

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
DIVISÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO INTERDISCIPLINAR DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

SANDRA LÚCIA COGO

*Um estudo dos subprodutos e
rejeitos do Xisto por Ressonância
Paramagnética Eletrônica*

Ponta Grossa

Junho de 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Sandra Lúcia Cogo

*Um estudo dos subprodutos e
rejeitos do Xisto por Ressonância
Paramagnética Eletrônica*

Dissertação apresentada ao Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, para obtenção do título de Mestre em Ciências – Área de concentração: Física - Linha de Pesquisa: Materiais e Meios Porosos.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab

Ponta Grossa

Junho de 2008

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

C676u Cogo, Sandra Lúcia
Um estudo dos subprodutos e rejeitos do xisto por
ressonância paramagnética eletrônica / Sandra Lúcia Cogo.
Ponta Grossa, 2008.
94 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de
Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Profº. Drº. Sérgio da Costa Saab.


1. Xisto. 2. Cal xisto. 3. Fino do xisto. I. Saab, Sérgio da
Costa. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Ciências. III.T.

CDD: 530

TERMO DE APROVAÇÃO**SANDRA LÚCIA COGO****"UM ESTUDO DOS SUBPRODUTOS E REJEITOS DO XISTO POR RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA".**

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

Orientador:



Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab
Departamento de Física - UEPG/PR.



Profa. Dra. Tânia Toyomi Tominaga
Departamento de Física – UNICENTRO/PR



Prof. Dr. André Maurício Brinatti
Departamento de Física – UEPG/PR.

Ponta Grossa, 27 de Junho de 2008.

“Nós mesmos sentimos que o que fazemos é uma gota no oceano,
mas o oceano seria menos se essa gota faltasse.”

Madre Teresa de Calcutá, 1996.

Agradecimentos

Ao Senhor do Espaço, que faz tudo acontecer no tempo e na hora certa.

À família maravilhosa que eu possuo, minha mãe, irmãs e sobrinhos.

Ao Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab, meu orientador, pela paciência, companheirismo e a culta convivência durante o transcorrer desse trabalho.

Aos amigos do mestrado, pelo apoio e colaborações com este trabalho.

A EMBRAPA Instrumentação Agropecuária de São Carlos (SP) pela facilidade nas medidas de RPE.

Ao Dr. Marcelo Simões – Embrapa/São Carlos/SP – pelas várias ajudas nas medidas de RPE.

Ao IAPAR/PG/PR representado pela figura do Dr. Jadir Aparecido Rosa, que gentilmente nos forneceu o material (as amostras) para a pesquisa que gerou essa dissertação.

Aos Professores do Grupo pela aprendizagem no decorrer do mestrado, bem como a todos os demais.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta dissertação.

Resumo

No Brasil existem três grandes bacias sedimentares e uma delas é a bacia sedimentar do Paraná, a qual abrange vários estados brasileiros. Com base em preocupações ambientais e de reaproveitamento dos resíduos ali acumulados, técnicas espectroscópicas podem ser usadas, para uma melhor caracterização desses subprodutos e rejeitos do minério Xisto (folhelho pirobetuminoso) da porção da Formação Irati, explorado e extraído pela mineradora da Petrobrás, a Petrosix, instalada desde 1970, que transforma a matéria orgânica contida nesse minério em óleo, gás e água. As amostras de Cal Xisto (CX), Fino do Xisto (FX) e Xisto Retortado (XR) foram recolhidas, em fases diferentes do processo lá desenvolvido (desde a mineração a pirólise) e logo após maceradas e desagregadas em peneira de 1 mm, foram calcinadas em temperaturas diferentes (200, 400 e 700 °C) e lavadas em peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para estudo do radical orgânico. Utilizando a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foram observados os sinais de Fe³⁺ e Mn²⁺, assim como do radical orgânico em g=2,003. Um sinal em g=2,000±3 foi observado nas amostras de CX e FX, tanto nas amostras calcinadas como nas não calcinadas. Quando realizada a lavagem com H₂O₂ nas amostras, este sinal aparece tanto nas amostras de CX e FX como também na amostra do XR. Este sinal pode ser atribuído a um defeito na estrutura do quartzo.

Palavras chave: Xisto, Cal Xisto, Fino do Xisto, RPE.

Abstract

In Brazil there are three major sedimentary basins and one of them is a sedimentary basin of Parana, which covers several states. Based on environmental concerns and reuse of waste accumulated there, spectroscopic techniques can be used to better characterize the byproducts of ore tailings and oil shale exploited, extracted this basin, in the portion of Irati formation, a mining of Petrobras, the Petrosix, installed since 1970, which transforms the organic matter contained in the ore in oil, gas and water. Samples of calschist (CS) shale fine (SF) and retorted shale (RS) were collected in different stages of the process there developed (from the mining to pyrolysis) and after macerated and broken down into sieve of 1mm to are calcined at different temperatures (200, 400 and 700 ° C) and washed in hydrogen peroxide (H₂O₂) to study the organic radical. Using Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) were observed signs of Fe³⁺, Mn²⁺, as well as the organic radical in $g = 2,003$. A sign in $g = 2,000 \pm 3$ was observed in samples of CS and SF, both in the samples calcined and in not calcined. When done the washing with H₂O₂ in the samples, this signal appears both in samples of CS and SF as well as the sample of the RS. This signal can be attributed to a defect in the structure of the quartz.

Keywords: Oil shale, Calschist, Shale fine, Retorted shale, EPR.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	16
Capítulo 2 – Revisão de Literatura	22
2.1. Formação Irati	22
2.2. - Minerais formadores de Rocha (aspecto composição química)	25
2.3. Processo Petrosix	29
2.4. Caracterização do Xisto Retortado	32
Capítulo 3 – Técnica Espectroscópica de RPE	36
3.1. Largura de Linha e Tempo de Relaxação	42
3.2. Quantidade de Radical Livre	45
3.3. Interação Hiperfina	46
3.4. O Aparelho de RPE	48
Capítulo 4 – Materiais e Métodos	52
4.1. Amostras	52
4.2. Aquisição de Dados por RPE	53
4.3. Aquisição de Dados por IV	54
4.4. Aquisição de Dados por DRX	55
4.5. Aquisição de Dados por FRX	56
Capítulo 5 – Resultados e Discussões	57

5.1. Análise do Ferro e Manganês	57
5.1.1. Sem calcinação	57
5.1.2. Com Variação de Temperatura (calcinado)	61
5.2. Análise dos Espectros do Radical Orgânico	70
5.2.1. Amostras Sem Calcinar	70
5.2.2. Amostras Calcinadas	72
5.3. Análise do Espectro na Região do Radical Livre com Lavagem de H ₂ O ₂	78
5.4. Saturação de Potência	84
Capítulo 6 – Conclusões	86
Capítulo 7 – Trabalhos Futuros	87
Referências Bibliográficas	88

Lista de figuras

Figura 1 - Localização no território brasileiro: 1) Ocorrência de Xisto; 2) Estado do Paraná e 3) São Mateus do Sul.	17
Figura 2 - Corte típico da Formação Irati em São Mateus do Sul - Paraná.	18
Figura 3 - Composição de uma rocha sedimentar: matriz mineral/matéria orgânica.....	19
Figura 4 - SIX - Processo Petrosix (mineração, tratamento e retorta), (Petrobrás, 2006)	30
Figura 5 - Efeito Zeeman para uma partícula de momento angular $M_s = \pm 1/2$	41
Figura 6 - Níveis de energia esperados para o íon de Mn^{2+} , com $S = 1/2$ e $I = 5/2$	47
Figura 7 – Espectro de RPE de uma amostra de manganês, em que o Mn^{2+} possui $I = 5/2$ e, portanto 6 linhas hiperfinas e espaçamento hiperfino de $A = 87$ G.	48
Figura 8 – Foto de um espectrômetro de RPE (Melo, 2002)	49
Figura 9 – Esquema do espectrômetro de RPE utilizado na parte experimental.	50
Figura 10 - a) Sinal da absorção de RPE, b) sinal da primeira derivada da absorção e c) sinal da segunda derivada da absorção.....	51
Figura 11 - Espectro da amostra Xisto Retortado obtido por EPR, (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).....	58
Figura 12 - Espectro da amostra Fino do Xisto obtido por EPR, (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).....	59

Figura 13 - Espectro da amostra CX obtido por EPR, (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).....	60
Figura 14 - Intensidade de absorção em função do Campo Magnético.....	61
Figura 15 - Espectro de RPE na região de 50 – 5000G da amostra de CX calcinada na temperatura de 200° C	62
Figura 16 - Intensidade de absorção em função do campo magnético para a amostra de CX calcinada em 200 °C	63
Figura 17 - Espectro de RPE na região de 50-5000 G da amostra de CX, calcinada a temperatura de 400° C.....	64
Figura 18 - Espectro de RPE da amostra de CX na região do Mn ²⁺ calcinada na temperatura de 400° C.	65
Figura 19 - Espectro de RPE na região de 50-5000 G da amostra de CX calcinada na temperatura de 700° C	66
Figura 20 - Espectro de RPE na região de 50-5000 G da amostra de XR calcinadas nas temperaturas : a) 200 °C e b) 400° C.....	67
Figura 21 - Intensidade de absorção em função do campo magnético para a amostra do XR em temperatura de 400° C num campo de 3 kG	68
Figura 22 - Espectro de RPE na região de 50-5000 G da amostra de FX nas temperaturas de a) 200 e b) 400° C	69
Figura 23 - Intensidade de absorção em função do campo magnético sem calcinação para subprodutos do Xisto (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).....	71
Figura 24 - Intensidade de absorção em função do campo magnético na temperatura de 200° C para subprodutos do Xisto (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).....	73

Figura 25 - Intensidade de absorção em função do campo magnético na temperatura de 400° C para subprodutos do Xisto (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).....	74
Figura 26 - Intensidade de absorção em função do campo magnético na temperatura de 700° C para subprodutos do Xisto (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).....	75
Figura 27 - Comparação da concentração do radical livre em função da variação de temperatura para as amostras de CX, FX e XR	77
Figura 28 - Intensidade da derivada da absorção em função do campo magnético na temperatura ambiente para subprodutos do Xisto sem tratamento (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G) e tratados com H ₂ O ₂ (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 1,0 G)	79
Figura 29 - Espectro de infravermelho do XR a temperatura ambiente	81
Figura 30 - Difração de Raios-X do XR a temperatura ambiente.....	82
Figura 31 - Curva de saturação de potência para as amostras de XR, FX e CX sem calcinar.....	85

Lista de tabelas

Tabela 1 - Identificação dos minerais do Xisto, por Espectroscopia de Infravermelho (Farmer, 1974)	28
Tabela 2 - Valores do fator espectroscópico g , largura de linha pico a pico ΔH_{pp} e quantidade de radical livre orgânico RLO das amostras de CX, FX e XR sem calcinar	71
Tabela 3 - Valores do fator espectroscópico g e largura de linha pico a pico ΔH_{pp} das amostras de CX, FX e XR sem calcinar.....	72
Tabela 4 - Valores do fator espectroscópico g , largura de linha pico a pico ΔH_{pp} e quantidade de radical livre orgânico RLO das amostras de CX, FX e XR a 200° C e 400° C ..	76
Tabela 5 - Resultados obtidos dos radicais inorgânicos nas amostras de CX, FX e XR nas Temperaturas de 200° C e 400 °C.....	76
Tabela 6 - Resultados obtidos Fluorescência de Raio X para as amostras de xisto	83

Lista de siglas

ONGs	Organizações Não Governamentais
FI	Formação Irati
CX	Cal Xisto
FX	Fino do Xisto
XR	Xisto Retortado
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
ESR	Ressonância de Spin Eletrônico
DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
DRIFTS	Infravermelho com Reflexão Difusa
Mn	Manganês
S/g C	Spin por grama de carbono orgânico
p.p.	Pico a pico
Cr	Cromo

1. Introdução

A exploração dos recursos que a natureza oferece sempre ocorreu em qualquer parte do planeta e sempre ocorrerá, mas para que essa exploração continue a ocorrer, inúmeras pessoas organizam-se em grupos, criando até mesmo ONGs, oficiais ou não, com a colaboração de vários dirigentes de países, para juntos estudarem a melhor maneira de evitar impactos ambientais, que causem danos permanentes ao planeta. A exploração natural é uma atividade que deve acontecer de forma consciente, levando em consideração a relação custo-benefício, uma vez que a maioria das fontes de exploração da natureza não são renováveis, principalmente no setor da mineração (Paleontologia, 2000).

Uma melhor caracterização da estrutura mineral poderá agregar benefícios (valores), uma vez que, no Brasil, existem três grandes bacias sedimentares (intracratônicas fanerozóicas) e, sem dúvida, uma das mais estudadas é a bacia sedimentar do Paraná, que abrange os estados brasileiros de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, onde é encontrado e extraído o minério Xisto (folhelho pirobetuminoso). Na região sul dessa bacia sedimentar do Paraná, na porção da Formação Irati (FI), é extraído por uma

mineradora da Petrobrás conhecida como PETROSIX ou SIX/PETROBRÁS (Superintendência e Industrialização do Xisto) instalada, in locu, desde 1970, (Petrobrás, 2006).

A figura 1, apresenta o mapa do Brasil com a localização do minério Xisto, a localização da cidade de São Mateus do Sul (Paraná), onde está localizada a porção da Formação Irati.

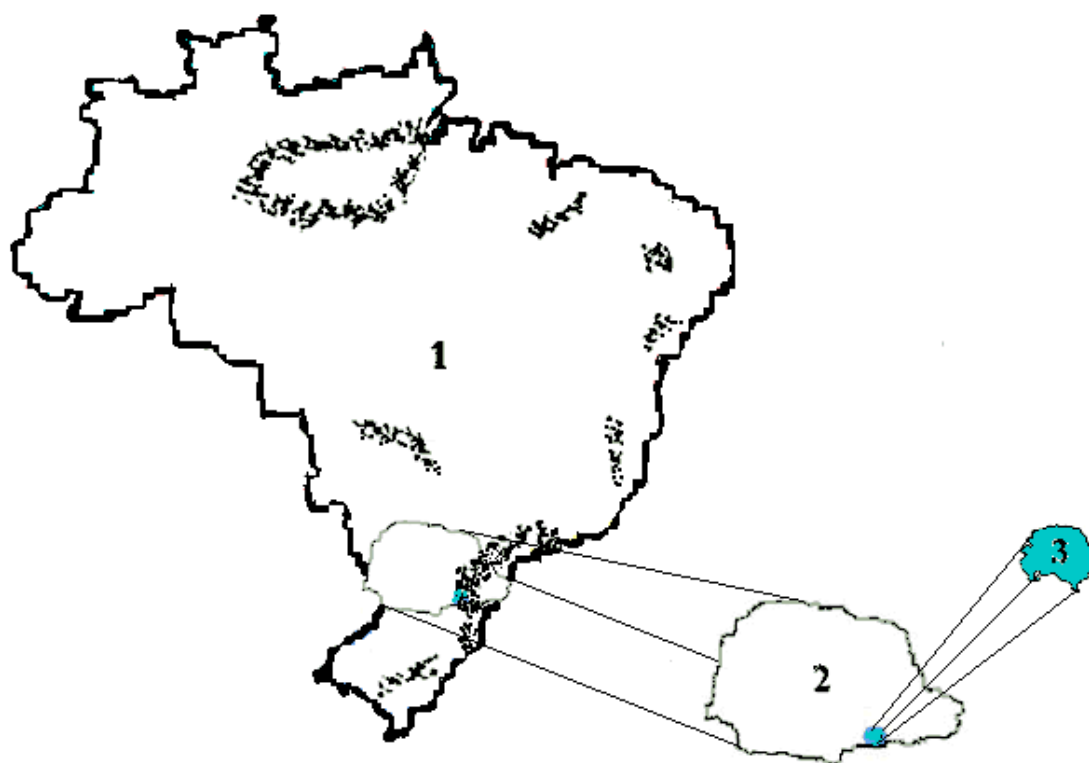


Figura 1: Localização no território brasileiro: 1) Ocorrência de Xisto; 2) Estado do Paraná e 3) São Mateus do Sul.

A FI apresenta uma intercalação rítmica de rocha carbonática (calcário ou dolomito) e folhelho negro pirobetuminoso ou Xisto betuminoso (mineral com alto teor de matéria orgânica e enxofre), como verificamos na figura 2. Assim ao se

caracterizar a FI deve-se tomar muito cuidado, pois a bacia sedimentar do Paraná tem uma formação policíclica (Fúlfaro, 1972), ou seja, formou-se por mais de um ciclo de sedimentação, então cada unidade estratigráfica representa um ambiente deposicional consideravelmente diferente das unidades adjacentes. Numa estratificação plano-paralela regular, nota-se bem a alternância de rochas carbonáticas e folhelhos e um certo degrau assimétrico, devido a silificação de algumas camadas (Menegon, 1990).

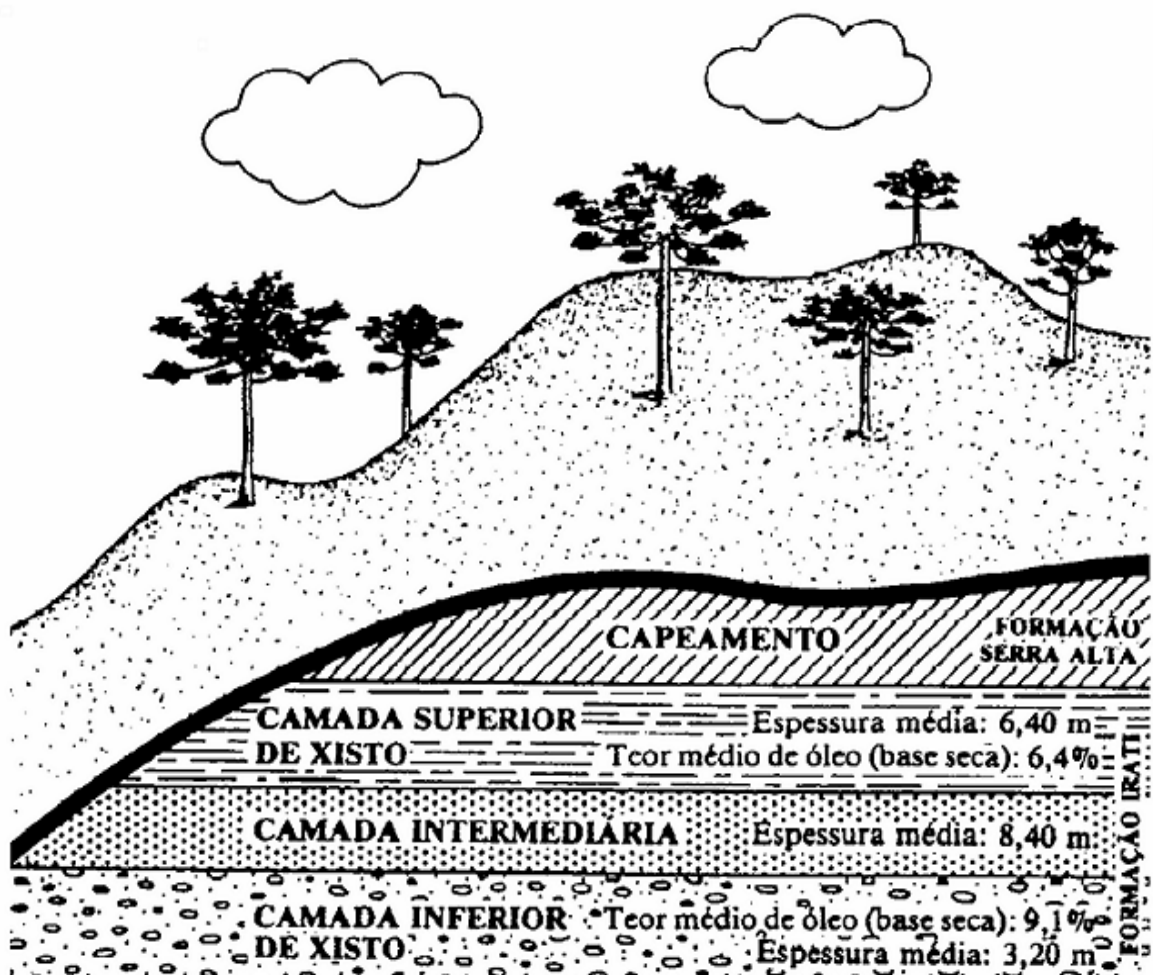


Figura 2: Corte típico da Formação Irati em São Mateus do Sul – Paraná, (Petrobras, 2006).

