7,9347	7,4486	-	-	-	-	-	-

XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
7,9321	7,4452	-	-	-	-	-	-
7,9296	7,4428	-	-	-	-	-	-
7,9276	7,4384	-	-	-	-	-	-
7,9255	7,4354	-	-	-	-	-	-
7,9224	7,4316	-	-	-	-	-	-
7,9196	7,4308	-	-	-	-	-	-
7,9177	-	-	-	-	-	-	-
7,9154	-	-	-	-	-	-	-
7,9116	-	-	-	-	-	-	-
7,9096	-	-	-	-	-	-	-
7,9065	-	-	-	-	-	-	-
7,9030	-	-	-	-	-	-	-
7,9002	-	-	-	-	-	-	-
7,8972	-	-	-	-	-	-	-
7,8937	-	-	-	-	-	-	-
7,8907	-	-	-	-	-	-	-
7,8872	-	-	-	-	-	-	-
7,8825	-	-	-	-	-	-	-
7,8786	-	-	-	-	-	-	-
7,8745	-	-	-	-	-	-	-
7,8701	-	-	-	-	-	-	-
7,8657	-	-	-	-	-	-	-
7,8615	-	-	-	-	-	-	-
7,8559	-	-	-	-	-	-	-
7,8513	-	-	-	-	-	-	-
7,8467	-	-	-	-	-	-	-
7,8422	-	-	-	-	-	-	-
7,8368	-	-	-	-	-	-	-
7,8315	-	-	-	-	-	-	-
7,8267	-	-	-	-	-	-	-
7,8219	-	-	-	-	-	-	-
7,8175	-	-	-	-	-	-	-
7,8124	-	-	-	-	-	-	-
7,8072	-	-	-	-	-	-	-
7,8025	-	-	-	-	-	-	-
7,7977	-	-	-	-	-	-	-
7,7932	-	-	-	-	-	-	-
7,7885	-	-	-	-	-	-	-
7,7841	-	-	-	-	-	-	-
7,7786	-	-	-	-	-	-	-
7,7744	-	-	-	-	-	-	-



XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
7,7697	-	-	-	-	-	-	-
7,7658	-	-	-	-	-	-	-
7,7616	-	-	-	-	-	-	-
7,7574	-	-	-	-	-	-	-
7,7527	-	-	-	-	-	-	-
7,7487	-	-	-	-	-	-	-
7,7451	-	-	-	-	-	-	-
7,7416	-	-	-	-	-	-	-
7,7385	-	-	-	-	-	-	-
7,7353	-	-	-	-	-	-	-
7,7321	-	-	-	-	-	-	-
7,7289	-	-	-	-	-	-	-
7,7254	-	-	-	-	-	-	-
7,7219	-	-	-	-	-	-	-
7,7188	-	-	-	-	-	-	-
7,7157	-	-	-	-	-	-	-
7,7127	-	-	-	-	-	-	-
7,7096	-	-	-	-	-	-	-
7,7055	-	-	-	-	-	-	-
7,7027	-	-	-	-	-	-	-
7,6997	-	-	-	-	-	-	-
7,6967	-	-	-	-	-	-	-
7,6947	-	-	-	-	-	-	-
7,6910	-	-	-	-	-	-	-
7,6887	-	-	-	-	-	-	-
7,6869	-	-	-	-	-	-	-
7,6846	-	-	-	-	-	-	-
7,6826	-	-	-	-	-	-	-
7,6806	-	-	-	-	-	-	-
7,6786	-	-	-	-	-	-	-
7,6766	-	-	-	-	-	-	-
7,6746	-	-	-	-	-	-	-
7,6728	-	-	-	-	-	-	-
7,6710	-	-	-	-	-	-	-
7,6696	-	-	-	-	-	-	-
7,6676	-	-	-	-	-	-	-
7,6653	-	-	-	-	-	-	-
7,6635	-	-	-	-	-	-	-
7,6616	-	-	-	-	-	-	-
7,6606	-	-	-	-	-	-	-
7,6586	-	-	-	-	-	-	-

XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
7,6567	-	-	-	-	-	-	-
7,6546	-	-	-	-	-	-	-
7,6536	-	-	-	-	-	-	-
7,6520	-	-	-	-	-	-	-
7,6505	-	-	-	-	-	-	-
7,6496	-	-	-	-	-	-	-
7,6476	-	-	-	-	-	-	-
7,6466	-	-	-	-	-	-	-
7,6446	-	-	-	-	-	-	-
7,6436	-	-	-	-	-	-	-
