

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

FÁBIO MALINOSKI

**CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO FINOS DE XISTO E DO SUBPRODUTO
CALCÁRIO DE XISTO DO PROCESSO PETROSIX®**

**PONTA GROSSA
2012**

FÁBIO MALINOSKI

**CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO FINOS DE XISTO E DO SUBPRODUTO
CALCÁRIO DE XISTO DO PROCESSO PETROSIX®**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. André Maurício Brinatti.

PONTA GROSSA

2012

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M251c Malinoski, Fábio
Caracterização do rejeito finos de xisto e do subproduto calcário de xisto do processo petrosix® / Fábio Malinoski. Ponta Grossa, 2012.
97 f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. André Maurício Brinatti.

1. Finos de xisto. 2. Calcário de xisto. 3. Processo Petrosix. 3. Resíduos minerais fixos. I. Brinatti, André Mauricio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. III.T

CDD: 552.5

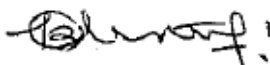
TERMO DE APROVAÇÃO

FÁBIO MALINOSKI

"CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO FINOS DE XISTO E DO SUBPRODUTO CALCÁRIO DE XISTO DO PROCESSO PETROSIX®."

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Prof. Dr. André Mauricio Brinatti
UEPG/PR



Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
UEPG/PR



Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira
UFRGS/RS

Ponta Grossa, 07 de maio de 2012.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, aos meus dois filhos, Fábio Henrique Malinoski e Bruno Malinoski, a minha esposa Thaís e a todos os meus amigos mentores espirituais.

AGRADECIMENTOS

Embora apenas eu receba os lauréis desta dissertação, não posso deixar de confessar que este resultado é mais que apenas meus esforços individuais, é inicialmente a síntese de todos os professores que tive, que errando ou acertando contribuíram com o meu desenvolvimento; é a síntese da educação que recebi dos meus pais, buscando sempre com paciência e dedicação fazer o melhor; é a síntese do apoio que recebi da minha esposa Thaís, dos meus dois filhos, Fábio e Bruno, que me motivaram e compreenderam as minhas ausências, e por fim, é a síntese do apoio que recebi dos meus amigos e amigos colegas de trabalho, que contribuíram muito além das esferas dos conhecimentos técnicos.

Ainda que me esforçasse com minuciosas narrativas no tento de elucidar o quanto cada um contribuiu direta ou indiretamente com esta dissertação, ficaria longe de expressar a especial gratidão que tenho a todos os nomes listados abaixo:

Professores: André Maurício Brinatti, André Vitor Chaves de Andrade, Mariza Boscacci Marques, Jacqueline Aparecida Marques e Vitor Paulo Pereira.

Amigos colegas de trabalho: Rafael Palenske Andrade, Erasto Gaertner, Gerson Cesar Souza, Gianfrancesco Cerutti, Alexandre Digner Zawycki, Almir Prohmann Wilke, Everaldo Nizer Cruz, Henrique Krahenbuhl Porto Alegre e Rogério Michelin.

Familiares: Thaís Fernanda Silvestri, Fábio Henrique Malinoski, Bruno Malinoski, Nelson Malinoski, Arlete Alves Malinoski, Lúcia R. da Luz, Airton Silvestri, e aos demais irmãos, sobrinhos e amigos.

Agradeço também o laboratório da Petrobras-SIX, sob a supervisão de Erasto Gaertner e a Gerência da Pesquisa, sob administração de Gerson Cesar Souza, pelos auxílios analíticos prestados.

Mensagem

*"Pensando que pode ou pensando que
não pode, você tem razão!"*

(Harry Ford)

RESUMO

Neste trabalho apresentamos a compilação e a análise de diversos dados analíticos obtidos na caracterização do Finos de Xisto e do Calcário de Xisto, dois resíduos abundantes do processo Petrosix. Para garantir maior representatividade de resultados, analisamos amostras de Calcário de Xisto extraídas de cortes verticais completos da camada, e adotamos um procedimento de análise indireta para o resíduo denominado Finos de Xisto, que consiste basicamente na caracterização de amostras obtidas de secções verticais completas das camadas de Xisto Superior e Xisto Inferior das cavas da Mina Rio das Pedras, dentro da Formação Irati, na cidade de São Mateus do Sul – PR. Os resultados analíticos obtidos por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (EEA-PIA) demonstraram que a camada denominada Calcário de Xisto apresenta predomínio mássico dos elementos: Cálcio, Silício e Magnésio, que este predomínio, conforme indicado na análise de Difração de Raios X (DRX), deve-se a presença expressiva de Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e Quartzo (SiO_2), e que a grande redução de massa após a análise de Resíduos Minerais Fixos está relacionada principalmente a eliminação de CO_2 , no processo de decomposição térmica da Dolomita. Na caracterização do Finos de Xisto, os resultados analíticos obtidos por EEA-PIA demonstraram que as camadas de Xisto Superior e Xisto Inferior apresentam predomínio mássico dos elementos Silício e Ferro, que este predomínio, conforme indicado na análise de DRX, deve-se em grande parte a presença de Quartzo (SiO_2) e Pirita (FeS_2), que a redução de massa após a análise de Resíduos Minerais Fixos está relacionada a eliminação da matéria orgânica e a decomposição térmica da Pirita, sendo o primeiro fator muito mais relevante. As camadas de Xisto também apresentaram Albita, Microclínio e Muscovita, valores semelhantes de massa específica de partículas, óleo bruto com perfil cromatográfico de relativa elevação em massa entre os picos de Heptano e Undecano, distribuição uniforme entre os picos de Dodecano e Octacosano, distribuição decrescente entre os picos de Nonacosano e C_{72} , com normais parafinas sobressalentes numa mistura orgânica complexa não resolvida. Estes resultados indicam que o resíduo Finos de Xisto tem composição oscilante entre os estreitos parâmetros do Xisto Superior e do Xisto Inferior.

Palavras chave: xisto, massa específica, teor de resíduos minerais fixos, composição elementar, frações de hidrocarbonetos, composição mineralógica.

ABSTRACT

This work presents the compilation and analysis of several analytical data obtained in the characterization of shale fine and lime schist, two abundant residuals in the Petrosix process. In order to ensure better representativeness of results, samples of lime schist extracted from complete vertical cuts of the layer were analyzed, and indirect analysis procedure was adopted for the shale fine residual, which basically consists of the characterization of samples obtained from complete vertical sections of superior and inferior shale layers in the Mine Rio das Pedras pit, within the Irati formation, in São Mateus do Sul – PR. Analytical results obtained through Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) revealed that the lime schist layer presents mass predominance of the elements: Calcium, Silicon and Magnesium, and that this predominance, as indicated by the X-Ray Diffraction analysis (XRD), is due to the significant presence of Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and Quartz (SiO_2), and that the great reduction of mass after the Fixed Mineral Residue analysis is mainly related to CO_2 elimination, in the dolomite thermal decomposition process. In the shale fine characterization, analytical results obtained through ICP-AES demonstrated that superior and inferior shale layers presented mass predominance of the elements silicon and iron, and this predominance, as indicated by the XRD is mainly due to the presence of Quartz (SiO_2) and Pyrite (FeS_2), and that the mass reduction after Fixed Mineral Residue analysis is related to the elimination of organic matter and the Pyrite thermal decomposition, with the former as the most relevant factor. Shale layers also presented Albite, Microcline and Muscovite, particle density similar values, crude oil with chromatographic profile of relative elevation in mass between the Heptane and Undecane peaks, uniform distribution between Dodecane and Octacosane peaks, decreasing distribution between the Nonacosane and C_{72} peaks, with normal sparse paraffins in an unresolved complex organic mixture. These results indicate that the fine shale residue has a composition that oscillates between the narrow parameters of superior and inferior shale.

Keywords: shale, particle density, content of mineral residues fixed, elemental composition, hydrocarbon fractions, mineralogical composition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fotos de rochas detrítica e não detrítica amostradas na mina Rio das Pedras: a) Xisto Superior (detrítica), b) Calcário de Xisto (não detrítica)	22
Figura 2	a) Localização da cidade São Mateus do Sul no Paraná; b) Localização da região de extração do Xisto na SIX (Mina), área de beneficiamento do minério (SIX), e o centro da cidade de São Mateus do Sul	23
Figura 3	Foto da mineração a céu aberto da camada de Xisto Superior– Mina Rio das Pedras – Formação Irati	23
Figura 4	Esquema geral do processo Petrosix®	24
Figura 5	Foto de um dos furos realizados na camada de Xisto Superior – Seção 49 mina Rio das Pedras – São Mateus do Sul – PR	31
Figura 6	Foto do quarteador Retsch – Sample Divider PT 100	32
Figura 7	Esquema resumido da amostragem da camada de Xisto Superior	32
Figura 8	Divisão das parcelas de AEXS	33
Figura 9	Esquema resumido da amostragem das camadas de Xisto Superior e Inferior	34
Figura 10	Foto da camada de Calcário de Xisto, seção 14 da Mina Rio das Pedras	35
Figura 11	Esquema resumido da amostragem do Calcário de Xisto	35
Figura 12	Divisão das parcelas de AECX	36
Figura 13	Comprimentos de ondas e subníveis de energia para duas possíveis transições eletrônicas do átomo de sódio	40
Figura 14	Foto com destaque para as principais regiões do Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma de Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Varian Vista MPX	41
Figura 15	Esquema simplificado de um cromatógrafo Agilent 6890	44
Figura 16	Cromatograma do padrão calibrante (parafinas de C5 – C120)	46

Figura 17	Cromatograma do padrão de referência (Óleo de referência)	46
Figura 18	(a) Face cristalina (001); (b) Face cristalina (010)	47
Figura 19	Variações em ppm entre a primeira e segunda determinação de metais na AEXS	52
Figura 20	Variações em ppm entre a primeira e segunda determinação de metais na AEXI	53
Figura 21	Variações em ppm entre a primeira e segunda determinação de metais na AECX	53
Figura 22	Curva de Calibração do Alumínio	54
Figura 23	Curva de Calibração do Bário	54
Figura 24	Curva de Calibração do Cálcio	54
Figura 25	Curva de Calibração do Cobalto	54
Figura 26	Curva de Calibração do Cobre	54
Figura 27	Curva de Calibração do Cromo	55
Figura 28	Curva de Calibração do Ferro	55
Figura 29	Curva de Calibração do Magnésio	55
Figura 30	Curva de Calibração do Manganês	55
Figura 31	Curva de Calibração do Potássio	56
Figura 32	Curva de Calibração do Sódio	56
Figura 33	Curva de Calibração do Silício	56
Figura 34	Curva de Calibração do Vanádio	56
Figura 35	Curva de Calibração do Zinco	57
Figura 36	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Alumínio no Xisto Superior	57
Figura 37	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Alumínio no Xisto Inferior	57
Figura 38	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Alumínio no Calcário de Xisto	58

Figura 39	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Bário no Xisto Superior	58
Figura 40	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Bário no Xisto Inferior	58
Figura 41	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Bário no Calcário de Xisto	59
Figura 42	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cálcio no Xisto Superior	59
Figura 43	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cálcio no Xisto Inferior	59
Figura 44	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cálcio no Calcário de Xisto	60
Figura 45	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobalto no Xisto Superior	60
Figura 46	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobalto no Xisto Inferior	60
Figura 47	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobalto no Calcário de Xisto	61
Figura 48	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobre no Xisto Superior	61
Figura 49	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobre no Xisto Inferior	61
Figura 50	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobre no Calcário de Xisto	62
Figura 51	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cromo no Xisto Superior	62
Figura 52	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cromo no Xisto Inferior	62
Figura 53	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cromo no Calcário de Xisto	63
Figura 54	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Ferro no Xisto Superior	63

Figura 55	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Ferro no Xisto Inferior	63
Figura 56	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Ferro no Calcário de Xisto	64
Figura 57	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Magnésio no Xisto Superior	64
Figura 58	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Magnésio no Xisto Inferior	64
Figura 59	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Magnésio no Calcário de Xisto	65
Figura 60	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Manganês no Xisto Superior	65
Figura 61	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Manganês no Xisto Inferior	65
Figura 62	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Manganês no Calcário de Xisto	66
Figura 63	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Potássio no Xisto Superior	66
Figura 64	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Potássio no Xisto Inferior	66
Figura 65	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Potássio no Calcário de Xisto	67
Figura 66	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Sódio no Xisto Superior	67
Figura 67	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Sódio no Xisto Inferior	67
Figura 68	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Sódio no Calcário de Xisto	68
Figura 69	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Silício no Xisto Superior	68
Figura 70	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Silício no Xisto Inferior	68
Figura 71	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Silício no Calcário de Xisto	69

Figura 72	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Vanádio no Xisto Superior	69
Figura 73	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Vanádio no Xisto Inferior	69
Figura 74	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Vanádio no Calcário de Xisto	70
Figura 75	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Zinco no Xisto Superior	70
Figura 76	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Zinco no Xisto Inferior	70
Figura 77	Leituras em triplicata, para duas aberturas – Zinco no Calcário de Xisto	71
Figura 78	Cromatograma obtido na análise do branco (Dissulfetode Carbono P.A)	71
Figura 79	Cromatograma obtido na análise do padrão calibrante (parafinas de C5 – C120)	72
Figura 80	Cromatograma obtido na análise do padrão de referência (óleo de referencia)	72
Figura 81	Cromatograma de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa obtido da análise de óleo bruto extraído da Amostra Específica de Xisto Superior	73
Figura 82	Cromatograma de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa obtido da análise de óleo bruto extraído da Amostra Específica de Xisto Superior sobreposto pelo cromatograma do padrão calibrante (mistura de parafinas C5 – C120)	74
Figura 83	Gráfico com a correlação da porcentagem mássica ebulida pela temperatura em graus Celsius (°C) – análise de óleo bruto extraído da AEXS	74
Figura 84	Cromatograma de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa obtido da análise de óleo bruto extraído da AEXI	76
Figura 85	Cromatograma de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa obtido da análise de óleo bruto extraído da AEXI sobreposto pelo cromatograma do padrão calibrante (mistura de parafinas C5 – C120)	76

Figura 86	Gráfico com a correlação da porcentagem mássica ebulida pela temperatura em graus Celsius (°C) – análise de óleo bruto extraído da AEXI	78
Figura 87	Difração de Raios X da AEXS	78
Figura 88	Difração de Raios X da AEXI	79
Figura 89	Difração de Raios X da AECX	79
Figura 90	Difração de Raios X da CZXS	80
Figura 91	Difração de Raios X da CZXI	80
Figura 92	Difração de Raios X da CZCX	81
Figura 93	Sobreposição do difratograma do Xisto Superior com o difratograma das cinzas do Xisto Superior	81
Figura 94	Discrepâncias entre o difratograma do Xisto Superior e o difratograma das cinzas do Xisto Superior	82
Figura 95	Sobreposição do difratograma do Xisto Inferior com o difratograma das cinzas do Xisto Inferior	82
Figura 96	Discrepâncias entre o difratograma do Xisto Inferior e o difratograma das cinzas do Xisto Inferior	83
Figura 97	Sobreposição do difratograma do Calcário de Xisto com o difratograma das cinzas do Calcário de Xisto	83
Figura 98	Sobreposição do difratograma do Calcário de Xisto com o difratograma das cinzas do Calcário de Xisto	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Rampa de potência da primeira etapa de digestão	42
Tabela 2	Rampa de potência da segunda etapa de digestão	42
Tabela 3	Comprimentos de onda (λ) selecionados para leitura	43
Tabela 4	Composição elementar para a AEXS	51
Tabela 5	Composição elementar para a AEXI	51
Tabela 6	Composição elementar para a AECX	52
Tabela 7	Valores de desvio do padrão de referência	73
Tabela 8	Análise de Destilação Simulada do óleo bruto extraído da AEXS	75
Tabela 9	Análise de Destilação Simulada do óleo bruto extraído da AEXI	77

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Massa Específica de Partículas	37
Equação 2	Volume do Picnômetro	38

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Ab	Albita
ABCX	Amostra Bruta de Calcário de Xisto
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABXI	Amostra Bruta de Xisto Inferior
ABXS	Amostra Bruta de Xisto Superior
AC	Analytical Control
AECX	Amostra Específica de Calcário de Xisto
AEXI	Amostra Específica de Xisto Inferior
AEXS	Amostra Específica de Xisto Superior
AICX	Amostra Inicial de Calcário de Xisto
AIXI	Amostra Inicial de Xisto Inferior
AIXS	Amostra Inicial de Xisto Superior
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BP °C	Boiling Point - Ponto de ebulição em graus Celsius
Cc	Calcita
CG	Cromatografia Gasosa
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CuKα	Radiação de Cobre K α
CX	Calcário de Xisto
CZCX	Cinzas de Calcário de Xisto
CZXI	Cinzas de Xisto Inferior
CZXS	Cinzas de Xisto Superior
C120	Parafina com 120 carbonos
C5	Parafina com 5 carbonos
DIC	Detector de Ionização de Chama
DI	Dolomita
DRX	Difração de Raios X
EEA-PIA	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
FBP	Final Boiling Point – Ponto Final de Ebulição
FID	Flame Ionization Detector – Detector de ionização de chama
HT	High Temperature - Alta Temperatura
IAPAR	Instituto Agrônomo do Paraná
IBP	Initial Boiling Point - Ponto Inicial de Ebulição
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standards
Mc	Microclínio
min	Minuto
MR	Método de Rietveld
Mu	Muscovita
PE	Ponto de Ebulição
PFE	Ponto Final de Ebulição
Pi	Pirita

PIA	Plasma Indutivamente Acoplado
PIE	Ponto Inicial de Ebulição
ppm	Partes por Milhão
Qz	Quartzo
RX	Raios X
SI	Sistema Internacional
SIX	Superintendência da Industrialização do Xisto
Std	Standard
UCM	Unresolved Complex Mixture
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
USEPA	United States Environmental Protection
XI	Xisto da camada inferior, Xisto Inferior
XS	Xisto da camada superior, Xisto Superior
θ	Ângulo de incidência do feixe de Raios X em um cristal
2θ	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVO	30
2.1	OBJETIVO GERAL	30
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
3	PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1	COLETA DAS AMOSTRAS	31
3.1.1	Coleta do Finos de Xisto	31
3.1.2	Coleta do Calcário de Xisto	34
3.2	ANÁLISES	37
3.2.1	Massa Específica de Partículas	37
3.2.2	Teor de Resíduos Minerais Fixos	39
3.2.3	Composição Elementar	39
3.2.4	Porcentagem Mássica das Frações de Hidrocarbonetos	44
3.2.5	Caracterização mineralógica	47
3.3	CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE MASSA ESPECÍFICA DE PARTÍCULAS	50
4.2	RESULTADOS DAS ANÁLISES DO TEOR DE CINZAS EM BASE SECA	50
4.3	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (EEA-PIA)	51
4.4	RESULTADOS DAS ANÁLISES DESTILAÇÃO SIMULADA POR CROMATOGRAFIA GASOSA	71

4.5	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	78
4.6	DISCUSSÃO	84
4.6.1	Calcário de Xisto	84
4.6.2	Xisto Superior	86
4.6.3	Xisto Inferior	88
5	CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
5.1	CONCLUSÕES	90
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
6	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

Esclarecendo a origem dos subprodutos estudados e a importância deste trabalho, abordamos de maneira simples, mas abrangente, conceitos que vão da natureza do xisto à industrialização brasileira de tal minério.

O primeiro ponto a ser elucidado é a palavra xisto, usada e difundida comercialmente no Brasil para designar rochas com aspecto xistoso de origem sedimentar, que podem, ou não, conter matéria orgânica presente na estrutura (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2011). Em contrapartida a difusão do termo xisto, a denominação técnica mais apropriada ao minério beneficiado pela Petrobras, por meio da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX), é folhelho pirobetuminoso (PRESS et al., 2006a; TAIOLI, 2009). A palavra folhelho designa rochas sedimentares detríticas de granulação fina, com frações da ordem silte e argila, que apresentam fissibilidade marcante, dividindo-se em folhas com estratificação paralela (PRESS et al., 2006b; UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2011).

Nos xistos pirobetuminosos é necessário o aquecimento para a obtenção do betume e a extração da matéria orgânica (querogênio) é dificultada em relação aos xistos betuminosos, onde a matéria orgânica (betume) é quase fluída a temperatura ambiente (IAROSZ, 2005; SANTOS, 2009; TAIOLI, 2009).

Uma vez explicada a terminologia, o entendimento da formação de rochas sedimentares é outro fator extremamente importante, que não só esclarece a natureza das camadas estudadas, mas também justifica os procedimentos adotados na coleta dos resíduos caracterizados neste trabalho.

As rochas sedimentares mais comuns podem ser divididas basicamente em arenosas, siltosas, argilosas e carbonatadas. As rochas arenosas e as argilosas são classificadas como rochas sedimentares detríticas. As rochas carbonatadas, são classificadas como rochas sedimentares não detríticas (PRESS et al, 2006b; SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2012). Exemplos de formações de rochas sedimentares brasileiras amplamente conhecidas são Vila Velha - PR, Chapada Diamantina - BA e Gruta de Maquiné - MG (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2012).

As rochas sedimentares não detríticas surgem pela precipitação química de sais ou pelo acúmulo de restos orgânicos de animais e plantas. As rochas sedimentares clássicas (detríticas) são formadas pela deposição de fragmentos de outras rochas. Dependendo da granulometria dos sedimentos, as rochas detríticas são classificadas como: conglomerados, arenitos, siltitos e argilitos, detalhes dessa classificação encontram-se em Press et al. (2006b) e Serviço Geológico do Brasil (2012).

Na etapa que precede à formação de rochas sedimentares detríticas, diversos processos de erosão arrancam fragmentos de rochas ígneas, metamórficas ou até mesmo sedimentares, e depositam estes fragmentos, pela ação da gravidade, em extensas áreas geográficas de baixa altitude. Estas regiões de menor energia, denominadas bacias sedimentares, recebem no decorrer dos anos os sedimentos do entorno, e este progressivo acúmulo aumenta a pressão e a temperatura das camadas inferiores, dando início ao processo de litificação e a consecutiva formação de extratos de rochas sedimentares. Os processos em etapas de formação de rochas sedimentares detríticas são ilustrados de forma simples e esquemática em Geological Society (2012) e Press et al. (2006b).

Processos de litificação, como descritos anteriormente, e a ação lenta e progressiva de microorganismos na matéria orgânica, originaram o xisto da Formação Irati (KNAUS et al., 2010). Tal formação é constituída basicamente por folhelhos e argilitos cinza-escuros, arenitos, folhelhos pirobetuminosos, margas e calcários (SEDOR; SILVA, 2004), sendo parte importante das diversas formações que constituem a Bacia do Paraná.

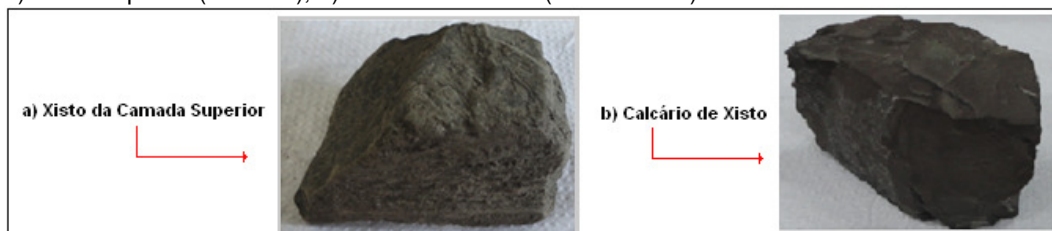
A Bacia do Paraná é uma extensa bacia intracratônica (1.400.000 km²), de idade Paleozóica-Mesozóica, e espessura variada, cujo mapa da região pode ser encontrado em Melo et al. (2002); Knaus et al., 2010 e Souza-Lima e Hamsi Junior (2003). Essa região tem potencial acúmulo econômico de hidrocarbonetos, com predomínio do querogênio de origem marinha e lacustre (SOUZA; MEDONÇA; MENEZES, 2004; PIMENTEL et al., 2006; KNAUS et al., 2010).

Neste trabalho estudamos tanto amostras de rochas sedimentares detríticas (xistos da camada superior e inferior), como amostras de rochas

sedimentares não detríticas (camada de marga dolomítica intermediária as camadas de xisto).

Na Figura 1, temos as imagens de uma amostra de xisto da camada superior, conhecida internamente na SIX como Xisto Superior, e uma amostra da camada intermediária, conhecida internamente na SIX como Calcário de Xisto, e representam, respectivamente, rochas sedimentares detríticas e não detríticas de procedência comum da mina Rio das Pedras, analisadas neste trabalho. Além destas amostras, há também a amostra da camada de xisto inferior, rocha sedimentar detrítica, conhecida internamente na SIX como Xisto Inferior não apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Fotos de rochas detrítica e não detrítica amostradas na mina Rio das Pedras: a) Xisto Superior (detrítica), b) Calcário de Xisto (não detrítica)



Fonte: O autor (2010)

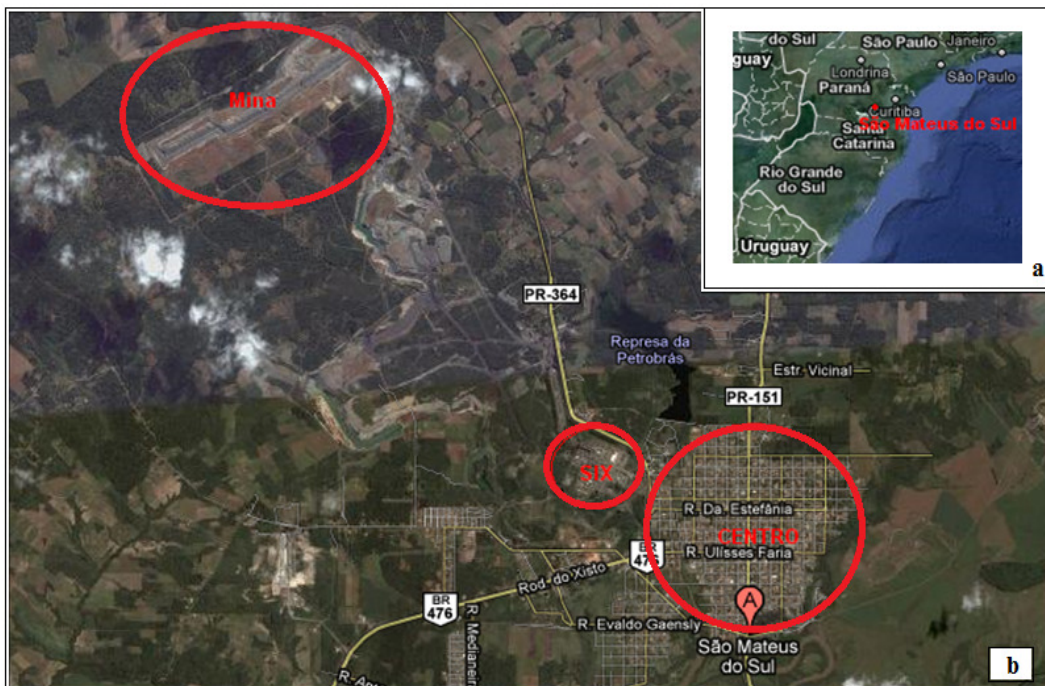
A Petrobras possui a Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX) para explorar estes recursos minerais na cidade de São Mateus do Sul-PR, conforme ilustrado no mapa da Figura 2 (GOOGLE, 2011).

Esta unidade, por meio de uma consistente tecnologia, denominada Petrosix®, processa diariamente aproximadamente 7800 toneladas de folhelhos pirobetuminosos (xistos), procedentes de duas camadas distintas da Formação Irati (PETROBRAS, 2010a), a camada de xisto superior e a camada de xisto inferior, ou simplesmente, Xisto Superior e Xisto Inferior. Entre essas camadas, isto é, separando o Xisto Superior do Xisto Inferior, existe uma camada intermediária de aproximadamente 8,4 m, esta camada é a composição de várias outras, englobando uma faixa relativamente estreita, denominada Calcário de Xisto.

O processo Petrosix®, pode ser entendido como o conjunto de etapas, pelas quais o querogênio, complexo orgânico contido no Xisto, de fórmula aproximada $C_{200}H_{300}SN_5O_{11}$ (PAN et al., 1985; SANTOS, 2009) é pirolisado, gerando como principais produtos: óleo combustível, nafta, gás liquefeito, gás

combustível e enxofre; como principais subprodutos: Água de Xisto e Calcário de Xisto e, como principais resíduos: Xisto Retortado, Cinzas de Xisto, Torta oleosa e Finos de Xisto. (PETROBRAS, 2010a, 2010b; ATANÁSIO, 2002; ANJOS; REISSMAN, 1996).

Figura 2 – a) Localização da cidade São Mateus do Sul no Paraná; b) Localização da região de extração do Xisto na SIX (Mina), área de beneficiamento do minério (SIX), e o centro da cidade de São Mateus do Sul



Fonte: GOOGLE MAPS (2011)

A primeira etapa do processo de beneficiamento do xisto é a mineração a céu aberto, conforme ilustrado na Figura 3, das duas camadas do minério da Formação Irati, Xisto Superior e Xisto Inferior.

Figura 3 – Foto da mineração a céu aberto das camadas de Xisto, Mina Rio das Pedras – Formação Irati



Fonte: O autor (2010)

demasiadamente pequenas para causarem aglomerações na retorta e não são demasiadamente grandes para impedir o aquecimento e a pirólise nas regiões interinas da rocha.

Na Retorta, quando submetidos a temperaturas elevadas, da ordem de 580 °C, em atmosfera isenta de oxigênio, os folhelhos pirobetuminosos liberam óleo, água e gás, deixando como resíduo um sólido de matriz inorgânica com baixos teores de carbono. Esse resíduo, denominado Xisto Retortado, é redirecionado a mina, ocupando sua posição original para uma futura reconstituição ambiental (ATANÁSIO, 2002; ASSUNÇÃO, 2004; AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012).

No cenário mundial, o Brasil é referência em tecnologia para o aproveitamento comercial dos recursos do xisto e possui a segunda maior reserva de folhelho pirobetuminoso, perdendo apenas para os EUA. (PETROBRAS, 2010c).

Essa abundância de insumos para extração de óleo e o encontro de aplicações rentáveis para produção diretamente proporcional de seus resíduos, é o principal estímulo das caracterizações deste trabalho e provavelmente o fator responsável pela recente intensificação e diversificação de pesquisas envolvendo rejeitos do processo Petrosix®.

Entre os trabalhos encontrados na literatura, constatamos diversificados campos de estudo dos resíduos do processo Petrosix®, com grande tendência a área agrícola. Neste sentido, Anjos e Reissmann (1996) verificaram que o Finos de Xisto, oriundo da mineração do folhelho pirobetuminoso (xisto) da formação Irati em São Mateus do Sul, PR, adicionado à aveia preta (*Avena Strigosa Schreber*), contribuiu para o desenvolvimento e produção de massa foliar do vegetal, e que a contribuição foi ainda mais efetiva quando o Finos de Xisto foi macerado antes da aplicação.

Chaves e Vasconcelos (2006) avaliaram os efeitos do Xisto Retortado no solo e no crescimento vegetativo do milho (*Zea mays L.*). No solo constataram um significativo aumento dos teores de enxofre e silício, mas nos parâmetros de desenvolvimento analisados (altura de planta, diâmetro de caule, peso verde e peso seco), não constataram, para a quantidade adicionada de Xisto Retortado, efeitos significativos no crescimento do vegetal.