O Xisto da FI recebe o nome de “Xisto betuminoso” ou “folhelho pirobetuminoso” por ser uma rocha sedimentar do tipo oleígena, normalmente argilosa, que contém betume e querogênio, figura 3, um complexo orgânico que se decompõe termicamente e produz óleo e gás. Seu processamento gera inúmeros produtos, subprodutos e rejeitos e suas características dependem do tipo de matéria orgânica e inorgânica que possuem, devido ao solo onde foram formados. O querogênio pode ser descrito ainda, como uma macromolécula muito complexa que através da degradação térmica “craking” é possível determinar a sua composição subdividindo-o em classes de compostos (C_1 , C_2-C_5 , C_6-C_{15} , C_{15+} , etc), (Silverstein,1994).

A figura 3 mostra a composição de uma rocha sedimentar, como é o caso do Xisto, que possui uma parte mineral e outra orgânica.

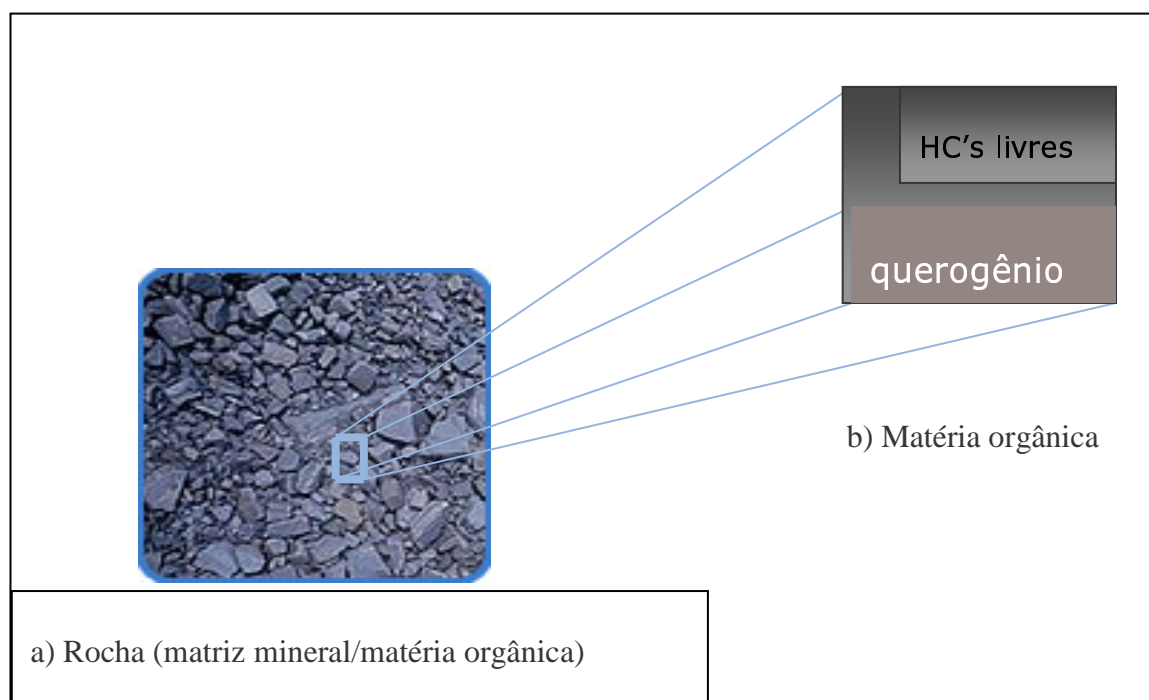


Figura 3: Composição de uma rocha sedimentar de Xisto: a)matriz mineral/matéria orgânica b)parte orgânica.

O objetivo deste trabalho é a caracterização dos subprodutos e rejeitos do Xisto da Formação Irati, usando técnica espectroscópica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

Esta dissertação está dividida em 7 capítulos, incluindo este (capítulo 1), na seguinte ordem:

O capítulo 2 faz uma revisão da literatura onde descrevem-se as principais contribuições ao estudo do rejeito e subprodutos do Xisto (CX, FX e XR) a partir de artigos, dissertações, teses, e páginas de Internet encontrados.

No capítulo 3 é apresentada a Técnica da Espectroscopia de RPE.

Os materiais e métodos utilizados são apresentados no capítulo 4, o qual descreve como as amostras do rejeito e subprodutos do Xisto foram selecionadas, preparadas e analisadas.

Resultados e discussões têm-se no capítulo 5, onde se comparam os resultados de RPE do Xisto apresentados com a literatura, sendo os mesmos discutidos, juntamente com as principais contribuições analisadas. Este capítulo objetiva uma melhor caracterização das transformações estruturais do rejeito de retortagem e subprodutos produzidos pelo processo químico na faixa de temperatura entre 100° e 700° C e também os efeitos produzidos pela lavagem com H₂O₂ (peróxido de hidrogênio). Os resultados estudados são comparados e analisados com a literatura já existente; (Abragam & Bleaney 1970; Bersohn e Baird 1966; Tissot e Welte et al.

1984; Fonseca et al. 1984 e 1989; Souza 1994, 1997 e 2001), onde está discutido um sinal inédito, na amostra do XR quando utilizado peróxido de hidrogênio.

Reservamos para as conclusões o capítulo 6, para propostas de futuros trabalhos o capítulo 7 e por último temos as referências bibliográficas.

2. Revisão de literatura

2.1 - Formação Irati

A Formação Irati é uma intercalação rítmica de rocha carbonática (calcário ou dolomito) e folhelho negro pirobetuminoso (rocha com alto teor de matéria orgânica e enxofre) mais conhecido como Xisto, como já mencionado anteriormente. Nesta formação quase não se tem intercalação rocha carbonática/folhelho por possuir uma estratificação plano–paralela regular com alternância de rocha carbonática e folhelho.

A Formação Irati é correlata a diversas unidades litoestratigráficas. Além dos já referidos sedimentos cenozóicos e as rochas básicas e intermediárias mesozóica, como podemos ler nos trabalhos estratigráficos feitos por ALMEIDA & BARBOSA (1953), VIEIRA (1973), SOARES & LANDIM (1973) e MATTOS (1995).

Essa unidade geológica que faz parte do chamado Grupo Passa Dois, no qual representa a base, tendo sido depositada durante o Permiano Superior. Na base pode ocorrer, na região de estudo, camada delgada de arenito de granulação fina a grossa, seixoso, ou conglomerado com seixos de sílex e quartzo (Barbosa & Gomes,

1958). A espessura máxima na área não excede os 20 metros, mas encontra-se bastante difundido na região (Schneider et al., 1985).

Hachiro & Coimbra, 1993, e depois Hachiro, 1997, em tese de doutoramento, assinalaram que, na verdade, esta unidade estratigráfica é um subgrupo (o Subgrupo Irati), composto por duas formações: Formação Taquaral e Formação Assistência. Estipularam, ainda, que a Formação Assistência é dividida em dois membros: Membro Morro do Alto (interior) e Membro Ipeúna (superior).

Segundo os autores Hachiro & Coimbra (1993) a Formação Irati é constituída por:

- Arenitos conglomeráticos e arenitos lamosos;
- Folhelhos siltico-argilosos e folhelhos argilo-siltosos;
- Calcilutitos dolomitizados e silicificados lenticulares e silexitos;
- Folhelhos argilosos betuminosos, calcilutitos dolomíticos;
- Gipsita, anidrita e silexistos;
- Folhelhos siltico-argilosos betuminosos e calcilutitos dolomitizados e silificados;
- Folhelhos silticos-argilosos e silitos arenosos, glauconíticos e fósseos;
- Dololutitos laminados, brechas carbonáticas intraformacionais e rochas silexíticas;
- Folhelhos argilo-siltosos delgados e dololutitos e calcilutitos dolomitizados silicosos;
- Calcilutitos dolomitizados e silicificados e folhelhos argilo-siltosos espessos.

O ambiente deposicional da Formação Irati é passível de controvérsias. Parece representar ambiente marinho de águas rasas (Schneider et al., 1985), em bacia ou bacias grandemente confinadas, em clima adequado à precipitação de calcários e condições físico-químicas favoráveis à sua dolomitização e à acumulação da matéria orgânica geradora dos pirobetumes.

Mendes et al. (1966) julgam que a Formação Irati, representa uma fase redutora dentro de um ciclo maior de sedimentação subaquática. Já o trabalho de Hachiro & Coimbra (1993) interpretou o ambiente como sendo um sistema deposicional de plataforma que se expandiu no Permiano Superior, e em outro trabalho individual de Hachiro (1997), esta unidade estratigráfica, sedimentada em plataforma rasa de um mar intracontinental do Neopermiano com predomínio de ambiente anóxico.

Em dissertação de mestrado Souza (1999) caracterizou química, mineralógica e textualmente as rochas e os solos da Formação Irati aflorantes na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, a fim de utilizá-los como aditivo para cerâmica de revestimentos.

O trabalho de Rejeito de Retortagem feito por J.J.F. Sousa (1997) declara que os rejeitos do Processo Petrosix exigem um aprofundamento no conhecimento fundamental deste material, principalmente quanto a sua microestrutura. Neste trabalho, Sousa caracteriza as transformações estruturais do rejeito de retortagem produzidas pelo processo de queima na faixa de temperaturas entre 100 e 1000° C

durante 2 horas e os efeitos da ação das lixiviações ácidas, comparando-os com o trabalho feito por Fonseca et al. (1984).

E ainda, Abragam & Bleaney (1970), descrevem a RPE como uma técnica extremamente sensível na detecção de propriedades eletrônicas, informado sobre a simetria e a concentração relativa das espécies paramagnéticas presentes (íons ou complexos), como o Xisto.

2.2 - Minerais formadores de Rocha (aspecto da composição química)

A rocha é identificada como material componente da crosta terrestre ou litosfera e as partículas sólidas que compõem essas rochas são os minerais (substância inorgânica e natural, com composição química e estrutura definida), (Caputo, 1975).

Apenas em torno de 15 minerais são formadores de rochas entre os inúmeros minerais existentes (Caputo,1975), são eles:

Silicatos: feldspato, mica, quartzo, serpentina, clorita, talco.

Óxidos: hematita, magnetita, limonita.

Carbonatos: calcita, dolomita.

Feldspato – Os silicatos duplos de Al e de um metal alcalino ou alcalino ferroso (K, Na ou Ca). As principais são ortoclasita; anortita; albita combinação dá o plagioclásio – sofrem decomposição mais ou menos acentuada pela água carregada de CO_2 (argila branca ou caulim). Constituem quase a metade dos minerais da crosta.

Mica – Os ortossilicatos de Al, Mg, K, Na ou Li e mais raramente Mn e Cr (são lamina delgadas e flexíveis). Os principais são muscovita (mica branca) e biótica (mica preta).

Quartzo – mais importante dos silicatos; de composição química SiO_2 , sílica cristalina pura. Seus cristais têm forma de prisma hexagonal, tendo nas bases, pirâmides hexagonais. Mineral mais resistente aos agentes de intemperismo com a água e a variação da temperatura; por isso, passam quase que incólume da rocha aos solos. Apresenta-se também em forma amorfa, como é o caso da opala.

Serpentina (verde), clorita (verde) e talco à verde ou branco – esverdeada.

Hematita (FeO_3), magnetita (FeO_4) e limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), - óxidos de calcita (CO_3Ca) e dolomita [$(\text{CO}_3)_2\text{Ca Mg}$] – principais do grupo carbonatos diferente pela maior dureza (dolo) e fraca reação (dolko).

Gesso ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (LO_4Ca) diferem pela água, estrutural e conseqüentemente pela densidade e dureza.

Minerais argílicos – complexos de silicatos e alumínio hidratados formadores de solos, são: caulinita, ilita e montmorilonita (instável em H_2O) reconhecido por

ensaios aos Raios X. A radiação denominada de raios X é um tipo de radiação eletromagnética. Com comprimento de onda, da ordem de 10^{-10} m. A radiação é produzida quando elétrons com energias elevadas colidem com um alvo sólido (metálico) e são freados no interior deste alvo (Santos Souza, 1989; Culitty, 1978).

Esses minerais e outros encontrados nos subprodutos e rejeitos do Xisto são identificados por várias técnicas, uma delas é a espectroscopia do infravermelho (devido a movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula na região do infravermelho), (Stuart, 1996).

Na tabela 1 é mostrado a identificação dos minerais de acordo com Farmer (1974), com as seguintes considerações:

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

Mineral	Identificação das bandas	
	Região (cm^{-1})	Características
Argilominerais do Grupo 2:1, Micas		
Ilita Duas folhas de silicato tetraédrico e uma folha de hidróxido octaédrico)	3630	pico forte
	3400	pico fraco
	1640	pico fraco
	1150	ombro
	1080-72	ombro
	1025-10	pico muito forte e largo
	927-20	ombro largo
	870	ombro
	824-22	pico muito largo e fraco
	804-797	pico fraco
	777-53	pico largo e fraco
	709	pico muito fraco
	620	ombro
	530-25	pico muito fraco e largo
	470-65	pico muito fraco e largo
435-30	ombro largo	
Camadas Mistas		
Muscovita	3730	pico forte
	3448-30	pico forte
	1075-60	ombro
	1030-21	pico forte e largo
	1000-991	ombro
	940-24	pico fraco e largo
	831-27	ombro
	810	pico muito fraco
	755-50	ombro
	692-87	muito fraco e largo
435-15	ombro	
Paragonita	3640	pico médio
	1082	ombro
	994	pico muito forte e largo
	930	ombro
	875	ombro
	834	ombro
	808-03	pico fraco
	755-50	pico muito fraco
	695	ombro
	650	ombro
625-15	ombro	
590	ombro largo	
Biotita	3700	pico fraco e largo
	3448	pico forte
	1067-50	ombro
	1023-988	pico forte e largo
	1620-13	pico forte
	975-70	ombro
	920	ombro
	612	ombro largo
462-49	pico forte e largo	
Clorita	3660	ombro
	3560	pico médio
	3400	pico médio
	3340	pico médio e largo
	1640	pico muito forte e largo
	1610	pico muito forte e largo
	1081	pico muito forte
	940	ombro
	825	pico muito forte
	692	pico médio e largo
	612	pico médio
	555	ombro largo
528	pico forte e largo	
475	pico forte e largo	
Argilominerais do Grupo da Caolinita		
Grupo da Caolinita	3696	pico forte
	3670-56	ombro médio
	3645	ombro
	3630-241	pico muito forte
	1117-05	pico forte
	940-35	ombro médio
	918-09	pico forte
	800-784	ombro
	760-48	ombro
	700-686	pico médio
	605	pico fraco
	542-35	pico forte
475-68	pico forte	
435-28	pico forte	
Dolomita		
Dolomita	2900	pico muito fraco
	2530	pico muito fraco
	2300	pico muito fraco
	1818-10	pico muito fraco
	1620	pico fraco
	1450-30	pico muito forte e largo
	1315	ombro
	896-79	pico médio
Feldspatos Plagioclásio		
Albita	1165-50	ombro médio e largo
	1133	ombro médio
	1103-1095	ombro médio
	1045-28	ombro médio
	1010	ombro
	1004-99	pico muito forte
	650-45	pico forte
	610	ombro largo
	587	pico médio e largo
	533	pico médio
	470	ombro
	460	pico médio
425	pico médio	
Anortita	1440	pico fraco e largo
	1160-35	pico forte
	1085-77	pico médio
	773	ombro
	758-56	pico fraco e largo
	728-27	pico fraco e largo
	668-62	ombro
	484-67	pico fraco
	470	pico fraco e largo
	433	ombro
Gipsita		
Gipsita	2195	pico médio e largo
	1693-80	pico fraco
	1630-22	pico forte
	1093	pico fraco
	1018	pico muito fraco
	720	pico muito fraco
	673-61	pico médio
	605-595	pico médio e largo
470-60	pico médio e largo	
Pirita		
Pirita	1190	ombro largo
	1150	ombro largo
	1125	ombro largo
	1110	ombro largo
	418	pico forte
	412	ombro
Quartzo		
Quartzo	1200	pico muito fraco
	1172-70	ombro
	1150	ombro
	1090-76	pico muito forte e largo
	915	pico muito fraco
	697-2	pico fraco
	668	pico fraco
	522-03	pico médio
	479	pico forte
	462-50	pico forte

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

2.3 - Processo Petrosix

A tecnologia utilizada na Usina da Petrobrás, chamada Petrosix, como mostra a figura 4, tem como principal característica a simplicidade operacional, resumidamente, o Xisto é minerado a céu aberto e passa por um britador que o reduz a pedras de 6 a 70 mm, promovendo sua seleção e levando-as a uma retorta para sofrer a pirólise sob uma temperatura de aproximadamente 500°C. A ação do calor libera o conteúdo orgânico na forma de óleo e gás. O processo de retortagem corresponde a esse tratamento térmico onde a rocha é aquecida a altas temperaturas e em atmosfera isenta de gás oxigênio.

Uma melhor explicação da figura 4, sobre o processo Petrosix desenvolvido pela Petrobrás, que tem como objetivo de extrair e recuperar o óleo de Xisto, além dos produtos como gás e enxofre. Nele, o xisto é minerado a céu aberto, como já mencionado, e transportado por caminhões até o setor de britagem onde ocorre a redução da granulometria das partículas, pois o processo de pirólise, que ocorre em um reator de leito móvel, utiliza somente partículas com dimensões que variam entre 6 mm e 70 mm.

As partículas são conduzidas por correias transportadoras até o topo do reator, que é um vasto cilindro vertical, denominado retorta Petrosix. Este é alimentado pelo topo e a carga segue o fluxo descendente, atingindo o leito de pirólise.