7,6424	-	-	-	-	-	-	-
7,6406	-	-	-	-	-	-	-
7,6395	-	-	-	-	-	-	-
7,6376	-	-	-	-	-	-	-
7,6366	-	-	-	-	-	-	-
7,6339	-	-	-	-	-	-	-
7,6326	-	-	-	-	-	-	-
7,6315	-	-	-	-	-	-	-
7,6296	-	-	-	-	-	-	-
7,6286	-	-	-	-	-	-	-
7,6273	-	-	-	-	-	-	-
7,6256	-	-	-	-	-	-	-
7,6246	-	-	-	-	-	-	-
7,6227	-	-	-	-	-	-	-
7,6210	-	-	-	-	-	-	-
7,6195	-	-	-	-	-	-	-
7,6177	-	-	-	-	-	-	-
7,6166	-	-	-	-	-	-	-
7,6146	-	-	-	-	-	-	-
7,6130	-	-	-	-	-	-	-
7,6116	-	-	-	-	-	-	-
7,6089	-	-	-	-	-	-	-
7,6067	-	-	-	-	-	-	-
7,6057	-	-	-	-	-	-	-
7,6037	-	-	-	-	-	-	-
7,6019	-	-	-	-	-	-	-
7,6004	-	-	-	-	-	-	-
7,5987	-	-	-	-	-	-	-
7,5967	-	-	-	-	-	-	-
7,5947	-	-	-	-	-	-	-
7,5927	-	-	-	-	-	-	-

XISTO - TGA							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
7,5907	-	-	-	-	-	-	-
7,5887	-	-	-	-	-	-	-
7,5867	-	-	-	-	-	-	-
7,5844	-	-	-	-	-	-	-
7,5821	-	-	-	-	-	-	-
7,5797	-	-	-	-	-	-	-
7,5777	-	-	-	-	-	-	-
7,5757	-	-	-	-	-	-	-
7,5727	-	-	-	-	-	-	-
7,5706	-	-	-	-	-	-	-
7,5676	-	-	-	-	-	-	-
7,5646	-	-	-	-	-	-	-
7,5626	-	-	-	-	-	-	-
7,5596	-	-	-	-	-	-	-
7,5573	-	-	-	-	-	-	-
7,5555	-	-	-	-	-	-	-
7,5526	-	-	-	-	-	-	-
7,5497	-	-	-	-	-	-	-
7,5467	-	-	-	-	-	-	-
7,5437	-	-	-	-	-	-	-
7,5405	-	-	-	-	-	-	-
7,5374	-	-	-	-	-	-	-
7,5338	-	-	-	-	-	-	-
7,5307	-	-	-	-	-	-	-
7,5277	-	-	-	-	-	-	-
7,5242	-	-	-	-	-	-	-
7,5207	-	-	-	-	-	-	-
7,5175	-	-	-	-	-	-	-
7,5138	-	-	-	-	-	-	-
7,5106	-	-	-	-	-	-	-
7,5073	-	-	-	-	-	-	-
7,5037	-	-	-	-	-	-	-
7,4997	-	-	-	-	-	-	-
7,4957	-	-	-	-	-	-	-
7,4917	-	-	-	-	-	-	-
7,4886	-	-	-	-	-	-	-
7,4846	-	-	-	-	-	-	-
7,4816	-	-	-	-	-	-	-
7,4778	-	-	-	-	-	-	-
7,4746	-	-	-	-	-	-	-

## 9.2. DADOS - DSC

XISTO - DSC							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
-4,3204	-3,5309	-4,1790	-3,7517	-9,33E-06	-2,8534	-8,7250	-3,3730
-3,8257	-3,0658	-0,0424	-4,2510	-1,2728	-3,1113	-1,0652	-5,8392
-3,4621	-2,7167	-4,3707	-0,4209	-1,2465	-3,1292	-1,0666	-6,1985
-3,1468	-2,4369	-4,5526	-4,1559	-1,2837	-2,9939	-0,1039	-6,2433
-2,8952	-2,2201	-0,0475	-4,1363	-1,4071	-1,7566	-1,0122	-6,3653
-2,6779	-2,0488	-4,9630	-0,4132	-0,1615	-0,1348	-9,8408	-0,6708
-2,4953	-1,9119	-5,1431	-4,1632	-1,8825	-1,2166	-9,5220	-7,2985
-2,3404	-1,7978	-5,2815	-0,4196	-2,1551	-1,1544	-9,3138	-8,0403