Ainda na área agrícola, Santos et al. (2006) avaliaram, para a cultura de soja, o efeito da fertilização do solo com folhelho pirobetuminoso (granulometria 0,25 a 0,84 mm), marga dolomítica (granulometria 0,25 a 0,84 mm) e fontes de fósforo. Tomando como base premissas de que a respiração basal é um indicador da decomposição de resíduos, do giro metabólico e do carbono orgânico do solo, mediram o quociente metabólico (qCO_2) dos microorganismos e concluíram que o folhelho pirobetuminoso e a marga dolomítica, insumos avaliados como fonte de nutrientes, não promoveram a redução da atividade microbiana no solo estudado.

Essa crescente linha de tendência de utilização de rejeitos do processo Petrosix® como fertilizantes naturais, foi fortalecida principalmente pelo projeto Xisto Agrícola, uma parceria firmada em 2003, entre a Petrobras (SIX), o Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR) e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), que culminou na bem sucedida comercialização do subproduto “Água de Xisto” (fevereiro 2008), de grande aceitação no mercado agrícola regional (COLETO, 2010).

Como adsorvente de metais pesados, Pimentel et al. (2006) pelo método de banho finito, avaliaram os efeitos do Xisto Retortado na adsorção de Pb^{+2} em soluções sintéticas, e observaram reduções superiores a 85%, para as concentrações do metal em meio aquoso.

Cogo et al. (2009) caracterizaram por EPR, amostras de Finos de Xisto, Calcário de Xisto e Xisto Retortado oriundas da formação Irati - Bacia do Paraná, verificando a presença de íons Fe^{+3} , Mn^{+2} e radicais orgânicos livres em todas as amostras. Neste estudo também foram inferidos possíveis defeitos na estrutura dos cristais de quartzo presentes nas amostras tratadas com peróxido de hidrogênio.

Han e Jiang (2009) com o auxílio de um analisador termogravimétrico e um cromatógrafo gasosos com espectrometria de massas, realizaram testes de performance em 14 amostras de folhelhos, pirolisados sob condições variadas de temperatura, taxa de aquecimento, granulometria e tempo de retortagem. Após a avaliação dos resultados concluíram que a combinação apropriada das variáveis tempo de retortagem e temperatura são mais influentes que as variáveis taxa de aquecimento e granulometria, por proporcionar maior

rendimento de extração e produção de rejeitos de xisto com menor teor de matéria orgânica.

Ying-Mei et al. (2010) extraíram com 99% de pureza, sílica amorfa de resíduos de xisto betuminoso de Huadian na China, e por meio de métodos elaborados, que incluem principalmente o tratamento com os agentes modificadores Vinil Trimetoxisilano (AH-171) e N-(n-Butil)-3-Aminopropil Trimetoxisilano (DYNASYLAN 1189), obtiveram duas formas de superfícies modificadas em sílica amorfa, ambas com redução no número de grupos hidroxilas e grau hidrofílico. Os modificadores químicos tornam a superfície de sílicas amorfas menos hidrofílica, elevando a aplicabilidade destes produtos com materiais orgânicos.

Embora intensificados os trabalhos com rejeitos do processo Petrosix® na última década, ainda existem algumas lacunas em relação à aplicabilidade do Calcário de Xisto e das pilhas de armazenamento do Finos de Xisto da unidade SIX.

Na busca de informações representativas para eliminar estas lacunas, inferimos diversos planejamos de coletas, todos fundamentados na premissa que é a amostragem, na maioria das vezes, a principal fonte de erro no preparo de uma amostra para análise.

A coleta de amostras representativas de sólidos é uma missão ainda mais desafiadora, quando comparada com líquidos e gases. Os sólidos, em geral, são heterogêneos, e coletas em posições arbitrárias implicam em possíveis variações de composição (MENDHAM et al., 2002). Com base nestes fatores e na natureza sedimentar das amostras, consideramos mais interessante a análise separada das matrizes geradoras do resíduo denominado Finos de Xisto, ou seja, Xisto Superior e Xisto Inferior, que a caracterização direta e pontual deste. A razão disto é clara, uma coleta direta deste rejeito carregaria a alta possibilidade de não ser representativa, pois o Finos de Xisto armazenado em pilhas contendo as duas camadas misturadas, poderia no processo atual, apresentar em um dado ponto, proporção diferentes e desconhecidas de cada camada, gerando resultados tendenciosos.

Pela natureza sedimentar, a coleta pontual do Xisto Superior e Xisto Inferior também não seria a melhor opção, por este motivo, conforme descrevemos no item 3.1.1 deste trabalho, agrupamos três cortes contendo

toda a coluna vertical de cada camada. Ainda que mais laboriosa, além da representatividade, esta opção de caracterizar separadamente o Xisto Superior e o Xisto Inferior poderá sugerir, caso necessário, possíveis combinações de proporções que tenham melhores aplicações práticas dos rejeitos.

Para o Calcário de Xisto adotamos os mesmos princípios de amostragem, e de forma equivalente, obtivemos a amostra final pela composição de três blocos contendo toda a coluna vertical de uma seção aberta da mina nesta camada.

Estabelecido o método adotado para as coletas, a busca pela elucidação dos objetivos propostos neste trabalho seguiu com um rigoroso planejamento de ensaios, que contempla um estudo detalhado da composição do Finos de Xisto por intermédio das análises de Massa Específica de Partículas, Teor de Resíduos Minerais Fixos, composição elementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (EEA-PIA), Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa e caracterização mineralógica com Difração de Raios X. Com exceção da destilação simulada por Cromatografia Gasosa, aplicada a análise do óleo bruto extraído, selecionamos os mesmos ensaios para a caracterização do Calcário de Xisto.

A análise de Massa Específica de Partículas, descrita com mais detalhes no item 3.2.1 deste trabalho, é uma análise de baixo custo, que fornece informações importantíssimas sobre a amostra, auxiliando, muitas vezes, em balanços de determinação de composição, uma vez que essa propriedade da matéria relaciona, para uma substância simples ou composta, a massa de um corpo com o volume ocupado por este no espaço a uma dada temperatura. Assim, a massa específica de uma substância composta pode ser entendida, na maioria das vezes, como a média ponderada das massas específicas das substâncias simples que a compõem (ATKINS; JONES, 2006; ANDRADE, 2009; ZANARDO; MARQUES JÚNIOR, 2009).

A análise do Teor de Resíduos Minerais Fixos, descrita com mais detalhes no item 3.2.2 deste trabalho, é uma análise de baixo custo e pouco laboriosa, que fornece informações gravimétricas importantíssimas da porcentagem mássica inorgânica. Sendo ferramenta fundamental, no presente estudo, para auxiliar o balanço da composição inorgânica quando correlacionada com as informações de composição elementar fornecidas nas

análises de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (EEA-PIA).

A EEA-PIA, descrita com mais detalhes no item 3.2.3 deste trabalho, elucida de forma quantitativa e qualitativa a composição elementar da matriz inorgânica. Essa informação, por ter correlação direta com a composição mineralógica fornecida pelas análises de Difração de Raios X, é simultaneamente fundamental para os objetivos específicos citados no item 2.2 deste trabalho.

A análise de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa, descrita no item 3.2.4, tal como utilizamos neste trabalho, é importante por fornecer uma idéia da porcentagem mássica, na faixa de temperatura de 36-750 °C, das principais frações de hidrocarbonetos que podem ser encontradas na extração do óleo bruto do Xisto Superior e do Xisto Inferior. Esta técnica não tem aplicação na amostra de Calcário de Xisto, pelo desprezível teor de matéria orgânica deste.

Com o tratamento das informações obtidas por intermédio das análises descritas acima e das identificações dos minerais presentes por análises de Difração de Raios X, principalmente em termos de representatividade, pretendemos gerar aporte, em relação à constituição básica do resíduo Finos de Xisto e do subproduto Calcário de Xisto, a potenciais aproveitamentos destes e possíveis elucidações de peculiaridades que direcionem a novas aplicações de interesse ao mercado.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é analisar dados obtidos por meio de várias técnicas analíticas para o conhecimento mais amplo dos principais resíduos do processo Petrosix®, conhecimento este que é o preâmbulo para um melhor aproveitamento do Finos de Xisto e do Calcário de Xisto e fonte útil de informação no auxílio e direcionamento de estudos a aplicações benéficas e sustentáveis a sociedade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter informações precisas e representativas do resíduo Finos de Xisto pela caracterização indireta do Xisto Superior e do Xisto Inferior, por análises físicas e químicas como: Massa Específica de Partículas pelo Método do picnômetro, Teor de Resíduos Minerais Fixos por meio de análise gravimétrica, composição elementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (EEA-PIA), porcentagem mássica das principais frações de hidrocarbonetos por Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa e caracterização mineralógica por Difração de Raios X.
- Obter informações precisas e representativas do resíduo Calcário de Xisto, por intermédio de análises físicas e químicas como: Massa Específica de Partículas pelo Método do Picnômetro, Teor de Resíduos Minerais Fixos por meio de análise gravimétrica, composição elementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (EEA-PIA) e caracterização mineralógica por Difração de Raios X.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 COLETA DAS AMOSTRAS

3.1.1 Coleta do Finos de Xisto

Por motivos já justificados anteriormente, consideramos mais interessante a análise separada do Xisto Superior e do Xisto Inferior, que a caracterização direta e pontual do resíduo Finos de Xisto. Para isto homogeneizamos três furos verticais completos para cada camada, obtidos de seções ativas da mina Rio das Pedras, dando origem a amostras brutas representativas do Xisto Superior e do Xisto Inferior.

Da homogeneização de três furos da seção 49 da Mina Rio das Pedras, ilustrada na Figura 5, obtivemos a Amostra Bruta de Xisto Superior (ABXS), que reduzimos por quarteamento, conforme os procedimentos descritos na norma NBR10007 - Amostragem de resíduos sólidos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2004), até a obtenção de uma parcela representativa menos volumosa, denominada Amostra Inicial de Xisto Superior (AIXS).

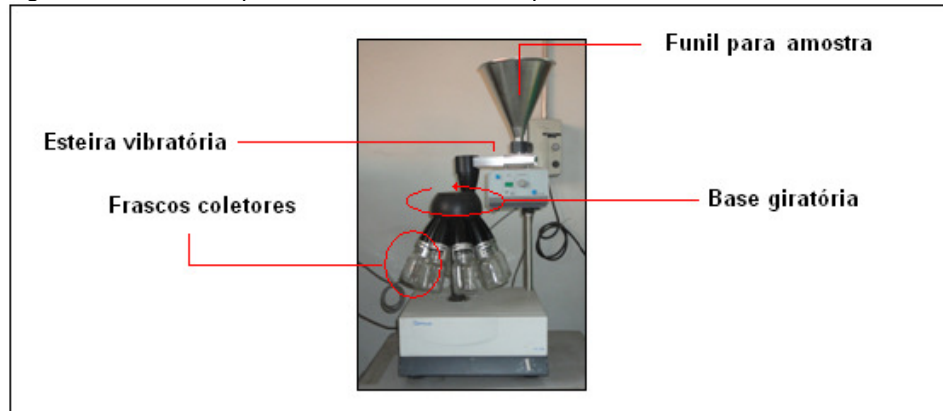
Figura 5 - Foto de um dos furos realizados na camada de Xisto Superior – Seção 49 mina Rio das Pedras – São Mateus do Sul – PR



Fonte: O autor (2010)

Com o auxílio de um Britador de Mandíbula - Retsch, reduzimos a AIXS a fragmentos da ordem de 3 mm, os quais foram submetidos posteriormente a quarteamento por 10 minutos em quarteador Retsch, que funciona com base giratória automática, conforme destacado na Figura 6.

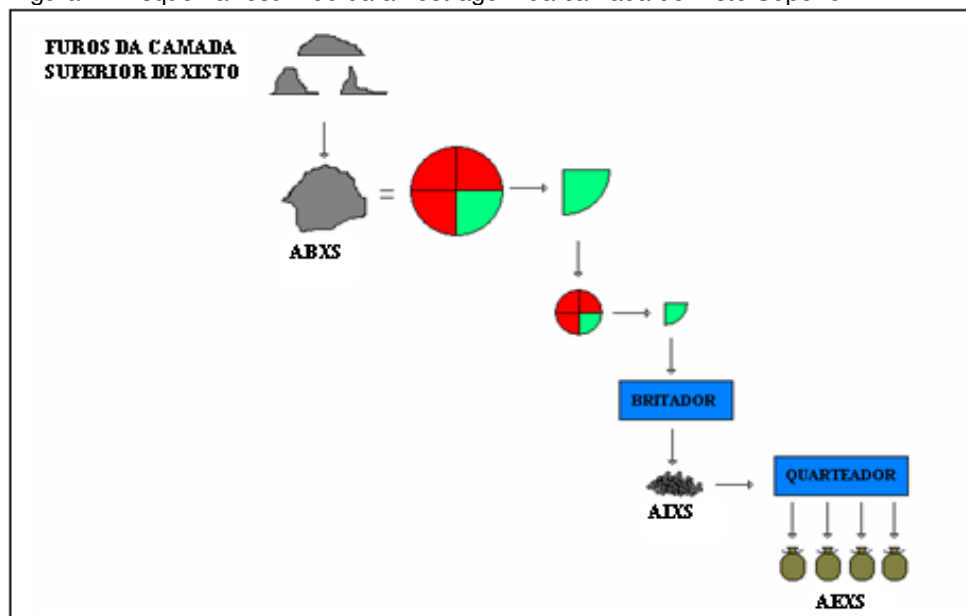
Figura 6 - Foto do quarteador Retsch – Sample Divider PT 100



Fonte: O autor (2010)

O produto deste quarteamento, conforme ilustrado na Figura 7, deu origem a quatro parcelas equivalentes, que denominamos de Amostras Específicas de Xisto Superior (AEXS).

Figura 7 - Esquema resumido da amostragem da camada de Xisto Superior



Fonte: O autor (2010)

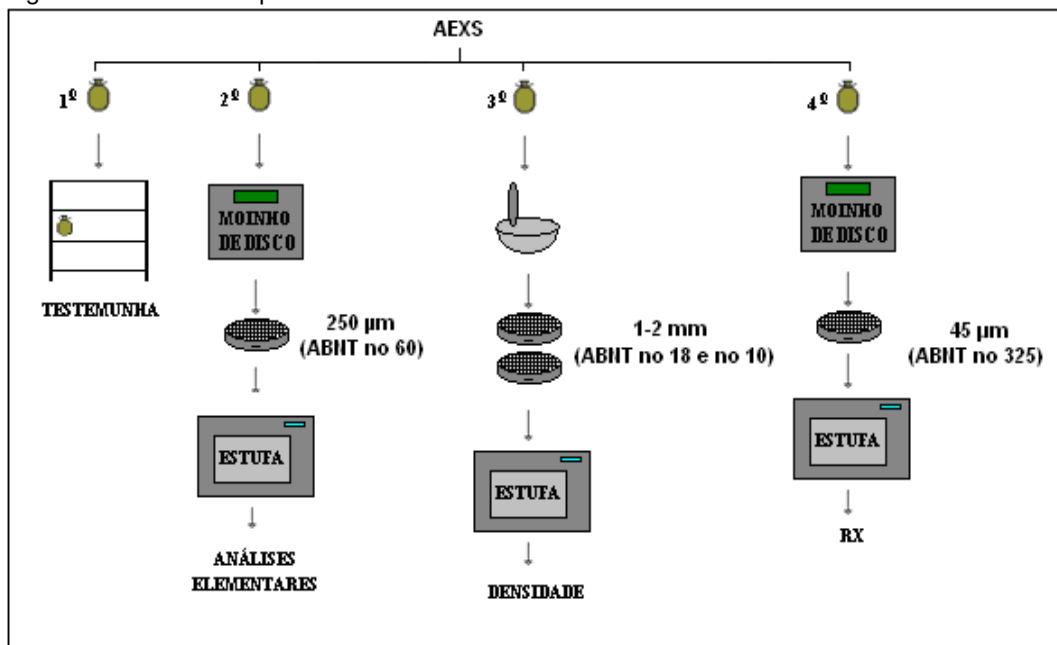
Selamos a primeira parcela de AEXS em pote plástico e armazenamos para eventual contraprova.

Moemos a segunda parcela de AEXS em Moinho de Disco – AMEF, a granulometria passante em malha de 250 μm (ABNT n° 60) e reservamos para as análises elementares e cromatográficas com base nas quatro normas seguintes: D-6349 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), 2008), D-3174 (ASTM, 2004), D-7169 (ASTM, 2005) e 3052 (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION (USEPA), 1996).

Destinamos a terceira parcela de AEXS a análise de Massa Específica de Partículas, reduzindo, por intermédio de maceração manual com grau e pistilo, a granulometria entre 1-2 mm (ABNT n° 18 e n° 10) e medindo com base nas orientações da norma D-2320 (ASTM, 1998).

Utilizamos a quarta e última parcela de AEXS na análise de Difração de Raios X, reduzindo os fragmentos em Moinho de Disco AMEF, até granulometria passante em malha de 45 μm (ABNT n° 325). Com exceção da primeira parcela, submetemos todas as amostras, após a obtenção da granulometria desejada e antes da execução dos testes, a 48 horas de secagem em estufa Fanem-Mod.320E, sob temperatura constante de 60 °C. A Figura 8 resume a divisão das parcelas de AEXS.

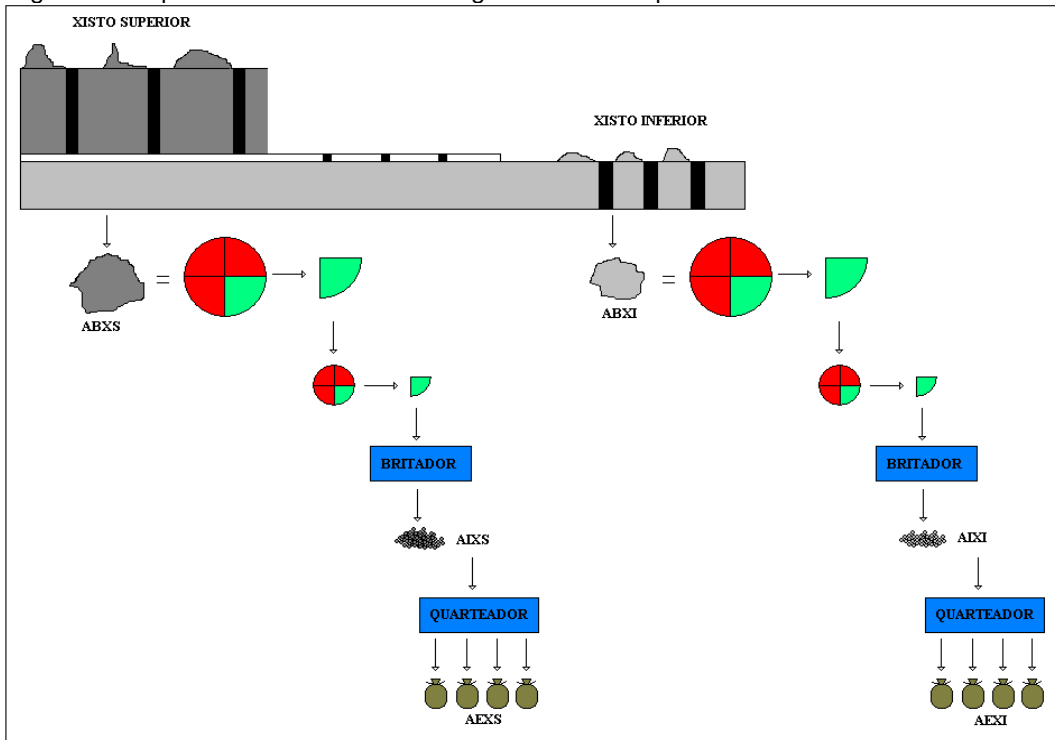
Figura 8 – Divisão das parcelas de AEXS



Fonte: O autor (2010)

Repetimos os mesmos passos para a Amostra Bruta de Xisto Inferior (ABXI), reduzindo por quarteamento até a obtenção da Amostra Inicial de Xisto Inferior (AIXI) e, posteriormente, a quatro parcelas denominadas Amostra Específica de Xisto Inferior (AEXI). Gerando assim, conforme ilustrado na Figura 9, um produto final de amostragem mais representativo e confiável que coletas arbitrárias em pilhas de Finos de Xisto.

Figura 9 - Esquema resumido da amostragem do Xisto Superior e do Xisto Inferior

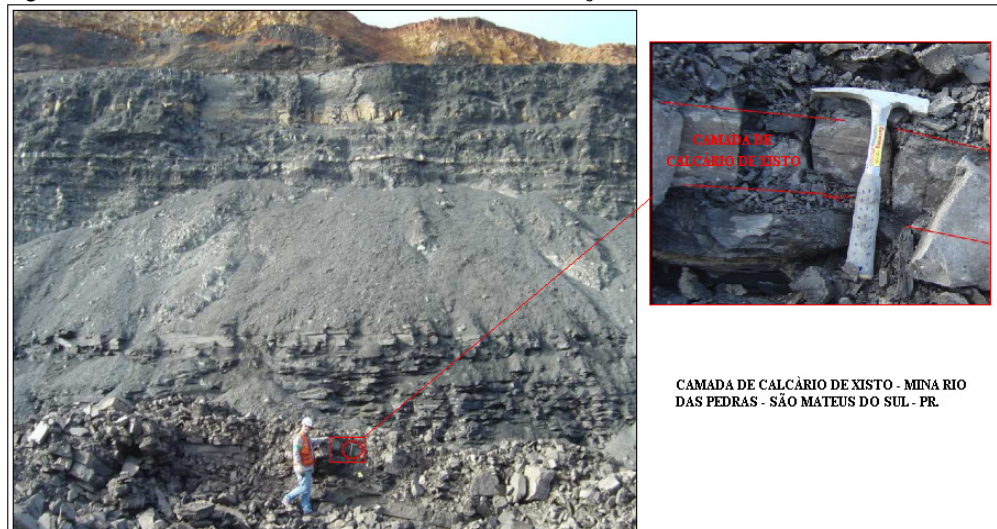


Fonte: O autor (2010)

3.1.2 Coleta do Calcário de Xisto

Da homogeneização de três blocos da seção 14 da Mina Rio das Pedras, ilustrada na Figura 10, obtivemos a Amostra Bruta de Calcário de Xisto (ABCX), a qual moemos em Britador de Mandíbula - Retsch, a granulometrias da ordem de 3 mm e posteriormente quarteamos, por 10 minutos, em Quarteador Automático – Retsch.

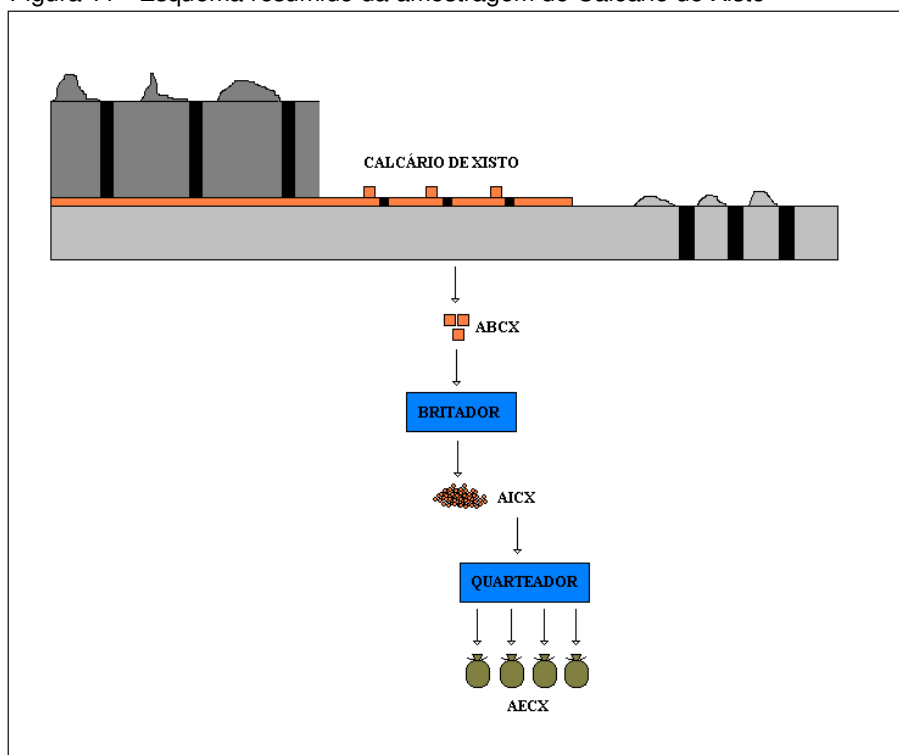
Figura 10 - Foto da camada de Calcário de Xisto, seção 14 da Mina Rio das Pedras



Fonte: O autor (2010)

De maneira semelhante ao realizado com as amostras de Xisto, o produto do quarteamento da Amostra Inicial de Calcário de Xisto (AICX), deu origem a quatro parcelas, conforme ilustrado na Figura 11, denominadas Amostras Específicas de Calcário de Xisto (AECX).

Figura 11 - Esquema resumido da amostragem do Calcário de Xisto



Fonte: O auto (2010)

Selamos a primeira parcela de AECX e armazenamos para eventual contraprova.

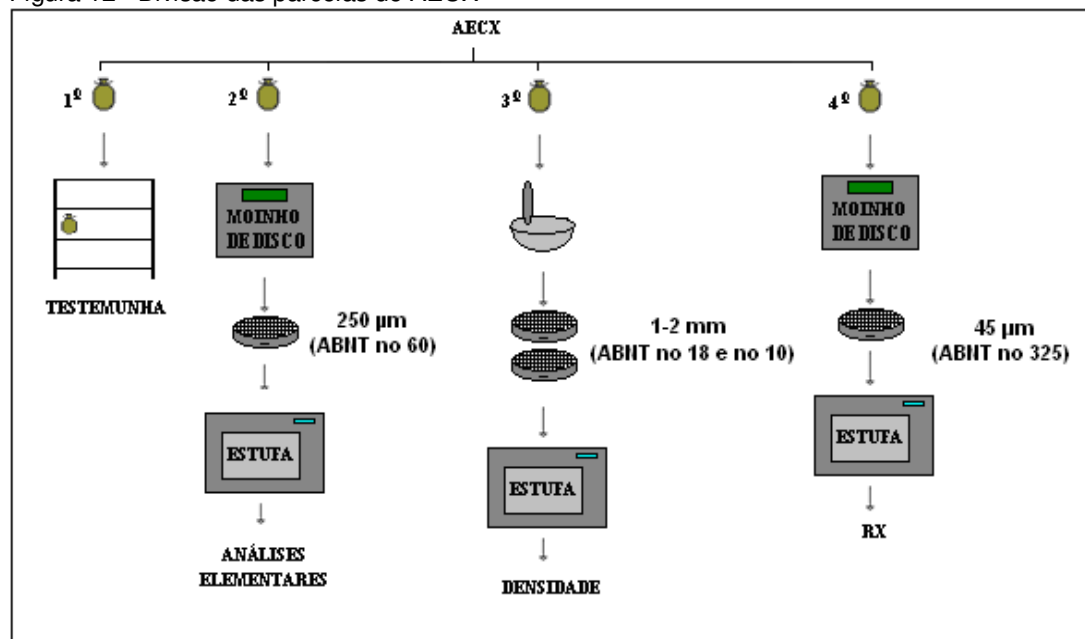
Moemos a segunda parcela de AECX em Moinho de Disco – AMEF, a granulometria passante em malha de 250 μm (ABNT n° 60) e reservamos para as análises elementares de acordo com as normas D-6349 (ASTM, 2008), D-3174 (ASTM, 2004) e USEPA 3052 (USEPA, 1996).

Destinamos a terceira parcela de AECX as avaliações de Massa Específica de Partículas, reduzindo por intermédio de maceração manual com grau e pistilo, a granulometria entre 1-2 mm (ABNT n° 18 e n° 10) e analisando com base nas orientações da norma D-2320 (ASTM, 1998).

Utilizamos a quarta parcela de AECX na análise de Difração de Raios X, reduzindo os fragmentos em moinho de disco AMEF até granulometria passante em malha de 45 μm (ABNT n° 325).

Antes de qualquer análise, para ajustes estequiométricos e parâmetros de reprodução, submetemos as AECX a 48 horas de secagem em estufa Fanem-Mod.320E, sob temperatura constante de 60 °C. A Figura 12 resume a divisão das parcelas de AECX.

Figura 12 - Divisão das parcelas de AECX



Fonte: O autor (2010)

3.2 ANÁLISES

3.2.1 Massa Específica de Partículas

A massa específica é uma propriedade física intensiva da matéria, que relaciona a massa de um corpo com o volume ocupado por este no espaço a uma dada temperatura. Uma propriedade física de uma substância é uma característica que pode ser medida ou observada sem provocar alterações na identidade dessa substância. Uma propriedade intensiva é uma propriedade cuja determinação independe da massa da amostra, ou seja, a massa específica de um grama de xisto será igual a massa específica de n gramas do mesmo xisto (outros exemplos de propriedades intensivas incluem a medida da temperatura, da viscosidade, do pH, etc.). Uma propriedade extensiva é uma propriedade cuja determinação depende da massa da amostra, como exemplo, a medida da massa e a medida do volume de uma amostra de xisto são proporcionais a quantidade de amostra avaliada. Assim, o cálculo da massa específica (uma propriedade intensiva) é realizado pela razão de duas propriedades extensivas (massa e volume), conforme demonstrado na equação 1 (ANDRADE, 2009; ATKINS; JONES, 2006; CASTELLAN, 1996; RUSSEL, 1994; ZANARDO; MARQUES JÚNIOR, 2009).

$$\mu = \frac{m}{v}$$

(1)

Onde: μ = massa específica, m = massa e v = volume.

Neste trabalho, com o auxílio de picnômetros de 50 mL devidamente calibrados e balança analítica de quatro casas decimais OHAUS – Adventurer, realizamos dez análises de massa específica nas amostras AEXS, AEXI e AECX, de granulometria entre 1-2 mm (ABNT n° 18 e n° 10), todas previamente secas a 48 horas em estufa Fanem-Mod.320E, sob temperatura constante de 60 °C, conforme a descrição do item 3.1.1 e 3.1.2, e resfriadas em dessecador antes da utilização.

Realizamos os ensaios com base nos procedimentos descritos na norma D-2320 (ASTM, 1998), mas para avolumar os picnômetros utilizamos Álcool

Etílico PA (QUEMIS, lote Q0034, massa específica à 25°C = 0,7876 g/cm³), uma vez que a água destilada, pela alta polaridade, repelia pequenos fragmentos para fora da vidraria.

Antes dos ensaios, corrigimos os volumes dos picnômetros na temperatura de leitura das amostras (25 °C) e para evitar resíduos, lavamos as vidrarias com luva e solução 5 % de detergente Extran. Após a eliminação do tensoativo com água encanada, enxaguamos o material de ensaio com água destilada e acondicionamos tudo em local seguro e limpo, secando sem a utilização de panos ou papel toalha, para evitar felpas. Para garantir que as paredes internas das vidrarias estivessem realmente secas, mensuramos a massa dos picnômetros de 30 em 30 minutos, até a estabilização da terceira casa decimal da balança. Após valor constante e reincidente em três leituras, acondicionamos as vidrarias em dessecador para evitar o contato com umidade e poeira. É importante salientar que em nenhuma hipótese aquecemos o material volumétrico e em todas as etapas após a lavagem manipulamos as vidrarias com garras de madeira ou luva látex, prevenindo a adsorção de resíduos na parede externa das mesmas.

Para evitar erros na calibração volumétrica, por aquecimento até a fervura, removemos o dióxido de carbono (CO₂) e possíveis bolhas de ar de aproximadamente 700 mL de água destilada.

Em seguida, mensuramos, em balança analítica de quatro casas decimais OHAUS – Adventurer, a massa dos picnômetros vazios e após o arrefecimento da água a 25 °C em recipiente hermeticamente fechado, a massa dos picnômetros avolumados com água destilada.