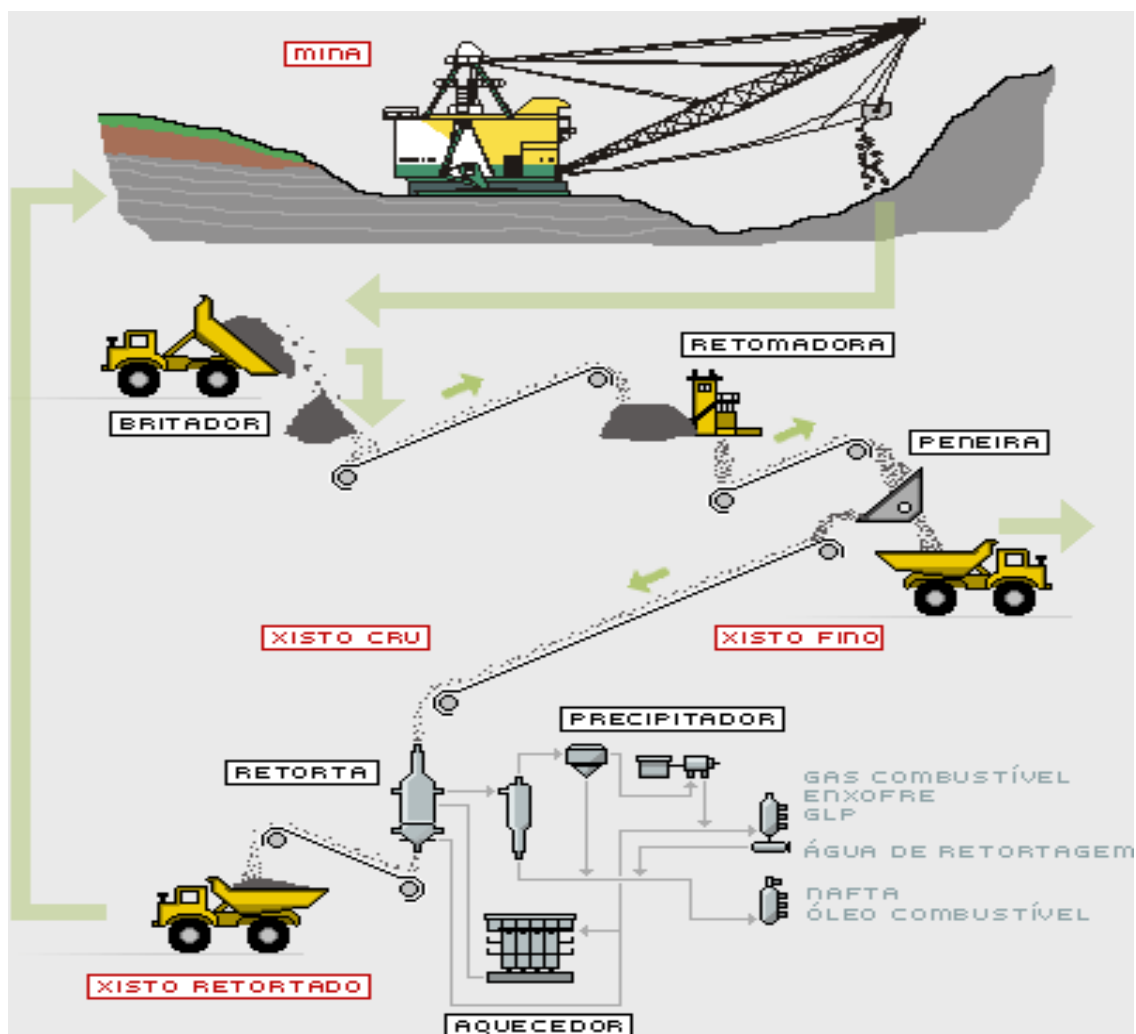


Figura 4: SIX - Processo Petrosix (mineração, tratamento e retorta), (Petrobras, 2006).

No interior da retorta, há quatro zonas distintas. A primeira é denominada de zona de secagem, na qual o Xisto entra em contato com a corrente ascendente de gases quentes por aquecimento, onde perde a umidade. Em seguida, inicia-se a zona de aquecimento, na qual a quantidade de calor recebida eleva a temperatura até o ponto em que se inicia a pirólise. Depois começa a zona de pirólise. Nesse ponto, ocorre o craqueamento da matéria orgânica, ocasionando a liberação de vapores de óleo, gases de pirólise e vapor d'água. Finalmente, tem-se a zona de resfriamento.

O Xisto é um material pouco poroso, com um volume de poros muito baixo. A água encontrada na matriz mineral é a água superficial, absorvida no interior de poros ou em pequenas fissuras. O teor de umidade é baixo, em torno de 3% a 6%, porém esta quantidade é significativa no processo de pirólise, com vários estudos sendo feitos a respeito. Como a evaporação ocorre a baixas temperaturas e parte do calor destinado às reações de retortagem é consumido no aquecimento da rocha até 500 °C, a presença de umidade compete pelo calor disponível.

Como o Xisto é uma rocha sedimentar que contém querogênio, um complexo orgânico que se decompõe termicamente e produz óleo, água e gás. A composição do querogênio da estrutura do Xisto, da FI é o resultado da interação de uma série de fatores como o tipo de matéria orgânica, as características físico-químicas do ambiente deposicional, processo da formação da bacia e outros.

Os subprodutos e rejeito do Xisto, objeto desse estudo e que serão caracterizados pela técnica espectroscópica de RPE, são os seguintes:

Cal Xisto (CX), rocha carbonatada, denominada marga dolomítica, obtida após a mineração. O alto poder de carbonatos impede sua utilização na indústria de tijolos, pois o cálcio contido nos carbonatos não reage com a sílica, ele vem sendo atualmente utilizado para corrigir a acidez do solo, (Petrobras, 2006). Separando-se o calcário (ou dolomito) do folhelho poder-se-ia utilizá-los.

Fino do Xisto (FX), também obtido após a mineração, pedras de diâmetros inferiores a 6 mm, sendo hoje utilizado como combustível ou ainda matéria prima de cerâmicas, (Petrobras, 2006) e (Souza Santos, 1975).

Xisto retornado (RX) obtido após o processo Petrosix. O complexo orgânico (betume e querogênio) do qual o Xisto é constituído, se decompõem pela ação do calor. Nesse processo, sendo que uma grande parte vaporiza da rocha-mãe na forma de hidrocarboneto gasoso (inclusive o gás hidrogênio) e a outra parte (XR) é o resíduo sólido que ainda contém uma fração da matéria orgânica (carbono residual), que pode ser aproveitado por meio da combustão, pelo alto poder energético, (Petrobras, 2006).

A bacia sedimentar do Paraná tem uma formação policíclica, no que se refere a FI, cuja formação deu-se por sedimentação (Fúlfaro, 1972), então, cada unidade estratigráfica representa um ambiente deposicional consideravelmente diferente das unidades adjacentes.

2.4 - Caracterização do Xisto Retornado

Embora existam alguns trabalhos na literatura sobre o Xisto e seu rejeito, o Xisto Retornado, não há trabalho com Cal Xisto e Fino do Xisto, subprodutos do Xisto, quanto a sua caracterização.

Trabalhando com Xisto Adams et al. (2005) mostraram que a modelagem de calibração multivariada provou ser uma eficiente combinação com Infravermelho com reflexão difusa (DRIFTS) para estimar a quantidade de óleo do Xisto.

Em seu trabalho Sousa et al. (1997) mostrou que o mecanismo da transformação do radical livre do Xisto (produção e decomposição) pode ser descrito como: $A_i \Rightarrow B_i \Rightarrow C_i$ onde B_i são espécies paramagnéticas e A_i e C_i são diamagnéticas. E trabalhando com RPE, em outro trabalho com amostras de Xisto Retortado Sousa et al. (1994) analisou efeitos produzidos sobre as amostras de xisto retortado submetidas a temperaturas de 100 a 1000 °C e ataque ácido. Neste trabalho, o Xisto Retortado apresentava um sinal com fator $g = 2,003$ e $\Delta H = 5$ G, relacionado a presença de radicais livres na matéria orgânica sedimentar remanescente. Radicais desse tipo são gerados no processo de evolução da matéria orgânica fóssil de acordo com Watanabe, Baffa Filho & Ikeya (1982).

Mostrou ainda que o sinal de ressonância em $g = 4,2$ associado ao íon Fe^{3+} com spin $5/2$, apresenta um decréscimo no valor da largura de linha das amostras aquecidas nas temperaturas de 900 e 1000 °C indicando o surgimento de uma fase vítrea, (Sousa et al., 1994). O valor de radicais livres encontrado pelos pesquisadores foi de 10^{18} gramas de radicais livres por grama de carbono orgânico e que o sinal estudado desaparece a temperatura superior a 500 °C, que coincide com a destruição da matéria orgânica. O tratamento ácido por ele usado não afeta significativamente os radicais livres e ressaltando ainda, foi identificado um sinal sobreposto do Mn^{2+} de spin nuclear $5/2$ e que foi eliminado no tratamento. O sinal em $g = 2,4$ e largura de linha de 1400 G que aparece a partir de 300 °C e se estreita à temperatura elevada e g cai para $g = 2,05$. O sinal coincide com a oxidação do Fe^{2+} na pirita (FeS_2) e a geração de hematita (Fe_2SO_3) mencionada por Fonseca et al. (1984), o fator $g = 2,0$ sugere íons

tervalentes do Fe que desapareceram no tratamento ácido de 100 °C a 400 °C e a coloração das amostras mudaram para a cor avermelhada, indicando a presença do Fe.

Sinais em $g = 4,2$ têm sido observados em vidros, em zeólitos e em argilas, sinal que o autor Sousa, (1999), em seu trabalho, associa ao Fe^{3+} de spin $5/2$ da estrutura dos silicatos.

A diminuição da largura de linha de $\Delta H = 100 \text{ G}$ para $\Delta H = 55 \text{ G}$ nas amostras aquecidas a 1000 °C pode ser atribuída ao estreitamento de uma distribuição de desdobramento a campo nulo, (Abragam & Bleaney, 1970), associado à fase vítrea, estudo das propriedades citados após queima em atmosfera oxidante do Xisto pirolisado do processo Petrosix.

Como exemplo clássico de mineral ferromagnético, tem-se a magnética e a pirrotita; como minerais paramagnéticos, têm-se em geral diversos minerais contendo ferro em sua estrutura, como é o caso da hematita e da pirita, e como minerais diamagnéticos, pode-se citar o quartzo, a calcita e a barita, ou seja, minerais praticamente desprovidos de ferro em sua estrutura.

A separação magnética pode ser realizada tanto a seco como a úmido. O método a seco é usado, em geral, para granulometria grossa e o método a úmido para aquelas mais finas em um magnetômetro Frantz que permita a separação até mesmo de minerais francamente magnéticos.

No folhelho pirobotuminoso puro, além de clorita expansiva (ou interstratificado clorita mais esmectita, ou a mesclia de argilominerais magnesianos) e

ilitita (com baixa cristalinidade), ocorrem também em pequena quantidade caulinita (com cristalinidade muito baixa). Como minerais remanescentes, quartzo e feldspato (resquícios), (Souza, 1999).

3. Técnica Espectroscópica de RPE

A técnica de RPE tem sido aplicada com sucesso ao estudo dos efeitos de temperatura sobre a matéria orgânica sedimentar, devido à expressiva quantidade de radicais livres estáveis geradas nos sedimentos orgânicos ao longo do processo de catagênese, onde prevalecem as reações químicas ativadas termicamente.

Esta técnica é projetada para detectar elétrons desemparelhados, ou ainda, de acordo com Atkins (1999), é para realizar investigação de íons ou moléculas com elétrons desemparelhados. A maior parte das moléculas possui seus elétrons emparelhados, porém um número respeitável de sistemas contém elétrons desemparelhados, como nos seguintes exemplos (Bolton, 1972):

1. Molécula que possui um elétron desemparelhado → possui um radical livre.
2. Moléculas que contenham dois elétrons desemparelhados (com interações fracas entre eles) → possuem bi - radicais.

3. Moléculas que contenham dois elétrons desemparelhados (fortemente acoplados) → entidades de estado de tripleto (estado de tripleto pode ser um estado circular ou ótico, ou ainda, térmico excitado).

4. Entidades com três ou mais elétrons desemparelhados.

5. Defeitos de ponto nos sólidos ou imperfeições localizadas na rede cristalina → são considerados “buracos de elétrons”, causando assim a sua elevação como elétron desemparelhado.

6. A maioria dos íons de metal de transição e terras raras.

No fenômeno da ressonância, todas as espectroscopias, investigam esses sistemas monitorando a rede de energia absorvida no campo de radiação eletromagnética, onde moléculas trocam o estado de energia, (Orton, 1968).

Associados com o campo da radiação têm-se oscilações do campo elétrico e magnético, um perpendicular ao outro. O campo elétrico é uma componente que interage com os sistemas causando a mudança de estado de energia, resultando na transição de elétrons de seus estados vizinhos para estados excitados, após a sua absorção, (Wertz, 1972).

Existem duas condições necessárias para que ocorra essa absorção, (Atkins, 1999):

1ª: Que o pacote de energia contida na quantização da luz contenha energia suficiente para realizar a transição de elétrons de seus estados vizinhos para estados excitados – correspondentes à separação entre os níveis de energia. Um quantum de energia deve possuir a energia “ $h\nu$ ”, que é:

$$h\nu = \Delta E \quad (3.1)$$

Onde h é a constante de Planck e ν é a frequência em Hz.

2ª: A componente da radiação do campo elétrico ou magnético tenha a necessidade de estimular uma oscilação magnética do dipolo dentro da molécula.

Se a molécula contém um dipolo magnético (e conseqüentemente age como um magneto pequeno), existirá uma força de interação entre a componente magnética e o campo de radiação, onde o campo magnético deve ser estático para que as absorções possam ser observadas, (Dickson, 1972 e Poole, 1972). O dipolo magnético de um elétron dá idéia de derivação proveniente do fato que o elétron é uma partícula carregada e que a carga em movimento cria um campo magnético, (Resnick, 1988).

Dois tipos de dipolos magnéticos são possíveis:

Dipolo magnético orbital – movimento do elétron perto do núcleo do átomo.

Dipolo magnético de spin - característica quântica do elétron.

O momento magnético μ tenderá a orientar-se pelo campo magnético \mathbf{H} , o que nos dará um estado de mínima energia e o total de trabalho E exigido para desalinhar μ do campo H , e é dado quantitativamente por, (Bolton, 1972):

$$E = -\mu.H.\cos(\mu.H) \quad (3.2)$$

onde para $\cos(\mu.H)=1$

$$E = -\mu_z.H \quad (3.3)$$

Onde μ representa a magnitude do momento magnético μ e μ_z a sua projeção ao longo da direção z ; e H representa a magnitude do campo magnético.

Todos os elétrons possuem um spin intrínseco que é caracterizado pelo momento de spin angular \mathbf{P} que é proporcional ao momento magnético μ , (Bolton, 1972).

$$\mu = \gamma.P \quad (3.4)$$

Onde γ é a razão giromagnética e deve ser calculada por:

$$\gamma = -\frac{e}{2mc} \quad (3.5)$$

A componente do momento de spin angular P_z possui dois valores possíveis para o número quântico de spin M_s , pode ter os valores de $\pm \frac{1}{2}$, onde “e” é a carga do elétron, m a massa do elétron e c a velocidade da luz.

$$P_z = \pm M_s \cdot \hbar \quad (3.6)$$

Aplicando o movimento rotacional clássico de uma carga sobre um centro fixo na combinação das equações 3.4 e 3.6, temos:

$$\mu_z = \left(-\frac{e \cdot h}{4\pi \cdot m \cdot c} \right) M_s \quad (3.7)$$

que também pode ser escrita como:

$$\mu_z = -g \cdot \beta \cdot M_s \quad (3.8)$$

e ao ser substituída na equação 3.3 fornece a energia do momento magnético do spin do elétron, conhecida por energia eletrônica de Zeeman, (Orton, 1968):

$$E = g \cdot \beta \cdot H \cdot M_s \quad (3.9)$$

$$E = \pm \frac{1}{2} g \cdot \beta \cdot H \quad (3.10)$$

onde β é chamado de magnéton de Bohr e $g = 2,00232$ para o elétron livre.

Se uma amostra é irradiada com luz (microondas), o campo magnético irá fazê-la absorver a energia se e somente se obedecer as duas condições, (Bolton, 1972):

1ª: No campo magnético ressonante o fóton de energia seja igual à separação de níveis de energia eletrônica, dado por:

$$h\nu = g\beta H_r \quad (3.11)$$

2ª: A componente magnética das microondas seja perpendicularmente polarizada na direção do campo magnético estático.

A figura 5 mostra o diagrama de níveis de energia de Zeeman e a condição de ressonância na presença de um campo magnético externo:

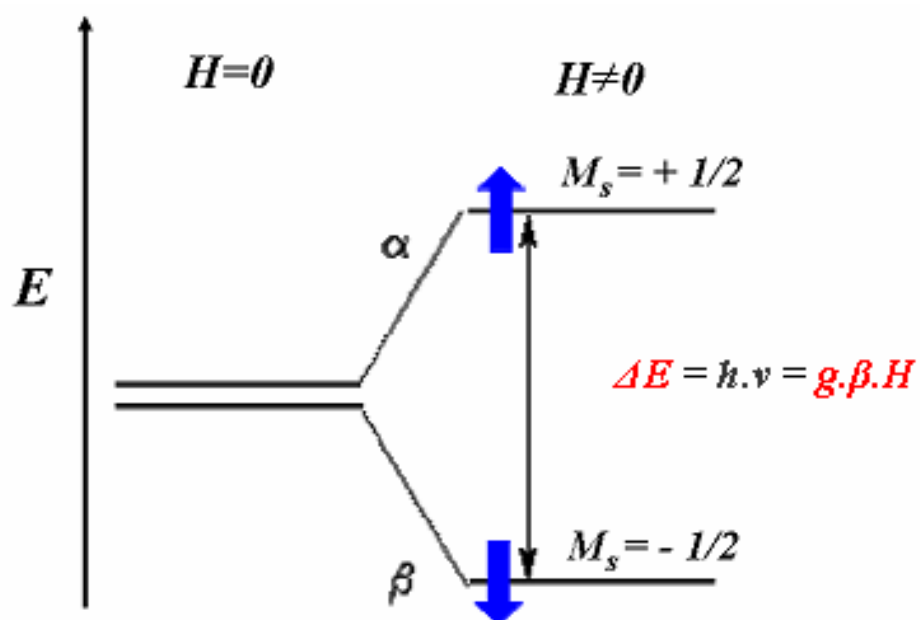


Figura 5: Efeito Zeeman para uma partícula de momento angular $M_s = \pm 1/2$

3.1 – Largura de Linha e Tempo de Relaxação

As origens das larguras de linhas são complexas, mas a compreensão de algumas partes desse mecanismo irá fornecer informações valiosas para um melhor entendimento desse estudo dos subprodutos e rejeitos do Xisto. Dentro da adição, linhas que também são quebradas podem interferir com a interpretação do espectro do RPE e, portanto, uma compreensão do mecanismo da largura de linha terá também um fator de identificação que pode ser alterado para a particular largura de linha observada. Qualquer linha de espectroscopia tem uma largura finita e linhas de RPE não são exceções.

Dois processos básicos podem levar ao alargamento da linha de acordo com Bolton, (1972):

O primeiro é chamado alargamento secular e é causado pelo processo onde o campo magnético local é variado, conforme a equação 3.10, que relaciona a separação da energia entre dois estados de spins eletrônicos. Poder-se-á determinar a ressonância que ocorrerá, e desse modo a largura de linha é generalizada. A variação dentro do campo magnético local pode ser dinâmica ou espacial. A dinâmica da largura é um tipo “homogêneo”, enquanto que o tipo espacial é denominado “largura heterogênea”.

Geralmente, linhas homogêneas alargadas têm uma forma Lorentziana, e linhas heterogêneas alargadas têm uma forma gaussiana.

Uma segunda fonte é chamada de alargamento de tempo de vida, esse conceito vem do mecanismo puramente quântico, (Bolton, 1972).

Em virtude da duração de vida finita para um spin de estado de energia em que o estado possui uma largura finita, qualquer processo que aumente a taxa de transição entre dois estados de spin eletrônico irá aumentar a largura de linha; desde que o processo iguale a aplicação para todo membro do sistema de spin, a largura da duração da vida é mais um tipo de largura homogênea, (Dickson, Petrakis, 1974).

Ao tempo de vida finito de um estado de spin, a energia desse estado terá uma largura de linha finita e a energia será determinada pelo princípio da incerteza de Heisenberg:

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} \quad (3.12)$$

Igualando a equação 3.1 com 3.11 e substituindo na equação acima, teremos:

$$\Delta H = \frac{h}{2\pi g \beta} \cdot \frac{1}{\Delta t} \quad (3.13)$$

$$\Delta H \approx \frac{1}{\gamma \Delta t} \quad (3.14)$$

relembrando que γ é a razão giromagnética do elétron e t é o tempo de relaxação.

Assim podemos concluir que a variação da largura de linha é inversamente proporcional à variação do tempo de relaxação.

Quanticamente:

- Quando o tempo de interação do spin do elétron é grande, a largura de linha é pequena.

- Quando o tempo de interação do spin do elétron é pequeno a largura de linha será grande.

Na ausência de um estímulo externo, o tempo de interação pode ser chamado de Tempo de Relaxação, que ocorre sempre entre o estado de spin do elétron que é causado pela interação do sistema com o meio (temperatura, átomos, spins-spins, moléculas,...).