-2,2177	-1,7066	-5,3577	-4,2472	-2,4284	-1,1107	-9,1940	-8,7864
-2,1155	-1,6356	-5,3509	-4,2855	-2,6613	-1,0731	-9,0491	-9,4334
-2,0253	-1,5805	-0,5280	-4,3429	-2,8232	-0,1040	-8,8857	-9,8940
-1,9594	-1,5341	-5,1629	-0,4415	-2,8743	-1,0101	-8,7507	-9,8694
-1,8965	-1,4975	-0,5030	-0,4506	-2,8098	-9,8337	-8,4988	-9,6337
-1,8416	-1,4720	-4,9590	-4,4298	-2,6391	-9,5971	-8,2389	-9,3606
-1,8060	-1,4526	-5,2469	-4,4112	-2,4278	-9,3716	-0,8072	-1,0274
-1,7745	-1,4347	-5,0072	-4,4181	-2,2927	-9,1778	-7,8739	-1,0497
-1,7481	-1,4284	-0,4742	-4,2963	-0,2803	-8,9727	-7,6455	-9,4608
-1,7260	-1,4314	-4,6332	-4,2075	-2,4733	-8,7793	-7,4871	-8,9739
-1,7033	-1,4307	-4,5338	-4,0486	-1,9457	-8,6390	-7,3595	-8,6034
-1,6856	-1,4284	-4,4506	-3,8953	-0,1717	-8,4170	-7,2188	-8,5377
-1,6708	-1,4334	-0,4393	-4,0695	-1,6002	-8,1983	-7,0575	-8,6182
-1,6559	-1,4404	-4,3557	-4,1381	-1,5523	-8,0196	-7,0206	-8,7567
-1,6401	-1,4533	-4,2995	-3,6800	-1,5250	-7,8344	-6,9402	-8,9801
-1,6283	-1,4843	-4,2560	-3,3329	-1,5213	-7,6461	-6,9221	-9,2605
-1,6155	-1,5297	-4,2258	-3,1049	-1,5105	-0,7462	-6,8998	-9,4972
-1,6107	-1,5297	-4,1716	-2,9233	-1,5302	-7,2940	-6,8287	-9,6094
-1,5889	-1,5099	-4,0953	-2,7712	-1,5531	-7,1417	-6,7116	-9,8906
-1,5811	-1,4755	-3,9547	-2,6382	-1,5813	-6,9737	-6,6331	-1,0058
-1,5680	-1,4515	-3,9669	-2,5201	-1,6056	-6,8424	-6,5309	-1,0259
-1,5575	-1,4411	-3,9255	-2,4429	-1,6189	-6,8150	-6,3597	-0,1051
-1,5575	-1,4281	-3,8743	-2,3543	-0,1707	-0,6969	-6,2137	-1,0774
-1,5414	-1,4157	-3,8221	-2,2834	-1,7929	-7,1587	-6,1122	-1,0992
-1,5395	-1,4026	-3,7768	-2,1812	-1,8671	-7,5044	-6,0234	-1,1217
-1,5316	-1,4037	-3,7237	-2,1199	-1,9107	-7,5689	-5,9907	-1,1283
-1,5210	-1,3791	-3,6710	-2,0566	-1,9615	-1,2684	-0,5951	-1,1416
-1,5286	-1,3592	-3,6032	-1,9659	-1,9774	-1,4248	-5,8130	-1,1615
-1,5540	-1,3509	-3,5023	-1,8950	-1,9978	-1,0984	-5,6872	-1,1838
-1,5953	-1,3349	-3,4014	-1,8466	-1,9963	-8,4894	-5,5605	-1,2040
-1,6123	-1,3226	-3,2829	-1,8015	-1,7235	-7,0223	-5,3943	-0,1229

XISTO - DSC							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
-1,5924	-1,3131	-3,1598	-1,7622	-1,8619	-6,1740	-0,5154	-1,2537
-1,5615	-1,3050	-3,0717	-1,7337	-1,9020	-5,6814	-0,4912	-1,2738