A razão entre a diferença das massas do picnômetro vazio e avolumado pela massa específica da água a 25 °C, de acordo com a equação 2, fornece o volume da vidraria calibrada a 25 °C.

$$v = \frac{(m_f - m_i)}{\mu}$$

(2)

Onde: v = volume do picnômetro a 25°C, m_f = massa do picnômetro avolumado, m_i = massa do picnômetro vazio, μ = massa específica da água a 25°C.

Para findar as calibrações mensuramos a massa específica do álcool etílico a temperatura de 25 °C.

Na etapa analítica, visando aumentar a representatividade dos resultados, estipulamos a quantidade de dez ensaios, uma vez que as medidas de massa específica, conforme comentamos anteriormente, além de simples e baratas, fornecem informações importantíssimas sobre a amostra, auxiliando inclusive em balanços de determinação de composição.

3.2.2 Teor de Resíduos Minerais Fixos

A determinação do Teor de Resíduos Minerais Fixos, ou Teor de Cinzas, é uma análise gravimétrica, que mensura o conteúdo mineral remanescente de um material após a calcinação ou combustão deste (HAWLEY, 1971).

Para melhorar a representatividade, realizamos as análises de Teor de Cinzas em duplicata, com as amostras AEXS, AEXI e AECX submetidas as mesmas condições analíticas: granulometria passante em malha de 250 µm (ABNT nº 60) e secagem a 60 °C por exposição contínua de 48 horas em estufa Fanem-Mod.320 (conforme a descrição do item 3.1.1 e 3.1.2).

Medimos a massa em balança analítica de quatro casas decimais OHAUS – Adventurer, e realizamos as análises em Mufla Vulcan 3-130 NDI, com condições de ensaio baseadas nas orientações da norma D-3174 (ASTM, 2004).

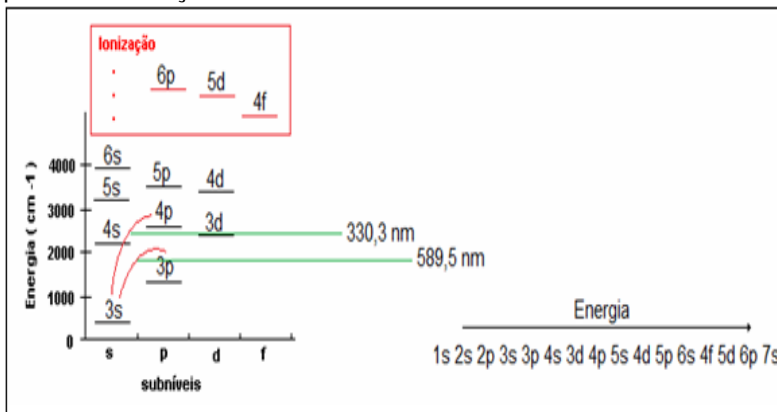
3.2.3 Composição Elementar

A EEA-PIA, assim como as demais técnicas de emissão atômica, baseia-se principalmente nos processos de relaxação de átomos excitados. Cada elemento diferente possui um número único de prótons no núcleo, o que garante uma distribuição eletrônica característica, e uma particular diferença de distância entre as camadas eletrônicas. Desta forma, cada átomo diferente, absorve distintos comprimentos de onda, o que possibilita a obtenção de informações qualitativas elementares da amostra. Outro ponto de extrema

importância é a possibilidade de obtenção de informações quantitativas com sensibilidades superiores as demais técnicas de emissão atômica (VINADÉ; VINADÉ, 2005).

Análises quantitativas são possíveis, porque a concentração de um dado elemento é diretamente proporcional a quantidade de energia absorvida e posteriormente emitida nos comprimento de onda das transições eletrônicas deste elemento. Exemplificando, a Figura 13 mostra duas das possíveis transições eletrônicas para um átomo de sódio ($3s \rightarrow 3p$ e $3s \rightarrow 4p$), a transição do subnível de energia 3s para o subnível de energia 4p requer maior energia, e como a energia de absorção é equivalente a energia de transição, a emissão para esta transição é mais energética, ou seja, possui menor comprimento de onda (330,3 nm) que a emissão $3p - 3s$ (589,5 nm).

Figura 13 - Comprimentos de ondas e subníveis de energia para duas possíveis transições eletrônicas do átomo de sódio



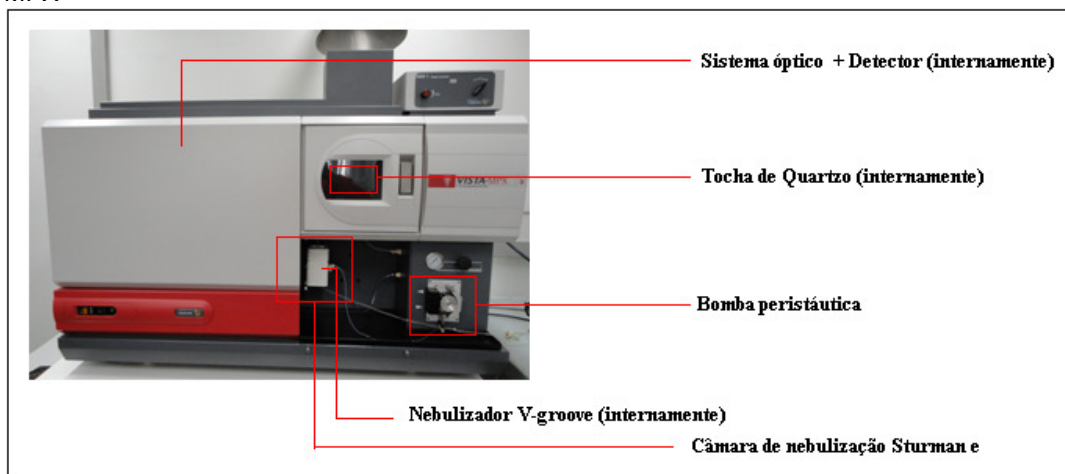
Fonte: O autor (2010)

Antes da determinação das concentrações elementares da amostra, é necessário a construção de uma curva de calibração com padrões de concentrações conhecidas (contemplando os elementos de interesse) versus as respectivas respostas de emissão atômica registradas no detector do equipamento para cada elemento (VINADÉ; VINADÉ, 2005; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Nossos ensaios elementares foram realizados em um Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-OES, Varian Vista MPX.

Nestes equipamentos a amostra, na forma de solução, é sugada pela ação mecânica de uma bomba peristáltica e direcionada ao nebulizador, onde é nebulizada com o gás argônio e arrastada por este até uma câmara, nesta as gotículas maiores são precipitadas, permitindo apenas o seguimento do aerossol para a tocha. Enquanto o aerossol (amostra + gás argônio) atravessa a tocha, a alta energia térmica desta região provoca transições eletrônicas nos átomos da amostra. Estas excitações duram pequenos intervalos de tempo, e no processo de relaxação a energia absorvida é devolvida na forma de fótons de comprimentos de onda característicos. O conjunto de ondas eletromagnéticas emitido é separado nos vários comprimentos de onda, detectado nos detectores e, por meio de programa computacional adequado, convertido em sinais de picos de intensidade de absorção. Os resultados da leitura final são comparados a uma curva de calibração, dando, desta forma, a concentração de cada elemento. A Figura 14 ilustra as principais partes do Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (EEA-PIA), Varian Vista MPX.

Figura 14 – Foto com destaque para as principais partes do ICP-OES, Varian Vista MPX



Fonte: O autor (2010)

Visando a total decomposição da amostra e a obtenção de informações elementares qualitativas e quantitativas de qualidade, seguimos as orientações da norma USEPA 3052 para as leituras dos metais: Bário (Ba), Cálcio (Ca), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Magnésio (Mg), Manganês

(Mn), Potássio (K), Sódio (Na), Vanádio (V) e Zinco (Zn), e as orientações da norma D-6349 (ASTM, 2008) para as leituras de Alumínio (Al) e Silício (Si).

Para a determinação dos elementos pela norma USEPA 3052, secamos as amostras (AEXS, AEXI e AECX) em temperatura de 60 °C por exposição contínua de 48 horas em estufa Fanem-Mod.320E. Todas previamente reduzidas a granulometria passante em malha 250 µm (ABNT nº 60), conforme descrição dos itens 3.1.1 e 3.1.2.

Destas matrizes, determinamos precisamente alíquotas de massa entre 0,3 e 0,35 g, em balança analítica OHAUS – Adventurer, e efetuamos a oxidação com solução de Peróxido de Hidrogênio (30-32% Supra puro - Vetec).

No produto oxidado adicionamos ácido nítrico concentrado – HNO₃ (65% Supra puro - Merck) e ácido fluorídrico – HF (PA - Anidrol), em volumes concordantes com os valores indicados na linha Sediment da Tabela 7 (Digestion Parameters Used in the Analysis of Several Matrices), página 19 da norma USEPA 3052.

Realizamos a digestão em duas etapas, ambas com o auxílio do Microondas Anton Paar, Multiwave 3000.

A primeira etapa da digestão visou a completa dissolução da matriz e a realizamos em conformidade com a rampa de potência descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Rampa de potência da primeira etapa de digestão

Potência (W)	Rampa (min)	Tempo de espera (min)
800	15	50
0	-	20

A segunda etapa, que contempla a eliminação de possíveis excessos de ácido fluorídrico (HF), visou a preservação da tocha do equipamento de leitura. Neste estágio abrimos o frasco resfriado e adicionamos cuidadosamente a solução saturada de ácido bórico, submetendo em seguida o conjunto, novamente selado, ao Microondas Anton Paar, Multiwave 3000, sob rampa de potência, conforme descrita na Tabela 2.

Tabela 2 – Rampa de potência da segunda etapa de digestão

Potência (W)	Rampa (min)	Tempo de espera (min)
800	10	20
0	-	20

Em seguida, avolumamos o produto final das digestões a 100 mL com água de osmose reversa previamente deionizada em deonizador Milli-Q, quantificando a massa utilizada para sequente balanço gravimétrico em balança analítica OHAUS – Adventurer.

Com o auxílio de um Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (EEA-PIA), Varian Vista MPX, previamente calibrado com padrões multielementares, determinamos as composições elementares das AEXS, AEXI e AECX, com aberturas em duplicatas e leituras em triplicas, nos comprimentos de onda indicados na Tabela 3.

Tabela 3 – Comprimentos de onda (λ) selecionados para leitura

Elementos	1º λ (nm)	2º λ (nm)	3º λ (nm)	4º λ (nm)	5º λ (nm)	6º λ (nm)
Alumínio (Al)	236,705	237,312	257,509	308,215	309,271	394,401
Bário (Ba)	230,424	233,527	455,403	493,408	585,367	614,171
Cálcio (Ca)	315,887	317,933	373,690	393,366	396,847	422,673
Cobalto (Co)	228,615	230,786	231,160	237,863	238,892	258,033
Cobre (Cu)	213,598	222,778	223,009	224,700	324,754	327,395
Cromo (Cr)	205,560	206,158	267,716	283,563	284,325	357,395
Ferro (Fe)	234,350	238,204	239,563	240,489	258,588	259,940
Magnésio (Mg)	279,078	279,553	279,800	280,270	285,213	383,829
Manganês (Mn)	257,610	259,372	260,568	293,305	293,931	294,921
Potássio (K)	344,637	404,414	404,721	693,876	766,491	769,897
Silício (Si)	184,082	184,685	184,752	185,005	190,071	198,835
Sódio (Na)	330,237	568,263	568,821	588,995	589,592	616,075
Vanádio (V)	292,401	309,310	311,070	311,837	312,528	327,612
Zinco (Zn)	202,548	206,200	213,857	328,233	334,502	472,215

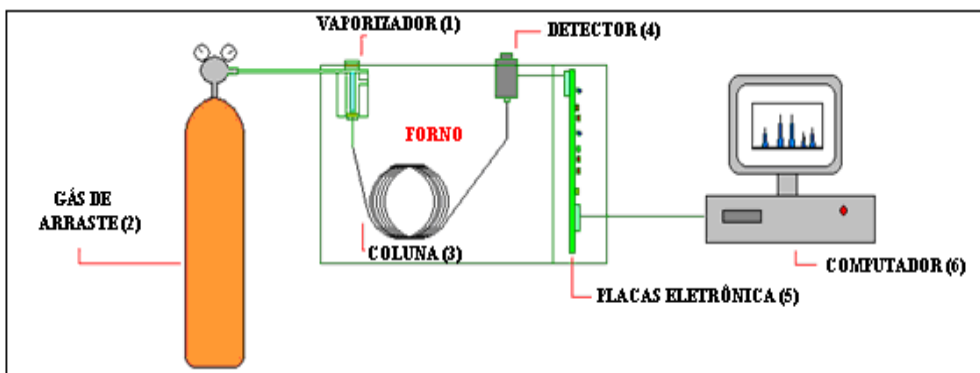
Realizamos as calibrações com padrões multielementares para todos os comprimentos de onda listados na Tabela 3, mas calculamos as informações quantitativas apenas com base nos melhores picos fornecidos pelo software do equipamento para cada amostra: Alumínio (308,215 nm), Bário (230,424 nm), Cálcio (315,887 nm), Cobalto (228,615 nm), Cobre (213,598 nm), Cromo (205,560 nm), Ferro (234,350 nm), Magnésio (279,078 nm), Manganês (259,372 nm), Potássio (766,491 nm), Silício (198,835 nm), Sódio (589,592 nm), Vanádio (312,528 nm) e Zinco (206,200 nm). Entendendo como melhores picos as leituras em comprimentos de ondas com alta intensidade que simultaneamente evitassem livres de sobreposições nos elementos escolhidos para as determinações. Isto será apresentado no item 4.3, resultados das curvas de calibração.

3.2.4 Porcentagem Mássica das Frações de Hidrocarbonetos

A Cromatografia Gasosa é um método físico de separação, que consiste basicamente na elucidação de misturas complexas pela diferença de afinidade que cada estrutura molecular possui com a fase estacionária da coluna cromatográfica quando arrastadas por um fluxo contínuo de gás inerte.

Na Cromatografia Gasosa, conforme o esquema simplificado da Figura 15, uma amostra líquida ou gasosa é introduzida no Injetor/Vaporizador (1), nessa região a amostra é vaporizada e um fluxo contínuo de gás inerte (2) arrasta a mistura pelo interior da coluna cromatográfica (3), separando as diversas espécies moleculares, que serão sinalizadas em tempos diferentes pelo detector (4), com sinal processado em placas eletrônicas (5), gerando respostas na forma de picos em programas computacionais apropriados (6).

Figura 15 – Esquema simplificado de um cromatógrafo Agilent 6890



Fonte: O autor (2010)

A técnica é amplamente utilizada para identificações, principalmente de compostos orgânicos, onde detectores apropriados as amostras de interesse são instalados nos terminais de colunas cromatográficas, gerando sinais na passagem das moléculas, que serão registrados e interpretados na forma de picos em um cromatograma (ATKINS; JONES, 2006; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; BAIRD, 2002).

O tempo que moléculas iguais levam para cruzar todo o percurso de uma dada coluna cromatográfica em uma determinada condição de fluxo e temperatura é constante, e pode ser usado para fornecer informações

qualitativas. A área do pico formado por moléculas iguais é proporcional a quantidade de moléculas presentes na mistura e a estrutura molecular destas, fornecendo por intermédio de curvas de calibração, informações quantitativas.

Por ser um método físico de separação, com potencialidade de fornecer informações quantitativas e qualitativas das espécies moleculares presentes em uma mistura, a cromatografia gasosa possui uma gama imensurável de aplicações, e neste trabalho usamos a técnica de Destilação Simulada, com início criogênico, D-7169 (ASTM, 2005), para obter uma idéia da porcentagem mássica, na faixa de temperatura aproximada de 36-750 °C, das principais frações de hidrocarbonetos que podem ser encontradas na extração do óleo bruto do Xisto Superior e do Xisto Inferior.

A Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa consiste basicamente na comparação entre o cromatograma obtido na análise de um padrão de parafinas e o cromatograma obtido na análise da amostra, com ambos os ensaios realizados nas mesmas condições, no mesmo equipamento e de preferência em horários subsequentes.

Antes da análise da amostra, o método de ensaio é validado com a análise de um branco (solvente puro usado para diluir a amostra), de um padrão de parafinas (mistura de hidrocarbonetos que cobrem a faixa de 5 a 120 carbonos) e de um óleo padrão (óleo com frações mássicas e pontos de ebulição devidamente certificados).

Programas computacionais apropriados, utilizados neste trabalho, efetuam as comparações entre os cromatogramas obtidos na leitura do padrão de parafinas, ilustrado no exemplo da Figura 16, e na leitura do óleo padrão (referência), ilustrado na Figura 17, avaliando, após a subtração do branco, se o método apresenta valores de desvios dentro dos limites estimados pela norma e se está preparado para realizar a análise da amostra.

Figura 16 – Cromatograma do padrão calibrante (parafinas de C₅ – C₁₂₀)

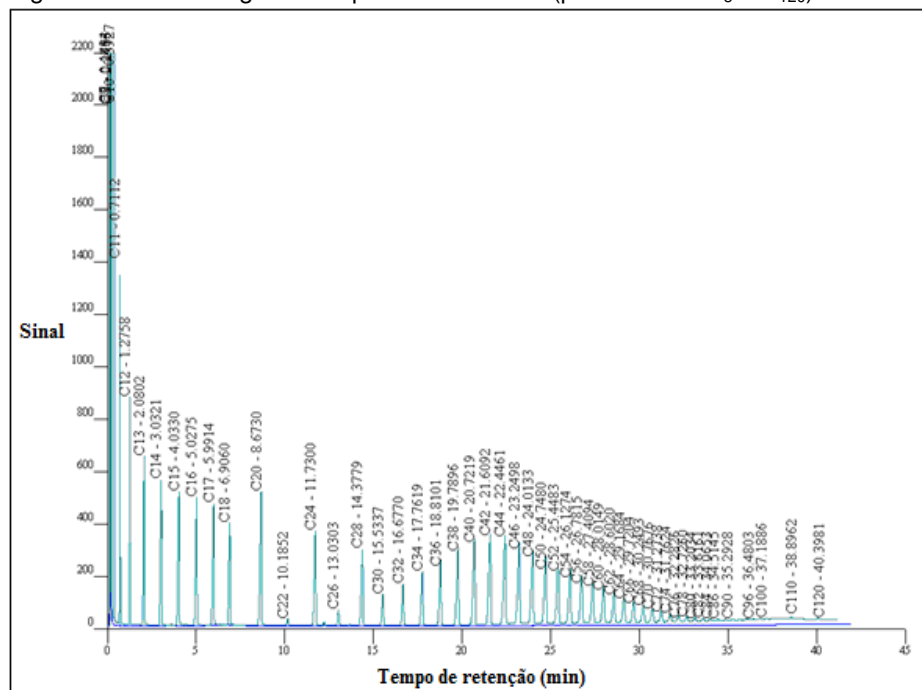
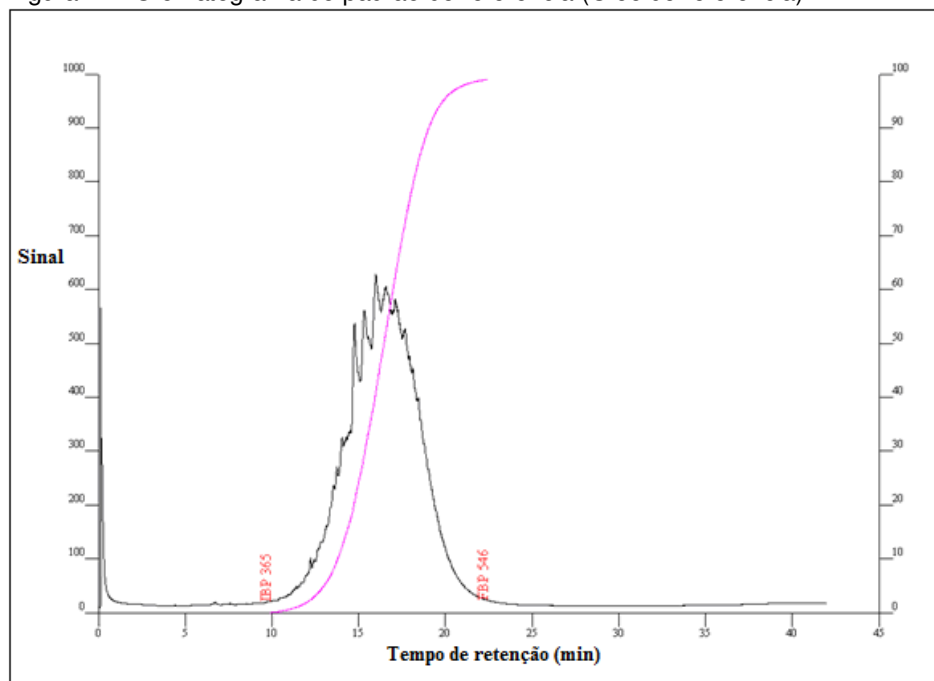


Figura 17– Cromatograma do padrão de referência (Óleo de referência)



Por intermédio do ensaio denominado Fischer, que simula o processo de retortagem e consiste basicamente na pirólise do xisto, extraímos os óleos brutos de AEXS e AEXI. Na sequência, diluímos os produtos extraídos 1:10 (m/m) em Dissulfeto de Carbono P.A (Vetec, Lote 1000512 Cod 00051406) e

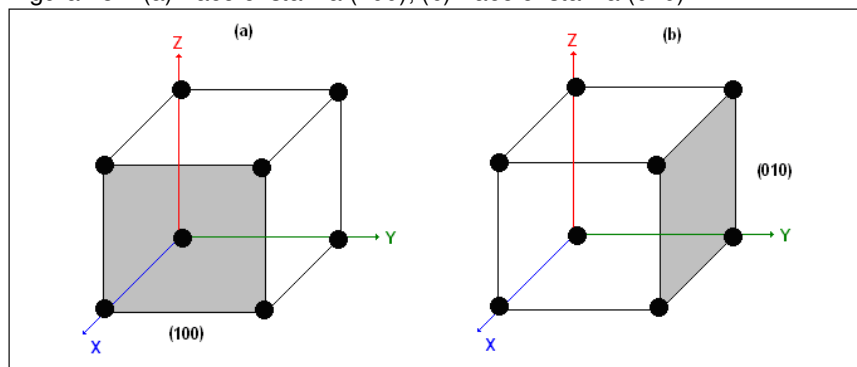
analisamos em simplicata, com base nas orientações da norma D-7169 (ASTM, 2005).

Para as análises utilizamos um cromatógrafo Agilent 6890, equipado com uma coluna MXTR – 1HT- Sim Dist (5 m x 0,5 mm x 0,1 um), gás de arraste H_2 (4.5, White Martins) e detector DIC (Detector de Ionização de Chama, em Inglês FID - Flame Ionization Detector), previamente calibrado com padrão de parafinas (AC 59.50.100B Lote 008 e AC 59.50.101A Lote 009) e óleo referência (AC 56.40.202 Lote 0100).

3.2.5 Caracterização mineralógica

A análise de Difração de Raios X é uma técnica instrumental, que consiste basicamente na incidência de um feixe de Raios X em uma amostra previamente pulverizada, e na consecutiva detecção dos feixes difratados, em diferentes ângulos, pelos planos cristalinos presentes no analito (CULLITY, 1978; KLUG; ALEXANDER, 1954). Cada partícula da amostra pulverizada corresponde a um minúsculo cristal ou a uma miríade de cristais, orientados de forma aleatória no que diz respeito ao feixe incidente. Por acaso alguns cristais serão orientados de forma que a face (100) possa refletir o feixe incidente, outros, conforme o exemplo da Figura 18, estarão orientados de forma que a face (010) possa refletir o feixe incidente, e assim por diante.

Figura 18 – (a) Face cristalina (100); (b) Face cristalina (010)



Fonte: O autor (2010)

Como cada espécie cristalina diferente apresenta conjuntos de planos cristalinos distintos, o difratograma obtido nesta análise funciona como uma

“impressão digital” do cristal, fornecendo a técnica uma infinidade de aplicações qualitativas.

O Instrumento utilizado para analisar uma amostra policristalina a partir da difração de um feixe de Raios X incidente, de comprimento de onda conhecido, é denominado Difratorômetro de Raios X. Estes equipamentos são constituídos basicamente de uma fonte de Raios X, de um monocromador, de um porta amostras, de fendas e de um detector, e no caso das nossas determinações usamos um equipamento de geometria Bragg-Bretano (CULLITY, 1978; KLUG; ALEXANDER, 1954).

Neste trabalho, para todas as amostras: AEXS, AEXI e AECX, realizamos a coleta de dados de Difração de Raios X em simplicata, em um Difratorômetro RIGAKU, modelo: Ultima IV, com radiação de $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), na extensão de $2\theta_i = 3,00^\circ$ a $2\theta_f = 100,00^\circ$, voltagem de 30 kV, 100 mA, fenda de: divergência = 1° , divergência horizontal: 10 mm, espalhamento = 1° , recepção: 0,15 mm; no modo de varredura contínua e velocidade 2θ de $2^\circ/\text{min}$.

Essas análises são fundamentais na elucidação da natureza das estruturas cristalinas presentes nas amostras. Na identificação de cada mineral, partimos da comparação dos picos de difração mais intensos dos difratogramas obtidos, pelos menos os três mais intensos quando isso foi possível (KLUG; ALEXANDER, 1954; CULLITY, 1978; BRINDLEY; BOWN, 1980), com as informações de cada mineral identificado de bancos de dados (MINCRYST, 2009; MINERALOGY DATABASE, 2009). Desta forma, os cartões que utilizamos na identificação de cada mineral foram obtidos de Mincrust (2009), cartões: Quartzo (Qz), 3895; Dolomita (DI), 1257; Albita (Ab), 94; Microclínio (Mc), 2888; Muscovita (Mu), 3021; Calcita (Cc), 706; Pirita (Pi), 3811.

As intensidades e os respectivos ângulos de difração dos difratogramas experimentais foram dispostos em planilhas. As informações foram lançadas na fórmula de gráfico (x,y), e esta base com fórmulas simples foi utilizada para a verificação e comparação de cartões obtidos nos bancos de dados supracitados.

3.3 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

As determinações do teor de Quartzo, Dolomita, Pirita e Hematita foram realizadas com base em cálculos estequiométricos básicos, que relacionam a massa molar dos principais cátions de cada mineral e as determinações da EEA-PIA (resultado experimental), com a massa molar total do mineral. Para estes cálculos os minerais foram considerados como puros e as seguintes composições foram adotadas: Quartzo, SiO_2 , $M = 60,09 \text{ g}$; Dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $M = 184,38 \text{ g}$; Pirita, FeS_2 , $M = 119,99 \text{ g}$; e Hematita, Fe_2O_3 , $M = 159,7 \text{ g}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE MASSA ESPECÍFICA DE PARTÍCULAS

Com base nos procedimentos descritos no item 3.2.1 deste trabalho, e com condições de temperatura controlada, obtivemos o valor médio de $2,506(3) \text{ g/cm}^3$ para a massa específica a 25°C da AECX, o valor indicado entre parênteses é o desvio padrão experimental da média.

As medidas de massa específica de partículas para a AEXI, realizadas em condições de temperatura controlada, conforme os procedimentos descritos no item 3.2.1, indicaram um valor médio de massa específica de $2,020(1) \text{ g/cm}^3$, o valor indicado entre parênteses é o desvio padrão experimental da média.

As medidas de massa específica de partículas para a AEXS, realizadas nas condições do 3.2.1, indicaram o valor médio de $2,004(2) \text{ g/cm}^3$, ou seja, uma massa específica levemente menor que a do Xisto Inferior, o valor indicado entre parênteses é o desvio padrão experimental da média.

4.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES DO TEOR DE CINZAS EM BASE SECA

Efetuamos as análises de cinza conforme descrito no item 3.2.2 e obtivemos as porcentagens médias de cinzas em massa de $74,50(4)\%$ para a AEXS, $80,78(1)\%$ para a AEXI e $67,33(4)\%$ para a AECX, o valor indicado entre parênteses é o desvio quadrático médio.

Estes resultados indicam menor porcentagem de matriz inorgânica fixa no Xisto Superior em comparação ao Xisto Inferior.

4.3 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

Com base nos procedimentos descritos no item 3.2.3, obtivemos para todas as amostras (AEXS, AEXI e AECX), as concentrações elementares em massa dos metais: Alumínio (Al), Bário (Ba), Cálcio (Ca), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Magnésio (Mg), Manganês (Mn), Potássio (K), Silício (Si), Sódio (Na), Vanádio (V) e Zinco (Zn), conforme indicado nas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4 – Composição elementar para a AEXS

Elementos	1º Determinação mg/kg (ppm)	2º Determinação mg/kg (ppm)	Média mg/kg (ppm)
Alumínio (Al)	35990	35032	35511
Bário (Ba)	371	374	372
Cálcio (Ca)	11371	11590	11480
Cobalto (Co)	37	36	36
Cobre (Cu)	72	72	72
Cromo (Cr)	50	51	50
Ferro (Fe)	65412	66638	66025
Magnésio (Mg)	11968	12567	12268
Manganês (Mn)	527	530	528
Potássio (K)	17453	18350	17902
Silício (Si)	187008	187291	187150
Sódio (Na)	11707	12086	11896
Vanádio (V)	183	182	182
Zinco (Zn)	103	104	104

Tabela 5 – Composição elementar para a AEXI

Elementos	1º Determinação mg/kg (ppm)	2º Determinação mg/kg (ppm)	Média mg/kg (ppm)
Alumínio (Al)	38061	38043	38052
Bário (Ba)	689	640	664
Cálcio (Ca)	25972	24072	25022
Cobalto (Co)	35	38	36
Cobre (Cu)	98,8	101,3	100
Cromo (Cr)	55,9	51,8	54
Ferro (Fe)	61673	62391	62032
Magnésio (Mg)	11102	10856	10979
Manganês (Mn)	636	595	616
Potássio (K)	19500	19620	19560
Silício (Si)	201961	201233	201597
Sódio (Na)	10483	10736	10610
Vanádio (V)	117	112	114
Zinco (Zn)	148	138	143

Tabela 6 – Composição elemental para a AECX

Elementos	1º Determinação mg/kg (ppm)	2º Determinação mg/kg (ppm)	Média mg/kg (ppm)
Alumínio (Al)	7720	7426	7573
Bário (Ba)	134	132	133
Cálcio (Ca)	156601	157034	156818
Cobalto (Co)	15	14	14
Cobre (Cu)	21	21	21
Cromo (Cr)	16	16	16
Ferro (Fe)	23695	23668	23682
Magnésio (Mg)	98716	97773	98244
Manganês (Mn)	3240	3212	3226
Potássio (K)	3471	3619	3545
Silício (Si)	98028	100741	99384
Sódio (Na)	3770	3768	3769
Vanádio (V)	45	43	44
Zinco (Zn)	26	29	28

As Figuras 19, 20 e 21, apresentam, respectivamente as variações em ppm entre a primeira e segunda determinação de cada metal, para a AEXS, AEXI e AECX.