Sendo que a temperatura que resulta desta transição (troca de energia) e está relacionado pelo tempo T_1 , logo a largura de linha será dada por:

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \cdot \frac{1}{2T_1} \quad (3.15)$$

A largura de linha observada é definida em termo de relaxação T_2 :

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \cdot \frac{1}{T_2} \quad (3.16)$$

onde

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1} \quad (3.17)$$

onde T_2' é o tempo de relaxação spin-spin, T_1 é o tempo de relaxação spin rede e T_2 é o tempo de relaxação.

O tempo de relaxação T_2 , algumas vezes chamado de tempo de relaxação spin-spin, em compassos, é simplesmente uma função dependente da temperatura, alguns aumentos, sempre com o aumento de temperatura. Muitos mecanismos contribuem para T_1 , sendo um da maior importância, que é a interação entre o spin e movimento orbital do elétron. Se o acoplamento do orbital do spin é intenso, T_1 , talvez possa ser

curto posto que a linha seja vários milhares de Gauss mais larga e virtualmente indetectável. Este é o caso de maior transição de íons de metal. A solução é levar a temperatura para autovalores T_1 . Algumas temperaturas podem ser tão baixas que é necessário 1 K.

O tempo de relaxação T_1 varia fortemente com a T , quase sempre quando a temperatura aumenta, (Bolton,1972). Muitos mecanismos contribuem para T_1 , como a interação entre o spin eletrônico e o seu momento angular.

3.2 – Quantificação de Radical Livre

A dupla integral de um espectro de RPE é igual a área sob a curva de absorção ressonante, que por sua vez é proporcional ao número de centros paramagnéticos, (Dickson, Petrakis, 1974).

Essa quantificação pode ser realizada através de algumas técnicas. Normalmente é quantificada usando a largura de linha e a amplitude do sinal de RPE (primeira derivada da intensidade do sinal de absorção), (Poole & Farach, 1972):

$$\text{Área} \approx I \cdot \Delta H^2 \quad (3.18)$$

onde I é a amplitude do sinal e ΔH a largura de linha.

Pode ser calculada a área da curva usando dupla integração sob o sinal adquirido, utilizando-se programas computacionais com a técnica de mínimos quadrados. Outra forma de realizar a quantificação é simular o sinal e calcular a área

sob a curva. Quando a amostra possui impurezas em que aparece o sinal (ou sinais) de ressonância na região do radical livre, pode eventualmente ser utilizada a saturação do sinal da impureza, não saturando o sinal da amostra.

3.3 - Interação Hiperfina

Estrutura hiperfina é o desdobramento das linhas de ressonância em várias componentes e ela identifica a estrutura do espectro que pode ser atribuída à interação magnética do spin do elétron com os núcleos. Em suma, a fonte da estrutura hiperfina dos espectros de RPE é a interação magnética do spin do elétron com os momentos de dipolo magnéticos dos núcleos do radical.

O tipo de interação entre o sistema de spin e sua vizinhança determina as formas de linhas, e da intensidade de interação e do tempo de relaxação vem a largura de linha.

As interações do spin eletrônico com seus vizinhos são de diversos tipos, dentre elas a interação hiperfina. Essa interação ocorre quando o spin eletrônico interage com o spin nuclear do próprio átomo. O momento magnético nuclear M_I muda o valor de ressonância. Somente núcleos com spin nuclear diferente de zero ($I \neq 0$), como exemplo Mn ($I= 5/2$), exibem esse tipo de interação como mostra a figura 6.

Cada nível do spin eletrônico é levantado à degenerescência em $2I+1$ componentes. Para o Mn^{2+} ($I= 5/2$), por exemplo, são seis linhas hiperfinas

($2.5/2+1=6$). O espaçamento das linhas hiperfinas nos espectros é em geral $A/g\beta$, quando usada à primeira aproximação, onde A é a magnitude da interação hiperfina, isto é, a constante de acoplamento hiperfino, (Poole & Farach, 1972).

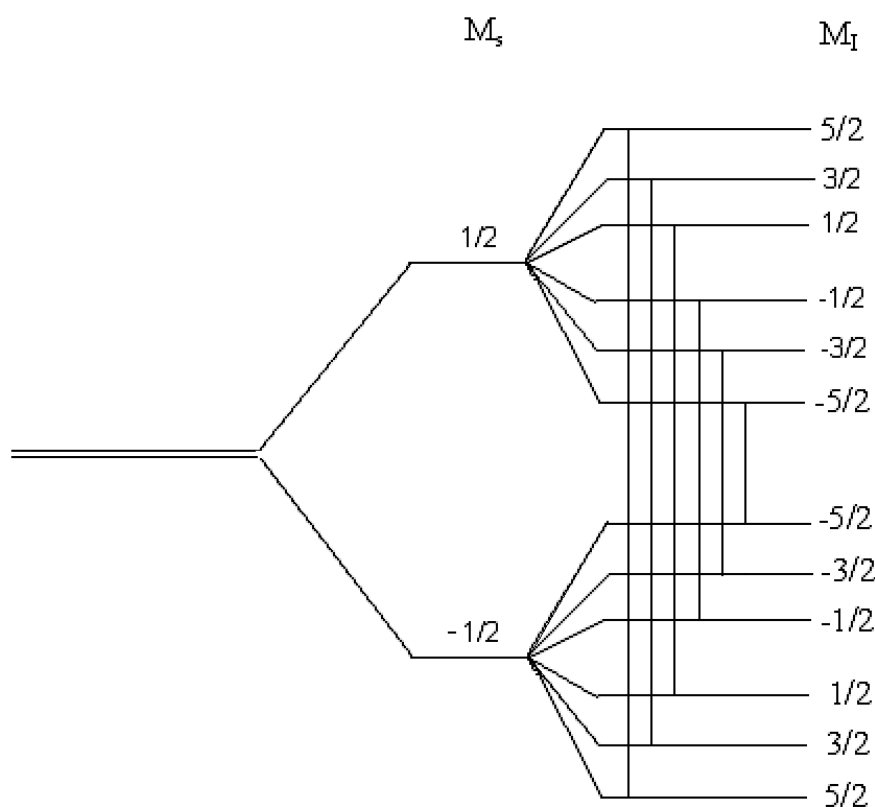


Figura 6: Níveis de energia esperados para o íon de Mn^{2+} , com $S = 1/2$ e $I = 5/2$.

A estrutura hiperfina de um espectro de RPE é uma espécie de impressão digital que ajuda a identificar os radicais presentes na amostra. Além disso, uma vez que a grandeza do desdobramento depende da distribuição do elétron não-emparelhado, nas vizinhanças dos núcleos magnéticos presentes, o espectro também ajuda a mapear o orbital molecular ocupado pelo elétron, (Atkins, 1999).

A figura 7 mostra o espectro do Mn^{2+} de uma porfirina (Friedermann et al., 2006). O espectro possui 6 linhas devido a interação hiperfina e a diferença entre linhas é o parâmetro hiperfino A.

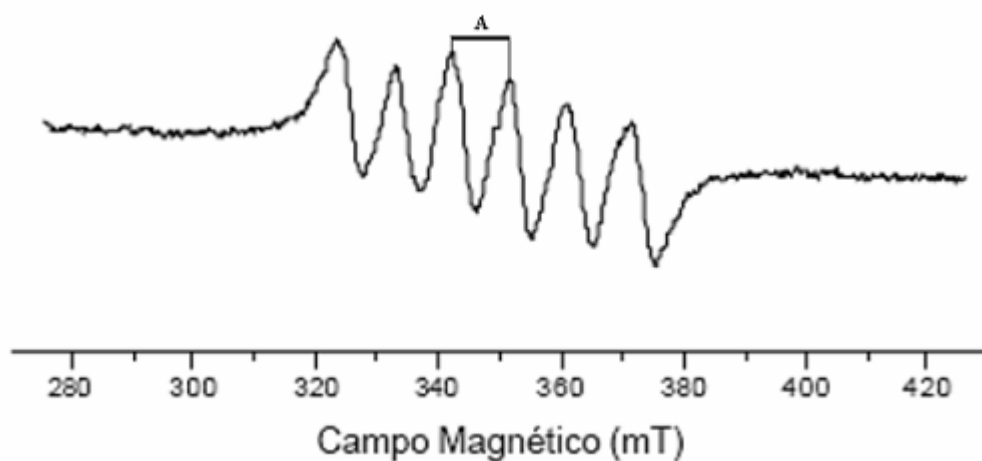


Figura 7: Espectro de RPE de uma amostra de manganês, em que o Mn^{2+} possui $I = 5/2$ e, portanto 6 linhas hiperfinas e espaçamento hiperfino de $A = 87$ G.

3.4 - O Aparelho de RPE

Um espectrômetro de RPE conforme a figura 8, segundo Atkins, 1999, é basicamente formado por:

- * Eletroímã com fonte de alimentação e sistemas reguladores e de medida de campo magnético;
- * Gerador de microondas, em geral com válvula Klystron, com fonte de alimentação e unidade de estabilização de frequência e potência;
- * Sistemas de processamento e registro do sinal de RPE;
- * Dispositivos para medidas em diferentes temperaturas.



Figura 8: Foto de um espectrômetro de RPE (Melo, 2002).

Para obtermos o espectro fornecido pelo aparelho de RPE, colocamos as amostras, devidamente preparadas, num porta-amostra de quartzo e a inserimos na

cavidade ressonante do aparelho. As bobinas de Helmholtz (eletroímãs), em torno dessa cavidade, irão variar a intensidade do campo linearmente de modo que ocorra o “efeito Zeeman” e o sistema de controle de dados registrará o espectro obtido para a futura análise dos dados.

A figura 9 mostra um esquema de um espectrômetro que foi utilizado em nosso experimento.

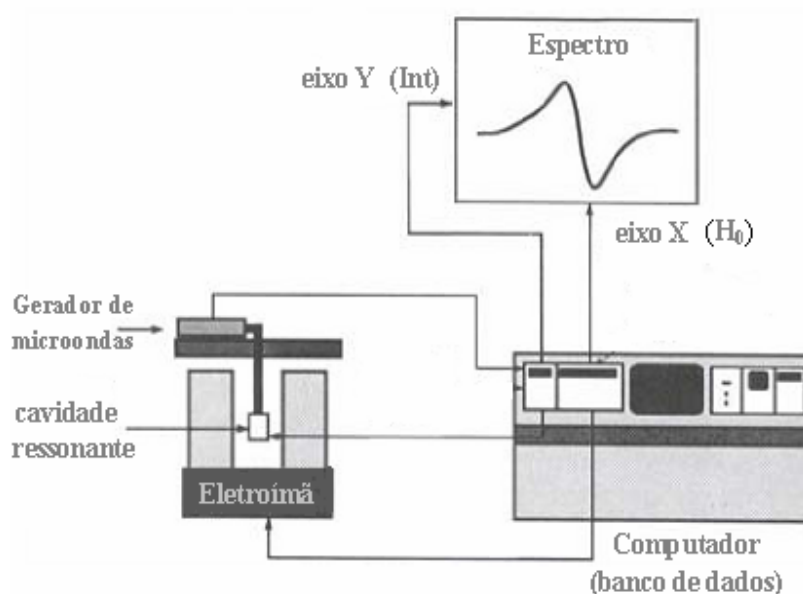


Figura 9: Esquema do espectrômetro de RPE utilizado na parte experimental.

A figura 10 mostra o sinal da absorção (Gaussiana ou Lorentziana), a intensidade da primeira e da segunda derivadas das absorções registradas pelo espectrômetro. A forma de aquisição do sinal de RPE normalmente é efetuada na primeira derivada do sinal de absorção (figura 10, b).

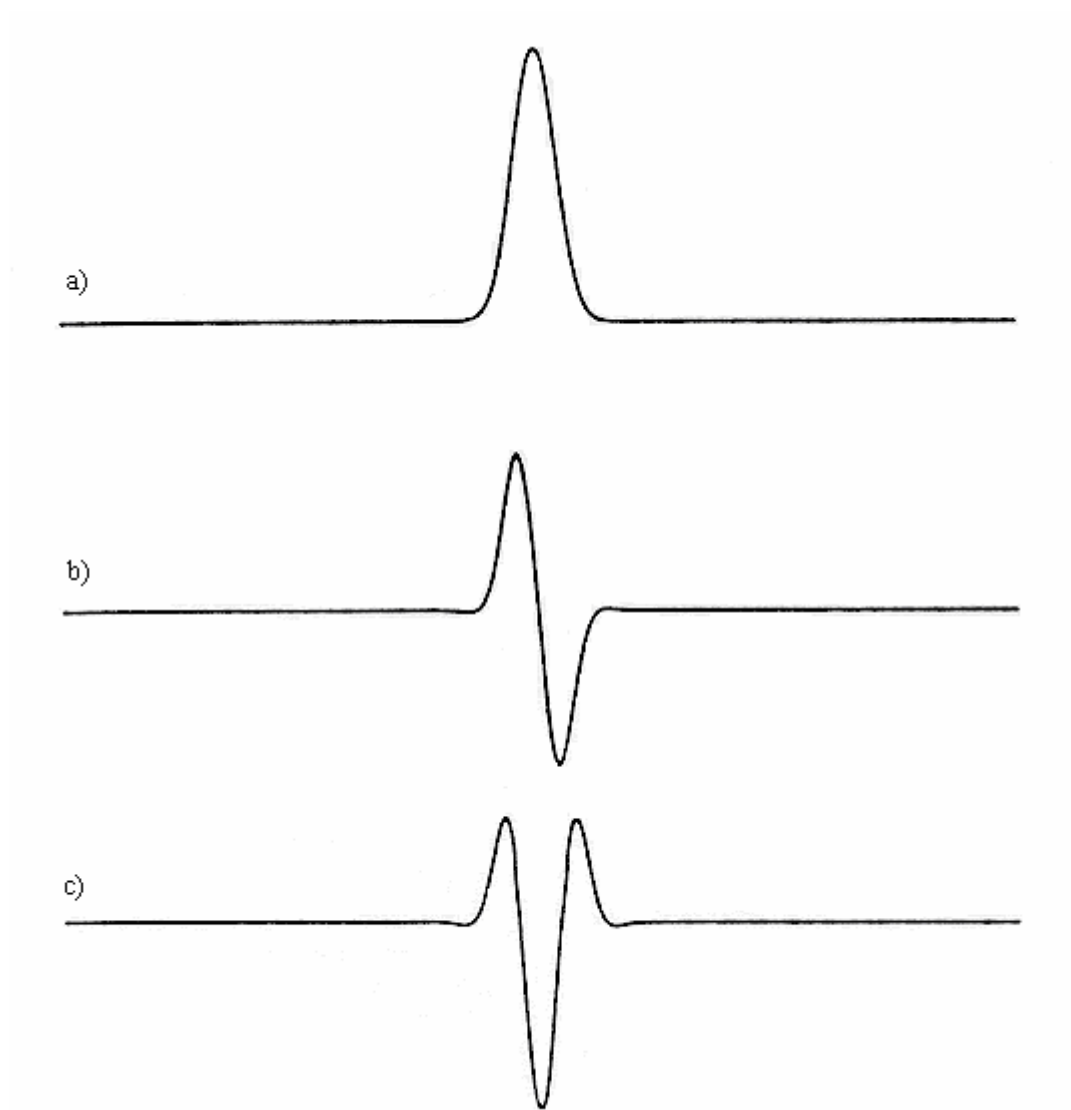


Figura 10: a) Sinal da absorção de RPE, b) sinal da primeira derivada da absorção e c) sinal da segunda derivada da absorção.

4. Materiais e Métodos

4.1 – Amostras

O rejeito e os subprodutos do Xisto em seu Processo Petrosix analisados neste estudo (XR, CX e FX) foram macerados e peneirados numa malha Tyler de 1mm. Depois separados em partes da forma que cada conjunto contenha uma amostra de cada subproduto e rejeito, da seguinte forma: um conjunto de amostras foi deixada sem calcinar; um conjunto de amostra foi levado ao forno a 200°C; um conjunto de amostra foi levado ao forno a 400°C; um conjunto de amostra foi levado ao forno a 700°C; um conjunto de amostra foi colocado para lavagem em H₂O₂ por 20 vezes; um conjunto de amostra foi colocado para lavagem em H₂O₂ por 40 vezes; um conjunto de amostra foi colocado para lavagem em H₂O₂ por 60 vezes; um conjunto de amostra foi levado à estufa para futuro pastilhamento.

4.2 – *Aquisição de Dados por RPE*

As amostras, previamente preparadas, foram novamente maceradas e peneiradas em malha Tyler de 53 μm e em seguida acondicionadas em tubo de quartzo para serem colocadas na cavidade ressonante de um espectrômetro de RPE, junto com uma amostra padrão de Cr^{3+} , que é uma espécie paramagnética, cujo valor g é 1,9797, permitindo assim que possíveis deslocamentos de campo magnético durante aquisição de dados sejam corrigidos. Para a quantificação do radical livre foi realizado o método do padrão secundário (Poole & Farach; 1972) e (Saab, Martin Neto; 2003) utilizando o rubi. O valor foi estimado utilizando a relação: $A = I \cdot \Delta H^2$ onde I é a amplitude do sinal e H a largura de linha do sinal de RPE do radical livre

Os espectros das amostras foram medidos num espectrômetro de RPE da marca Bruker, pertencente a Embrapa Instrumentação agropecuária, São Carlos. As medidas para verificar o sinal de Fe^{3+} foram realizadas em temperatura ambiente na região de 50 a 5000 G, isto é, em um intervalo de 5 kG, com amplitude de modulação de 1,0 G e tempo de varredura igual a 16 segundos, com frequência igual a 9,4 GHz (banda X) potência de 2 mW. Para realizar as medidas do radical livre foram utilizados um Campo Central de 3380 G, varredura de 50 G, amplitude de modulação de 1,0 G pico a pico (ΔH_{pp}) e potencia de 0,2 mW.

4.3 – Aquisição de Dados por IV

Para realizar as medidas por espectroscopia de infravermelho, utilizou-se o aparelho Shimadzu nas condições de absorvância, resolução de 4 cm^{-1} e varredura de $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ e 16 varreduras.

Primeiramente secou-se o conjunto de amostras e o brometo de potássio na estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, por aproximadamente 72 horas. Logo em seguida aferimos 0,001 g de amostra para 0,1 g de brometo de potássio. A mistura foi macerada até formar um pó homogêneo para a confecção das pastilhas. Confeccionadas, as pastilhas, elas foram acondicionadas em um porta-amostra e, aí sim, inseridas no aparelho.

A interpretação das análises por IV foram feitas convertendo os dados obtidos pelo espectrômetro em espectros e através de tabelas de padrões estabelecidos (Farmer,1974; Gadsden,1975) efetuamos comparações das regiões encontradas nos espectros, e identificamos as bandas de vibrações correspondentes aos minerais presentes nas amostras.

4.4 – Aquisição de Dados por DRX

A obtenção dos espectros de DRX, pelo método do pó, consistiu em secar as amostras de CX, FX e XR, devidamente peneiradas em malha de 53 μ m, por 72 horas em estufa a 60 °C e depois macerá-las em almofariz de ágata, produzindo um pó a ser colocado no porta-amostra que foi inserido no difratômetro RIGAKU ROTA FLEX (12kW), tubo com ânodo rotatório; goniômetro RINT 2000 Wide Angle Goniometer, com radiação K α do Cu (50 kV/100 mA), na extensão de 2θ entre 3° e 100°, no modo de varredura contínua, com velocidade de 2° por minuto, pertencente ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos – IFSC - USP.

Através de dados cristalográficos fornecidos pela literatura (Brindley; Brown, 1980) estabelecemos comparações dos picos encontrados nos espectros identificando os padrões de DRX correspondente a cada plano dos minerais presentes nas amostras.