-1,5494	-1,2964	-2,9552	-1,6838	-1,9250	-0,6121	-4,4860	-1,2857
-1,5329	-1,2917	-2,8207	-1,6395	-1,9710	-5,3483	-4,3692	-1,3049
-1,5155	-1,2880	-2,6985	-1,5841	-2,0530	-4,9350	-0,4292	-1,3229
-1,5043	-1,2830	-2,5854	-1,5303	-0,0210	-4,6360	-4,2708	-1,3492
-1,4848	-1,2777	-2,4749	-1,4605	-2,1498	-4,4383	-4,2916	-1,3598
-1,4769	-1,2748	-2,3749	-1,4084	-2,2728	-4,2639	-4,3244	-1,3639
-1,4665	-1,2735	-2,2457	-1,3571	-2,4214	-4,1307	-4,3646	-0,1376
-1,4591	-1,2711	-2,0906	-1,3157	-2,5144	-3,9924	-4,3855	-1,3927
-1,4507	-1,2650	-1,9057	-1,4185	-2,5519	-3,8787	-4,3588	-1,4145
-1,4435	-1,2641	-1,7384	-1,4137	-2,5778	-3,7496	-4,3900	-1,4803
-1,4457	-1,2658	-1,5746	-1,4291	-0,2614	-3,5943	-4,3700	-0,1555
-1,4427	-1,2627	-1,4194	-1,3994	-2,6887	-3,4460	-4,4613	-1,6155
-1,4455	-1,2645	-1,2708	-1,3811	-2,7616	-3,3065	-4,4044	-1,6422
-1,4492	-1,2643	-1,1228	-1,3919	-2,8097	-3,1788	-4,5329	-0,1640
-1,4509	-1,2655	-1,0045	-0,1428	-2,7249	-3,0431	-0,4726	-1,6199
-1,4726	-1,2665	-9,25E-06	-1,4604	-0,2394	-2,9039	-5,0077	-0,1577
-1,4721	-1,2673	-9,20E-06	-1,4872	-8,08E-06	-2,7802	-5,3046	-1,5392
-1,4605	-1,2649	-9,52E-06	-1,5085	-7,13E-06	-2,6650	-5,6072	-1,5507
-1,4509	-1,2618	-9,75E-06	-1,5201	-6,84E-06	-2,5492	-5,9724	-1,4847
-1,4438	-1,2592	-1,02E+00	-1,5411	-7,02E-06	-2,4361	-6,3491	-1,4511
-1,4426	-1,2611	-9,88E-06	-1,5730	-8,17E-06	-2,3264	-6,9973	-1,4353
-1,4458	-1,2671	-8,73E-06	-1,6384	-9,69E-06	-2,2223	-0,7929	-1,4531
-1,4516	-1,2743	-7,02E-06	-1,6414	-9,97E-06	-2,1230	-8,8868	-1,4669
-1,4512	-1,2804	-4,64E-06	-1,6411	-9,14E-06	-2,0305	-9,9932	-1,9064
-1,4485	-1,2912	-2,39E-06	-1,6379	-7,68E-06	-1,9550	-1,0678	-2,6896
-1,4469	-1,3015	-3,49E-07	-1,6845	-5,21E-06	-0,1895	-1,1123	-2,2286
-1,4529	-1,3153	2,68E-06	-1,7183	-1,46E-06	-0,1846	-1,1381	-1,7413
-1,4538	-1,3265	4,46E-06	-1,6921	1,74E-06	-0,1770	-0,1145	-1,4321
-1,4612	-1,3300	6,23E-06	-0,1646	3,20E-06	-1,6911	-1,1370	-
-1,4640	-1,3316	8,28E-06	-1,5658	6,27E-06	-1,5940	-1,1201	-
-1,4707	-1,3361	9,69E-06	-1,5387	8,71E-06	-1,4970	-1,1014	-
-1,4752	-1,3406	1,1014	-1,5836	1,0697	-1,4219	-1,0878	-
-1,4702	-1,3403	1,2356	-0,0169	1,2458	-1,3631	-1,0788	-