Figura 19 - Variações em ppm entre a primeira e segunda determinação de metais na AEXS

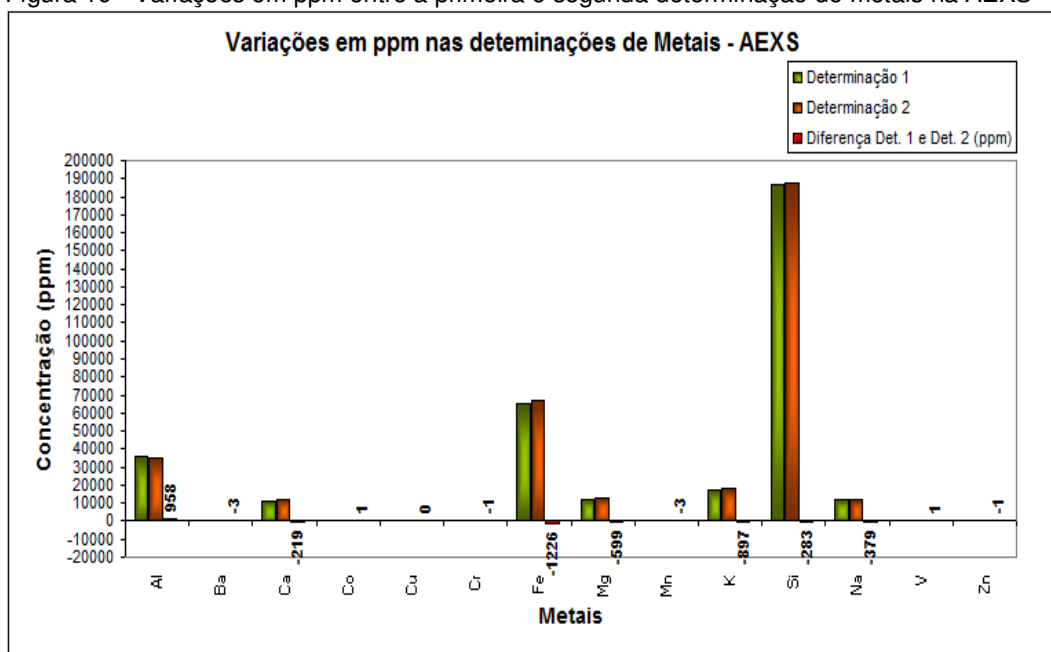


Figura 20 - Variações em ppm entre a primeira e segunda determinação de metais na AEXI

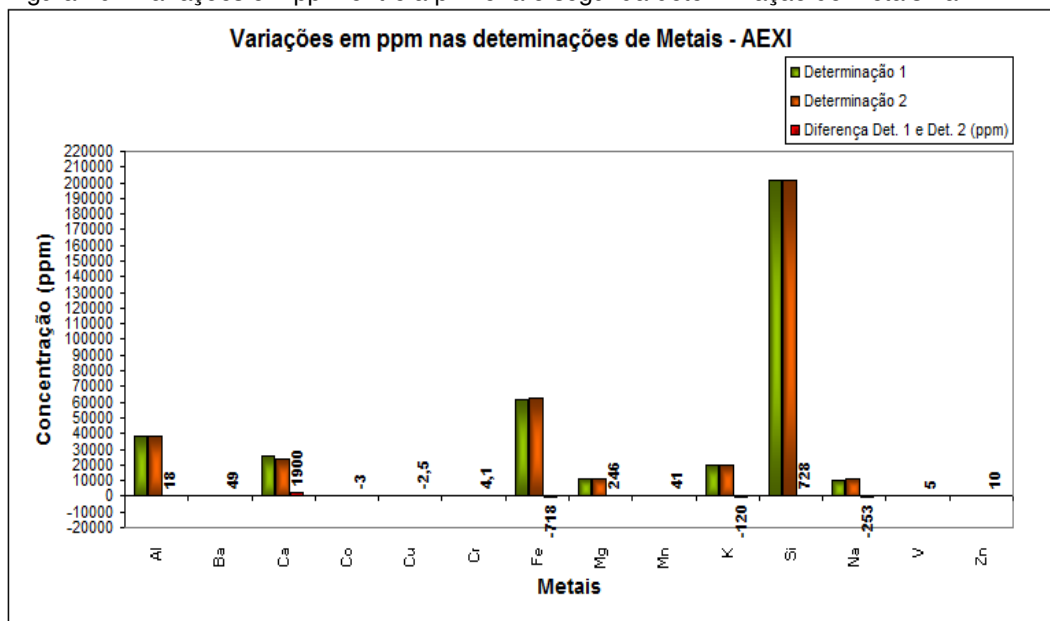
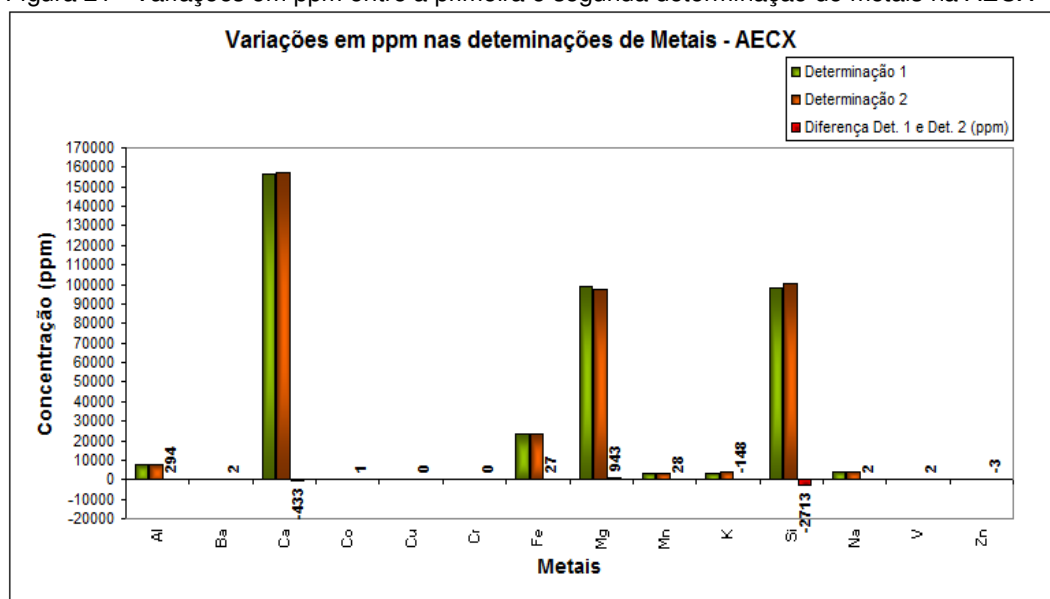


Figura 21 - Variações em ppm entre a primeira e segunda determinação de metais na AECX



Os resultados analíticos mensurados acima foram realizados no comprimento de onda mais apropriado para cada elemento, com base nas curvas de calibração, expressas com porcentagem de erro, nas Figuras: 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 e 35.

Figura 22 – Curva de Calibração do Alumínio

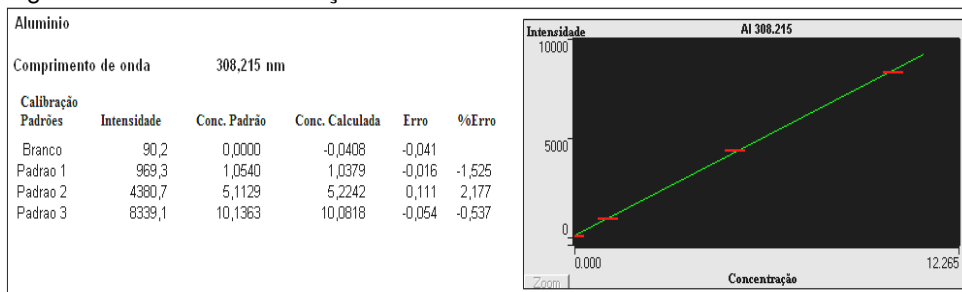


Figura 23 – Curva de Calibração do Bário

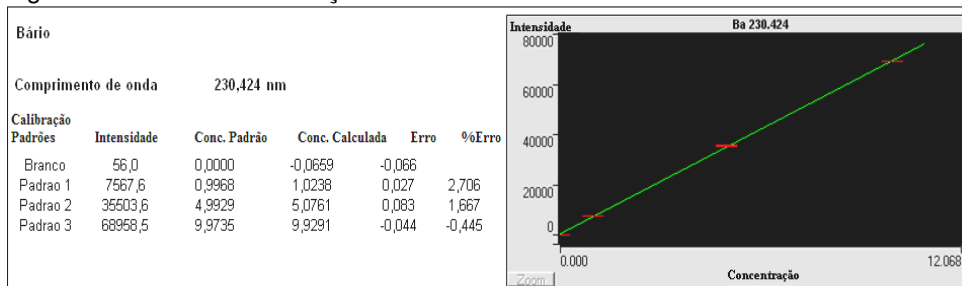


Figura 24 – Curva de Calibração do Cálcio

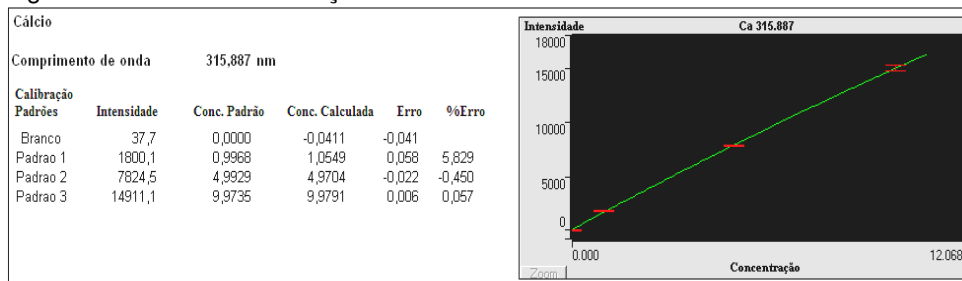


Figura 25 – Curva de Calibração do Cobalto

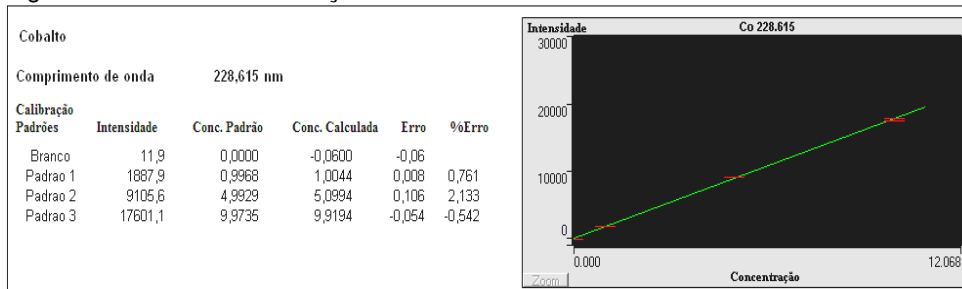


Figura 26 – Curva de Calibração do Cobre

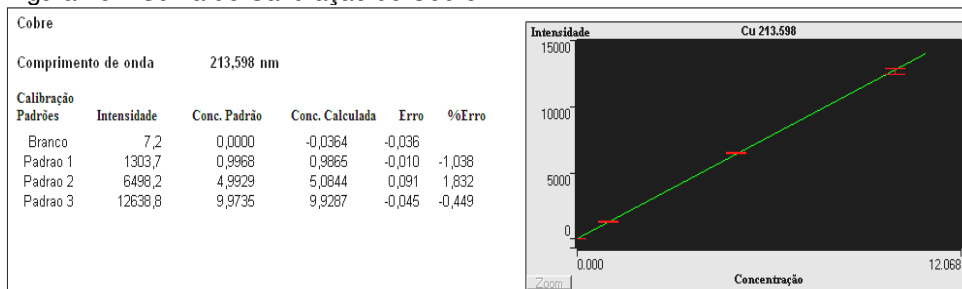


Figura 27 – Curva de Calibração do Cromo

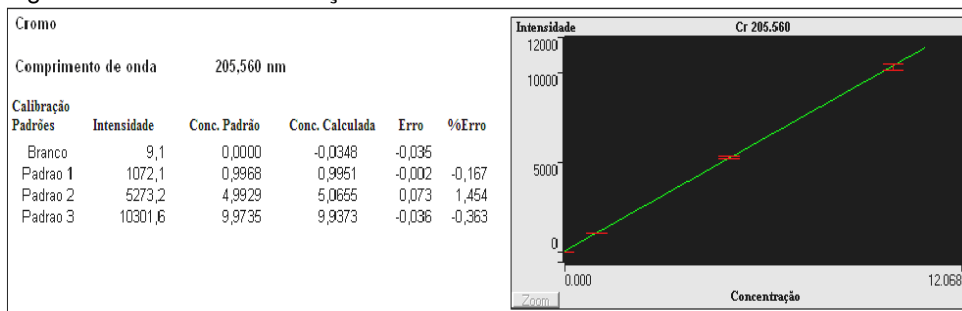


Figura 28 – Curva de Calibração do Ferro

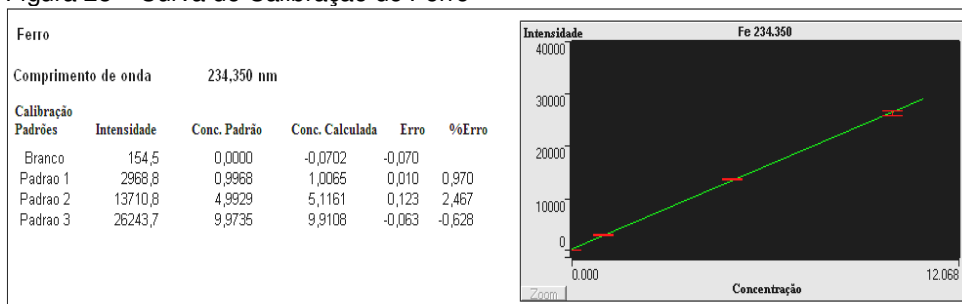


Figura 29 – Curva de Calibração do Magnésio

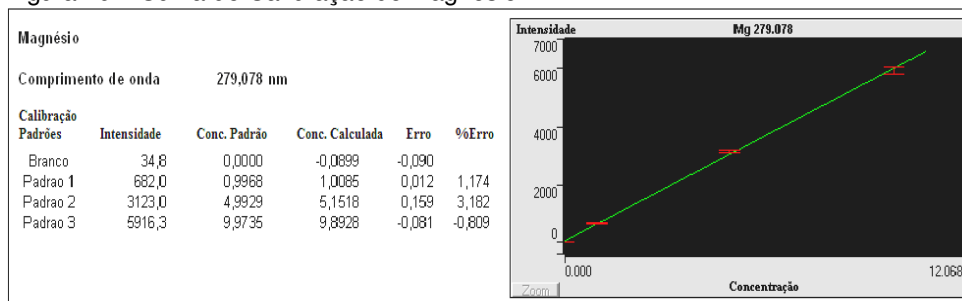


Figura 30 – Curva de Calibração do Manganês

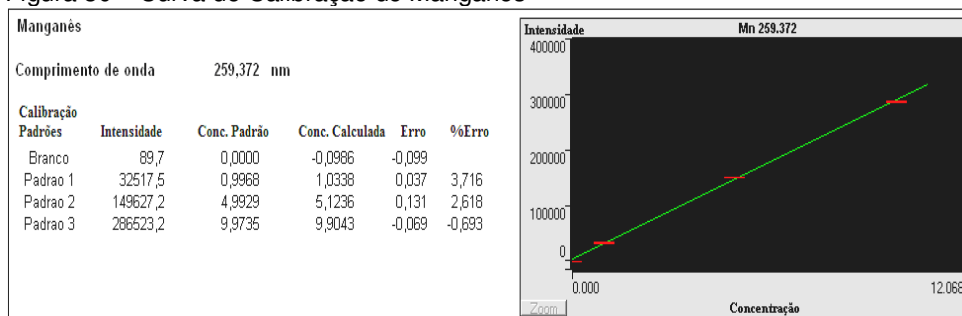


Figura 31 – Curva de Calibração do Potássio

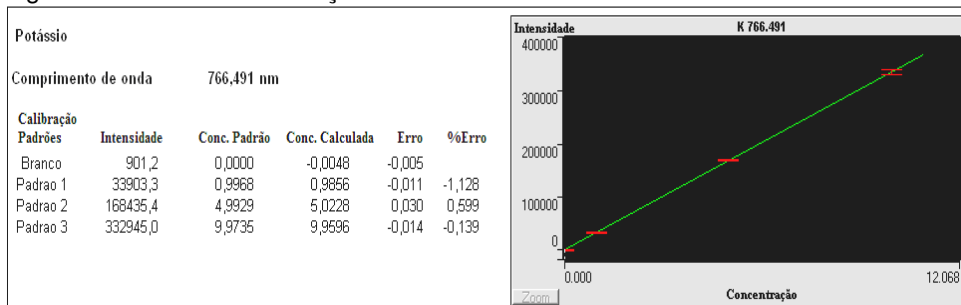


Figura 32 – Curva de Calibração do Sódio

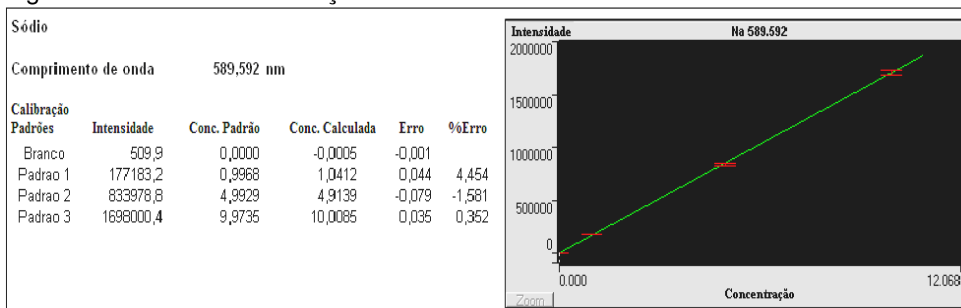


Figura 33 – Curva de Calibração do Silício

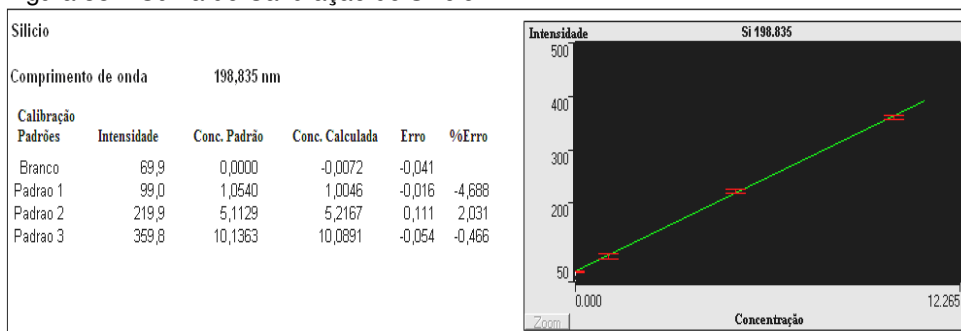


Figura 34 – Curva de Calibração do Vanádio

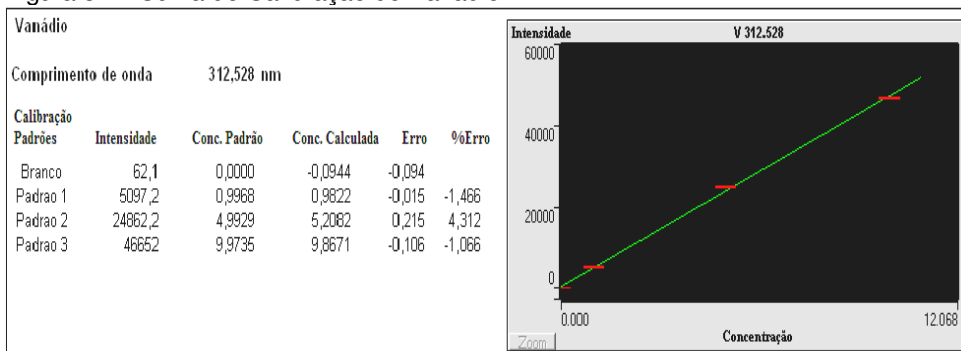
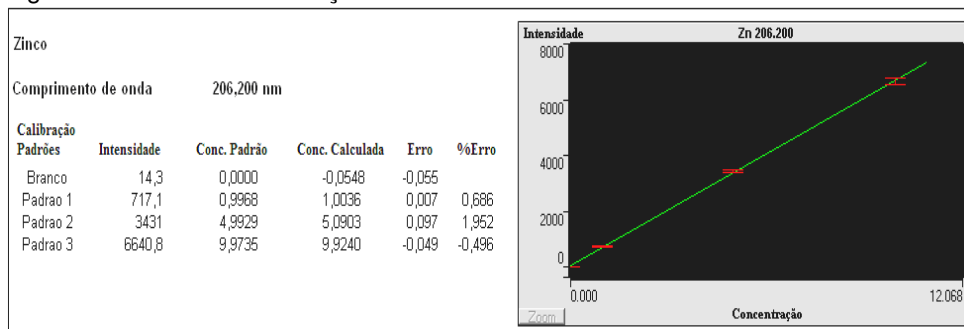


Figura 35 – Curva de Calibração do Zinco



Para verificação de repetibilidade, dispomos nas Figuras 36, 37 e 38 as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Alumínio, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 36 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Alumínio no Xisto Superior

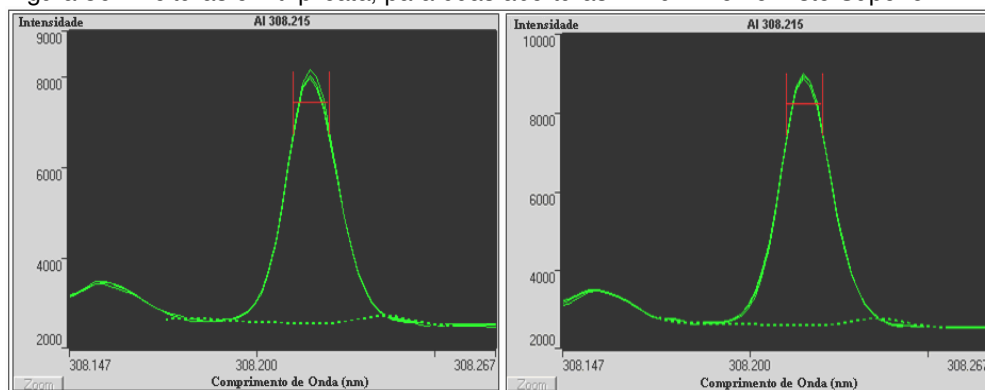


Figura 37 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Alumínio no Xisto Inferior

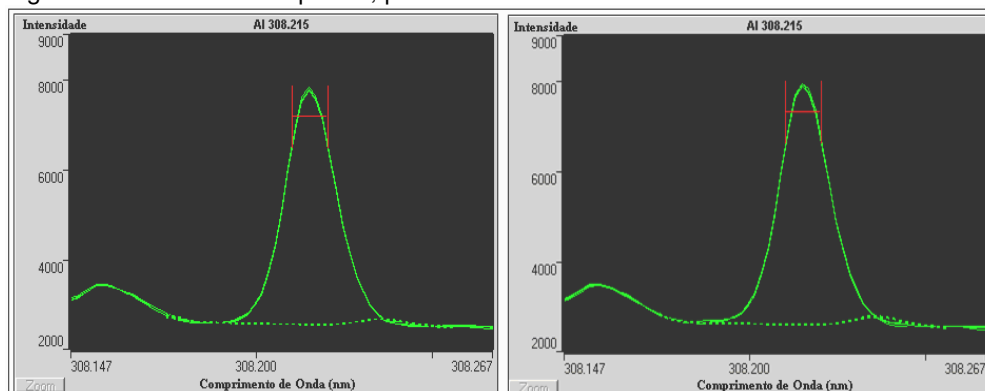
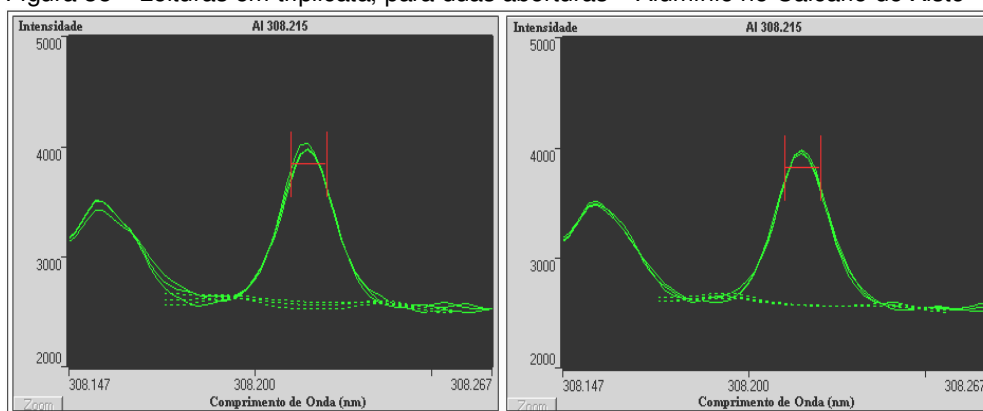


Figura 38 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Alumínio no Calcário de Xisto



As Figuras 39, 40 e 41 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Bário, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 39 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Bário no Xisto Superior

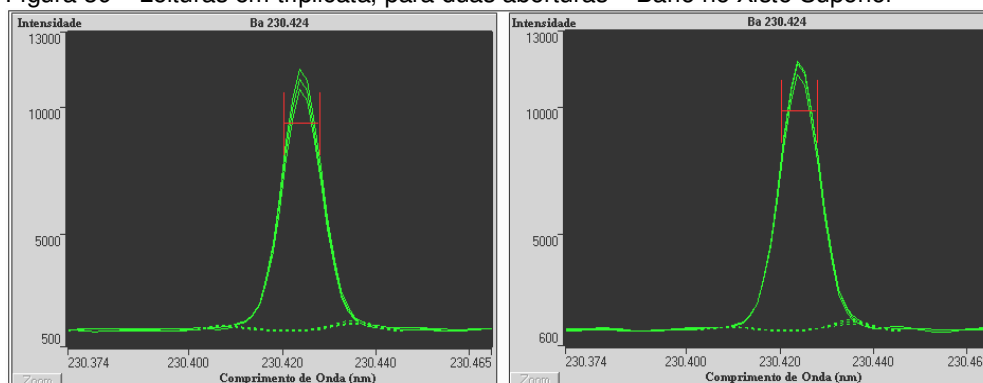


Figura 40 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Bário no Xisto Inferior

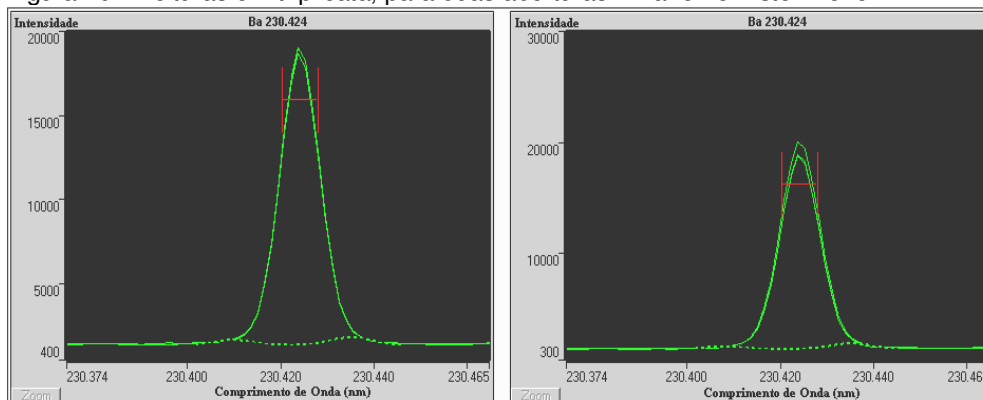
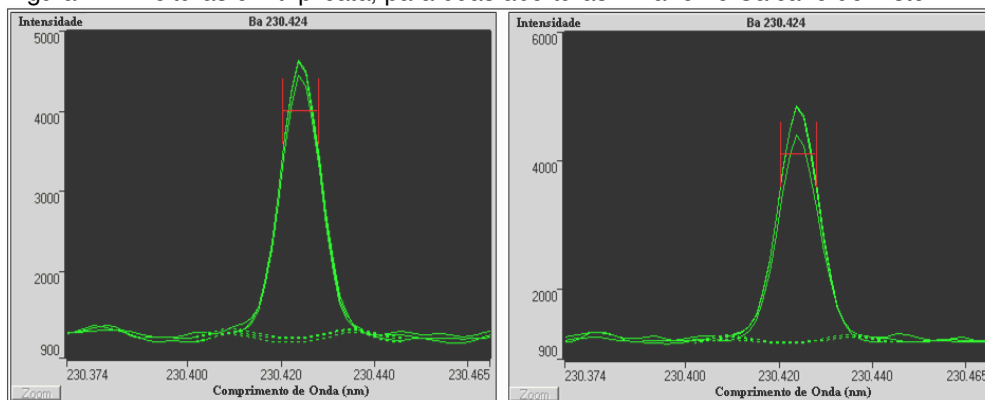


Figura 41 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Bário no Calcário de Xisto



As Figuras 42, 43 e 44 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Cálcio, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 42 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cálcio no Xisto Superior

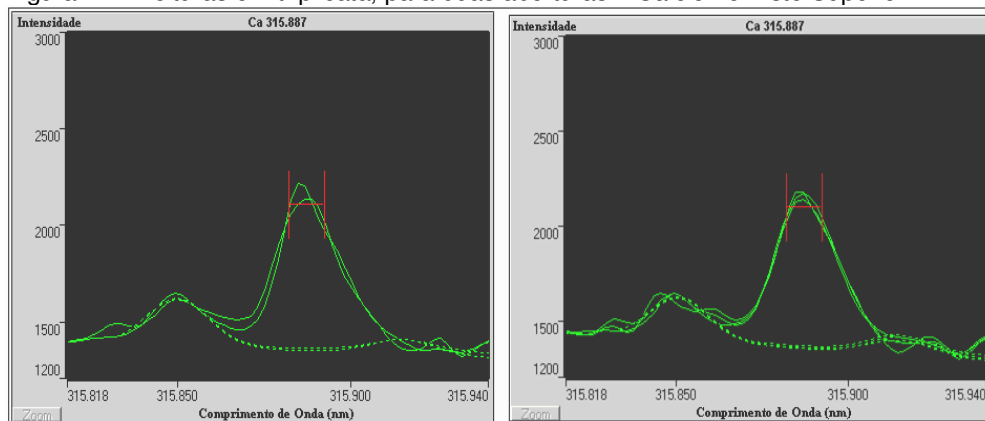


Figura 43 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cálcio no Xisto Inferior

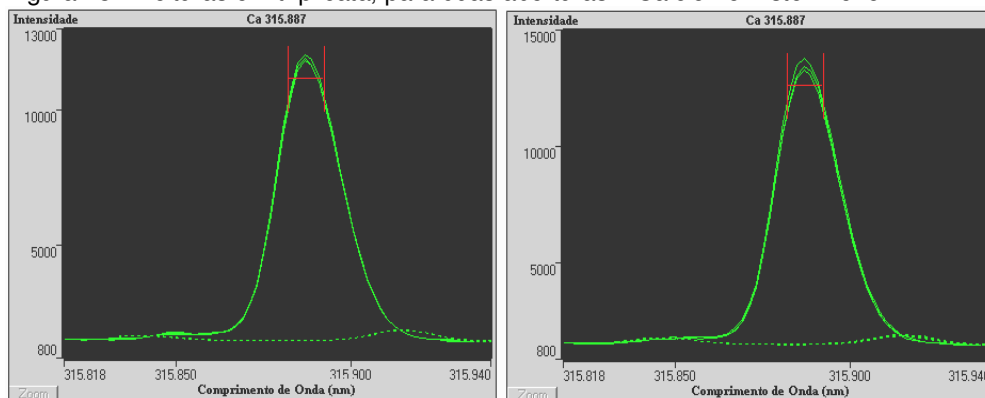
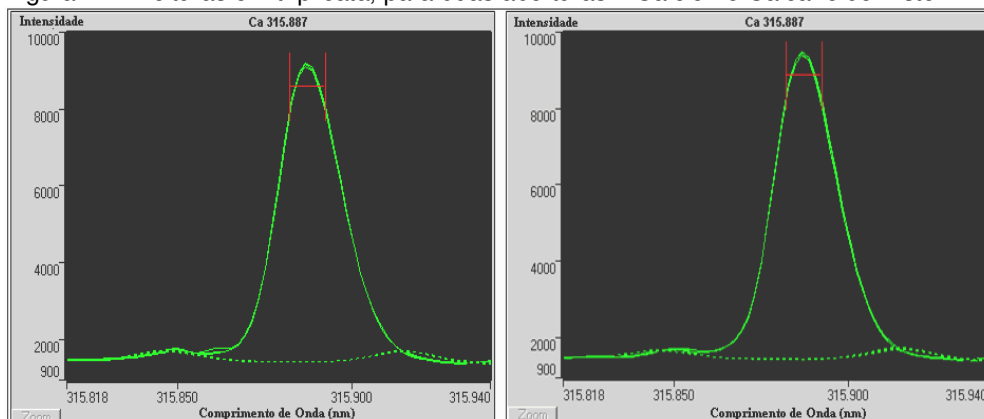