4.5 – Aquisição de Dados por FRX

A FRX para as amostras de CX, FX e XR foi realizada nas dependências do Laboratório de Fluorescência de Raios X do DMP-IG – USP, sendo as etapas iniciais de preparação das amostras (peneiramento, pesagem) realizadas no Laboratório de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais – FASCA – Departamento de Física – UEPG. Mediu-se aproximadamente 2,0 g das amostras para serem analisadas por FRX. Das amostras peneiradas e secas em estufa, foram feitas pastilhas fundidas segundo procedimento descrito por MORI et al. (1999): amostras e padrões dessecados em cadinhos de porcelana a 105 °C, por 2 a 3 horas; massa da amostra precisamente medida em frasco de vidro (com tampa), seguido por 10,0000 +/- 0,0003 g de metaborato de lítio 4:1: fluido comercial de tetraborato de lítio (mistura eutética de 20% de tetraborato de lítio e 80% de metaborato de lítio), previamente aquecida até 600 °C; espectrômetro de comprimento de onda dispersiva Philips PW2400 XRF; raios X gerados com um anodo de Rh e tubo de raios X na difração usando uma escolha de oito cristais analisadores e detectado por um detector de contagem de fluxo de argônio-metano, um detector de cintilação NaI, um detector de lacre de Xe, ou uma combinação destes.

5. Resultados e Discussões

5.1 - Análise do Ferro e Manganês

5.1.1 – Sem calcinação

Na análise dos resultados experimentais, verificou-se que as linhas registradas nos espectros de RPE para as amostras de Xisto (CX, FX e XR) marcam a presença do Ferro e do Manganês, elementos encontrados em diversos constituintes do ambiente como matéria orgânica, sedimentos orgânicos e inorgânicos, (Hachiro & Coimbra, 1993). Seus espectros para este caso, devem ser feitos na região do campo magnético entre 50 e 5000 Gauss, para uma perfeita visualização. Os espectros de RPE das amostras, aqui analisadas, estão relacionando a intensidade da 1ª derivada de absorção (Int), ou simplesmente intensidade de absorção pelo campo magnético, que será medido em Gauss.

No espectro da amostra de XR, figura 11, notamos a presença do sexteto de manganês, Mn^{2+} de spin nuclear 5/2, (três linhas antes e três linhas depois do radical orgânico, que comentaremos no item 5.2), como observado por Sousa e seus

colaboradores (1997) em amostras de XR e também a presença do Fe^{3+} , em $g \sim 4,3$ (1200 – 1600 Gauss), como mostra o gráfico 11.

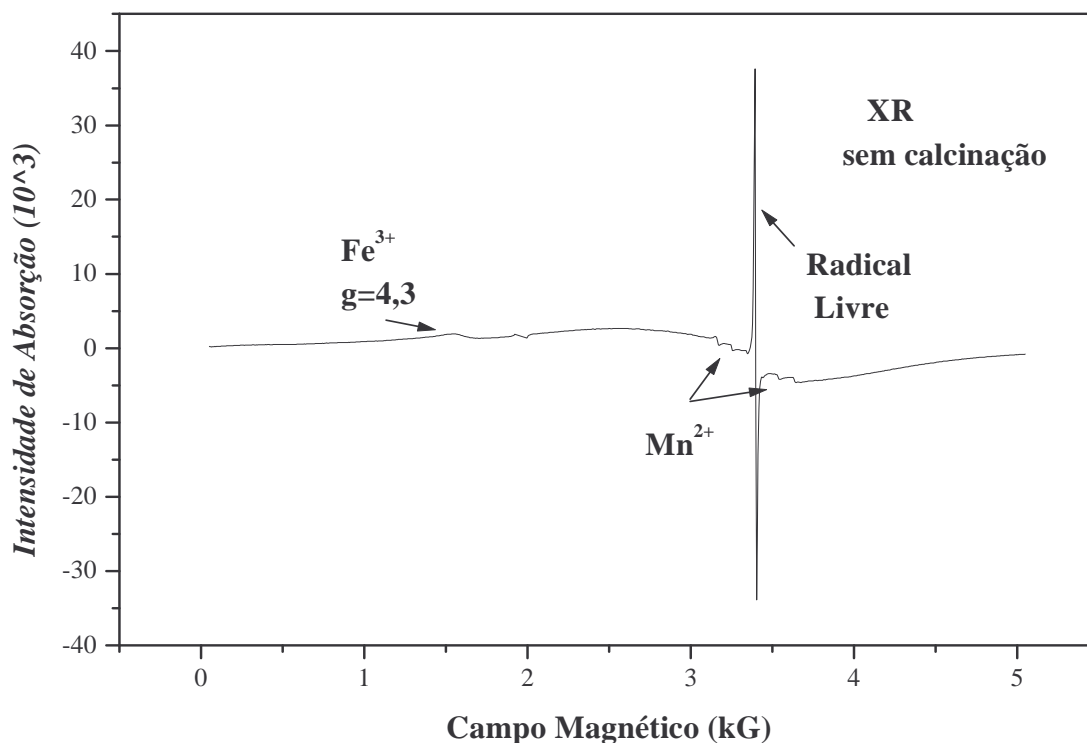


Figura 11: Espectro da amostra XR obtido por RPE (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).

Pode-se observar o sinal de Fe^{3+} em $g \sim 4,3$, com spin 5/2, que podem ocupar tanto os sítios de coordenação tetraédrica, quanto em sítios de coordenação octaédrica de estruturas dos silicatos, (Sousa, 1997).

A figura 12 mostra-nos um espectro de RPE da amostra de FX, onde notamos a presença do Fe^{3+} na mesma região que a amostra de CX, entre 1200 Gauss e 1600 Gauss. Já a presença do Mn^{2+} , apresenta pouco sinal na absorção como mostrado

na figura anterior (figura 11), onde acompanhava o sinal do radical livre orgânico, radical que será discutido no item 5.2.

A intensidade do sinal de absorção do Mn^{2+} presente no FX, figura 12, mostra-nos a derivada de absorção menor, do que a encontrada no CX, conforme a figura 13. Indicando, de forma qualitativa, menor quantidade de Mn^{2+} no FX já que as condições experimentais foram as mesmas nas duas medidas.

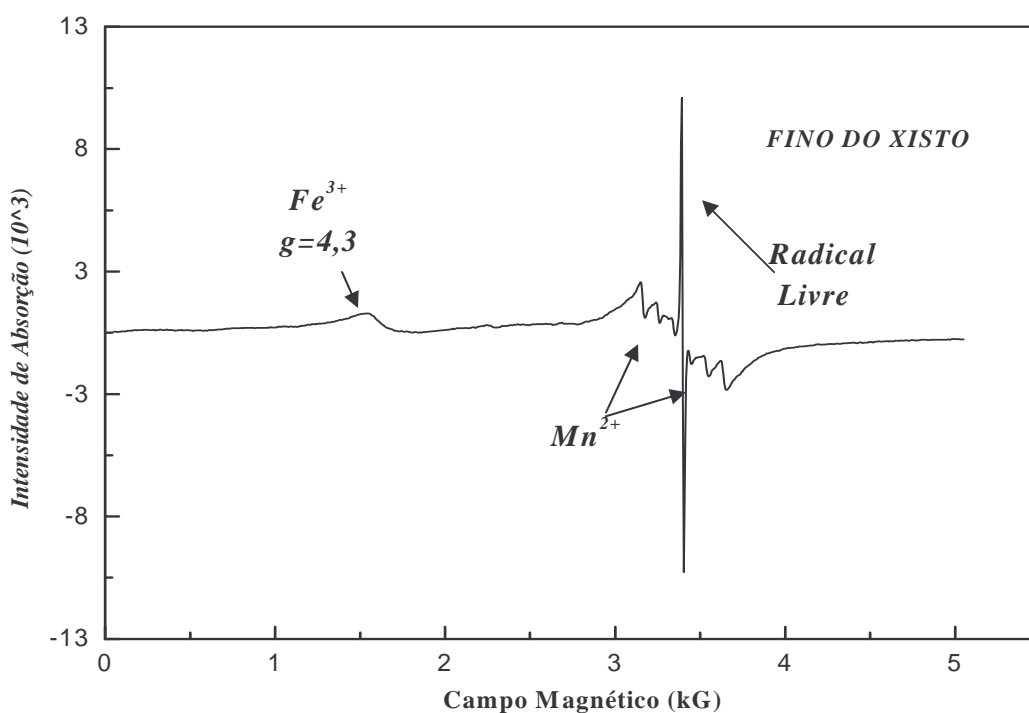


Figura 12: Espectro da amostra FX obtido por RPE, (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).

A presença do ferro (Fe^{3+}) em $g = 4,3$ e $g = 2,0$ é notada no espectro da amostra de CX na figura 13, porém, o sinal mais ressaltante, é no campo que oscila entre 1200 Gauss e 1600 Gauss, como visto nas figuras 11 e 12 também.

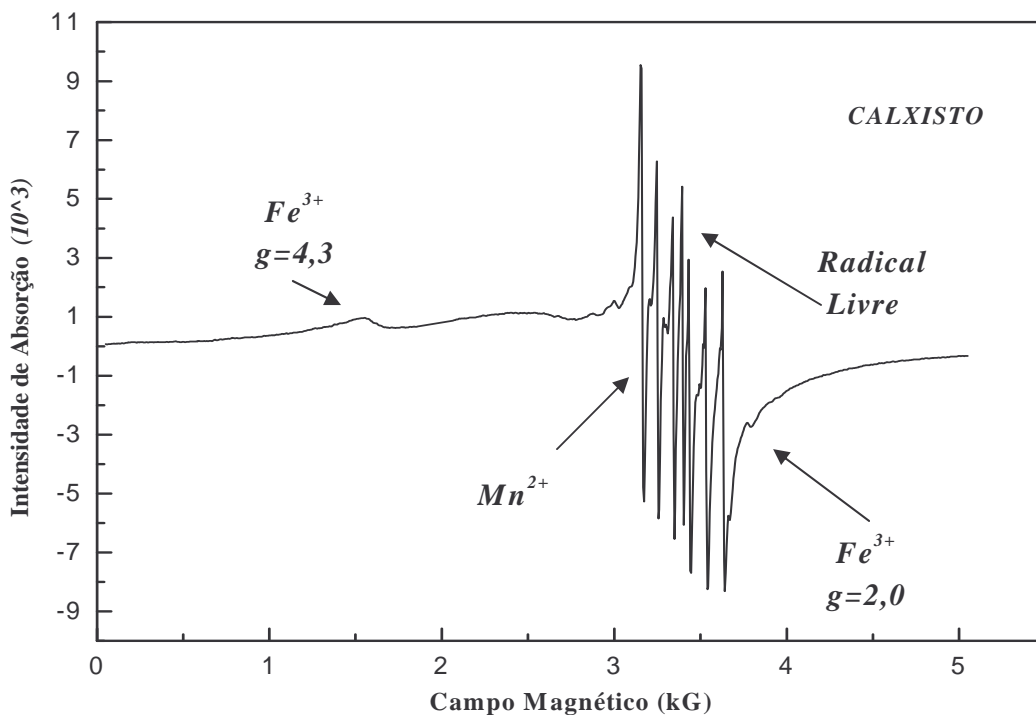


Figura 13: Espectro da amostra CX obtido por RPE, (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).

Na figura 14, apresenta-se na forma expandida, o sinal do Mn^{2+} , para a amostra de CX. Pode-se observar claramente as 6 linhas devido a interação hiperfina, como o Mn^{2+} possui $I = 5/2$, então $(2I+1)$, isto é, 6 linhas hiperfinas e espaçamento hiperfino de $A = 89$ Gauss. Somente depois do aquecimento é que começam a aparecer modificações na estrutura como será visto no item 5.1.2.

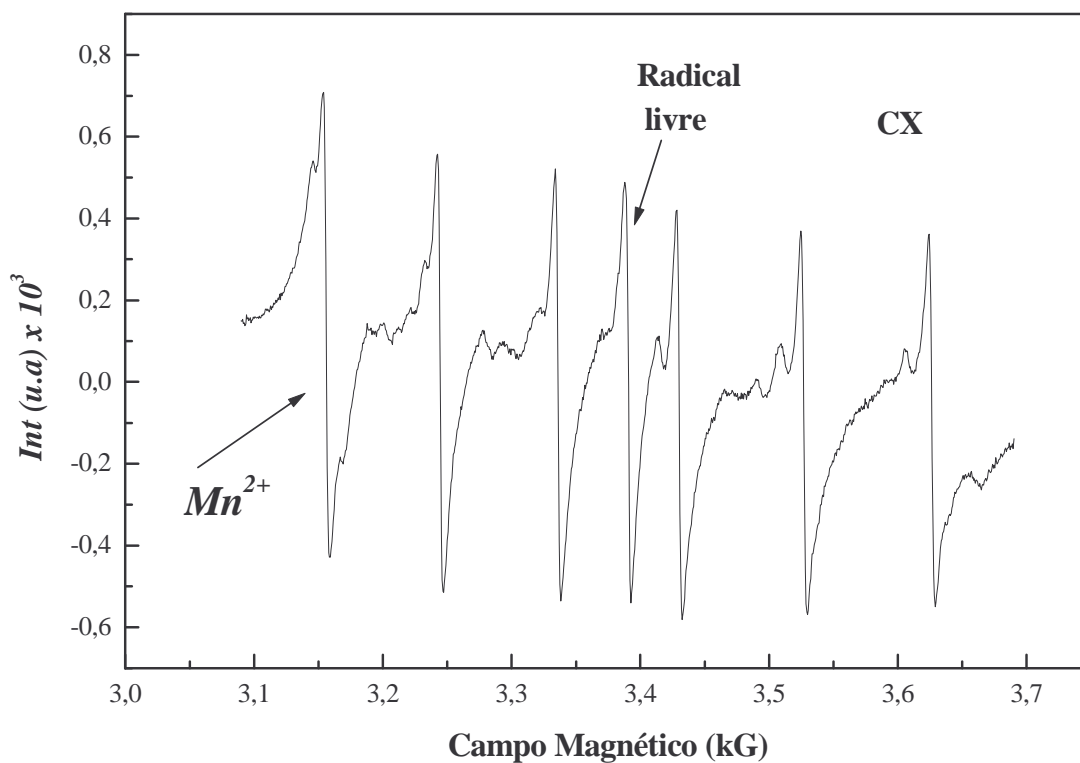


Figura 14: Intensidade de absorção em função do Campo Magnético para a amostra de CX, sem calcinação.

5.1.2 – Com Variação de Temperatura (Calcinado)

Na figura 15, está mostrada as linhas registradas nos espectros de RPE da amostra de CX, calcinada a 200 °C. Nesse espectro continua mostrando a presença do Mn^{2+} e do Fe^{3+} , porém a variação do sinal de linha do Fe^{3+} , em $g = 2,0$, tornou-se mais larga quando comparada à mesma amostra não calcinada, e se sobrepõem ao do radical

livre, em $g = 2,003$. Utilizando-se, ainda, de um aumento para melhor visualização e diminuindo a região a ser observada no campo magnético, notamos que o Mn^{2+} ainda encontra-se presente como mostra a figura 16.

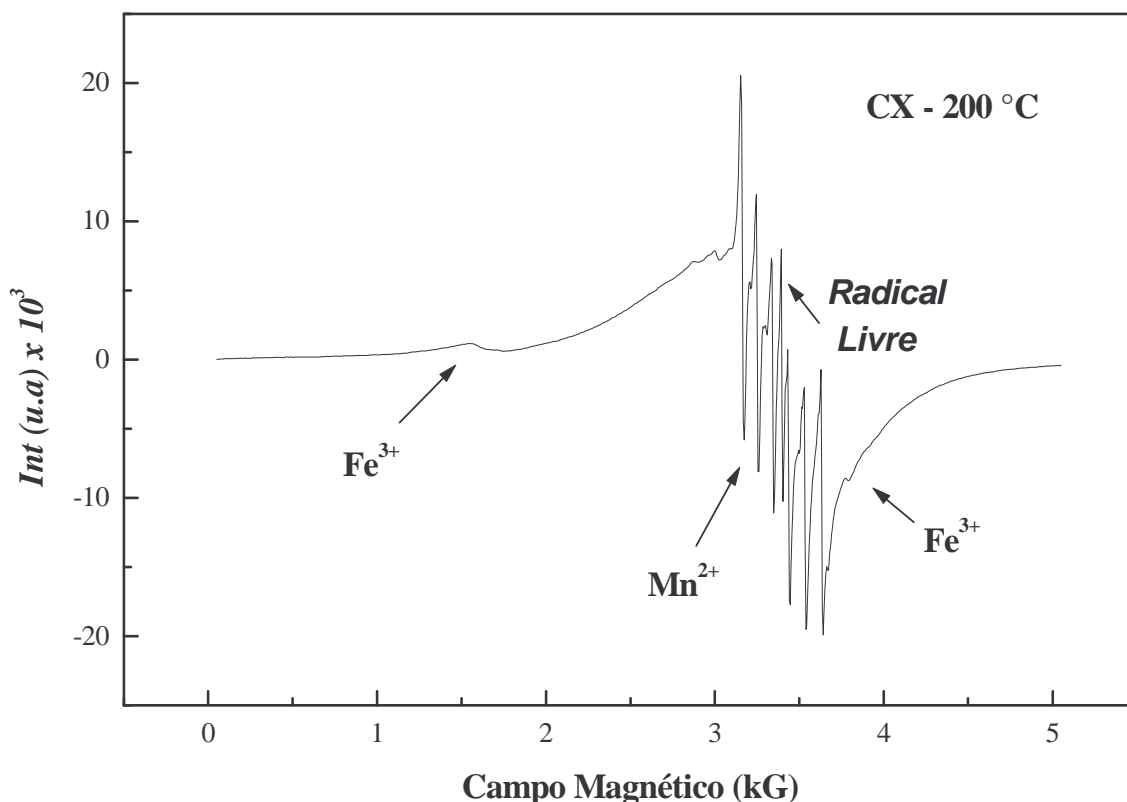


Figura 15: Espectro de RPE na região de 50 – 5000 Gauss da amostra de CX calcinada na temperatura de 200° C.

Na amostra de CX, figura 16, observa-se a presença dos sinais de Mn^{2+} e (provavelmente) do íon Vanadilo VO^{2+} . O Mn^{2+} possui spin nuclear igual a $5/2$, e portanto 6 linhas hiperfinas com $g = 2,005$ e espaçamento hiperfino de $A = 90$ Gauss, como já mencionado, apenas é que notamos que ao sofrer o calcinamento o

espaçamento hiperfino vai se alterando. O sinal de Mn^{2+} foi melhor observado nessa figura 16, por causa da ampliação da área do campo magnético, na região dos 3 kGauss.