-1,4715	-1,3420	1,0587	-1,1121	1,3331	-1,3108	-1,0733	-
-1,4747	-1,3326	1,0761	-2,27E-06	1,3466	-1,2573	-1,0801	-
-1,4713	-1,3205	-1,1906	4,23E-06	1,5013	-1,2112	-1,1004	-
-1,4763	-1,3117	-0,1309	9,05E-06	1,6590	-1,1494	-1,1246	-
-1,4803	-1,3049	-3,10E-06	1,2582	-6,58E-06	-1,0452	-1,1501	-
-1,4800	-1,2997	4,82E-06	1,5040	-3,7876	-9,34E-06	-0,1199	-

XISTO - DSC							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
-1,4812	-1,2950	-3,53E-06	0,1633	-1,7718	-8,40E-06	-1,9858	-
-1,4826	-1,2903	-1,81E-06	1,61058	4,62E-06	-7,62E-06	-2,3163	-
-1,4822	-1,2851	-1,70E-06	1,46143	0,20958	-7,38E-06	-0,1989	-
-1,4794	-1,2773	-1,90E-06	1,29872	3,19169	-7,27E-06	-1,6504	-
-1,4789	-1,2705	-2,10E-06	1,17114	3,88465	-7,26E-06	-1,3871	-
-1,4830	-1,2669	-1,44E-06	1,09013	0,43375	-7,47E-06	-0,1216	-
-1,4894	-1,2649	-8,77E-07	9,76E-06	4,43001	-7,85E-06	-1,1894	-
-1,4921	-1,2639	-	9,01E-06	-	-8,19E-06	-	-
-1,5070	-1,2636	-	8,93E-06	-	-1,40175	-	-
-1,5012	-1,2604	-	9,28E-06	-	-1,78802	-	-
-1,5106	-1,2544	-	9,35E-06	-	-1,84412	-	-
-1,5120	-1,2447	-	9,12E-06	-	-1,89337	-	-
-1,5180	-1,2295	-	8,27E-06	-	-1,95102	-	-
-1,5237	-1,2128	-	7,11E-06	-	-2,01569	-	-
-1,5312	-1,1926	-	6,56E-06	-	-2,10398	-	-
-1,5264	-1,1712	-	6,45E-06	-	-2,21557	-	-
-1,5142	-1,1482	-	6,69E-06	-	-2,32904	-	-
-1,5004	-1,1279	-	7,11E-06	-	-2,46949	-	-
-1,5055	-1,0993	-	7,70E-06	-	-2,62322	-	-
-1,5115	-1,0727	-	8,41E-06	-	-2,82706	-	-
-1,5178	-1,0455	-	9,33E-06	-	-3,00739	-	-
-1,5294	-1,0195	-	1,47476	-	-3,08765	-	-
-1,5362	-0,9968	-	1,50473	-	-3,12288	-	-
-1,5474	-0,9558	-	-2,57E-06	-	-3,08186	-	-
-1,5542	-0,9471	-	-2,52282	-	-2,96951	-	-
-1,5646	-0,9279	-	-1,76961	-	-0,28231	-	-
-1,5908	-0,9166	-	-4,58E-06	-	-2,62303	-	-
-1,6013	-0,9029	-	6,97E-06	-	-0,24061	-	-
-1,6084	-0,8878	-	0,16269	-	-0,21536	-	-
-1,6164	-0,8775	-	0,23003	-	-1,83024	-	-
-1,6278	-0,8722	-	2,80998	-	-1,51058	-	-
-1,6332	-0,8693	-	3,23686	-	-1,19589	-	-
-1,6420	-0,8501	-	3,59992	-	-9,15E-06	-	-
-1,6468	-0,8232	-	3,93712	-	-6,59E-06	-	-
-1,6499	-0,8229	-	4,19991	-	-4,32E-06	-	-
-1,6555	-0,8109	-	-	-	-2,48E-06	-	-
-1,6556	-0,7903	-	-	-	-1,09E-06	-	-
-1,6576	-0,7877	-	-	-	-1,16E-07	-	-
-1,6419	-0,7553	-	-	-	6,96E-07	-	-
-1,6371	-0,7242	-	-	-	1,46E-06	-	-