Figura 44 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cálcio no Calcário de Xisto



As Figuras 45, 46 e 47 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Cobalto, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 45 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobalto no Xisto Superior

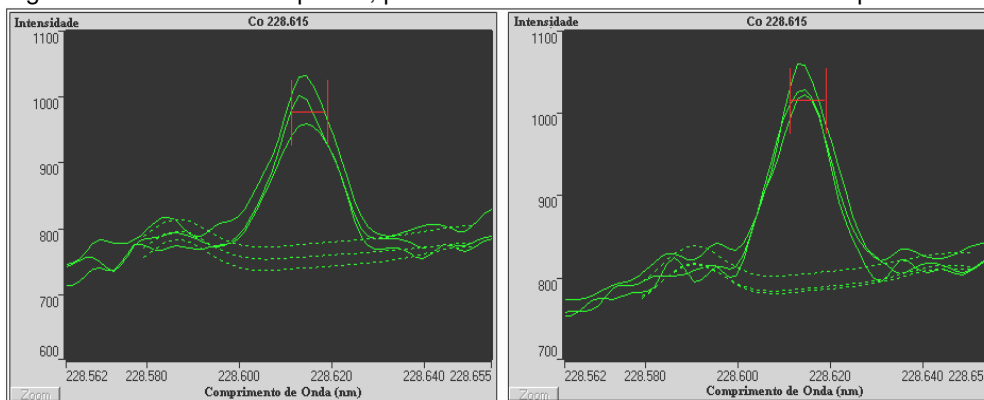


Figura 46 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobalto no Xisto Inferior

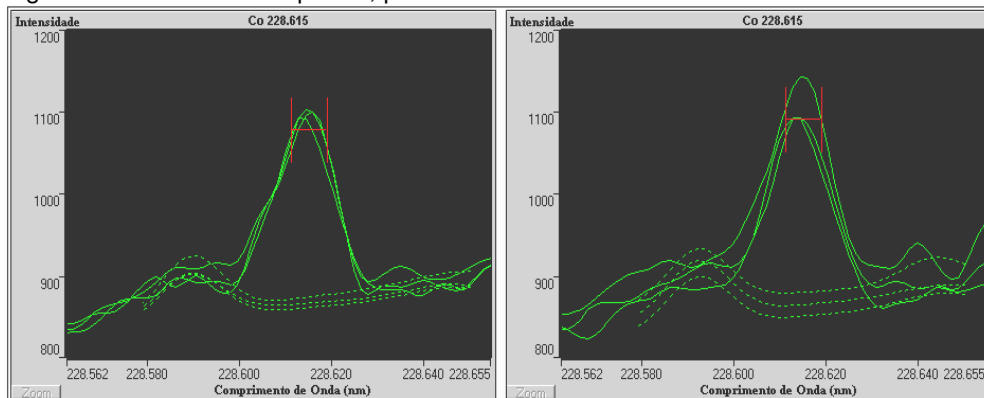
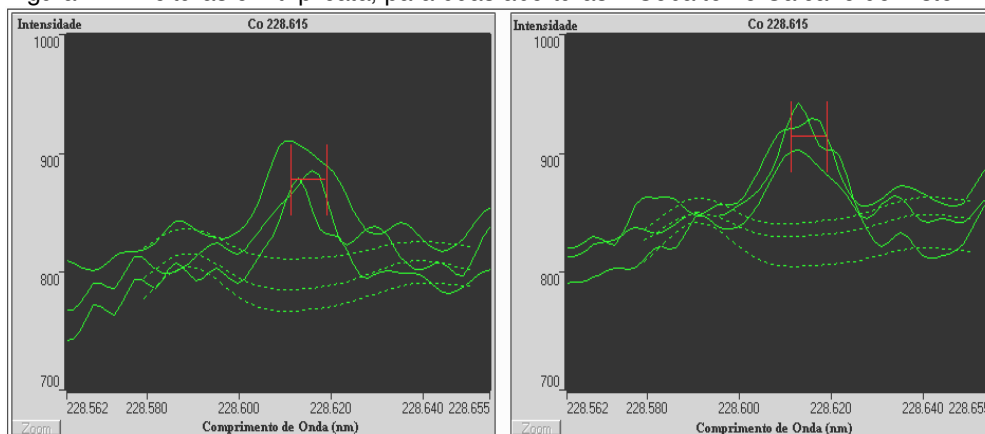


Figura 47 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobalto no Calcário de Xisto



As Figuras 48, 49 e 50 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Cobre, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 48 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobre no Xisto Superior

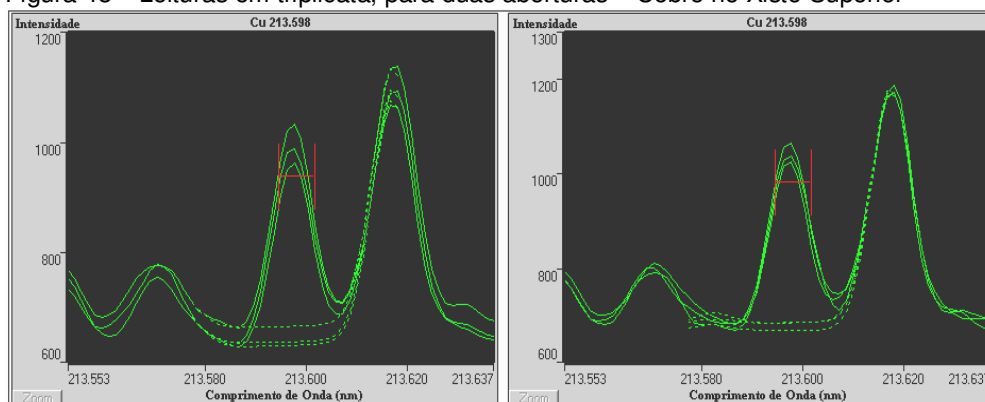


Figura 49 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobre no Xisto Inferior

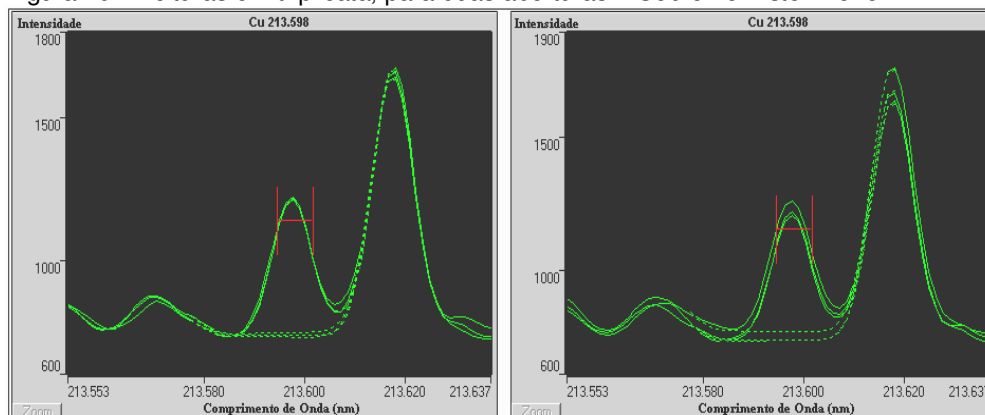
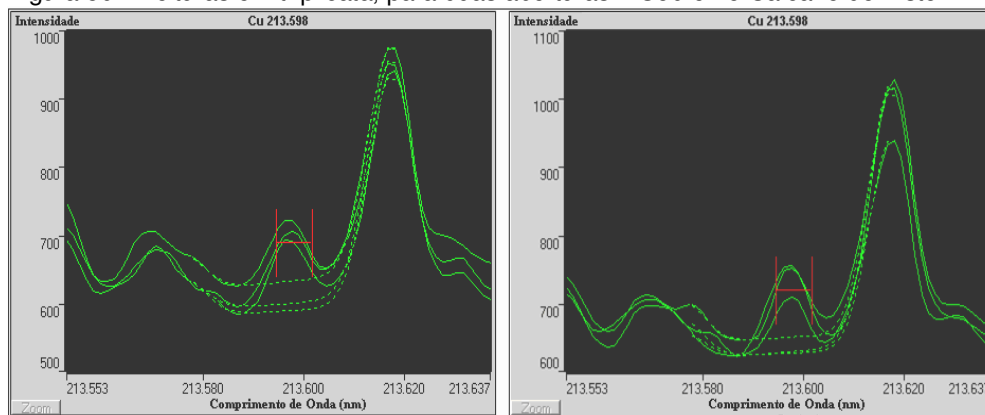


Figura 50 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cobre no Calcário de Xisto



As Figuras 51, 52 e 53 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Cromo, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 51 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cromo no Xisto Superior

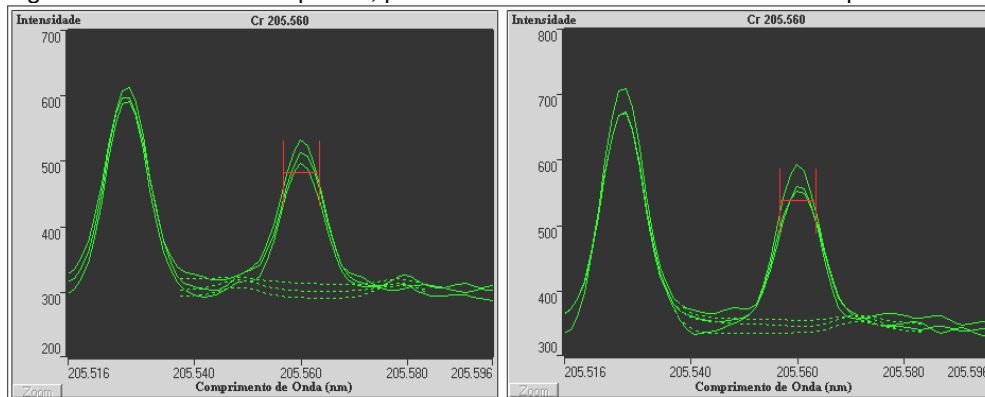


Figura 52 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cromo no Xisto Inferior

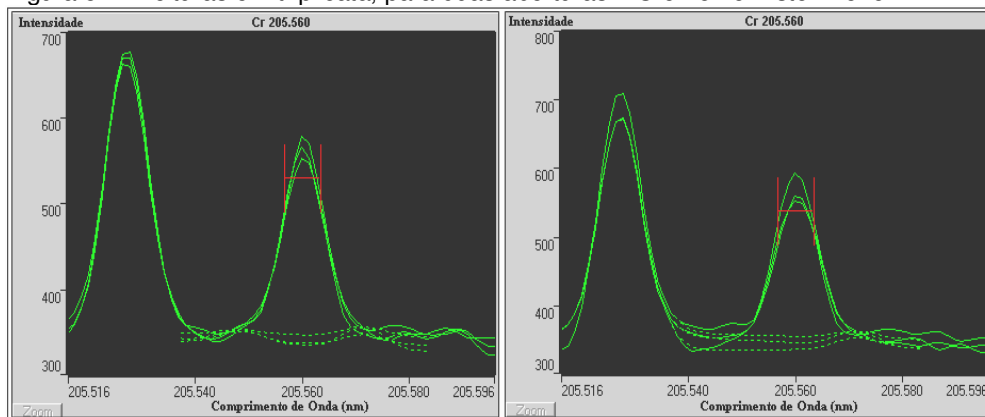
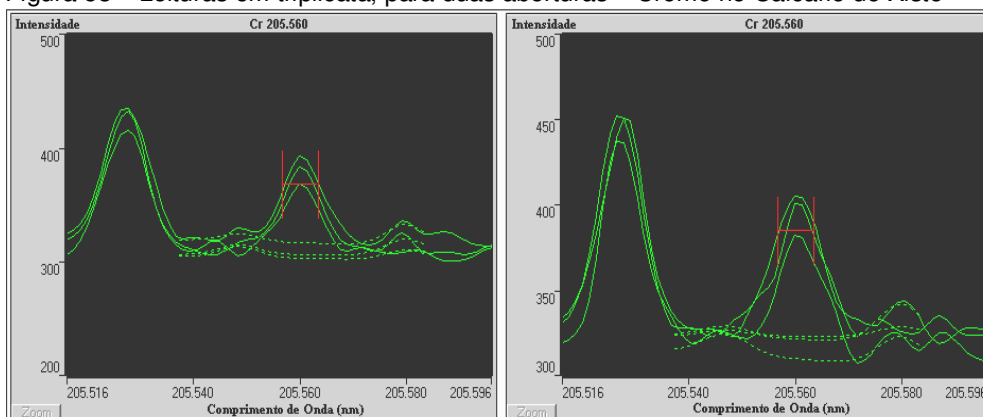


Figura 53 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Cromo no Calcário de Xisto



As Figuras 54, 55 e 56 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Ferro determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 54 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Ferro no Xisto Superior

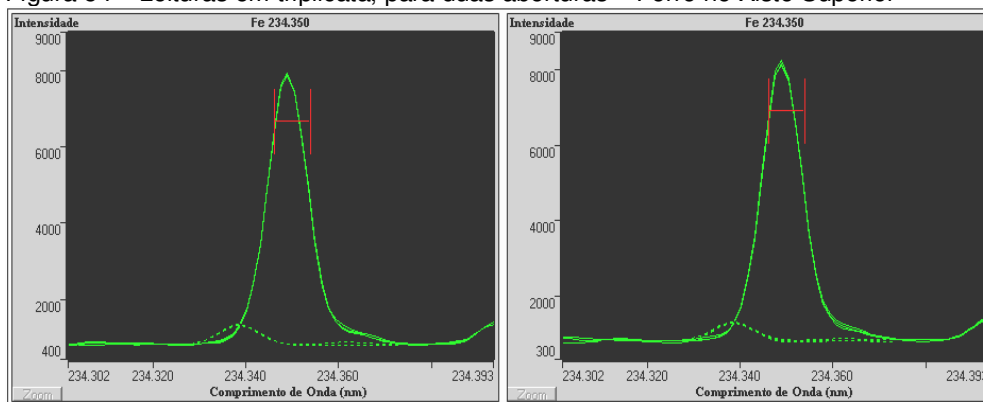


Figura 55 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Ferro no Xisto Inferior

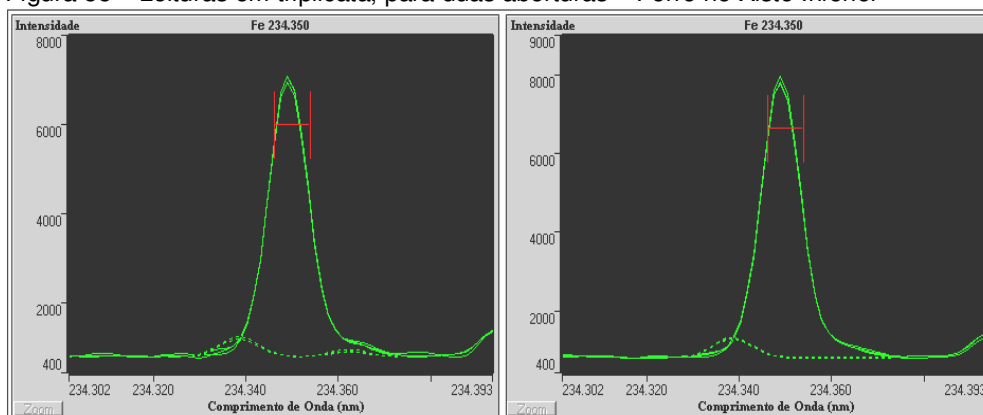
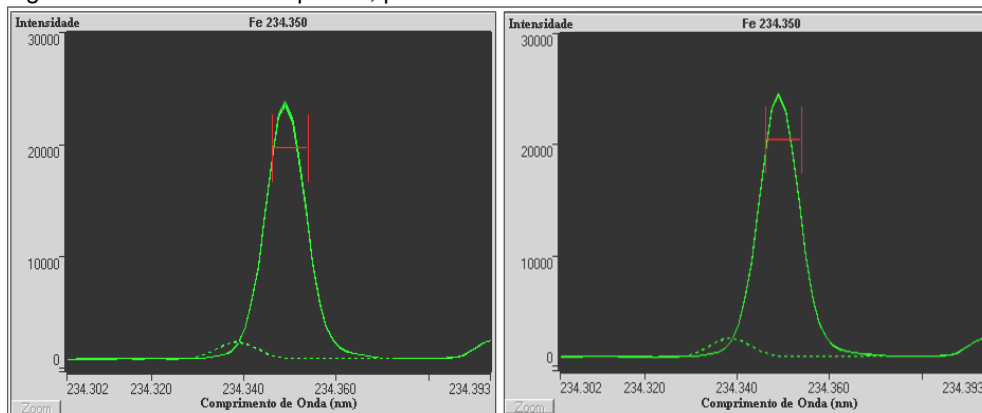


Figura 56 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Ferro no Calcário de Xisto



As Figuras 57, 58 e 59 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Magnésio, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 57 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Magnésio no Xisto Superior

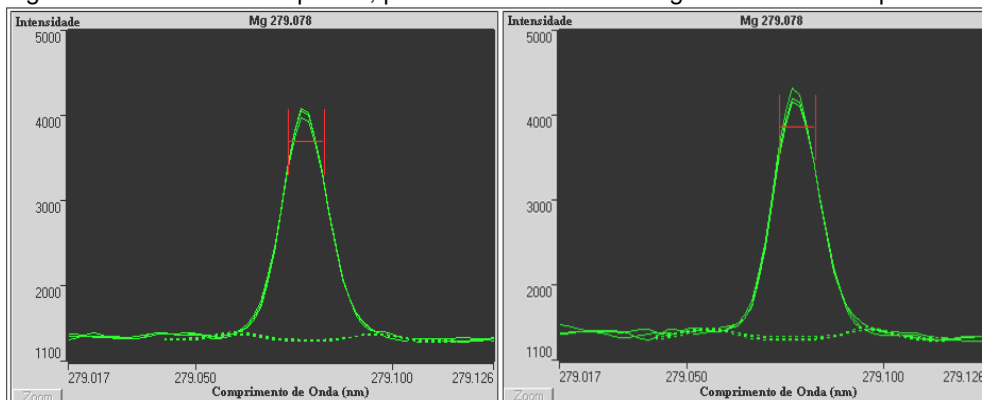


Figura 58 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Magnésio no Xisto Inferior

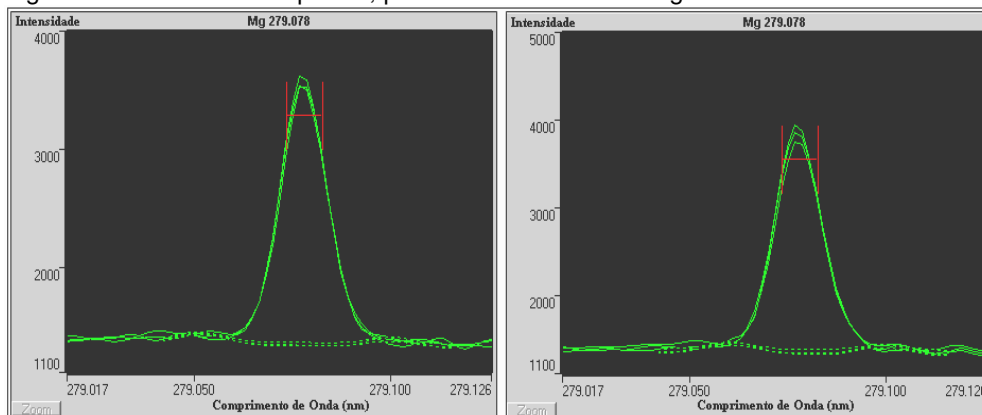
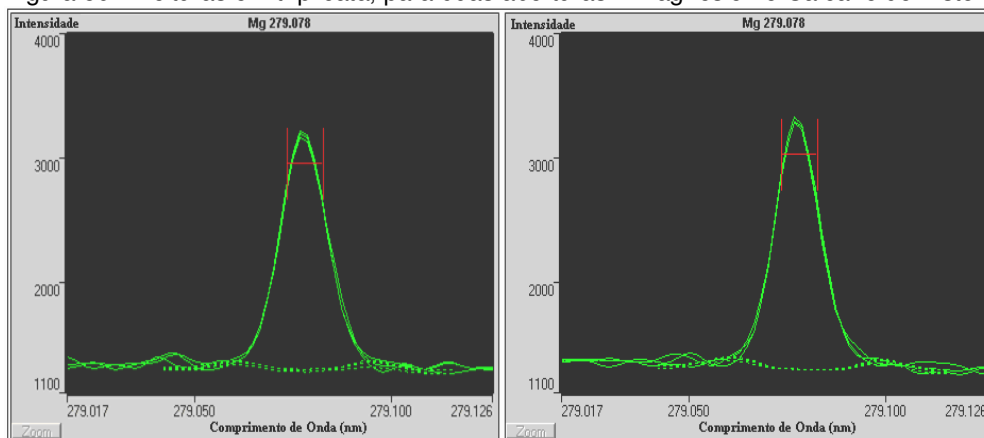


Figura 59 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Magnésio no Calcário de Xisto



As Figuras 60, 61 e 62 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Manganês determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 60 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Manganês no Xisto Superior

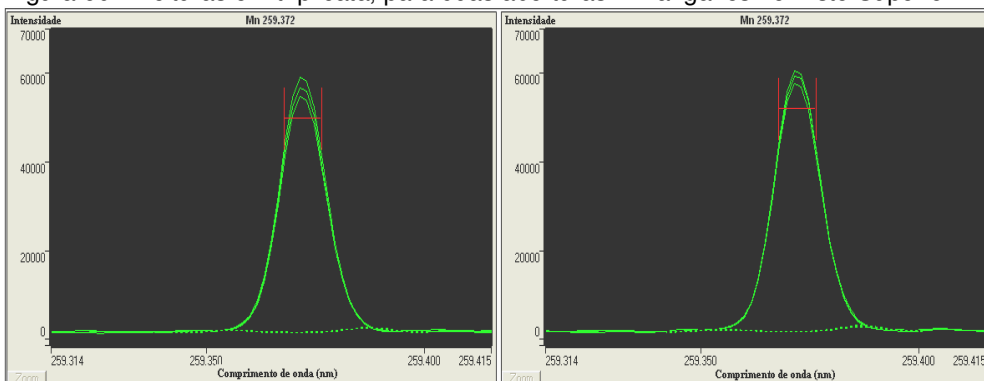


Figura 61 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Manganês no Xisto Inferior

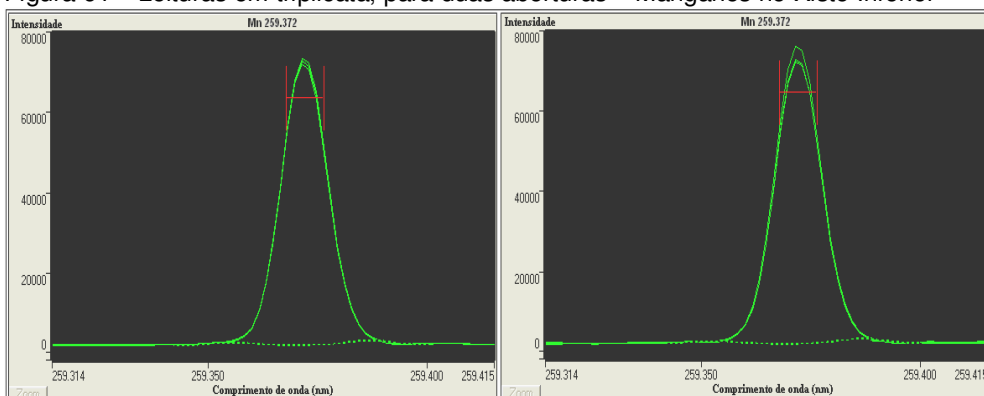
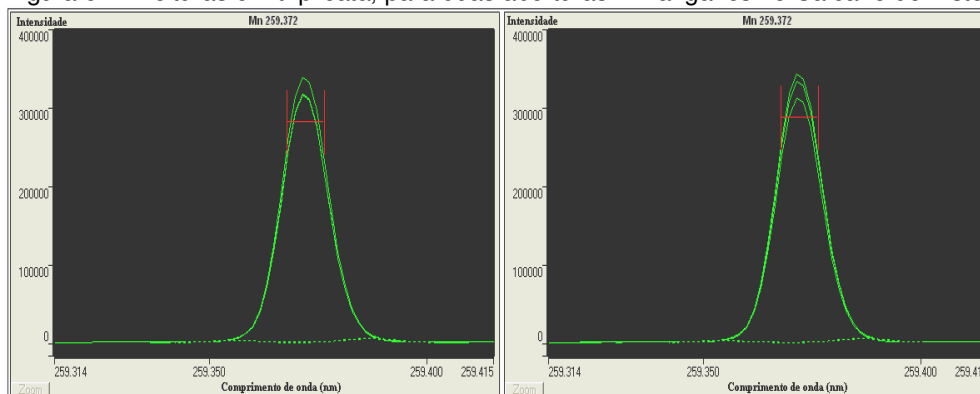


Figura 62 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Manganês no Calcário de Xisto



As Figuras 63, 64 e 65 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Potássio, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 63 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Potássio no Xisto Superior

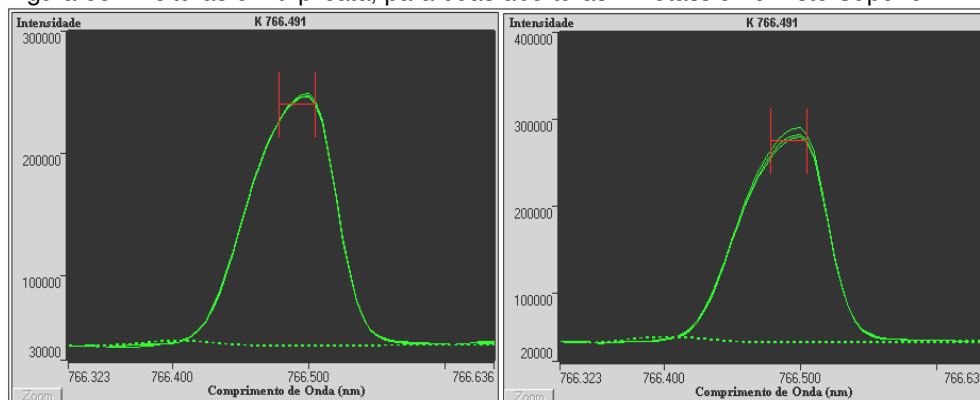


Figura 64 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Potássio no Xisto Inferior

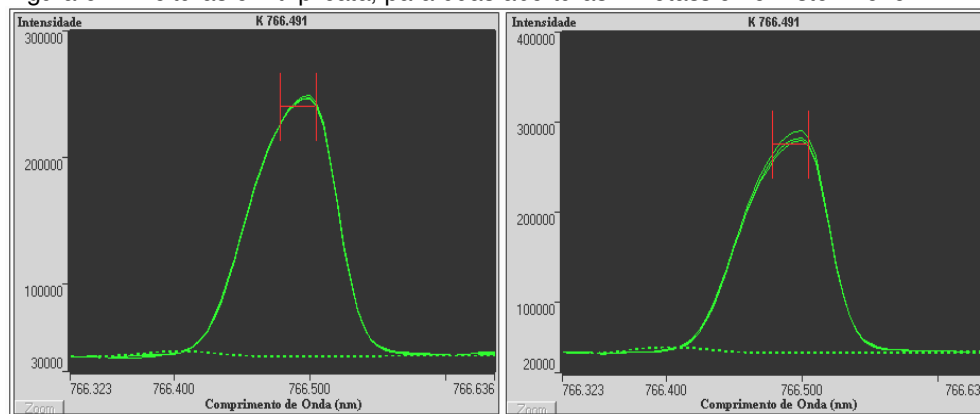
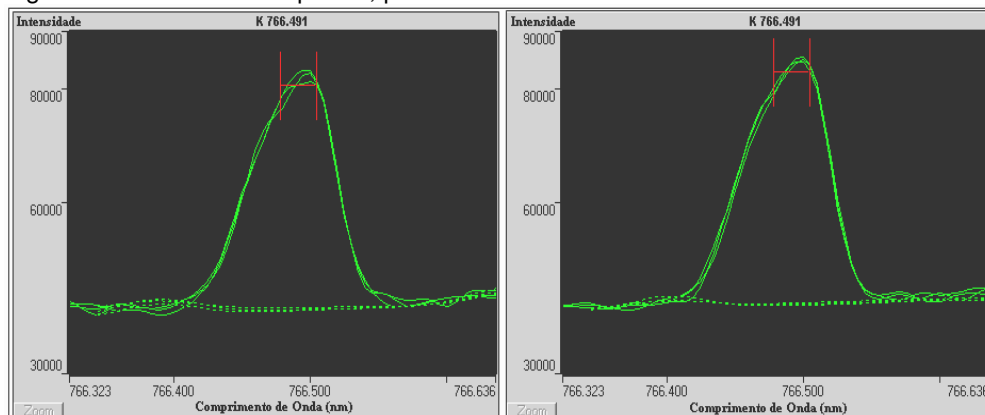


Figura 65 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Potássio no Calcário de Xisto



As Figuras 66, 67 e 68 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Sódio, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 66 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Sódio no Xisto Superior

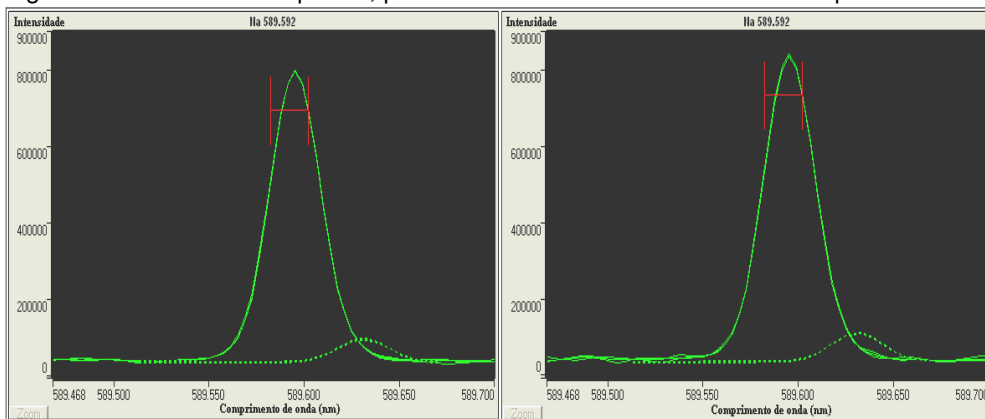


Figura 67 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Sódio no Xisto Inferior