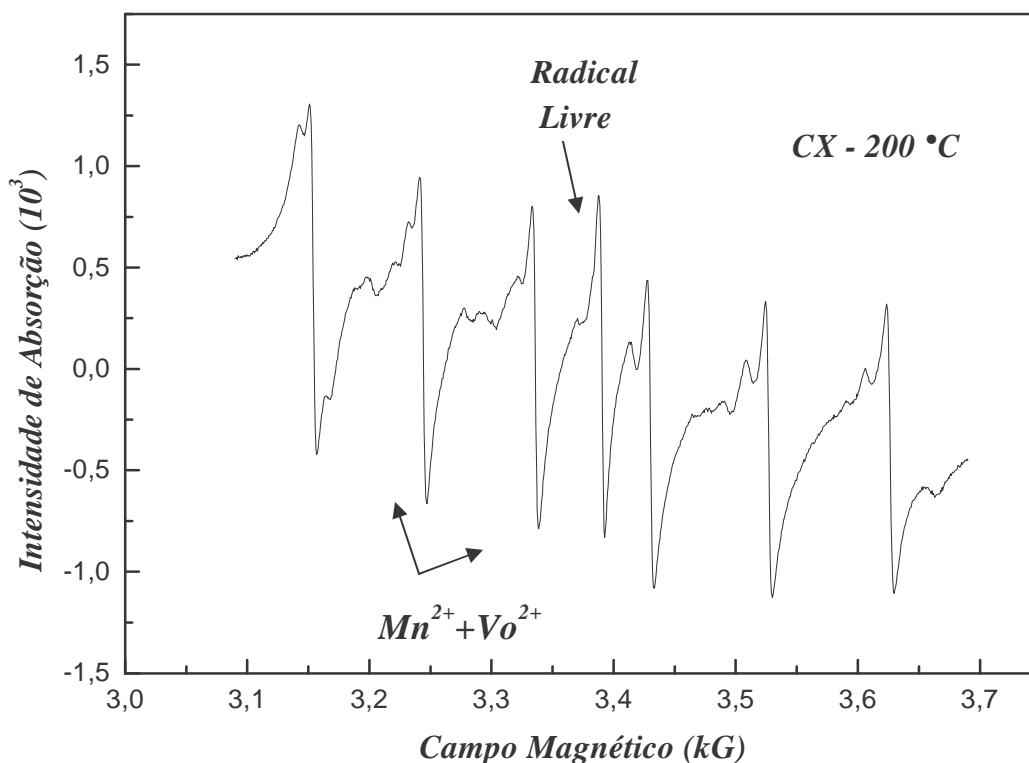


Figura 16: Intensidade de absorção em função do campo magnético para a amostra de CX calcinada em 200 °C

Continuando o calcinação dessa amostra de CX e chegando a 400 °C, como mostra a figura 17, quase perdemos a visualização do Mn^{2+} dentro dessa extensão do campo magnético apenas que o alargamento da linha do Fe^{3+} é tão grande, que o seu sinal quase cobre o sinal emitido pelo Mn^{2+} , que esta sendo mostrado na figura 17. A interação dipolar entre íons de Fe^{3+} principalmente na forma de óxido ou hidróxido é a

principal responsável pela linha larga centrada em $g = 2$ observadas os espectros quando a amostra de CX é calcinada acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

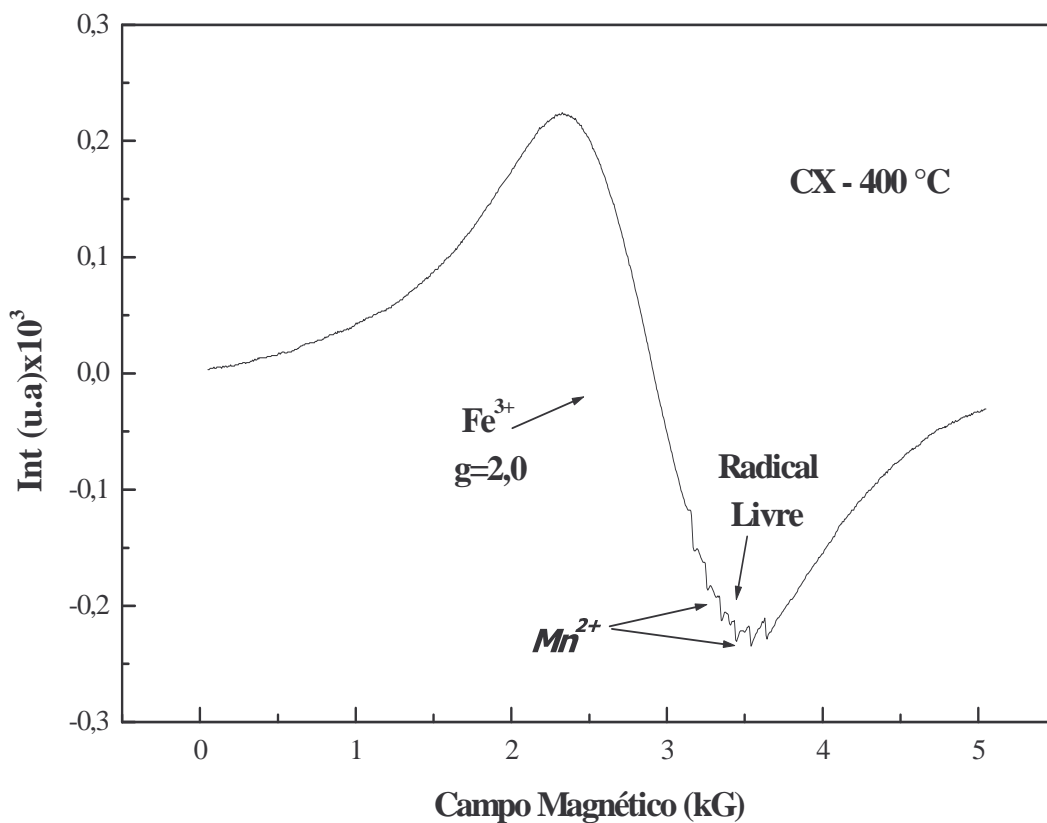


Figura 17: Espectro de RPE na região de 50-5000 G da amostra de CX, calcinada a temperatura de 400°C .

O provável sinal do íon Vanadilo, VO^{2+} , observado nas amostras juntamente com o sinal do Mn^{2+} na figura 18, possui um spin nuclear $I = 7/2$ e por consequência oito linhas hiperfinas, como observado, em trabalho similar sobre a matéria orgânica, feito por Saab (1999).

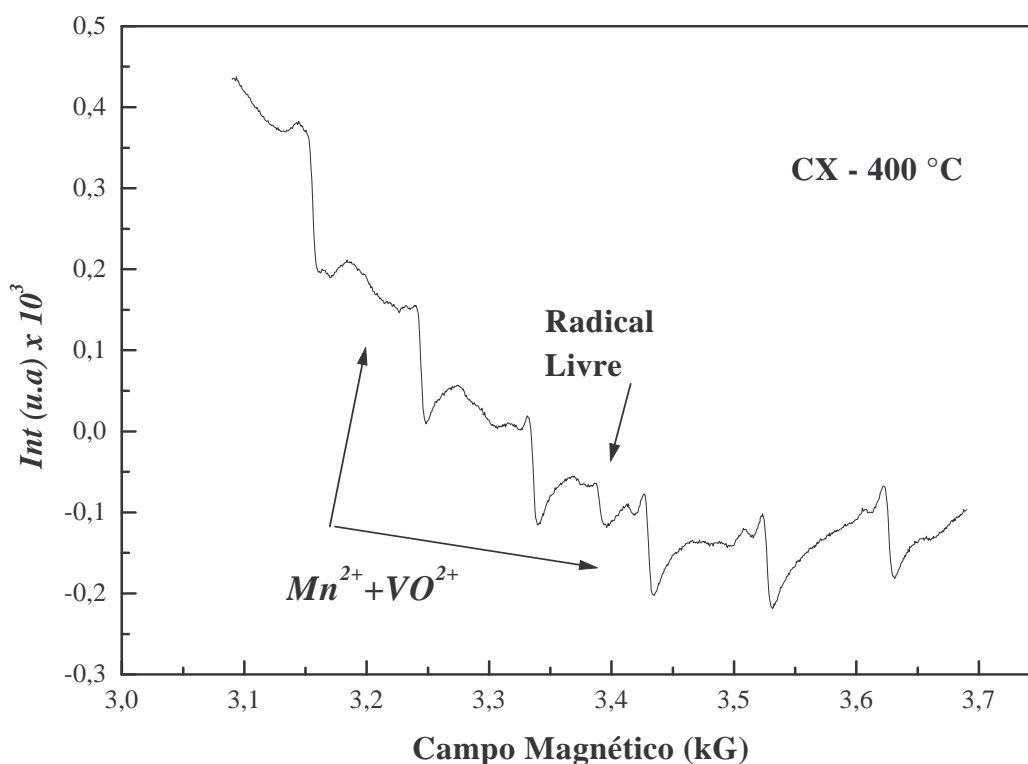


Figura 18: Espectro de RPE da amostra de CX na região do Mn^{2+} calcinada na temperatura de $400^{\circ}C$.

A intensidade do sinal do Fe^{3+} , em $g = 2$, continua aumentando em $700^{\circ}C$ como mostra a figura 19. Este resultado corrobora com o verificado por Fonseca et al. (1984) e Sousa et al. (1994), quando trabalharam com amostras de XR, os autores atribuíram o sinal de Fe^{3+} a oxidação do Fe^{2+} encontrado na pirita (Fe_2S_3) e a geração de Fe^{3+} na hematita (Fe_2O_3), quando as amostras de XR foram aquecidas. Como o Fe^{2+} não tem sinal de RPE nas amostras calcinadas (para $S = 2$) pois, o seu tempo de relação é extremamente alto e a largura de linha muito grande por isso que o sinal de Fe^{3+} não é muito intenso nas amostras não calcinadas como mostra as figuras 11, 12 e 13, pois ainda as amostras possuem pirita (Fe^{2+}) e à medida que são aquecidas se transformam em hematita (Fe^{3+}).

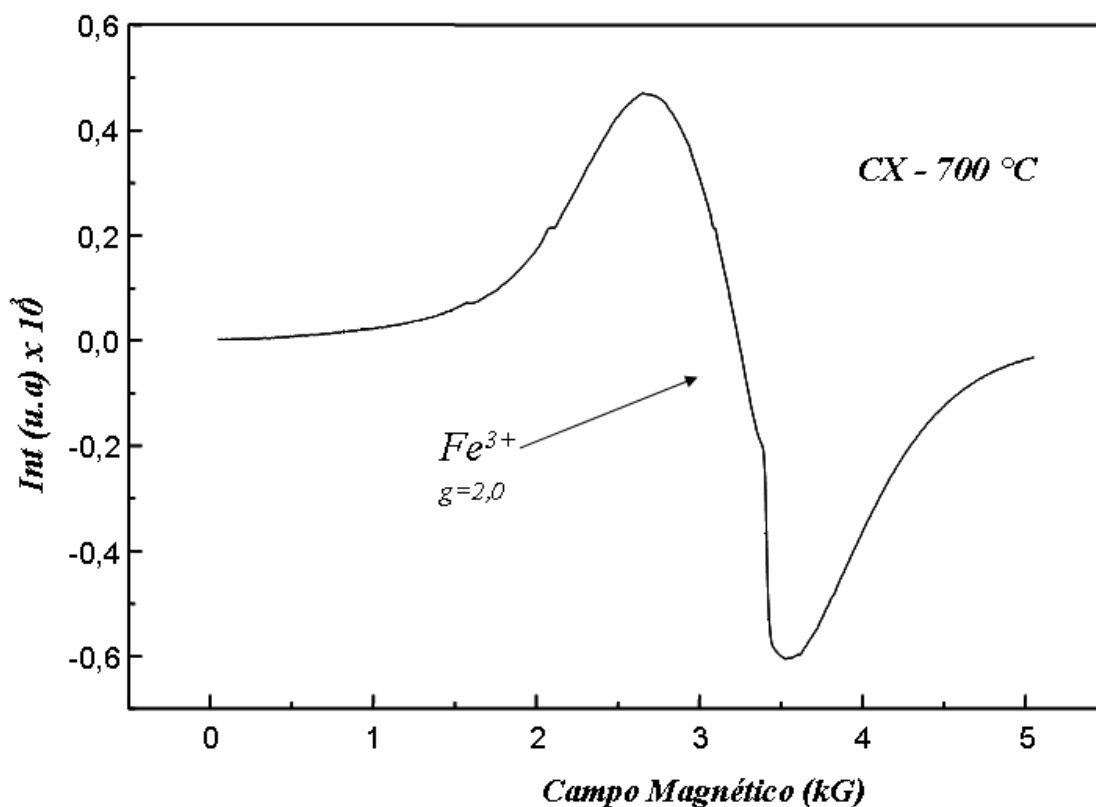


Figura 19: Espectro de RPE na região de 50-5000 G da amostra de CX calcinada na temperatura de $700\ ^\circ C$

A figura 20 a e b, mostram os espectros das amostras de XR, calcinadas nas temperaturas de $200\ ^\circ C$ $400\ ^\circ C$, respectivamente, o espectro em $700\ ^\circ C$ não foi possível medir pois não houve sintonia do equipamento devido ao intenso sinal do Fe^{3+} em $g = 2$.

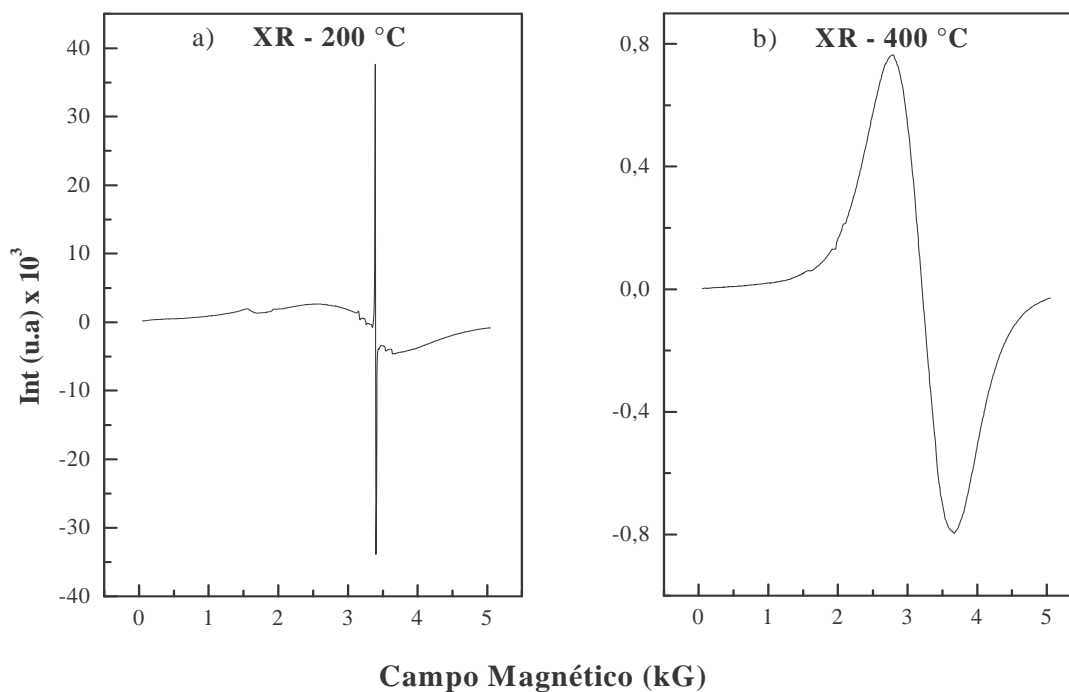


Figura 20: Espectro de RPE na região de 50-5000 G da amostra de XR calcinadas nas temperaturas: a) 200 °C e b) 400^o C

O sinal em $g = 2$, que é provavelmente devido ao íon de Fe^{3+} na forma de óxido, torna-se tão intenso que praticamente impede a visualização de qualquer outro sinal na região, conforme figura 21 a seguir.

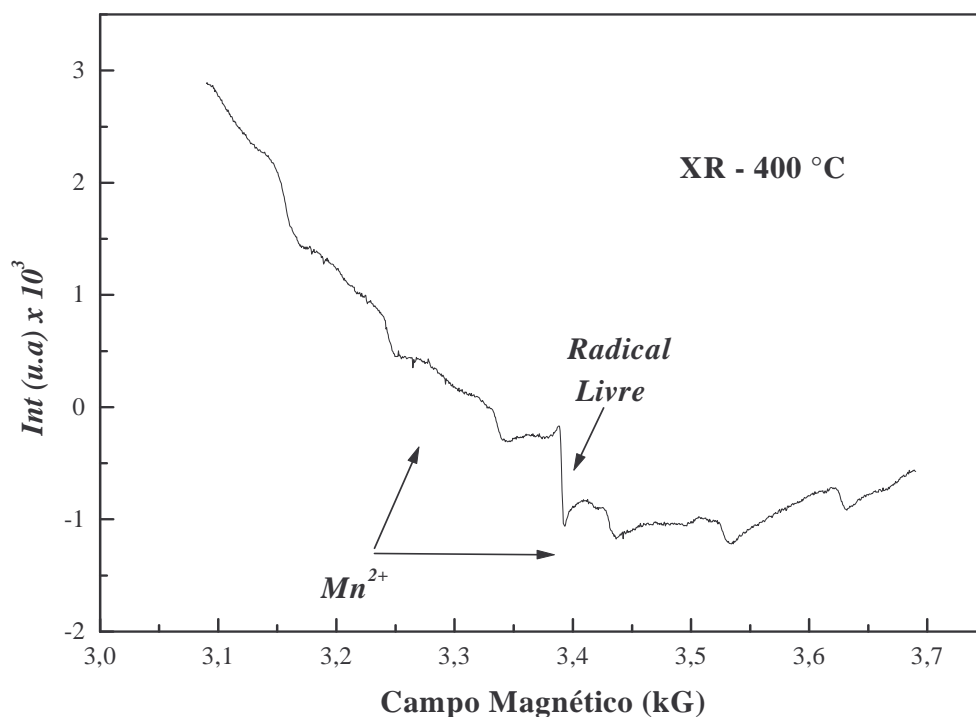


Figura 21: Intensidade de absorção em função do campo magnético para a amostra do XR em temperatura de 400 °C num campo de 3 kGauss.

A figura 22 mostra o espectro da amostra de FX calcinada a temperatura de 200°C e 400 °C, onde o sinal do Fe^{3+} , em $g = 4,3$, com simetria rômbrica, quase não é visualizado devido ao seu alargamento de linha; e o sinal em $g = 2$ é devido ao íon de Fe^{3+} que se encontra na superfície do mineral ou da matéria orgânica, (Goodman & Hall, 1994). Na figura 22.a o espectro é semelhante ao apresentado no CX, a figura 22.b para a amostra a calcinação de 400 °C.

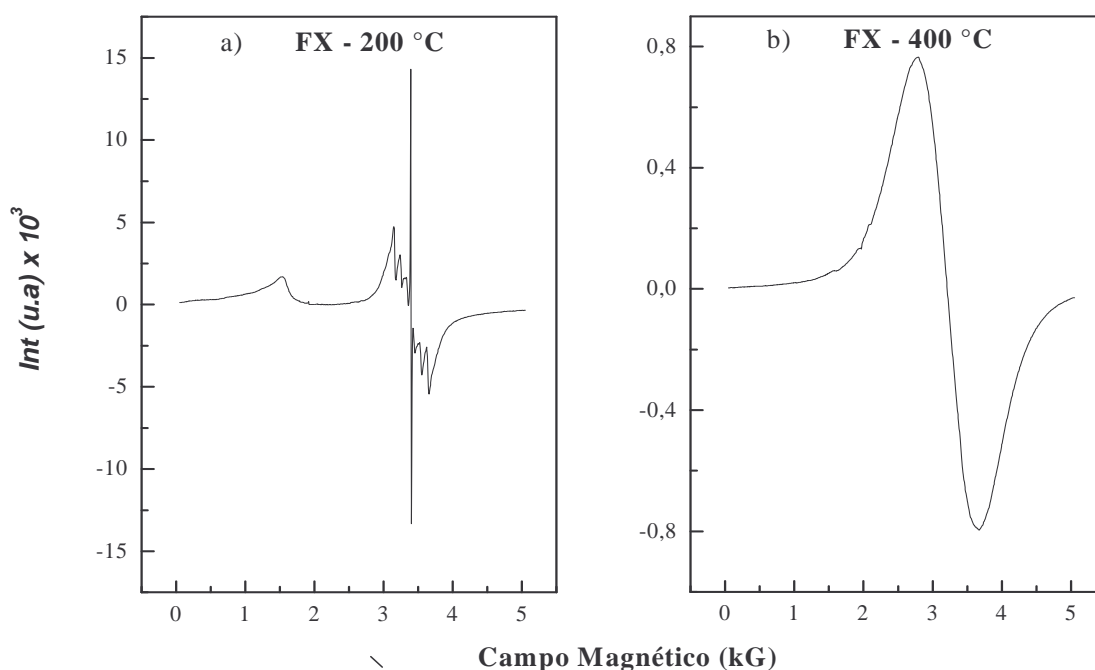


Figura 22: Espectro de RPE na região de 50-5000 Gauss da amostra calcinada de FX calcinada nas temperaturas de: a) 200 °C e b) 400° C

Tem sido constatado que o Fe^{3+} estrutural, em ambiente anisotrópico, assume a coordenação octaédrica, A interação dos íons paramagnéticos muito próximos resulta em um forte acoplamento dipolar. Isto resulta em espectros com linhas muito largas, como mostra as figuras 16, 18, 19 e 20.a e 20.b. Este tipo de sinal não fornece muita informação a respeito das características físicas e químicas da amostra, (Goodman e Hall, 1994 e Mangrich et al.,2001).