-1,6414	-0,6878	-	-	-	2,23E-06	-	-

XISTO - DSC							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
-1,6429	-0,6411	-	-	-	3,18E-06	-	-
-1,6381	-0,5815	-	-	-	4,20E-06	-	-
-1,6301	-0,5229	-	-	-	5,55E-06	-	-
-1,6245	-0,4606	-	-	-	7,60E-06	-	-
-1,6201	-0,3982	-	-	-	8,47E-06	-	-
-1,5990	-0,3213	-	-	-	1,39E-06	-	-
-1,6070	-0,2362	-	-	-	-2,7330	-	-
-1,6075	-0,1641	-	-	-	-4,8010	-	-
-1,6084	-0,0904	-	-	-	-4,6800	-	-
-1,6107	-0,0251	-	-	-	-3,3750	-	-
-1,6213	0,0431	-	-	-	-1,7913	-	-
-1,6291	0,1081	-	-	-	-4,41E-06	-	-
-1,6253	0,1771	-	-	-	7,12E-06	-	-
-1,6157	0,2411	-	-	-	1,7035	-	-
-1,6138	0,3094	-	-	-	2,5191	-	-
-1,6100	0,3740	-	-	-	3,1857	-	-
-1,6085	0,4359	-	-	-	3,7508	-	-
-1,6109	0,4962	-	-	-	-	-	-
-1,6187	0,6182	-	-	-	-	-	-
-1,6252	0,7434	-	-	-	-	-	-
-1,6271	0,8802	-	-	-	-	-	-
-1,6302	0,9943	-	-	-	-	-	-
-1,6447	1,0859	-	-	-	-	-	-
-1,6551	1,1531	-	-	-	-	-	-
-1,6688	1,1936	-	-	-	-	-	-
-1,6796	1,1894	-	-	-	-	-	-
-1,6860	1,0481	-	-	-	-	-	-
-1,6881	0,6351	-	-	-	-	-	-
-1,6926	0,2929	-	-	-	-	-	-
-1,6943	0,2791	-	-	-	-	-	-
-1,6898	0,3964	-	-	-	-	-	-
-1,6878	0,5545	-	-	-	-	-	-
-1,6873	0,7296	-	-	-	-	-	-
-1,6902	0,9074	-	-	-	-	-	-
-1,6862	1,0593	-	-	-	-	-	-
-1,6799	1,2008	-	-	-	-	-	-
-1,6873	1,3155	-	-	-	-	-	-
-1,6872	1,4182	-	-	-	-	-	-
-1,6861	1,5086	-	-	-	-	-	-
-1,6801	1,5851	-	-	-	-	-	-
-1,6721	1,6558	-	-	-	-	-	-

XISTO - DSC							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
-1,6534	1,7217	-	-	-	-	-	-
-1,6508	1,7781	-	-	-	-	-	-
-1,6525	1,8399	-	-	-	-	-	-
-1,6488	1,9182	-	-	-	-	-	-
-1,6446	1,9737	-	-	-	-	-	-
-1,6451	2,0433	-	-	-	-	-	-
-1,6463	2,0936	-	-	-	-	-	-
-1,6423	2,1924	-	-	-	-	-	-
-1,6417	2,2642	-	-	-	-	-	-
-1,6426	2,3351	-	-	-	-	-	-
-1,6467	2,3876	-	-	-	-	-	-
-1,6515	-	-	-	-	-	-	-
-1,6544	-	-	-	-	-	-	-
-1,6559	-	-	-	-	-	-	-
-1,6601	-	-	-	-	-	-	-
-1,6656	-	-	-	-	-	-	-
-1,8291	-	-	-	-	-	-	-
-1,7772	-	-	-	-	-	-	-
-1,7901	-	-	-	-	-	-	-
-1,8043	-	-	-	-	-	-	-
-1,8154	-	-	-	-	-	-	-
-1,8276	-	-	-	-	-	-	-
-1,8412	-	-	-	-	-	-	-
-1,8556	-	-	-	-	-	-	-
-1,8597	-	-	-	-	-	-	-
-1,8656	-	-	-	-	-	-	-
-1,8820	-	-	-	-	-	-	-
-1,8851	-	-	-	-	-	-	-
-1,8830	-	-	-	-	-	-	-
-1,8846	-	-	-	-	-	-	-
-1,8833	-	-	-	-	-	-	-
-1,8636	-	-	-	-	-	-	-