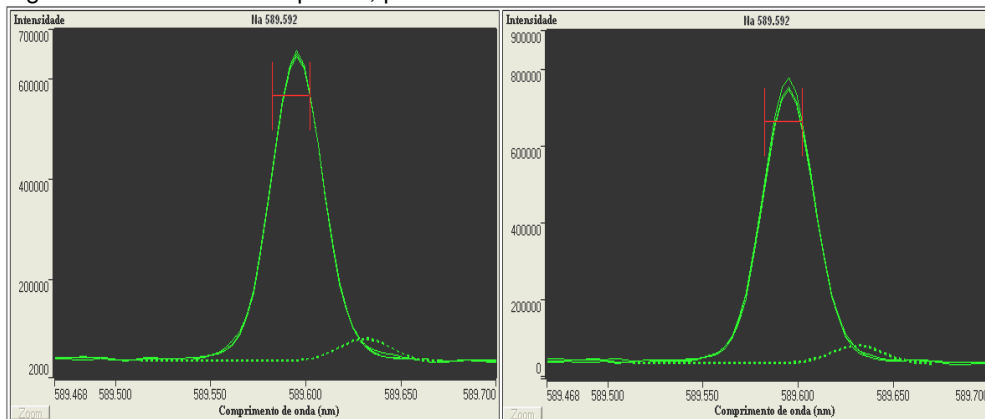
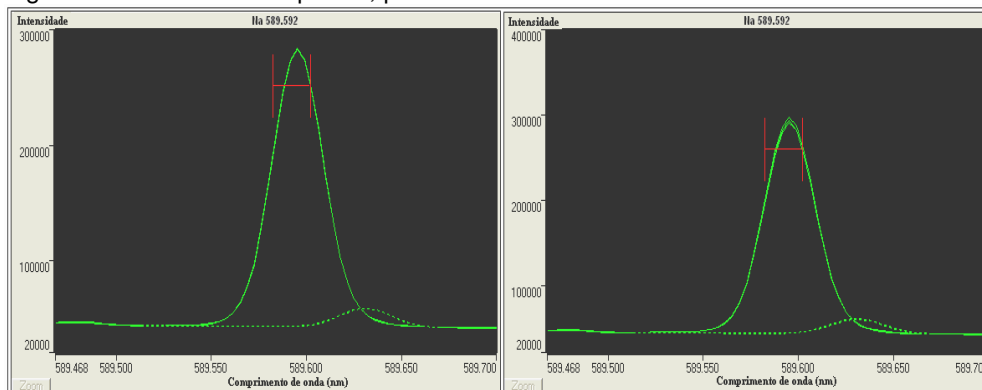


Figura 68 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Sódio no Calcário de Xisto



As Figuras 69, 70 e 71 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Silício, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 69 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Silício no Xisto Superior

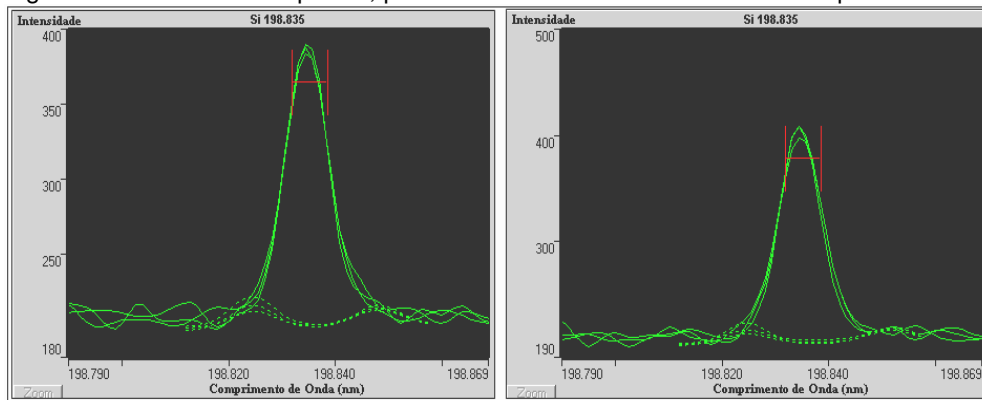


Figura 70 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Silício no Xisto Inferior

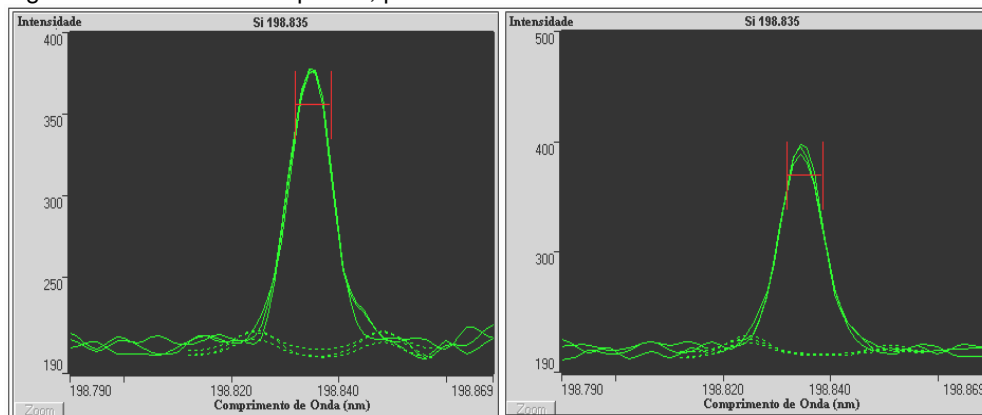
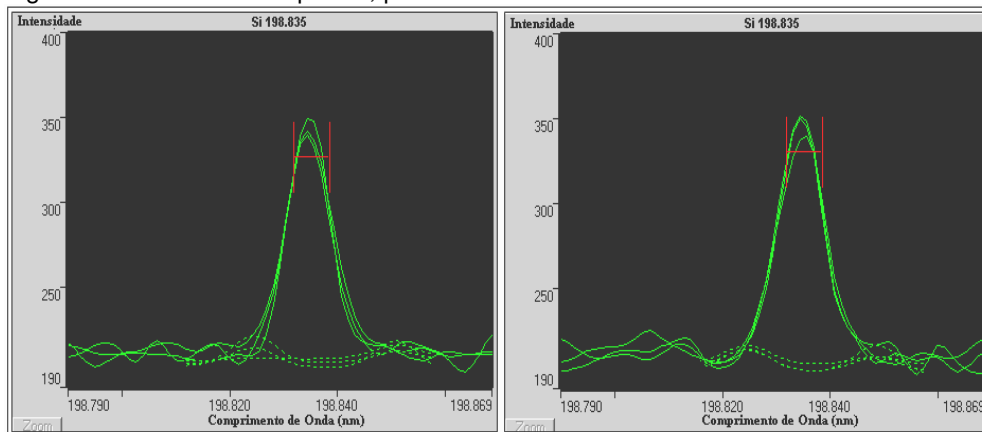


Figura 71 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Silício no Calcário de Xisto



As Figuras 72, 73 e 74 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Vanádio, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 72 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Vanádio no Xisto Superior

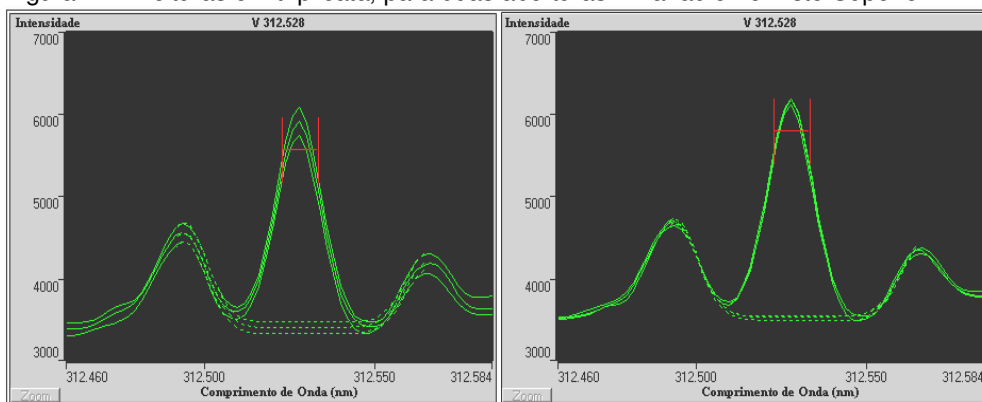


Figura 73 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Vanádio no Xisto Inferior

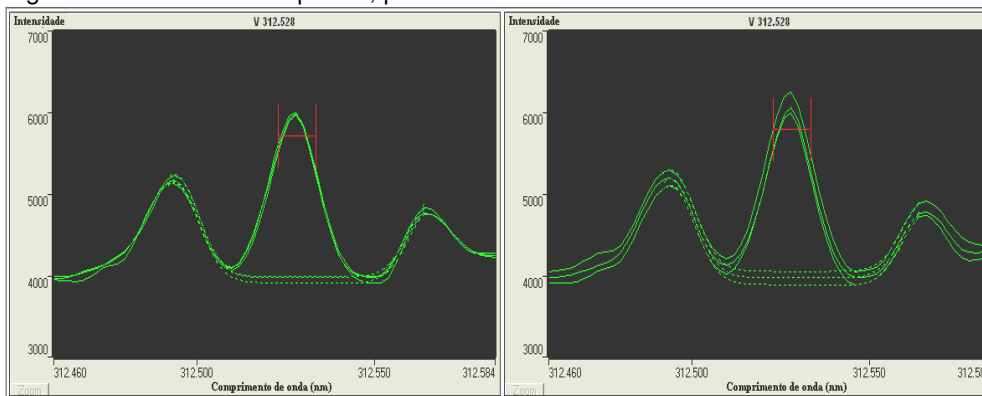
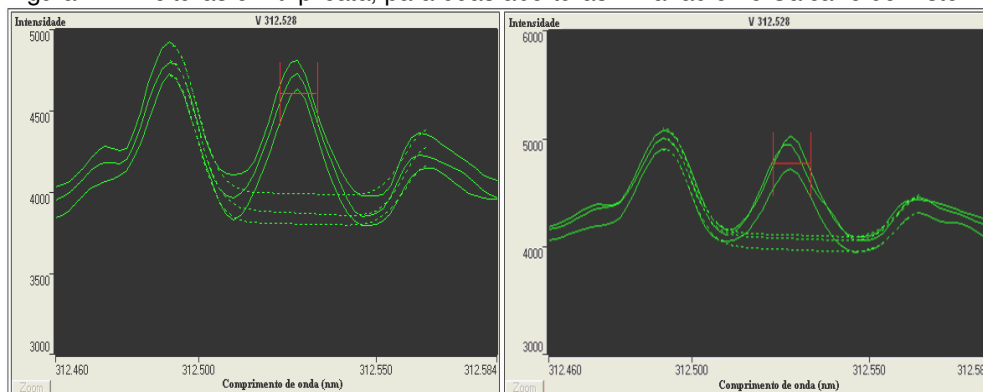


Figura 74 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Vanádio no Calcário de Xisto



As Figuras 75, 76 e 77 apresentam as leituras em triplicata com aberturas em duplicata para o elemento Zinco, determinado nas amostras de Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto.

Figura 75 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Zinco no Xisto Superior

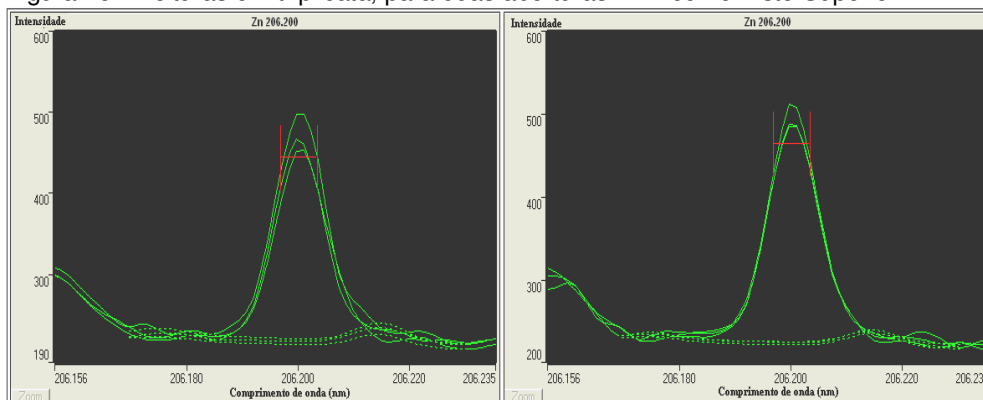


Figura 76 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Zinco no Xisto Inferior

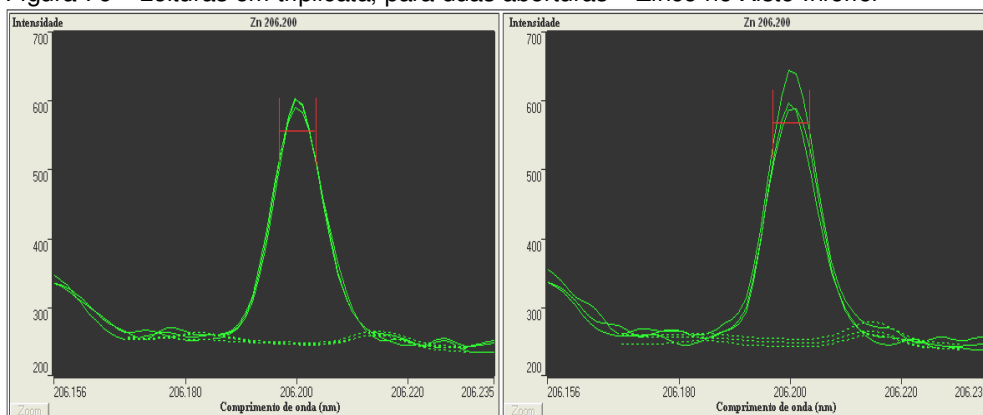
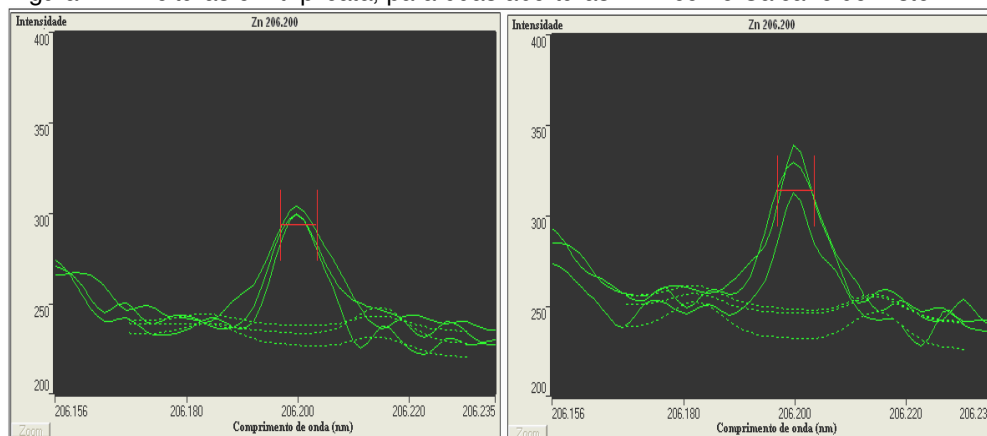


Figura 77 – Leituras em triplicata, para duas aberturas – Zinco no Calcário de Xisto



4.4 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DESTILAÇÃO SIMULADA PORCROMATOGRAFIA GASOSA

Com base nos procedimentos do item 3.2.4, validamos a calibração do método para as análises dos óleos brutos extraídos das AEXS e AEXI. Nos cromatogramas obtidos, Figuras 78, 79 e 80, verificamos excelentes resultados, com valores de desvio da amostra de referência bem inferiores aos máximos desvios estipulados na norma D-7169 (ASTM, 2005), conforme indica a Tabela 7, elaborada de acordo com a tela de validação do software Simdis32.

Figura 78 – Cromatograma obtido na análise do branco (Dissulfeto de Carbono P.A)

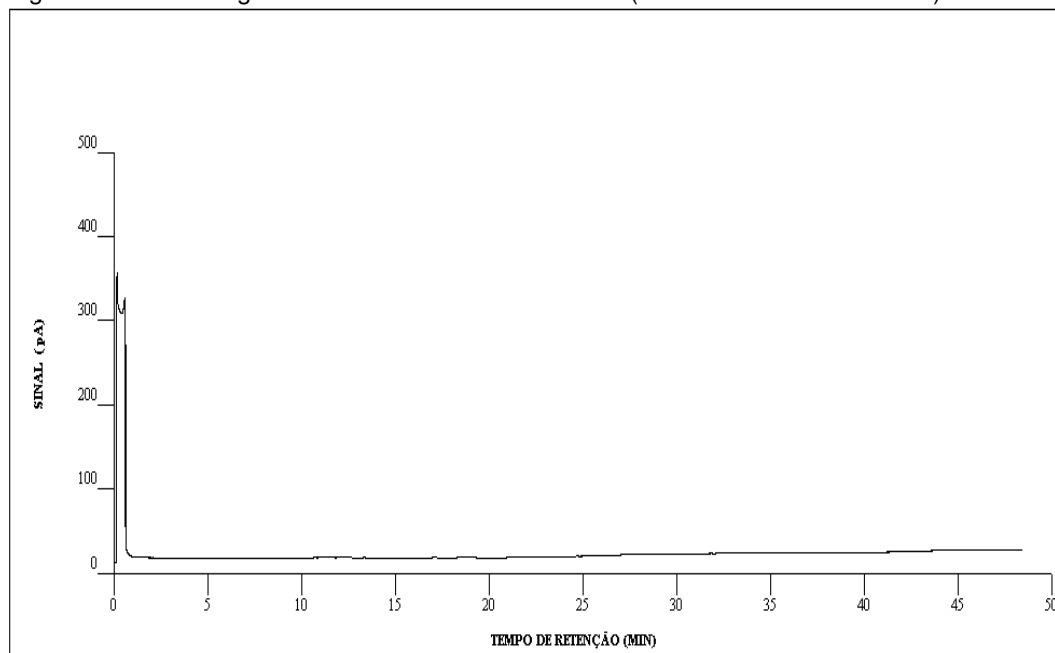


Figura 79 – Cromatograma obtido na análise do padrão calibrante (parafinas de C5 – C120)

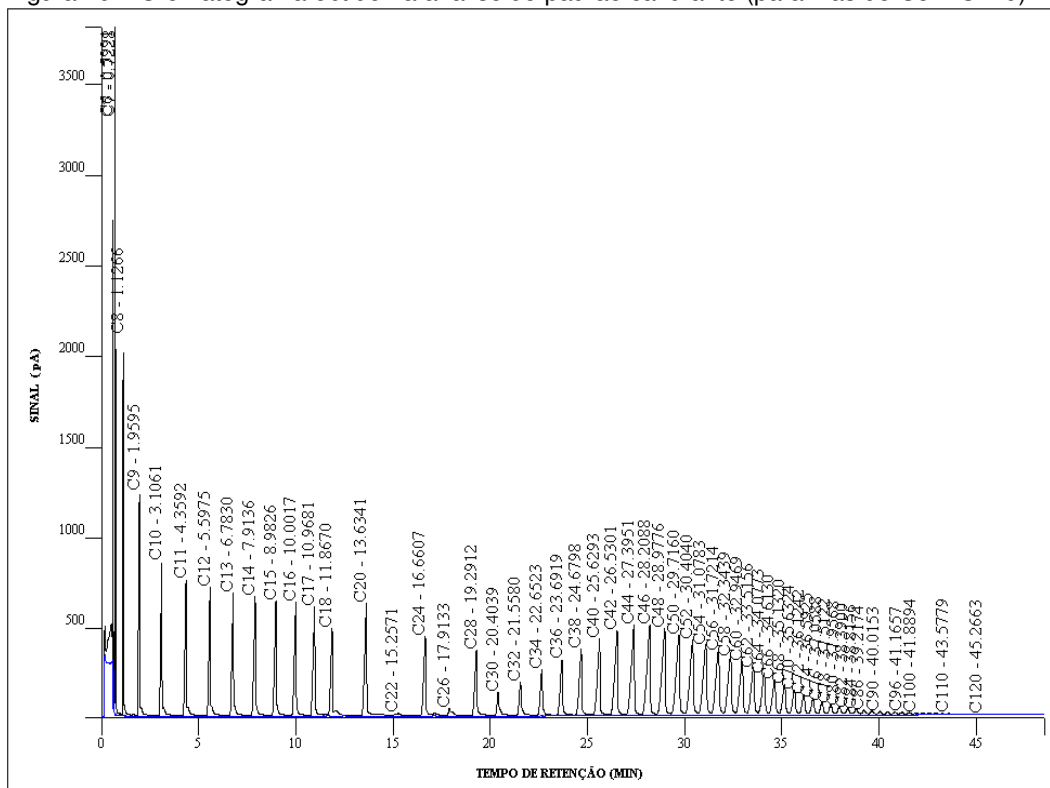


Figura 80 – Cromatograma obtido na análise do padrão de referência (óleo de referência)

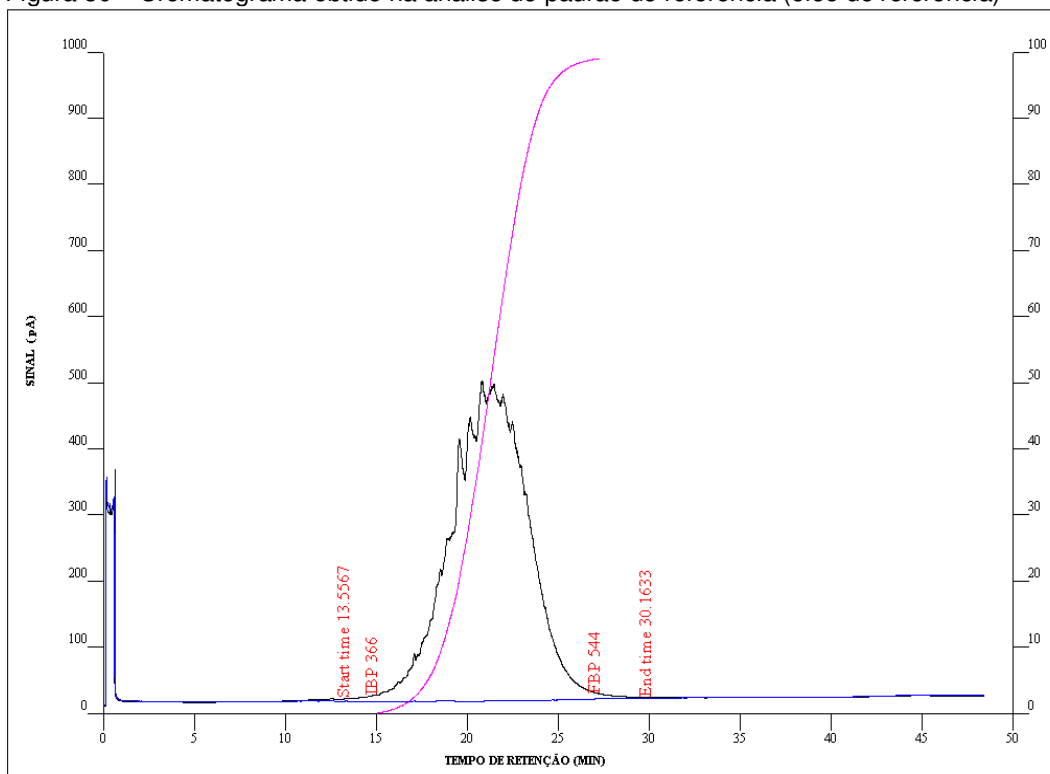
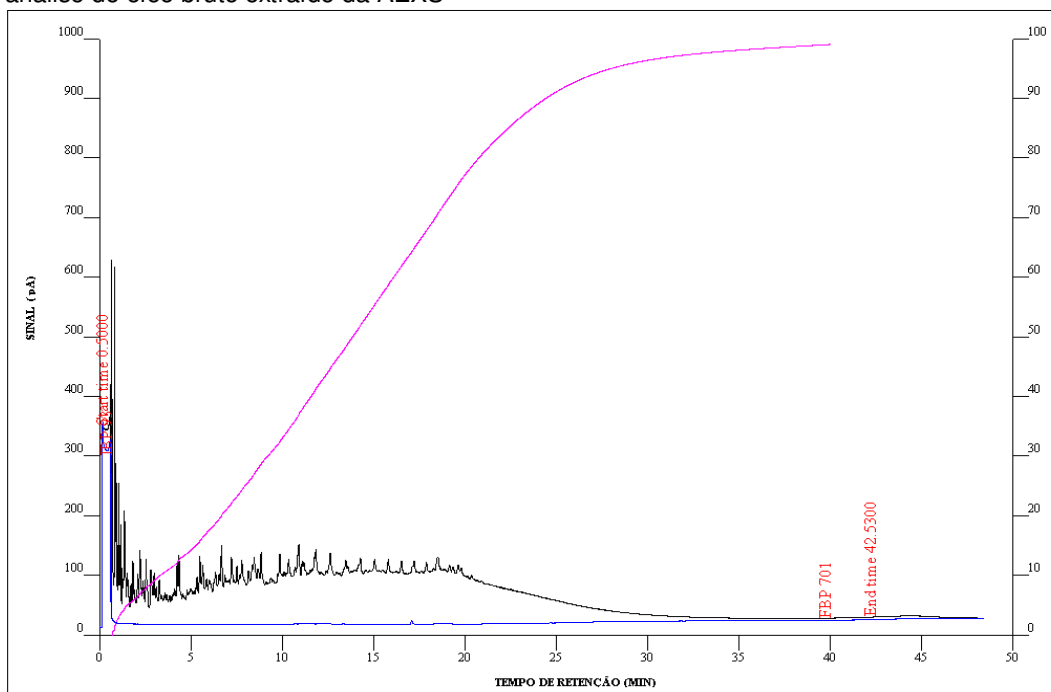


Tabela 7 – Valores de desvio do padrão de referência

Massa Recuperada (%)	Valores Esperados PE (°C)	Desvios máximos Internos (°C)	Valores Obtidos PE (°C)	Desvios obtidos (°C)
PIE	366,0	6,0	366,5	0,5
10,0	421,5	4,0	421,0	-0,5
20,0	436,0	4,0	435,5	-1,0
30,0	445,5	4,0	445,5	0,0
40,0	454,0	5,0	454,0	0,0
50,0	462,0	5,0	461,5	-0,5
60,0	469,5	5,0	469,0	-0,5
70,0	477,5	4,0	476,5	-1,0
80,0	486,0	4,0	485,0	-1,0
90,0	498,0	4,0	497,0	-1,0
PFE	544,5	8,5	544,0	-0,5

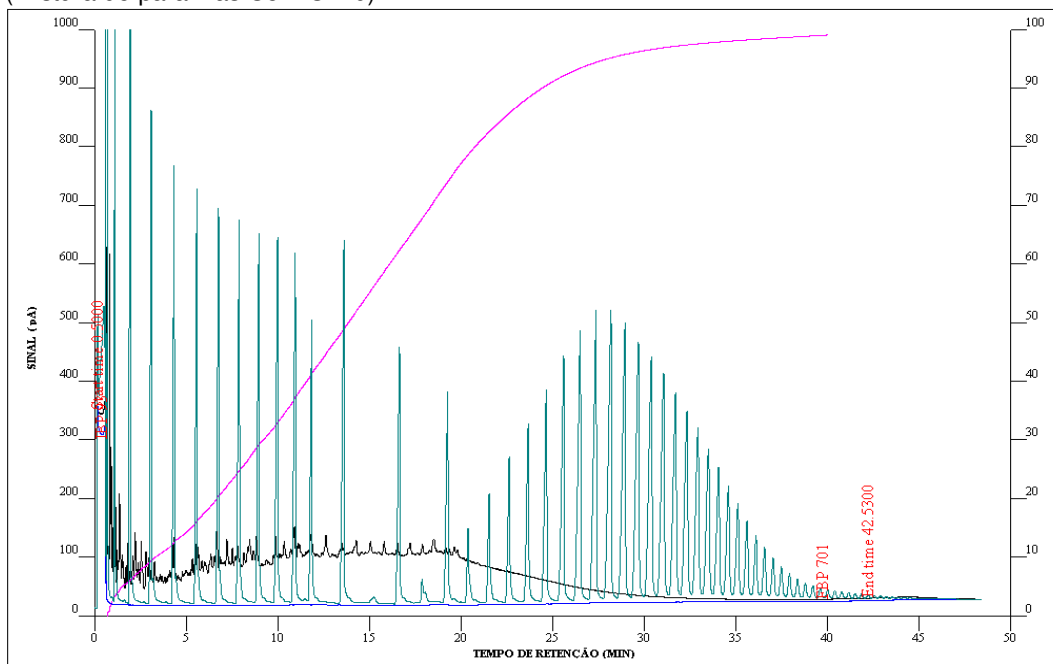
Verificamos na análise de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa do óleo bruto extraído da AEXS o ponto inicial de ebulição de 93,4 °C e o ponto final de ebulição de 700,8 °C. A Figura 81 ilustra o cromatograma obtido nesta análise.

Figura 81 – Cromatograma de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa obtido na análise do óleo bruto extraído da AEXS



A Figura 82 ilustra o cromatograma obtido na análise de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa do óleo bruto extraído da AEXS, sobreposto pelo cromatograma do padrão calibrante (mistura de parafinas C_5 – C_{120}).

Figura 82 – Cromatograma de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa obtido da análise de óleo bruto extraído da AEXS sobreposto pelo cromatograma do padrão calibrante (mistura de parafinas C5 – C120)



Por intermédio do Software Simdis32 6.5.0.0 obtivemos, no término da análise do óleo bruto da AEXS, a correlação das porcentagens mássicas ebulidas com as respectivas temperaturas em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$). Esses resultados estão na Tabela 8 e no gráfico da Figura 83.