5.2 - Análise dos Espectros do Radical Orgânico

5.2.1 – Amostras Sem Calcinar

O sinal do radical livre orgânico em $g = 2,003$, como mostra a tabela 2, foi detectado em todas as amostras, porém nas amostras de CX e FX, figura 23, foi identificado um outro sinal, denominado de sinal “X”, em $g = 2,0003$, tabela 3, que não apareceu na amostra de XR.

O sinal do radical livre orgânico apresentado na figura 23 possui uma largura de linha igual a 4,5 Gauss para o CX e 5,0 Gauss para o FX, enquanto para o XR a largura de linha é de 5,5 Gauss. E todas as amostras apresentam o mesmo fator $g=2,003$, como podemos verificar na tabela 2.

A quantidade de radicais livres orgânicos nas amostras de CX é muito próxima de $1,0 \times 10^{18}$ spin por grama de carbono orgânico (Spin/g.C), e para o FX é $1,1 \times 10^{18}$ Spin/g.C, enquanto que na amostra de XR temos $7,5 \times 10^{18}$ Spin/g.C, apresentado na tabela 2, resultado que corrobora com a literatura encontrada em Sousa et al. (1987), ao comentar que o Xisto encontrado na FI possui concentrações de radicais livres da ordem de 10^{18} Spin/g.C.

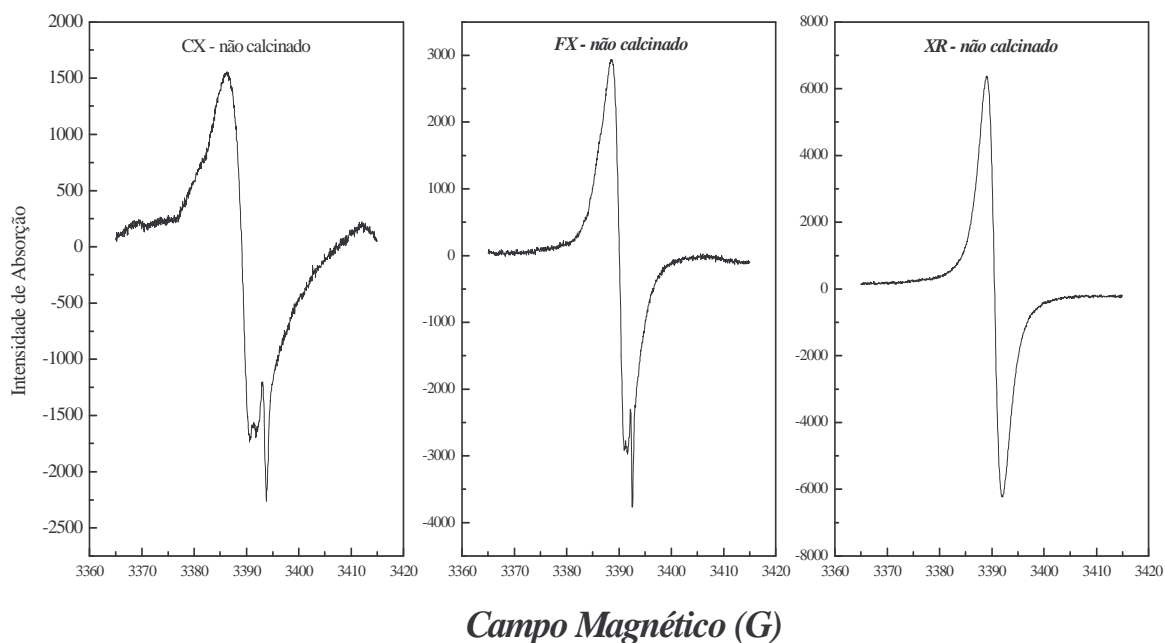


Figura 23: Intensidade de absorção em função do campo magnético sem calcinação para CX, FX e XR (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, ganho de 1.104 e amplitude de modulação 2,0 Gauss).

Na tabela 2 são mostrados os resultados do fator espectroscópico g , largura de linha pico a pico ΔH_{pp} e número de radicais livres orgânicos sem calcinação, das amostras estudadas:

Amostra	CX	FX	XR
Fator g ($\pm 0,001$)	2,003	2,003	2,003
ΔH_{pp} ($\pm 0,1$)	4,5 G	5,0 G	5,5 G
RLO (S/g C) $\times 10^{18}$	1,0	1,1	7,5

Tabela 2: Valores do fator espectroscópico g , largura de linha pico a pico ΔH_{pp} e quantidade de radical livre orgânico RLO das amostras de CX, FX e XR sem calcinar.

Ao apresentamos a tabela 3 com os resultados de fator g e ΔH_{pp} do sinal “X”, sem calcinação das amostras estudadas, muito próximo do radical livre orgânico, que não foi visualizado no XR, tanto como não foi encontrado nos resultados de Souza e seus colaboradores (1997).

Amostra	CX	FX	XR
Fator g ($\pm 0,0001$)	2,0003	2,0003	--
ΔH_{pp} ($\pm 0,1$)	0,8 G	0,8 G	--

Tabela 3: Valores do fator espectroscópico g e largura de linha pico a pico ΔH_{pp} do sinal “X” das amostras de CX, FX e XR sem calcinar.

5.2.2 – Amostras Calcinadas

Os gráficos dos subprodutos e rejeitos do Xisto quando calcinados a 200°C, figura 24, não demonstraram grandes alterações em relação aos sem calcinar. Em todos os gráficos, das amostras, verificamos a presença do radical livre orgânico, ainda em $g = 2,003$, apenas notamos que o radical “X” continua não sendo visualizado no espectro do XR, apenas no CX e FX. Comparando os resultados obtidos na quantificação do radical livre a temperatura ambiente e a 200 °C, verificamos um aumento da quantidade do radical, tabela 2 e 4. Isso provavelmente é devido a

calcinação da parte da matéria orgânica leve a 200 °C (carbonos alifáticos), assim a razão Spin/g.C aumenta na temperatura de 200 °C.

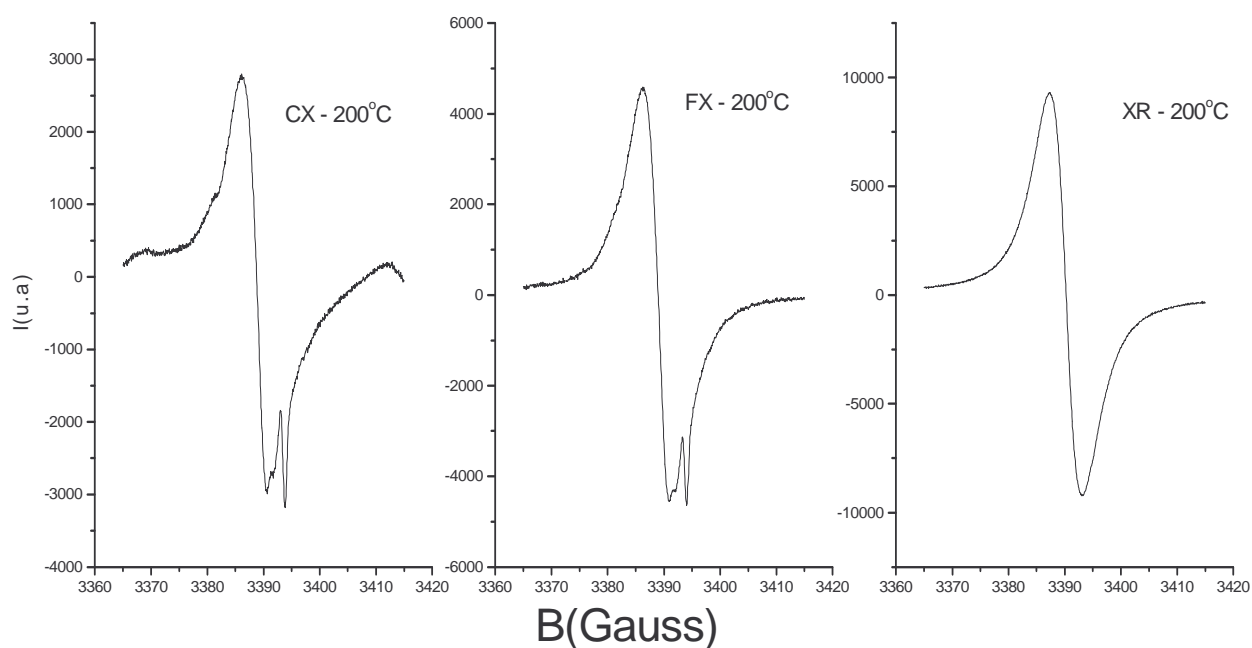


Figura 24: Intensidade de absorção em função do campo magnético na temperatura de 200°C para subprodutos e rejeito do Xisto (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).

Nos gráficos dos subprodutos e rejeitos do Xisto calcinados a 400°C, figura 25, foi identificado o radical livre orgânico em todas as amostras, com um fator $g = 2,003$, como diferencial notamos que o sinal “X” em $g = 2,0003$ não foi visualizado em nenhum dos gráficos das amostras.

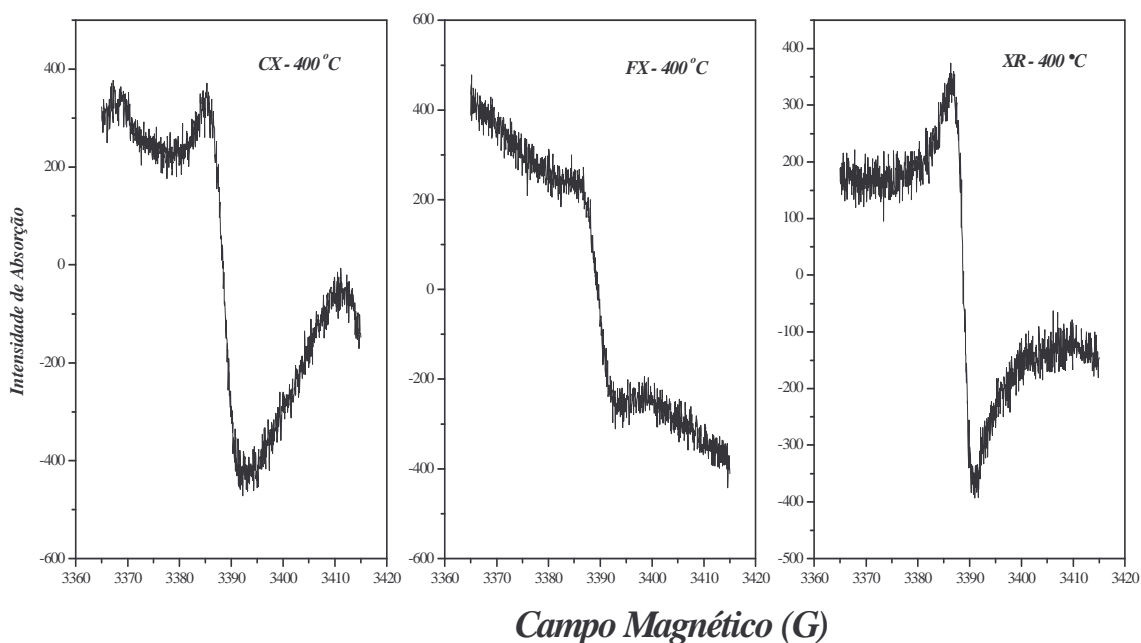


Figura 25: Intensidade de absorção em função do campo magnético na temperatura de 400 °C para subprodutos e rejeitos do Xisto (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).

Quando as amostras foram submetidas a 700°C não foi observado sinal do radical orgânico, figura 26, indicando a sua perda devido à calcinação das amostras. Além disto, o sinal de Fe^{3+} , em $g = 2$ é muito intenso e com grande largura de linha nas três amostras como discutido no item 5.2.1.

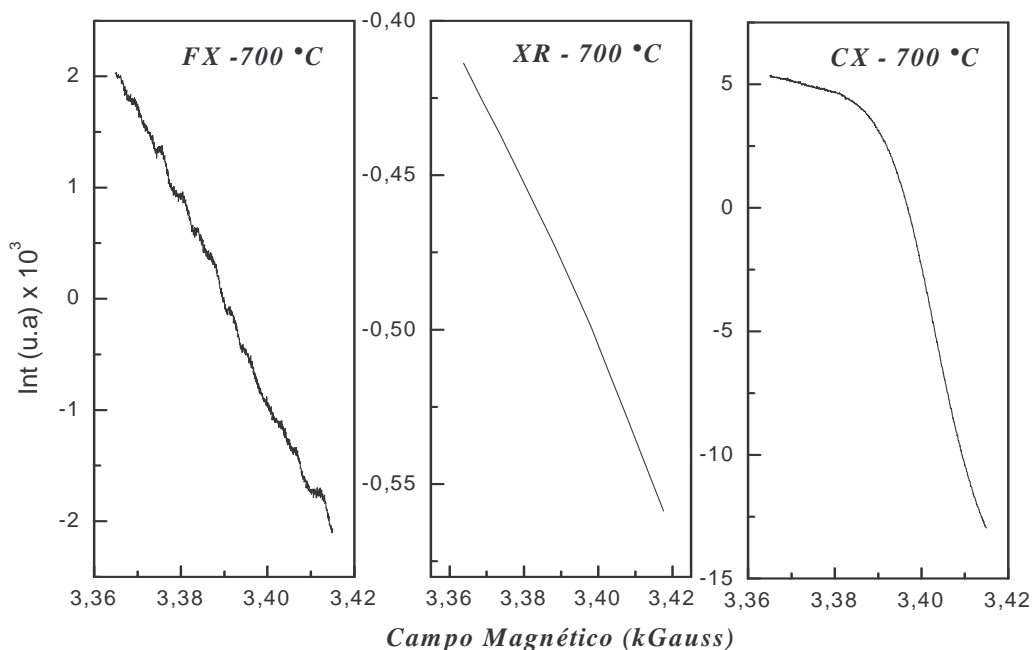


Figura 26: Intensidade de absorção em função do campo magnético na temperatura de 700 °C para subprodutos e rejeitos do Xisto (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G).

Na tabela 4, são mostrados os resultados do fator g , ΔH_{pp} e número de radicais livres dos radicais orgânicos nas temperaturas de 200 °C e 400 °C das amostras estudadas.

No decorrer da calcinação das amostras CX e FX, notamos certo aumento na largura de linha dos espectros do radical orgânico, tabelas 2 e 3, o que denota um menor tempo de relaxação, possivelmente por uma melhor interação entre a parte orgânica e a inorgânica.

O que não ocorre com a amostra de XR, a sua largura de linha nos espectros diminui, conforme tabela 2 e 4, mostrando um possível aumento no tempo de

relaxação comparando com os das amostras de CX e FX.

Amostra	CX	FX	XR	CX	FX	XR
T	200 °C			400 °C		
Fator g ($\pm 0,001$)	2,003	2,003	2,003	2,003	2,003	2,003
ΔH_{pp} ($\pm 0,1$)	4,5 G	5,0 G	5,5 G	6,0 G	6,0 G	4,5 G
RLO (S/g C) $\times 10^{18}$	1,5	1,7	9,5	1,0	1,3	1,0

Tabela 4: Valores do fator espectroscópico g, largura de linha pico a pico ΔH_{pp} e quantidade de radical livre orgânico RLO das amostras de CX, FX e XR a 200 °C e 400 °C.

Ao apresentarmos a tabela 5 com os resultados de fator g e ΔH_{pp} do sinal “X” calcinadas a temperaturas de 200 °C e 400 °C das amostras estudadas. Notamos que o sinal “X” foi visualizado no CX e FX a 200 °C e depois não são visualizados em outras temperaturas (400 °C e 700 °C).

Amostra	CX	FX	XR
T	200 °C		
Fator g ($\pm 0,0001$)	2,0003	2,0003	---
ΔH_{pp} ($\pm 0,1$)	0,8 G	0,8 G	---

Tabela 5: Resultados obtidos do sinal “X” nas amostras de CX, FX e XR na Temperatura de 200°C.

A quantidade de radical livre orgânico por grama de carbono de todas as amostras de Xisto (CX, FX e XR) mantiveram um padrão de comportamento muito parecido, como podemos verificar na figura 27. O valor inicial da quantidade de radical livre, provavelmente o radical semiquinona, presente em cada amostra estudada teve um aumento quando foram calcinadas a 200 °C e um decréscimo ao serem calcinadas a 400 °C.

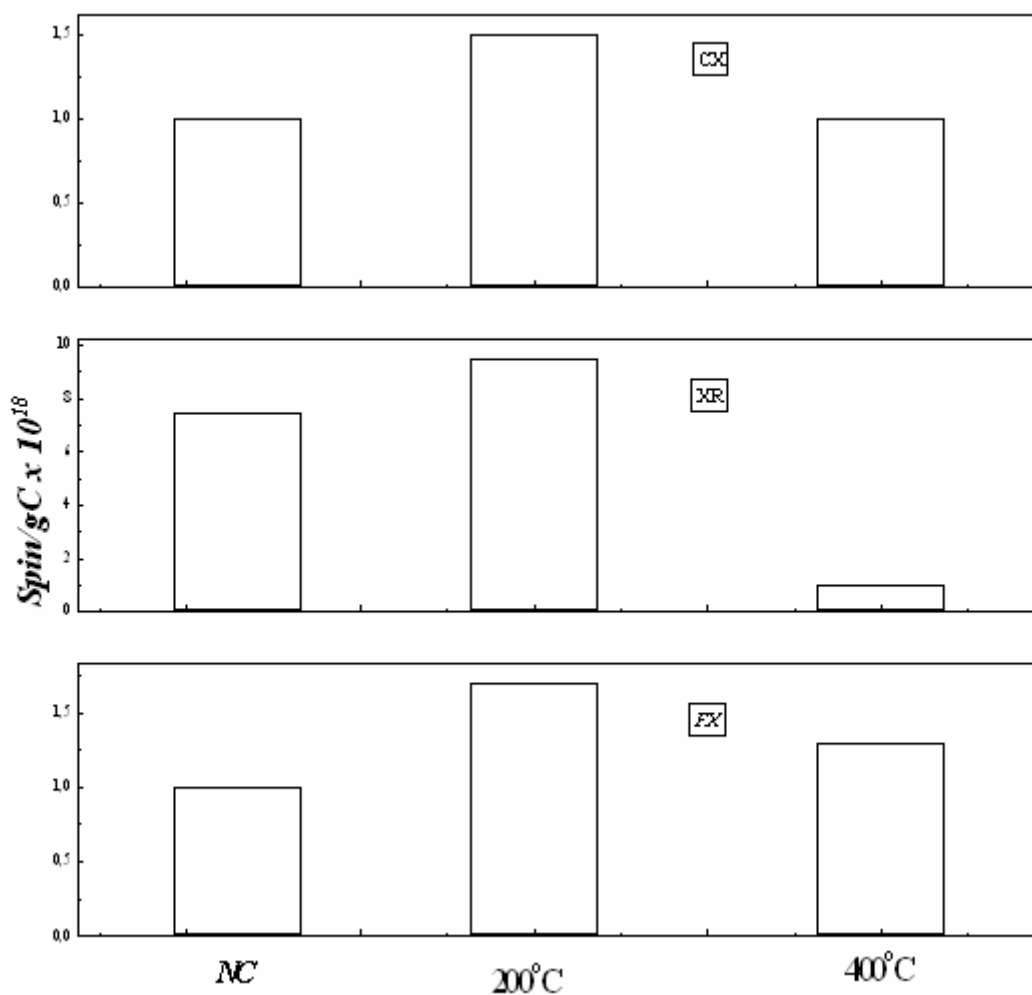


Figura 27: Comparação da concentração do radical livre em função das amostras não calcinadas (NC) de CX, FX e XR.

Este resultado é explicado, pelo material estudado ser composto de querogênio, uma macromolécula complexa composta de matéria orgânica com carbonos alifáticos e aromáticos explicada no capítulo 2.