-1,8599	-	-	-	-	-	-	-
-1,8283	-	-	-	-	-	-	-
-1,8200	-	-	-	-	-	-	-
-1,8111	-	-	-	-	-	-	-
-1,8009	-	-	-	-	-	-	-
-1,7737	-	-	-	-	-	-	-
-1,7351	-	-	-	-	-	-	-
-1,6971	-	-	-	-	-	-	-
-1,6677	-	-	-	-	-	-	-



XISTO - DSC							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
-1,6416	-	-	-	-	-	-	-
-1,6095	-	-	-	-	-	-	-
-1,5815	-	-	-	-	-	-	-
-1,5509	-	-	-	-	-	-	-
-1,5261	-	-	-	-	-	-	-
-1,5025	-	-	-	-	-	-	-
-1,4800	-	-	-	-	-	-	-
-1,4574	-	-	-	-	-	-	-
-1,4333	-	-	-	-	-	-	-
-1,4480	-	-	-	-	-	-	-
-1,4404	-	-	-	-	-	-	-
-1,4409	-	-	-	-	-	-	-
-1,4586	-	-	-	-	-	-	-
-1,4744	-	-	-	-	-	-	-
-1,4775	-	-	-	-	-	-	-
-1,4801	-	-	-	-	-	-	-
-1,5000	-	-	-	-	-	-	-
-1,5220	-	-	-	-	-	-	-
-1,5532	-	-	-	-	-	-	-
-1,5837	-	-	-	-	-	-	-
-1,6041	-	-	-	-	-	-	-
-1,6312	-	-	-	-	-	-	-
-1,6631	-	-	-	-	-	-	-
-1,6932	-	-	-	-	-	-	-
-1,7350	-	-	-	-	-	-	-
-1,7882	-	-	-	-	-	-	-
-1,8378	-	-	-	-	-	-	-
-1,8921	-	-	-	-	-	-	-
-1,9505	-	-	-	-	-	-	-
-2,0185	-	-	-	-	-	-	-
-2,0794	-	-	-	-	-	-	-
-2,1385	-	-	-	-	-	-	-
-2,2013	-	-	-	-	-	-	-
-2,2603	-	-	-	-	-	-	-
-2,3350	-	-	-	-	-	-	-
-2,4196	-	-	-	-	-	-	-
-2,5111	-	-	-	-	-	-	-
-2,5856	-	-	-	-	-	-	-
-2,6290	-	-	-	-	-	-	-
-2,6533	-	-	-	-	-	-	-
-2,6560	-	-	-	-	-	-	-

XISTO - DSC							
TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)							
2	5	10	15	20	25	40	50
-2,6448	-	-	-	-	-	-	-
-2,5448	-	-	-	-	-	-	-
-2,4875	-	-	-	-	-	-	-
-2,4546	-	-	-	-	-	-	-
-2,3256	-	-	-	-	-	-	-
-2,2497	-	-	-	-	-	-	-
-2,2211	-	-	-	-	-	-	-
-2,1973	-	-	-	-	-	-	-
-1,8026	-	-	-	-	-	-	-
-1,7285	-	-	-	-	-	-	-
-1,6904	-	-	-	-	-	-	-
-1,6726	-	-	-	-	-	-	-
-1,6640	-	-	-	-	-	-	-
-1,6546	-	-	-	-	-	-	-
-1,6619	-	-	-	-	-	-	-
-1,6704	-	-	-	-	-	-	-
-1,6882	-	-	-	-	-	-	-
-1,7062	-	-	-	-	-	-	-
-1,7177	-	-	-	-	-	-	-
-1,7358	-	-	-	-	-	-	-
-1,7653	-	-	-	-	-	-	-
-1,7870	-	-	-	-	-	-	-
-1,8038	-	-	-	-	-	-	-
-1,8246	-	-	-	-	-	-	-
-1,8480	-	-	-	-	-	-	-
-1,8701	-	-	-	-	-	-	-
-1,8963	-	-	-	-	-	-	-
-1,9093	-	-	-	-	-	-	-
-1,9131	-	-	-	-	-	-	-
-1,9130	-	-	-	-	-	-	-
-1,9108	-	-	-	-	-	-	-
-1,9057	-	-	-	-	-	-	-
-1,9083	-	-	-	-	-	-	-
-1,9219	-	-	-	-	-	-	-
-1,9223	-	-	-	-	-	-	-
-1,9297	-	-	-	-	-	-	-
-1,9186	-	-	-	-	-	-	-
-1,9104	-	-	-	-	-	-	-
-1,8884	-	-	-	-	-	-	-
-1,8678	-	-	-	-	-	-	-