Figura 83 – Gráfico com a correlação da porcentagem mássica ebulida pela temperatura em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) – análise de óleo bruto extraído da AEXS

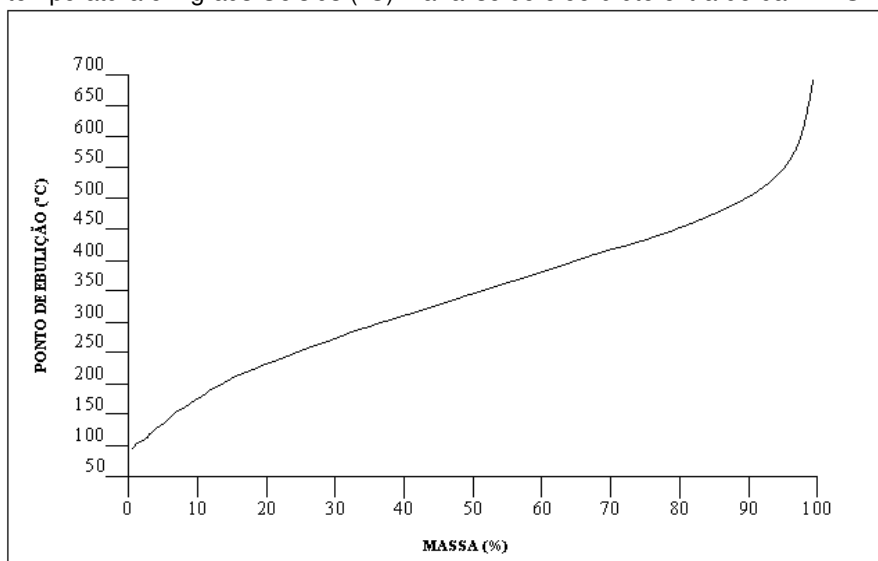
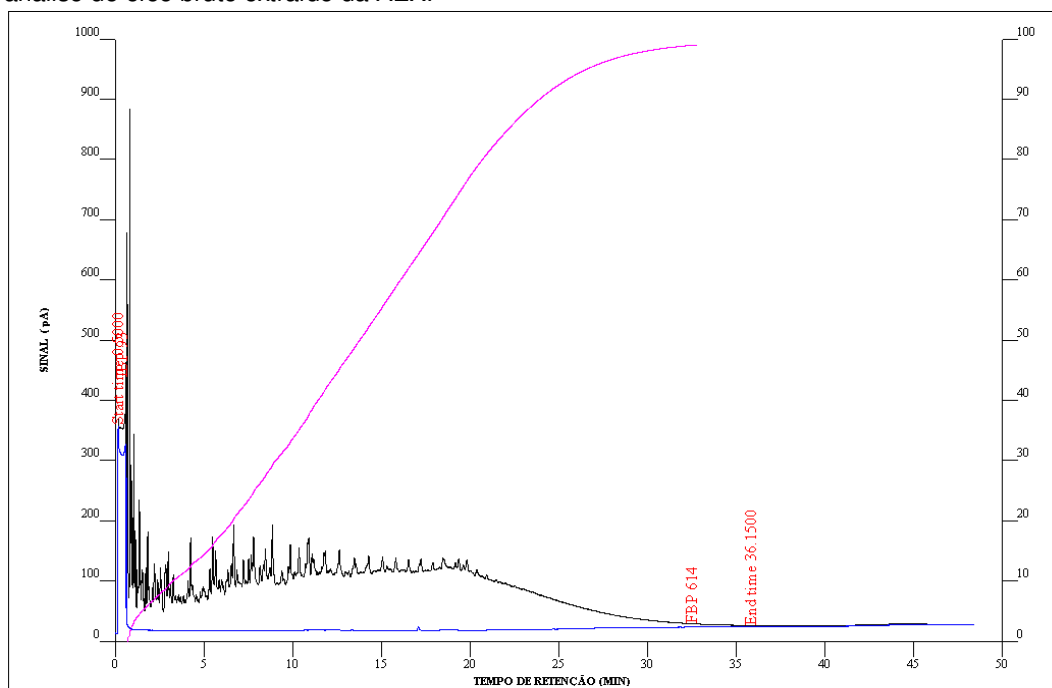


Tabela 8 – Análise de Destilação Simulada do óleo bruto extraído da AEXS

Massa (%)	Ponto de Ebulição (°C)	Massa (%)	Ponto de Ebulição (°C)	Massa (%)	Ponto de Ebulição (°C)
PIE	93,4	36	296,8	72	423,2
1	99,0	37	300,2	73	426,4
2	106,8	38	303,2	74	429,6
3	116,8	39	306,4	75	433,0
4	127,6	40	310,2	76	436,6
5	134,4	41	313,8	77	440,4
6	145,2	42	316,8	78	444,4
7	154,6	43	320,6	79	448,6
8	160,6	44	324,4	80	452,8
9	168,2	45	328,0	81	457,0
10	174,8	46	331,4	82	461,4
11	182,4	47	335,2	83	466,0
12	190,6	48	339,2	84	470,6
13	196,0	49	342,6	85	475,2
14	202,4	50	346,0	86	480,2
15	208,4	51	349,6	87	485,6
16	213,8	52	353,0	88	491,2
17	217,6	53	356,4	89	497,2
18	222,6	54	360,0	90	503,2
19	227,6	55	363,4	91	509,8
20	232,0	56	366,8	92	517,4
21	235,8	57	370,2	93	525,8
22	240,4	58	373,8	94	535,6
23	244,6	59	377,4	95	547,2
24	249,0	60	380,8	96	562,8
25	253,0	61	384,6	97	583,8
26	256,6	62	388,2	98	615,6
27	261,4	63	391,6	99	668,6
28	265,0	64	395,8	PFE	700,8
29	268,8	65	399,6		
30	272,6	66	403,2		
31	277,2	67	407,2		
32	281,8	68	411,2		
33	285,6	69	414,2		
34	289,4	70	417,2		
35	293,0	71	420,4		

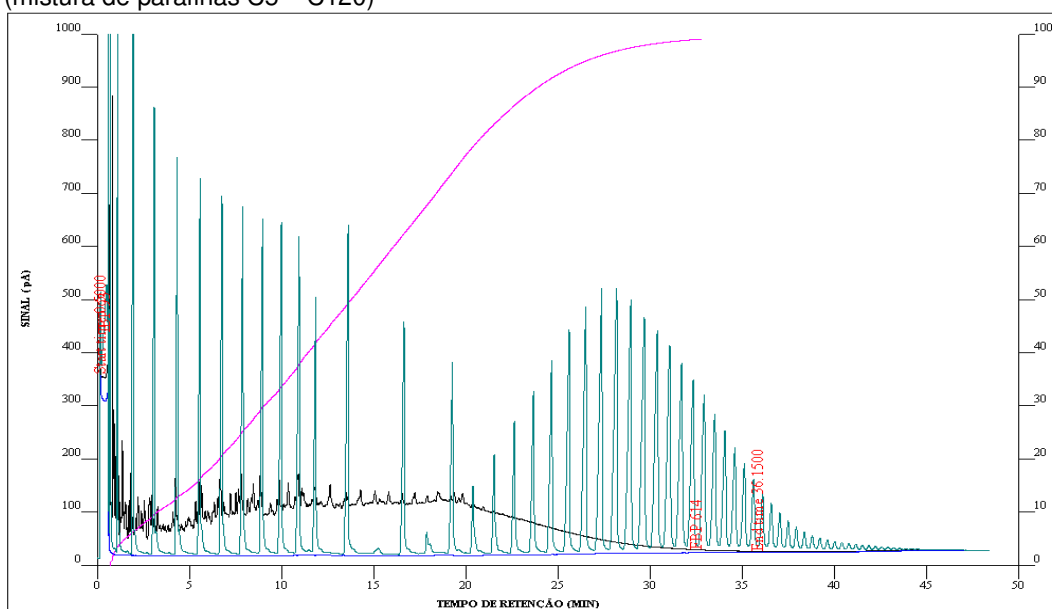
Verificamos na análise de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa do óleo bruto extraído da AEXI o ponto inicial de ebulição de 93,4 °C e o ponto final de ebulição de 613,8 °C. A Figura 84 ilustra o cromatograma obtido nesta análise.

Figura 84 – Cromatograma de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa obtido da análise de óleo bruto extraído da AEXI



A Figura 85, ilustra o cromatograma obtido na análise de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa do óleo bruto extraído da AEXI, sobreposto pelo cromatograma do padrão calibrante (mistura de parafinas C5 – C120).

Figura 85 – Cromatograma de Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa obtido na análise de óleo bruto extraído da AEXI sobreposto pelo cromatograma do padrão calibrante (mistura de parafinas C5 – C120)

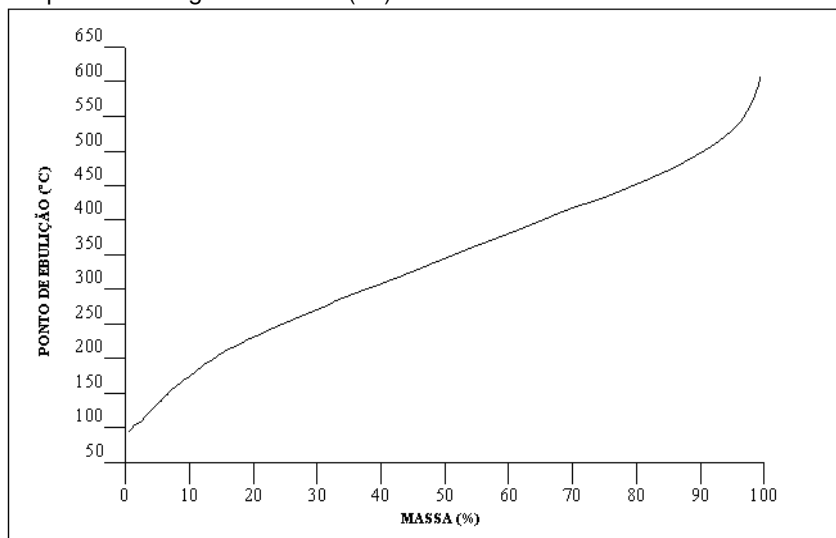


Por intermédio do Software Simdis32 6.5.0.0 obtivemos, no término da análise do óleo bruto da AEXI, a correlação das porcentagens mássicas ebulidas com as respectivas temperaturas em graus Celsius (°C). Esses resultados estão no gráfico da Figura 86 e na Tabela 9.

Tabela 9 – Análise de Destilação Simulada do óleo bruto extraído da AEXI

Massa (%)	Ponto de Ebulição (°C)	Massa (%)	Ponto de Ebulição (°C)	Massa (%)	Ponto de Ebulição (°C)
PIE	93,4	36	294,2	72	423,4
1	98,2	37	298,0	73	426,6
2	106,4	38	301,0	74	429,6
3	114,4	39	304,2	75	433,0
4	126,0	40	307,6	76	436,6
5	133,6	41	311,6	77	440,2
6	143,8	42	315,0	78	444,0
7	153,2	43	318,4	79	448,0
8	160,2	44	322,2	80	451,8
9	168,2	45	326,2	81	455,8
10	173,8	46	329,4	82	459,8
11	180,8	47	333,4	83	464,0
12	188,8	48	337,4	84	468,2
13	194,6	49	341,2	85	472,2
14	200,8	50	344,8	86	476,6
15	207,2	51	348,6	87	481,2
16	213,0	52	352,2	88	486,0
17	216,8	53	355,4	89	491,2
18	221,4	54	359,2	90	496,8
19	226,6	55	362,8	91	502,2
20	231,0	56	366,4	92	508,0
21	234,0	57	369,8	93	514,6
22	238,6	58	373,4	94	522,2
23	243,2	59	377,0	95	530,4
24	247,8	60	380,4	95	540,0
25	251,6	61	384,2	97	552,2
26	255,2	62	388,0	98	568,2
27	259,4	63	391,4	99	592,6
28	263,0	64	395,4	PFE	613,8
29	267,0	65	399,4		
30	270,0	66	403,2		
31	274,6	67	407,0		
32	279,0	68	411,0		
33	283,4	69	414,2		
34	286,8	70	417,4		
35	290,8	71	420,4		

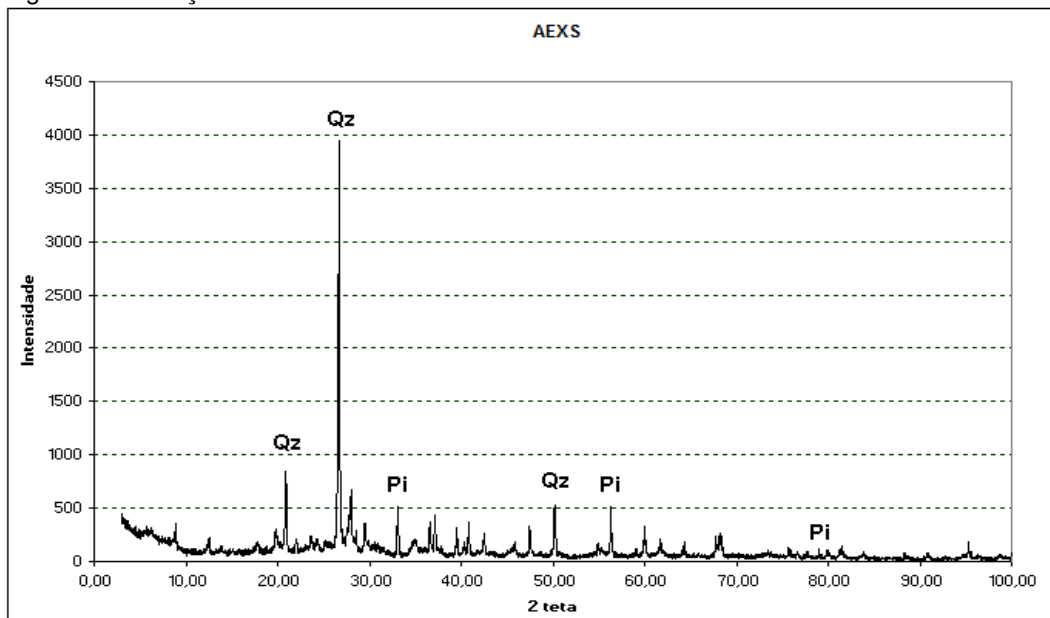
Figura 86 - Gráfico com a correlação da porcentagem mássica ebulida pela temperatura em graus Celsius (°C) – análise de óleo bruto extraído da AEXI



4.5 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

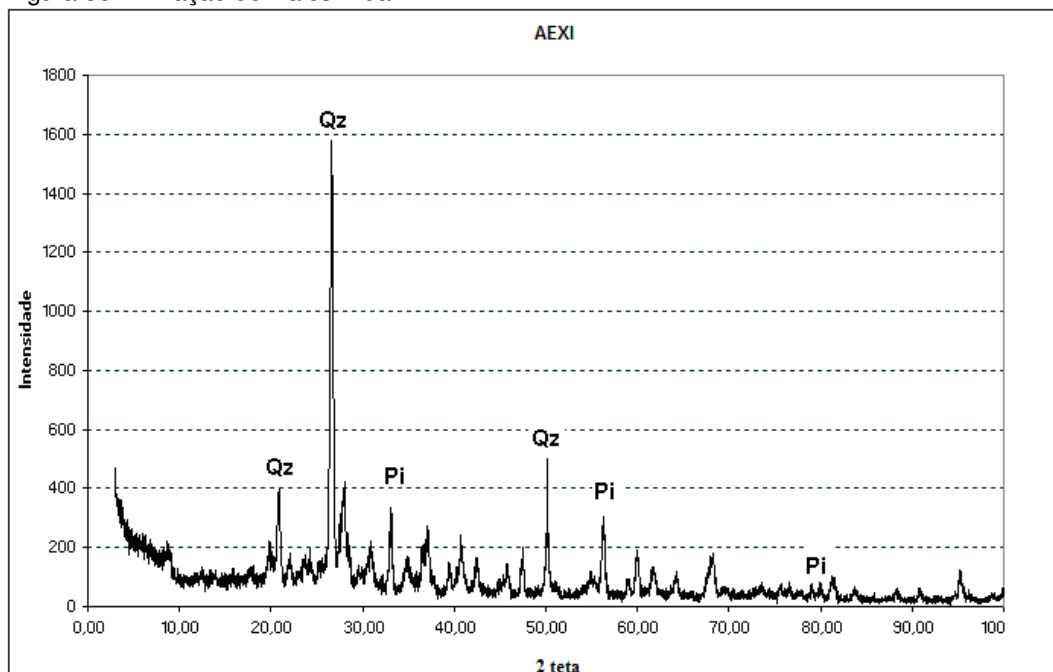
Com base nos procedimentos do item 3.2.5, realizamos ensaios de Difração de Raios X nas AEXS, AEXI e AECX e obtivemos os difratogramas respectivamente ilustrados nas Figuras 87, 88 e 89.

Figura 87 - Difração de Raios X da AEXS



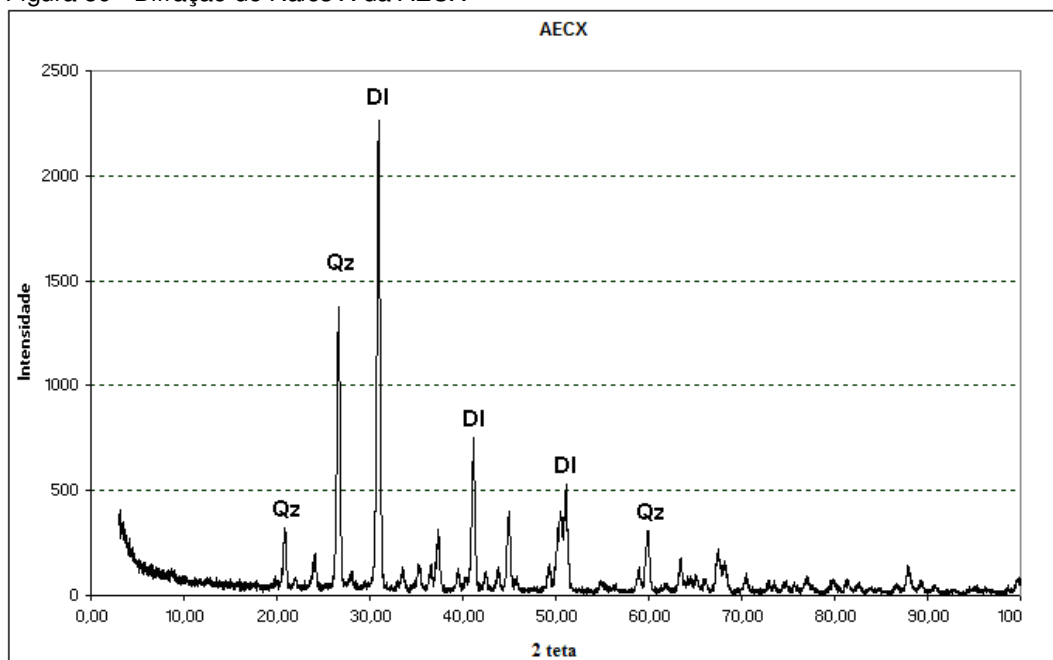
Nota: Destaque para os principais picos dos minerais predominantes. Legenda: Qz = Quartzo, Pi = Pirita

Figura 88 - Difração de Raios X da AEXI



Nota: Destaque para os principais picos dos minerais predominantes. Legenda: Qz = Quartzo, Pi = Pirita

Figura 89 - Difração de Raios X da AECX

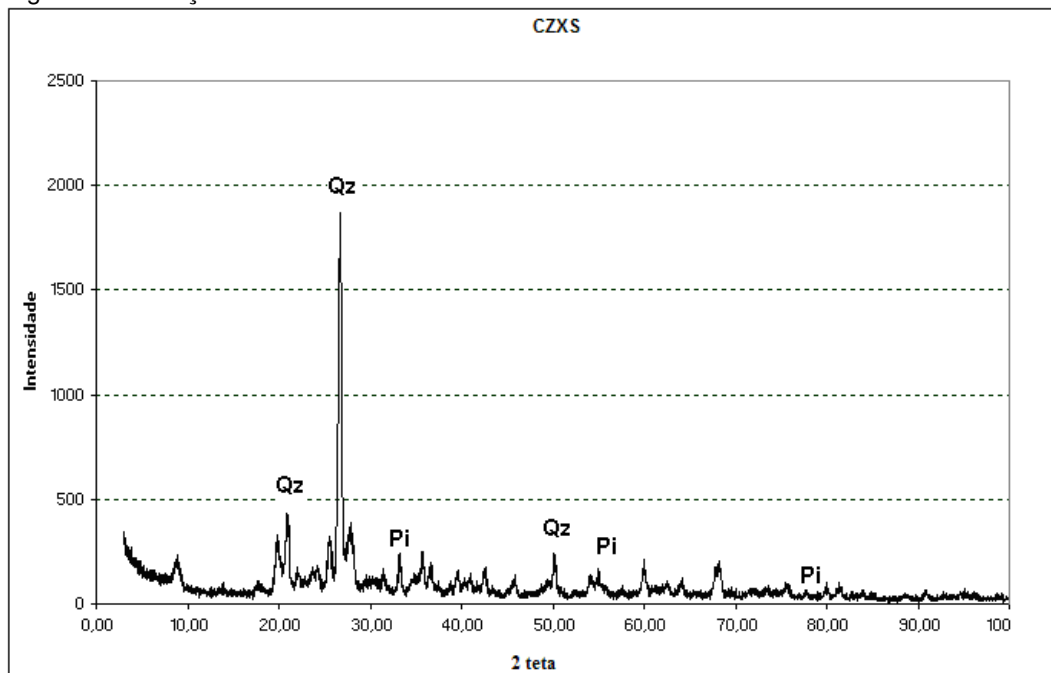


Nota: Destaque para os principais picos dos minerais predominantes. Legenda: Qz = Quartzo, DI = Dolomita

Das cinzas destas amostras, obtidas por procedimento descrito no item 3.2.2, realizamos, de forma equivalente, ensaios de Difração de Raios X,

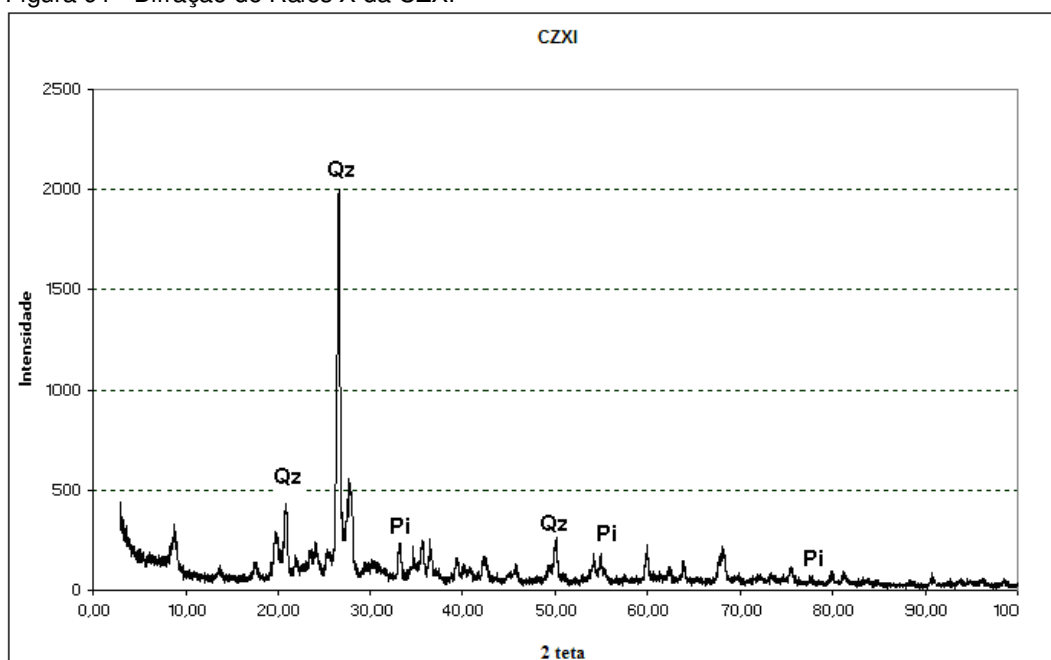
obtendo para a cinza de Xisto Superior (CZXS) o difratograma da Figura 90, para a cinza de Xisto Inferior (CZXI) o difratograma da Figura 91 e para a cinza do Calcário de Xisto (CZCX) o difratograma da Figura 92.

Figura 90 - Difração de Raios X da CZXS



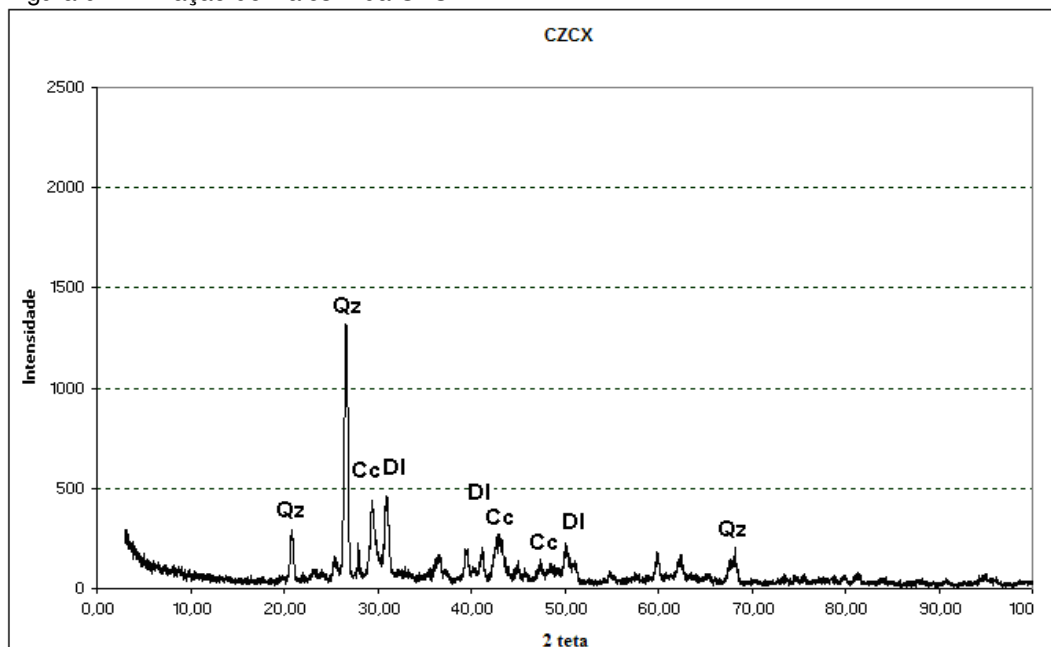
Nota: Destaque para os principais picos dos minerais predominantes. Legenda: Qz = Quartzo, Pi = Pirita

Figura 91 - Difração de Raios X da CZXI



Nota: Destaque para os principais picos dos minerais predominantes. Legenda: Qz = Quartzo, Pi = Pirita

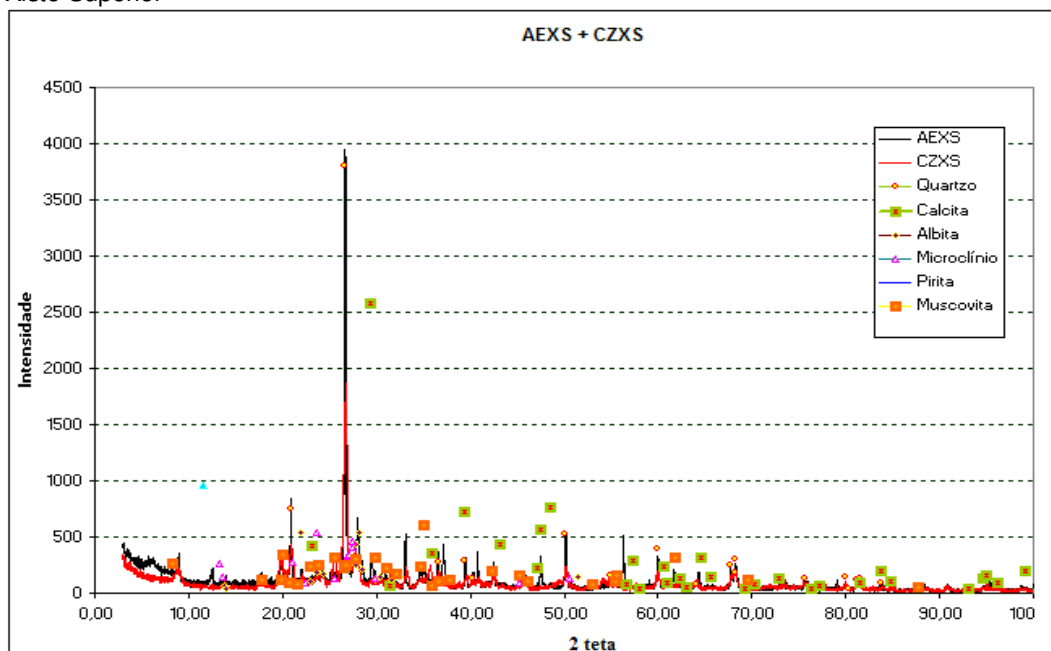
Figura 92 - Difração de Raios X da CZCX



Nota: Destaque para os principais picos dos minerais predominantes. Legenda: Cc = Calcita, Qz = Quartzo, DI = Dolomita

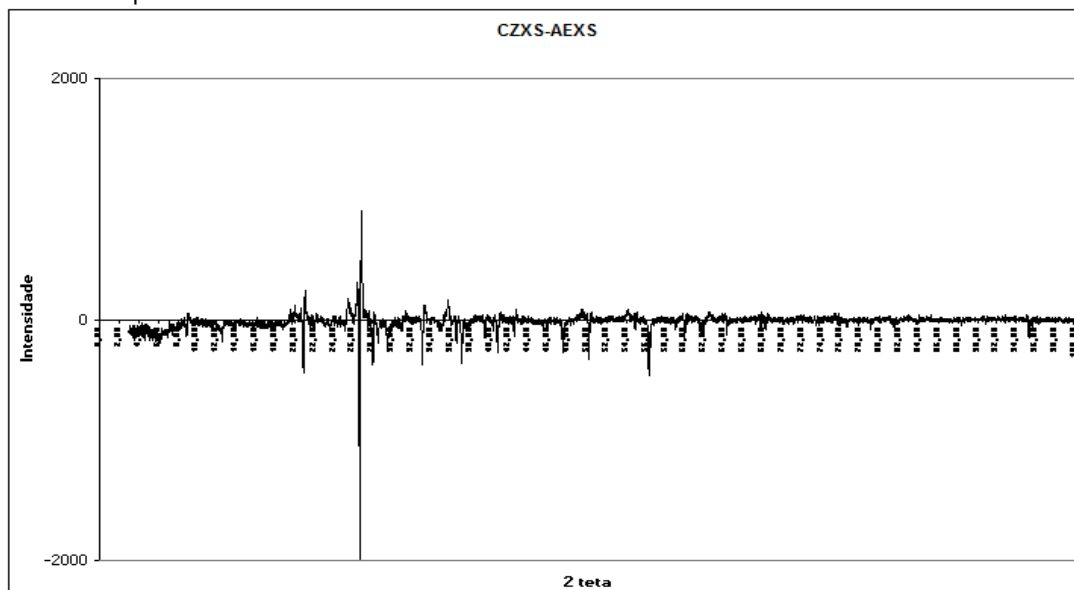
A sobreposição do difratograma do Xisto Superior com o difratograma da cinzas do Xisto Superior, e a identificação dos picos menos expressivos, revelaram a presença dos minerais: Quartzo, Pirita, Albita, Microclínio e Muscovita, conforme ilustra a Figura 93.

Figura 93 - Sobreposição do difratograma do Xisto Superior com o difratograma das cinzas do Xisto Superior



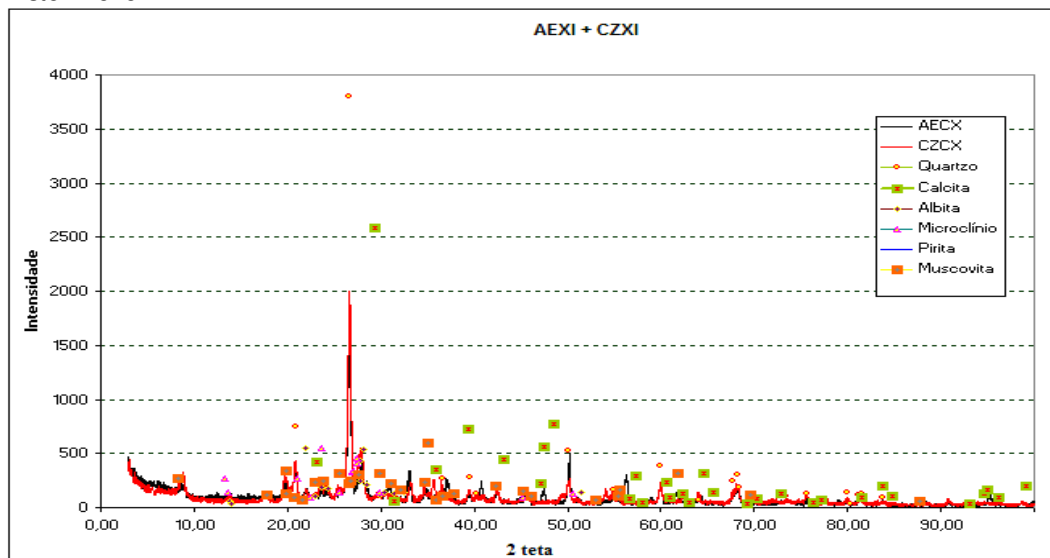
As maiores discrepâncias entre o difratograma do Xisto Superior e o difratograma das cinzas do Xisto Superior, podem ser visualizadas na Figura 94.

Figura 94 - Discrepâncias entre o difratograma do Xisto Superior e o difratograma das cinzas do Xisto Superior



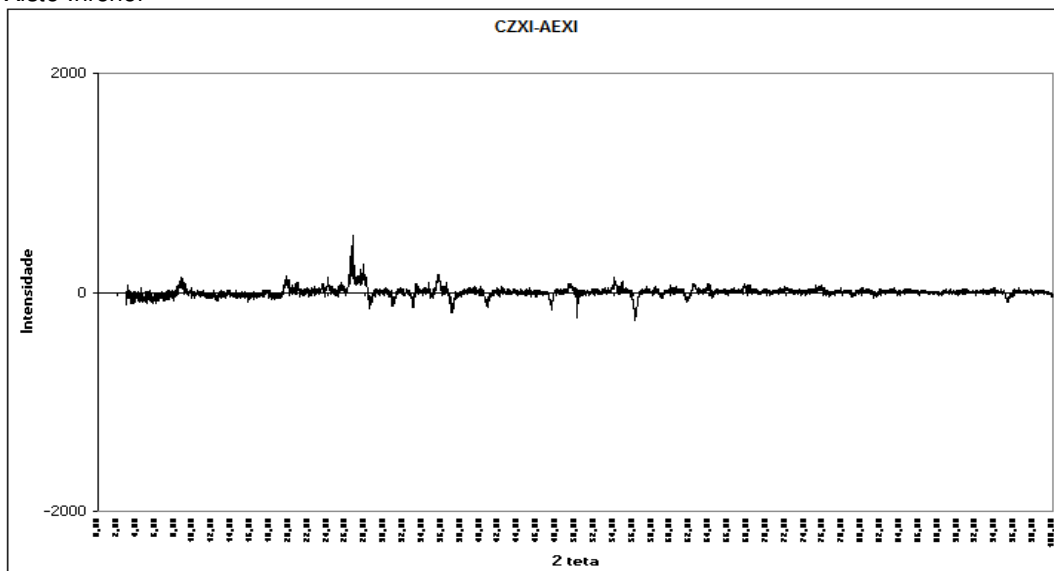
A sobreposição do difratograma do Xisto Inferior com o difratograma da cinzas do Xisto Inferior, e a identificação dos picos menos expressivos, revelaram a presença dos minerais: Quartzo, Pirita, Albita, Microclínio e Muscovita, conforme ilustra a Figura 95.

Figura 95 - Sobreposição do difratograma do Xisto Inferior com o difratograma das cinzas do Xisto Inferior



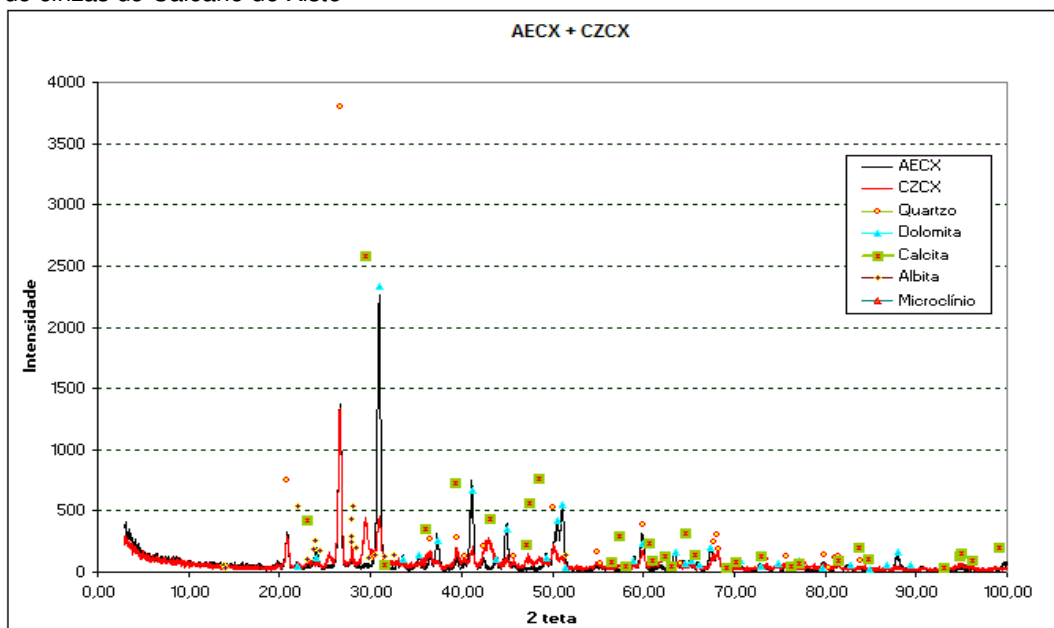
As maiores discrepâncias entre o difratograma do Xisto Inferior e o difratograma das cinzas do Xisto Inferior, podem ser visualizadas na Figura 96.

Figura 96 - Discrepâncias entre o difratograma do Xisto Inferior e o difratograma das cinzas do Xisto Inferior



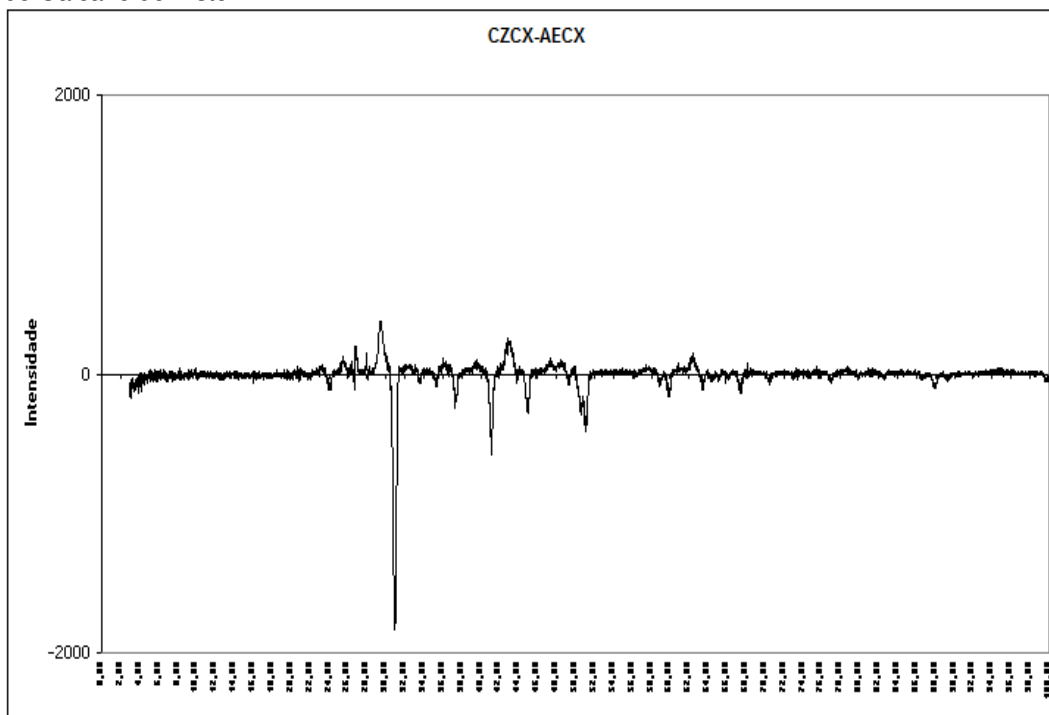
A sobreposição do difratograma do Calcário de Xisto com o difratograma das cinzas do Calcário de Xisto, e as respectivas identificações destes picos, revelaram a presença dos minerais: Quartzo, Dolomita, Albita e Microclínio, conforme ilustra a Figura 97.

Figura 97 - Sobreposição do difratograma do Calcário de Xisto com o difratograma das cinzas do Calcário de Xisto



As maiores discrepâncias entre o difratograma do Calcário de Xisto e o difratograma das cinzas do Calcário de Xisto, podem ser visualizadas na Figura 98.

Figura 98 - Sobreposição do difratograma do Calcário de Xisto com o difratograma das cinzas do Calcário de Xisto



4.6 DISCUSSÃO

4.6.1 Calcário de Xisto

Após a coleta e a avaliação dos dados analíticos obtidos para o Calcário de xisto, verificamos, por intermédio da análise de EEA-PIA que esta camada apresenta predomínio mássico dos elementos: Cálcio (15,68%), Silício (9,94%) e Magnésio (9,82%). Os teores destes elementos, conforme indicam as análises de DRX, estão associados a presença expressiva de Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e Quartzo (SiO_2) nas amostras. A corroboração fica ainda mais clara quando fazemos um balanço estequiométrico dos dados elementares obtidos via EEA-PIA com a especificação obtida via DRX. Nos dados elementares temos que a soma dos metais: Cálcio, Silício e Magnésio equivalem a 35,44%

da massa total da amostra. Considerando todo o silício na forma de quartzo, os 9,94% em massa deste elemento passam a ser 21,26% da massa do Calcário de Xisto. Como o Quartzo é termicamente estável nas condições de aquecimento trabalhadas e a massa de resíduos minerais fixos das Cinzas de Calcário de Xisto equivale a 67,33% da massa do Calcário de Xisto, constatamos teores de Quartzo elevados a 31,58% da massa total da camada calcinada.

Considerando o valor de Cálcio (15,68%), para balancear o mineral Dolomita ($\text{CaMg}((\text{CO}_3)_2)$), teríamos 72,13% da massa total do Calcário de Xisto como Dolomita. Considerando o valor de Magnésio (9,82%) para balancear o mineral Dolomita, teríamos um teor um pouco mais elevado de Dolomita, ou seja 74,51% da massa total do Calcário de Xisto.

A presença de Albita e a possível presença de traços de outros minerais não identificados na análise de Difração de Raios X pode elucidar o balanço estequiométrico com os teores de metais encontrados no PIA: 2,37 % de Ferro, 0,76% de Alumio, 0,38% de Sódio, 0,35% de Potássio e 0,32 de Manganês, além de traços de Bário (0,013%), Cobalto (0,0014%), Cobre (0,0021%), Cromo (0,0016%), Vanádio (0,0044%) e Zinco (0,0028%).

A comparação dos dados de Difração de Raios X da amostra de Calcário de Xisto com a amostra de cinzas do Calcário de Xisto, Figura 97, revelou as maiores discrepâncias nos picos relacionados a Dolomita ($\text{CaMg}((\text{CO}_3)_2)$), conforme ilustra a Figura 98, e o crescimento de picos relacionados a Calcita (CaCO_3). Desta forma inferimos que redução de massa na amostra de Cinzas de Calcário de Xisto em relação a amostra bruta de Calcário de Xisto esteja principalmente relacionada a decomposições térmicas da Dolomita e consecutiva liberação de massa na forma de Dióxido de Carbono (CO_2), conforme a primeira etapa de decomposição da Dolomita (SHAHRABI; MEHRABI; DABIRI, 2009):



A decomposição térmica completa da Dolomita forma a chamada Dolomita calcinada CaO.MgO , mas não encontramos apreciável presença de Óxido de Cálcio nos difratogramas.

Embora seja possível estimar valores de porcentagens unindo as informações elementares obtidas nas análises de EEA-PIA, Resíduos Minerais Fixos e DRX, a determinação quantitativa mineralógica poderá ser atingida com o Método de Rietveld (YOUNG, 2002).

4.6.2 Xisto Superior

A coleta e a avaliação dos dados de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado obtidos para o Xisto Superior, demonstraram predomínio mássico para Silício (18,71%) e Ferro (6,60%). Os teores destes elementos, de acordo com as análises de Difração de Raios X, estão associados a presença expressiva de Quartzo (SiO_2) e Pirita (FeS_2) nas amostras.

Considerando o valor de Silício (18,70%) para balancear o mineral Quartzo (SiO_2), teríamos 40,00% da massa total do Xisto Superior como Quartzo. Considerando todo o Ferro encontrado na camada (6,60%) como Pirita (FeS_2), teríamos um teor de 14,18% deste mineral na massa bruta do Xisto Superior.

Um balanço inicial do Ferro, supondo a presença de Hematita (Fe_2O_3) ao invés de Pirita, indicaria a presença de 9,43% em massa deste mineral. Assim, a oxidação da Pirita ($\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$) causa redução mássica da matriz inorgânica. Para entender melhor esta redução, basta lembrar que o mol do Hematita (Fe_2O_3) possui massa de aproximadamente 159,0 g, sendo 111,0 g desta massa referente ao elemento Ferro, e o mol de Pirita (FeS_2) possui massa de aproximadamente 119,6 g, sendo apenas 55,5 g, dessa massa referentes ao elemento Ferro. Em resumo, 2 mols de FeS_2 são convertidos a 1 mol de Fe_2O_3 . Desta forma, entendemos que a redução na massa das Cinzas de Xisto não é apenas fruto da matéria orgânica querogênica pirolisada, mas também da decomposição térmica do mineral Pirita.

Outra observação importante é a mudança de coloração da amostra após a realização da análise de resíduo mineral fixo, a nova tonalidade acastanhada provavelmente está vinculada a decomposição térmica da pirita, redução da matéria orgânica, e a formação de Óxidos de Ferro (Fe_xO_y). Na

decomposição da Pirita ocorre a formação do Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), que em condições de aquecimento e atmosfera oxidante é convertido principalmente a Dióxido de Enxofre (SO_2).

Embora estejamos, aparentemente, agregando oxigênio atmosférico a massa inicial da amostra, o caráter volátil das espécies sulfuradas formadas esta na realidade consumindo o enxofre da matriz inorgânica.

Embora os picos de Difração de Raios X indiquem expressiva presença de Pirita na matriz mineral do Xisto Superior, entendemos a grande probabilidade da presença de óxidos de ferro nesta amostra. A elucidação do teor de ferro não vinculado a Pirita, embora não planejada para este trabalho, é uma informação importante, que pode ser obtida com a junção do Método de Rietveld (YOUNG, 2002) a análises de enxofre total, sulfático e pirítico.

Com relação à análise do óleo bruto do Xisto Superior, o cromatograma da Figura 81 revelou um produto de ponto de ebulição inicial na faixa de 93,4 °C e ponto de ebulição final na faixa de 700,8 °C. A Figura 82 interpretada junto a Figura 83 e a Tabela 8, indica relativa elevação em massa entre os picos de Heptano e Undecano, distribuição uniforme entre os picos de Dodecano e Octacosano, distribuição decrescente entre os picos de Nonacosano e Doheptacantano, e pequena porcentagem mássica em picos maiores que Doheptacantano.

Outra informação importante fornecida na interpretação do cromatograma da Figura 82 é a presença sobressalente de picos em regiões coincidentes com normais parafinas, ou seja, alcanos de fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, não ramificados.

Uma caracterização com especiação e quantificação molecular completa do óleo bruto seria impraticável pela quantidade exorbitante de isômeros presentes, e foge do escopo deste trabalho, mas caso haja a necessidade de um conhecimento mais detalhado da fração leve (PFE <200 °C), este pode ser realizado via Cromatografia Gasosa aliada a Espectrometria de Massas, com correlação semi-quantitativa as informações analíticas fornecidas na Destilação Simulada, Tabela 8 e 9.

A presença de Albita, Microclínio, Muscovita e a possível presença de traços de outros minerais não identificados na análise de Difração de Raios X pode elucidar o balaço estequiométrico com os teores de metais encontrados

no ICP: 3,55% de Alumínio, 1,79% de Potássio, 1,23% de Magnésio, 1,19% de Sódio e 1,15% de Cálcio, além de traços de Bário (0,0372%), Cobalto (0,0036%), Cobre (0,0072%), Cromo (0,005%), Vanádio (0,0018%) e Zinco (0,0104%). Para esta camada, uma quantificação mineralógica incluindo o Método de Rietveld (YOUNG, 2002) e as informações contidas neste trabalho pode ser um caminho importante para revelar fatores termodinâmicos da rocha, peculiaridades da matriz de armazenamento da matéria orgânica e procedimentos mais efetivos para o beneficiamento da matéria orgânica desta.

4.6.3 Xisto Inferior

A avaliação dos dados de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado obtidos para o Xisto Inferior demonstraram predomínio mássico dos mesmos elementos do Xisto Superior, com porcentagens semelhantes de Silício (20,16%) e Ferro (6,20%).

Os teores destes elementos, conforme indicam as análises de Difração de Raios X, também estão associados a presença expressiva de Quartzo (SiO_2) e Pirita (FeS_2).

Considerando o valor de Silício (20,16%), para balancear o mineral Quartzo (SiO_2), teríamos um máximo 43,13% da massa total do Xisto Inferior como Quartzo.

Nas amostras de Xisto Inferior também verificamos a mudança de coloração da amostra após a realização da análise de resíduo mineral fixo, e de forma equivalente ao Xisto superior, com tonalidade final acastanhada.

A análise do óleo bruto do Xisto Inferior, com base no cromatograma da Figura 84, revelou um produto praticamente idêntico ao óleo bruto do Xisto Superior, Figura 81, com ponto de ebulição inicial na faixa de 93,4 °C e ponto de ebulição final na faixa de 613,8°C. A Figura 85 interpretada junto a Figura 86 e a Tabela 9, também indicou relativa elevação em massa entre os picos de Heptano e Undecano, distribuição uniforme entre os picos de Dodecano e Octacosano, distribuição decrescente entre os picos de Nonacosano e Doheptacantano, porém, com ausência de picos maiores que Doheptacantano.

A Figura 85, revela, de forma equivalente ao óleo bruto do Xisto Superior, a presença sobressalente de picos em regiões coincidentes com normais parafinas e a elevada presença de UCM.

De forma equivalente ao Xisto Superior, verificamos a presença de Albita, Microclínio e Muscovita na camada de Xisto Inferior. A presença de metais quantificados via EEA-PIA apresentou baixa discrepância entre as camadas, com destaque apenas ao teor de Cálcio e Silício, levemente superior na camada de Xisto Inferior. Estes resultados corroboram com as proximidades dos valores mensurados para a massa específica das camadas, e tornam fácil a dedução da composição do resíduo Finos de Xisto, que deve oscilar entre uma faixa estreita de parâmetros (Xisto Superior/Xisto Inferior).

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÃO

A camada, denominada na SIX, Calcário de Xisto apresenta predomínio mássico de Cálcio (15,68%), Silício (9,94%) e Magnésio (9,82%). Estes metais estão prioritariamente vinculados a presença de Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e Quartzo (SiO_2), que podem atingir teores minerais, respectivamente, na ordem de 74,51% e 21,26%. Desta forma, temos que a quantidade somada de Quartzo e Dolomita na amostra de Calcário de Xisto pode chegar ao máximo de 95,77% da massa desta rocha. Em quantidade bem menos expressiva, encontramos na camada a presença dos minerais Albita e Microclínio. A redução de massa da camada, após aquecimento severo, não está vinculado a presença de matéria orgânica e sim a primeira etapa da decomposição térmica da Dolomita, este processo elimina matriz inorgânica na forma de Dióxido de Carbono (CO_2) e explica o surgimento da Calcita nas Cinzas de Calcário de Xisto, mineral este, em quantidades não tão apreciáveis na amostra *in natura*.

A camada, denominada na SIX, Xisto Superior apresenta predomínio mássico de Silício (18,71%) e Ferro (6,60%). Estes metais estão prioritariamente vinculados a presença expressiva de Quartzo (SiO_2) e Pirita (FeS_2).

A camada de Xisto Superior é minoritariamente composta pelos minerais: Albita, Microclínio e Muscovita, apresenta elevado teor de matéria orgânica querogênica, que quando pirolisada, libera frações gasosas e óleo bruto. O óleo bruto obtido possui ponto de ebulição inicial na faixa de 93,4 °C e ponto de ebulição final na faixa de 700,8 °C, com Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa indicando relativa elevação mássica entre os picos de Heptano e Undecano, distribuição uniforme entre os picos de Dodecano e Octacosano, distribuição decrescente entre os picos de Nonacosano e Doheptacantano, pequena porcentagem mássica em picos maiores que Doheptacantano, com normais parafinas sobressalentes numa mistura complexa não resolvida (Em inglês UCM - Unresolved Complex Mixture).

A camada, denominada na SIX, Xisto Inferior apresenta predomínio mássico de Silício (20,16%) e Ferro (6,20%). Estes metais estão

prioritariamente vinculados a presença expressiva de Quartzo (SiO_2) e Pirita (FeS_2).

A camada de Xisto Inferior é minoritariamente composta pelos minerais: Albita, Microclínio e Muscovita, apresenta elevado teor de matéria orgânica querogênica, que quando pirolisada, libera frações gasosas e óleo bruto. O óleo bruto obtido possui ponto de ebulição inicial na faixa de 93,4 °C e ponto de ebulição final na faixa de 613,8 °C, com Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa indicando relativa elevação mássica entre os picos de Heptano e Undecano, distribuição uniforme entre os picos de Dodecano e Octacosano, distribuição decrescente entre os picos de Nonacosano e Doheptacantano, com normais parafinas sobressalentes numa mistura complexa não resolvida. Demonstrando baixa discrepância tanto na matriz inorgânica quanto na matriz orgânica desta camada e da camada superior de xisto, fator este que possibilita concluir que o Finos de Xisto possui predomínio mássico de Silício e Ferro, presença dos minerais Albita, Microclínio e Muscovita, óleo de alto UCM e predomínio parafínico, com ponto inicial de ebulição na faixa de 90 °C e ponto final de ebulição na ordem de 700 °C.

A redução da massa das Cinzas do Xisto em relação ao Xisto Bruto, tanto para o Xisto Superior quanto para o Xisto inferior, está vinculada a decomposição térmica da Pirita e a pirólise do querogênio, sendo a pirólise do querogênio muito mais significativa.

O montante destes resultados indica que o resíduo Finos de Xisto tem composição oscilante entre os estreitos parâmetros do Xisto Superior e do Xisto Inferior.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar com Espectrometria de Massas a fração leve do óleo bruto extraído das camadas de Xisto Superior e Xisto Inferior.
- Caracterizar o gás gerado no processo de pirólise do xisto.

- Verificar a aplicabilidade do Método de Rietveld: para a quantificação mineralógica dos produtos estudados neste trabalho (Xisto Superior, Xisto Inferior e Calcário de Xisto); para revelar fatores termodinâmicos da rocha, peculiaridades da matriz de armazenamento da matéria orgânica e procedimentos mais efetivos para o beneficiamento da matéria orgânica desta; elucidar o teor de ferro não vinculado ao mineral Pirita nas camadas de Xisto juntamente com as análises de enxofre total, enxofre oxidado e enxofre reduzido.

6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Glossário. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=582#x>>. Acesso em: 03 mar. de 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D-2320: Standard Test Method for Density – Relative Density of Solid Pitch - Pycnometer Method, West Conshohocken, 1998.

_____. D-3174: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, West Conshohocken, 2004.

_____. D-6349: Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry, West Conshohocken, 2008.

_____. D-7169 - Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography, West Conshohocken, 2005.

ANDRADE, F. R. D.; McREATH, I.; MADUREIRA FILHO, J. B.; ATENCIO, D. A terra sólida: minerais e rochas. In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F. (Org.) **Decifrando a terra**. 2. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009. p. 128-151.

ANJOS A. R. M; REISSMANN C. B. Influência dos resíduos da mineração do xisto no crescimento e no teor foliar de Cd, Co e Cr em plantas de aveia preta. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 26, n. 1, p. 75-79. jan./apr. 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT 10007 : Amostragem de Resíduos Sólidos, Rio de Janeiro, 2004.

ASSUNÇÃO H. K., **Parque Industrial do Xisto: Estratégia de Desenvolvimento Local para São Mateus do Sul – PR**. 2004, 150 f. Dissertação (Mestrado em Geografia: Desenvolvimento Regional e Urbano) – Departamento de Geociências, Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em: <http://200.189.113.123/diaadia/diadia/arquivos/Image/conteudo/artigos_teses/GEOGRAFIA/Dissertacoes/disserta_xisto.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2012.

ATANÁSIO G. **Relatório de conclusão de estágio na Petrobras – SIX**, 2002. 89 f. Relatório de graduação (Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <http://www.dnc.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH09/Gilson_Atanasio_PRH09_UFSC_G.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2012.

ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente..** 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968 p.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G., (Ed.) **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification.** London: Mineralogical Society, 1980. 496 p. (Mineralogical Society Monograph, n.5).

CASTELLAN G. **Fundamentos de Físico-Química.** Rio de Janeiro: LTC, 1996. Colocar n. de paginas total do livro aqui 506p.

CHAVES L. H. G.; VASCONCELOS A.C.F. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, n.1, p.84–88, mar. 2006.

COGO, S.L; BRINATTI A. M.; SAAB S. C.; SIMÕES M.L; MARTIN-NETO L.; ROSA J.A; MASCARENHAS Y.P., Characterization of oil shale residue and rejects from Irati Formation by electron paramagnetic resonance. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 39, n.1, p. 31-34, mar. 2009.

COLETO, L. São Mateus do Sul será um pólo de fertilizantes. **Paraná online.** Curitiba, 25 out. 2010. Cidades/Notícias. Disponível em: <<http://www.parana-online.com.br/editoria/cidades/news/405428/>>. Acesso em 20 jul. 2010.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction.** 3. ed. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 555 p.

GEOLOGICAL SOCIETY. Disponível em: <<http://www.geolsoc.org.uk/gsl/education/resources/rockcycle>>. Acesso em 03 de jan. de 2011.

GOOGLE MAPS, Mapa Paraná. Disponível em: <<http://maps.google.com.br/>>. Acesso em 12 de jan. de 2011.

HAN, X.; JIANG, X. Effects of retorting factors on combustion properties of shale char. 1. Pyrolysis characteristics. **Energy and Fuels**, Washington, DC, v. 23, n. 2, p. 677-682, feb. 2009.

HAWLEY, G.G. **The condensed chemical dictionary.** 8. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1971. 971 p.

IAROSZ, K. C. **Estudo do Calxisto e do Xisto Retornado por IV, DRX e determinação de algumas de suas propriedades físicas.** 2005, 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-Ray Diffraction Procedures:** for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1954. 1100 p.

KNAUS, E.; KILLEN J.; BIGLARBIGI K.; CRAWFORD P. An Overview of Oil Shale Resources. In: OGUNSOLA, O. I.; HARTSTEIN, A. M.; OGUNSOLA, O. (Ed.) **Oil Shale: A Solution to the Liquid Fuel Dilemma**. Washington, DC: American Chemical Society; Oxford University Press, 2010. (ACS Symposium Series) Disponível em: <>. Acesso em: 18 fev. 2012.

MELO, M.S.; BOSETTI E. P.; GODOY L. C.; PILATTI F. Vila Velha, PR - Impressionante relevo ruiforme. In: Schobbenhaus, C. et al. (Ed.) **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil**. Brasília: DNPM/CPRM - Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), 2002. v.1. parte 4. p. 269-277. Disponível em: <<http://www.unb.br/ig/sigep/sitio029/sitio029.pdf>>. Acesso em: 03 mar 2012.

MENDHAM, J.; DENNEY R. C.; BARNES J. D.; THOMAS M. J. K. **Vogel Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.

MINCRYST. Disponível em:
<<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>>. Acesso em 02 de fev. de 2011.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://webmineral.com/data>>. Acesso em: 02 de fev. de 2011.

PAN, Z.; FENG, H. Y.; SMITH, J. M. Rates of pyrolysis of colorado oil shale. *AIChE Journal*, Hoboken, v.31, n.5, p.721 – 728 may. 1985.

PETROBRAS. Conheça a SIX. Disponível em:
<<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/conheca/index.asp>>. Acesso em 03 de out. de 2010a.

_____. O processo Petrosix®. Disponível em:
<<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/processo/index>>. Acesso em 04 de out. de 2010b.

_____. O xisto no Brasil e no mundo. Disponível em:
<<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/oxisto/index.asp>>. Acesso em 10 de jul. de 2010c.

PIMENTEL, P. M.; SILVA C. N.; MELO M. A.; MELO M. A. F.; MALDONADO G.; HENRIQUE D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 323, p.194-199, jul./set. 2006.

PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T.H. Energia e recursos materiais da terra. In: _____. **Para entender a terra**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006 a. p. 550-583.

PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T.H. Sedimentos e rochas sedimentares. In: _____ **Para entender a terra**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006 b. p. 194-225.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994. v. 1. 621 p.

SANTOS D. C.; ZANATTA Z. G. C. N.; SILVA C. R.; FERREIRA L. H. G.; PILLON C. N. Atividade microbiana de solo fertilizado com folhelho pirobetuminoso, margas dolomíticas e fontes de fósforo. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DA EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2006, Pelotas. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2006. p. 21-24.

SANTOS L. C. **Gestão de recursos e reservas para o aumento do aproveitamento do folhelho pirobetuminoso e aumento da recuperação de sua matéria orgânica na forma dos derivados de óleo e gás**. 2009, 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia: Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SEDOR F. A.; SILVA, R. C. Primeiro Registro de Pegadas de Mesosauridae (Amniota, Sauropsida) na Formação Irati (Permiano Superior da Bacia do Paraná) do Estado de Goiás, Brasil, **Revista Brasileira de Paleontologia** v.7, n.2, p. 269-274, jul./ago. 2004.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, CPRM. Rochas Sedimentares. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1107&sid=129>>. Acesso em 18 fev. de 2012.

SHAHRAKI B. K; MEHRABI B.; DABIRI R., Thermal Behavior of Zefreh Dolomite Mine (Central Iran). **Journal of Mining and Metallurgy**, Bor, v. 45B, n. 1, p. 35-44, 2009.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SOUZA I. V. A. F.; MEDONÇA FILHO J.G.; MENEZES T.R., Avaliação da Influência Térmica das Intrusivas Ígneas no Principal Horizonte Potencialmente Gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador. **Anais...** Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes, IBP, 2004. Não paginado.

SOUZA-LIMA, W.; HAMSI JUNIOR, G. P. Bacias sedimentares brasileiras: Bacias da margem continental. **Informativo PHOENIX**, Aracaju, SE, v.5, n.50, não paginado, fev. 2003. Disponível em: <http://www.phoenix.org.br/Phoenix50_Fev03.html>. Acesso em: 03 mar. 2012.

TAIOLI, F. Recursos energéticos e meio ambiente. In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F. (Org.) **Decifrando a terra**. 2. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009. p. 486-507.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION. USEPA 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices, United States, 1996

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, Dicionário Histórico e Geográfico dos Campos Gerais. Disponível em: <<http://www.uepg.br/dicion/verbetes/a-m/folhelho.htm>>. Acesso em 18 fev. 2012.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. **Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa**. Santa Maria, RS: UFSM, 2005. 272 p.

YING-MEI, X.; JI Q.; DE-MIN H.; DONG-MEI W.; HUI-YING C.; JUN G.; QIU-MIN Z. Preparation on amorphous silica from oil shale residue and surface modification by silane coupling agent. **Oil Shale**, Tallinn, v. 27, n. 1, p. 37 - 46, mar. 2010.

YOUNG, R.A. (Ed.) **The Rietveld Method**. Oxford, UK: Oxford University Press, 2002. 298 p. (IUCr Monographs on crystallography, n.5).

ZANARDO, A.; MARQUES JÚNIOR, J. Conceitos Básicos em Mineralogia. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.) **Química e Mineralogia do Solo**: Parte I - Conceitos Básicos. Viçosa, MG: SBCS, 2009. cap 2. p. 73-150.