Então, os carbonos alifáticos que fazem parte da matéria orgânica, decompõem-se primeiramente com a degradação térmica aumentando a concentração relativa dos carbonos aromáticos associados ao radical livre orgânico, a provável semiquinona. Ao chegar a 400 °C a quantidade de radical livre semiquinona vai diminuindo até o seu completo desaparecimento a 700°C. Fato similar foi verificado por Saab e Martin Neto (2003) ao determinar a estabilidade térmica de substâncias húmicas orgânicas encontradas no solo.

5.3 - Análise do Espectro na Região do Radical Livre com Lavagem de H₂O₂

Para verificar se o sinal “X” encontrado é orgânico ou inorgânico, foi feita uma lavagem com peróxido de hidrogênio P.A (H₂O₂). Essa lavagem, com H₂O₂, faz primeiramente a queima da matéria orgânica leve (Hidrocarbonetos), somente depois a dos carbonos aromáticos, é uma lavagem seletiva (diferente de calcinação) somente a matéria orgânica é perdida conservando a não orgânica.

Observamos que todas as amostras apresentaram o sinal “X” junto ao radical orgânico, incluindo a amostra de XR, figura 28. E observamos também, que a ação do

H_2O_2 não afetou significativamente o sinal dos radicais livres orgânicos das amostras submetidas ao tratamento com H_2O_2 , já que provavelmente são radicais aromáticos, (Bayer et al., 2000).

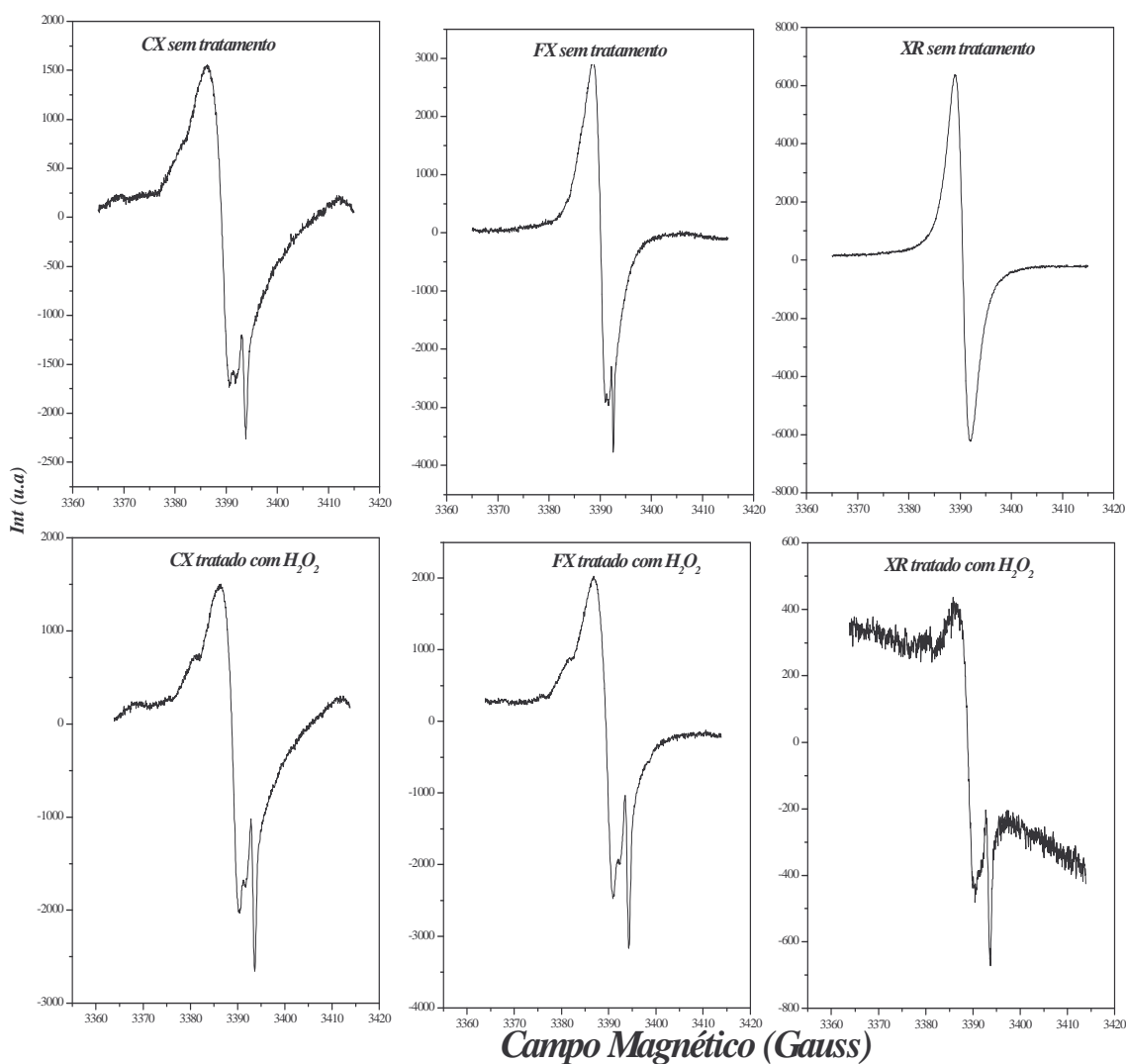


Figura 28: Intensidade da derivada da absorção em função do campo magnético sem calcinar para subprodutos e rejeito do Xisto sem tratamento (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 2,0 G) e tratados com H_2O_2 (com uma frequência de 9,5 GHz, potência de $2,0 \cdot 10^{-1}$ mW, um ganho de $1 \cdot 10^4$ e amplitude de modulação 1,0 G).

Nota-se que o sinal “X”, junto ao radical livre orgânico aumentou nas amostras de CX e FX e apareceu também na amostra do XR. Sinal que Souza e seus colaboradores trabalhando com XR não identificaram, pois este sinal só aparece quando retirada parte da matéria orgânica, que contém o radical livre orgânico. Isto só é possível quando a amostra é lavada com peróxido de hidrogênio como mostrou a figura 28.

O sinal “X” encontrado pode ser devido ao quartzo como foi proposto também por Bayer et al. (2000), quando estudaram frações físicas de solo (latossolo) e identificou o sinal orgânico devido ao radical semiquinona e um outro sinal exatamente nessa região, ao quartzo.

A segunda técnica utilizada nesse trabalho foi a espectroscopia de infravermelho, que tinha como objetivo principal mostrar a presença do mineral quartzo em nossas amostras de Xisto estudadas (CX, FX e XR), figura 29, já que, essa técnica nos fornece as bandas e regiões de vibrações correspondentes aos minerais, (Stuart,1996). De acordo com a tabela 1 (Farmer, 1974), apresentada no capítulo 3, indicamos as regiões das bandas de absorção referentes aos minerais indicados aqui.

Observamos que, em todos os espectros de infravermelho das amostras de Xisto estudadas (CX, FX e XR), representado pela figura 29, encontramos regiões onde estão presentes os mesmos minerais, identificamos: argilominerais do grupo 2:1; (muscovita, biotita, paragonita, clorita); argilominerais do grupo caulinita; dolomita; feldspatos plagioclásio (albita, anortita); gipsita; minerais do grupo das micas (ilita);

pirita; e quartzo. Sendo que o quartzo com absorção mais intensa quando comparadas com outros minerais.

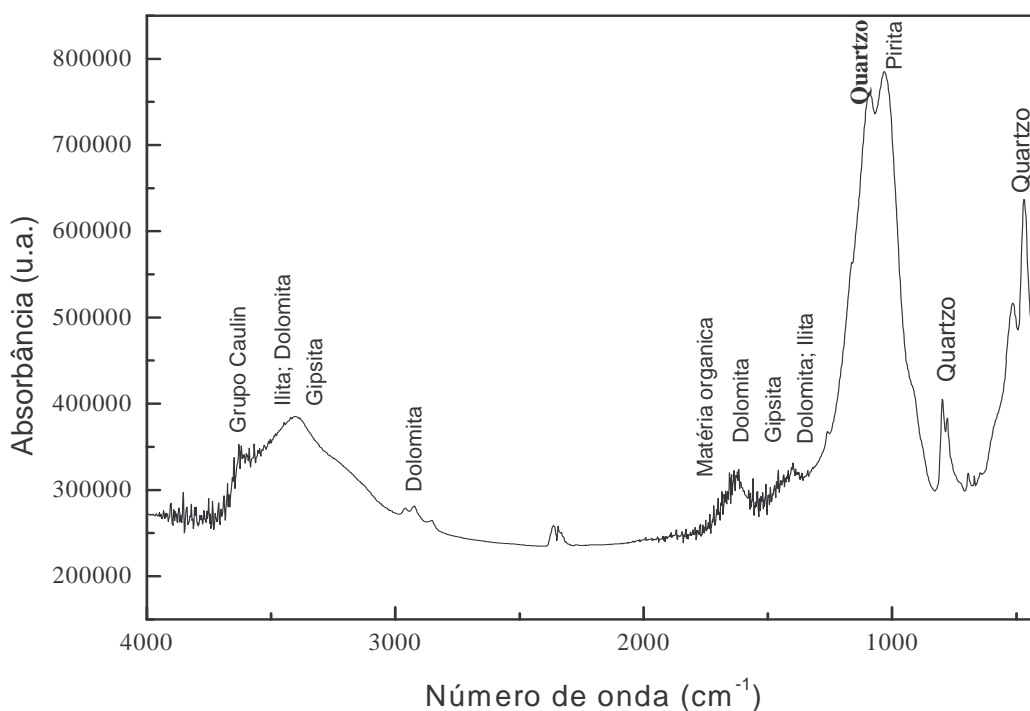


Figura 29: Espectro de infravermelho do XR sem calcinar.

Comparando com resultados encontrados na literatura, o espectro demonstra que pelo menos uma porção significativa dos argilominerais não sofre desidratação durante o processo de retortagem. Como existem vibrações que podem estar mascaradas por outras, ou mesmo encobertas por vibrações mais intensas, (Cullity, 1978).

Foi realizada a difração de Raios X, em complemento ao infravermelho, para confirmação da presença dos minerais supracitados, conforme mostra a figura 30. Mostra um intenso sinal do quartzo em $2\theta = 26,8^\circ$, sugerindo que o sinal “X” em $g=2,0003$ pode ser atribuído ao quartzo.

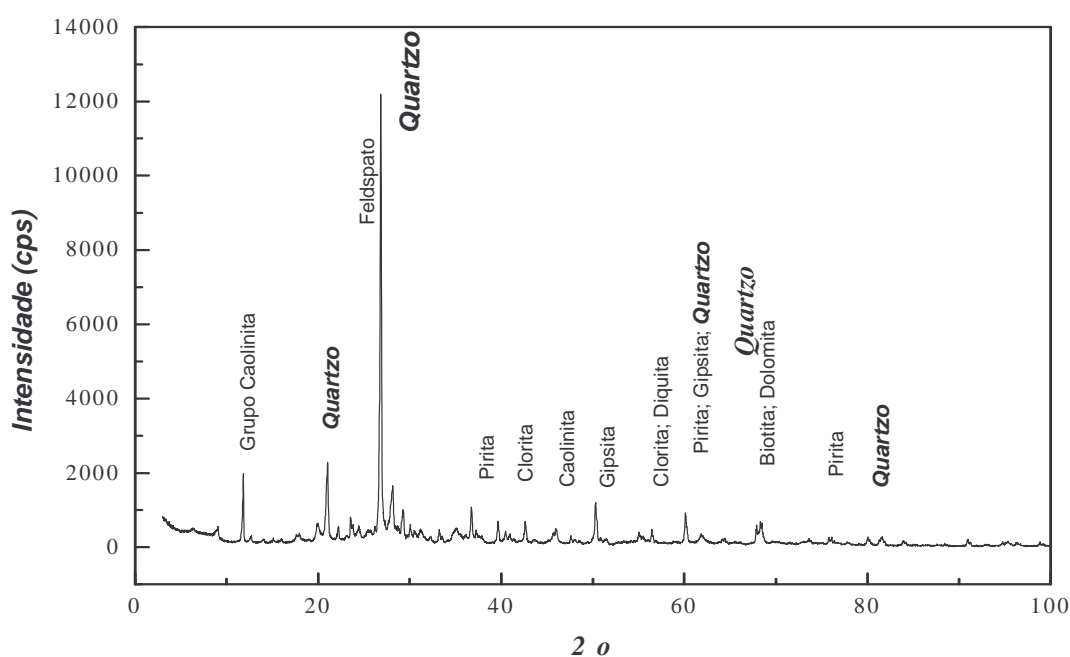


Figura 30: Difração de Raios X do XR sem calcinar.

A tabela 6 mostra os resultados obtidos por fluorescência de Raios X para as amostras de Xisto estudadas (CX, FX e XR). Novamente resultados que sem calcinação, mostraram a presença em grande quantidade do óxido de silício, num total de mais ou quase 50% em cada amostra. Evidenciando a presença do quartzo.

	XR	FX	CX
SiO ₂	53,57	49,41	44,93
Al ₂ O ₃	11,33	11,37	9,50
MnO	0,066	0,072	0,138
MgO	1,82	1,87	6,08
CaO	2,69	3,70	8,87
Na ₂ O	1,46	1,37	1,11
K ₂ O	2,38	2,09	1,77
TiO ₂	0,541	0,476	0,430
P ₂ O ₅	0,249	0,283	0,249
Fe ₂ O ₃	7,82	7,30	5,44
Loi	17,10	20,94	20,00
Total	99,03	98,88	98,52

Tabela 6: Resultados obtidos Fluorescência de Raios X para as amostras de xisto.

Com estes resultados podemos propor que o sinal em $g=2,0003$ provavelmente deve-se a centros de vacância paramagnética no quartzo. Os centros de vacância podem ser divididos em centros de elétron (vacância de oxigênio) e centros de buraco (vacância de silício). Os centros de vacância bem conhecido no quartzo são os centros E': os centros peróxidos O₂⁻ e os centros de buraco de oxigênio como o O₂⁻³. Estes centros possuem valores de g muito próximo de 2,0003 (Botis, 2005).

5.4 – Saturação de Potência

A saturação de potência foi feita para verificação da largura de linha. Ao estudarmos a figura 28, através da saturação de potência nas amostras de CX, FX e

XR, que foram lavadas com H_2O_2 . Notamos que a sua saturação gira em torno de 0,5mW.

A potência do nosso equipamento de RPE foi alterada (oscilando) de 0,003mW até 50 mW.

Através da saturação de potência podemos verificar a relaxação dos spins e a largura de linha dos espectros. Aonde a saturação de potência for pequena significa um tempo de relaxação maior e por consequência menor largura de linha, e vice-versa para a maior saturação de potência.

Notamos que a curva de saturação de potência das amostras XR, FX e CX são muito parecidas saturando quase no mesmo ponto em 0,5 mW, conforme figura 31, não sendo possível uma conclusão maior, mais detalhada para cada amostra.

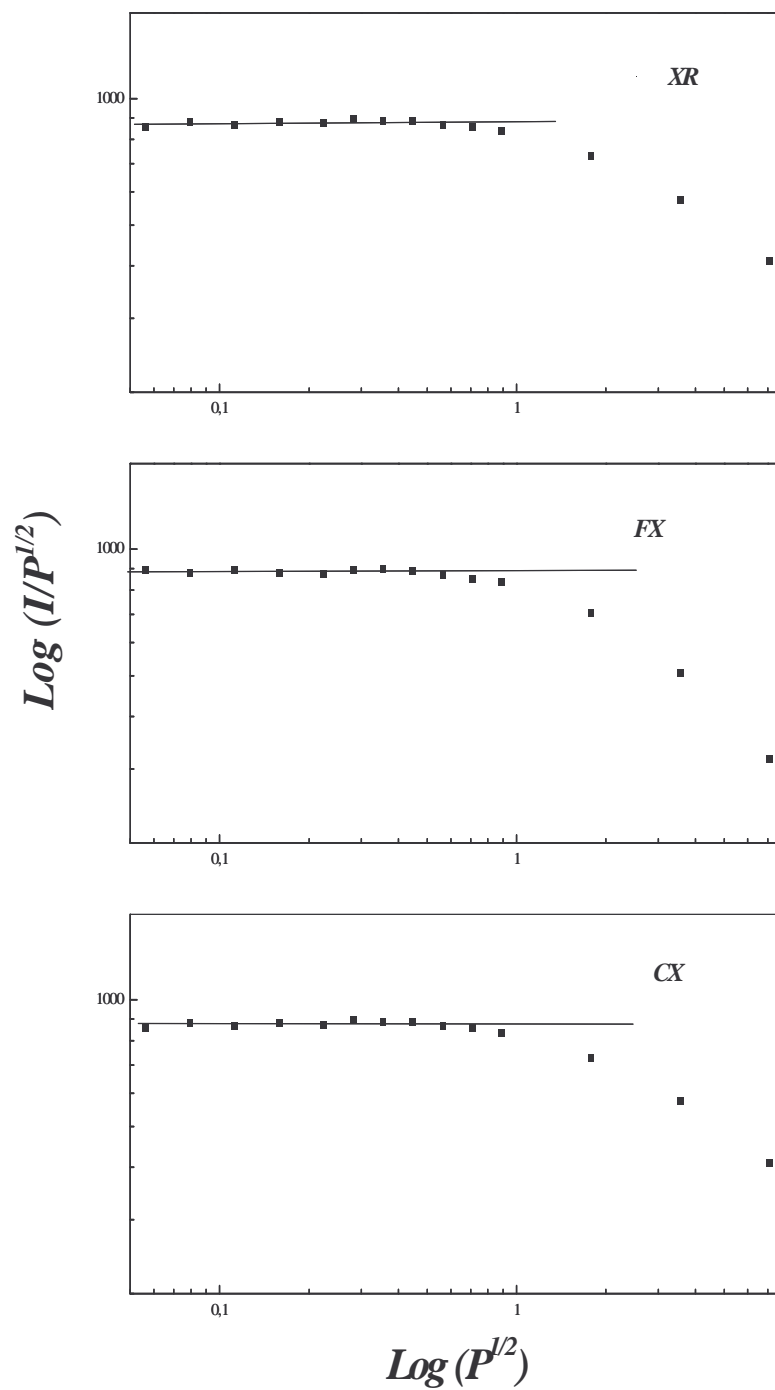


Figura 31: Curva de saturação de potência para as amostras de XR, FX e CX sem calcinar.

6. *Conclusões*

Uma análise das discussões leva-nos as seguintes conclusões:

1) Os espectros de RPE das amostras de XR, CX e FX mostraram o sinal de: Fe^{3+} , Mn^{2+} e Radicais Livres Orgânicos.

2) O sinal do XR apresentou uma característica semelhante de radical orgânico com valor em $g = 2,003$ e largura de linha de 5,5 G.

3) Já o sinal do CX e FX apresentam igualmente valores de $g = 2,003$, porém com largura de linha de 4,5 G para o CX e 5,0 G para o FX e observamos a presença de um outro sinal “X”, nas amostras não calcinadas e calcinadas.

4) Através de lavagens com H_2O_2 foi observado a presença do outro sinal “X” nas amostras de XR, em $g = 2,0003$, além de nas amostras de CX e FX o sinal permanecer presente.

5) O sinal “X” em $g = 2,0003$, em todas as amostras, provavelmente é devido ao sinal do quartzo (vacância de Silício).

7. Trabalhos Futuros

1) Usar a técnica Espectroscópica de Mössbauer em todas as amostras CX, FX e XR para verificar a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} para melhor caracterização da Pirita e Hematita.

2) Usar a técnica de RMN (ressonância magnética nuclear) para caracterizar a matéria orgânica das amostras de CX, FX e XR,

3) Utilizar a técnica de Fluorescência Induzida a Laser para caracterizar a matéria orgânica das amostras de CX, FX e XR.

Referências Bibliográficas

- ABRAGAM, A. & BLEANEY, B.; Electron paramagnetic resonance of transition ions. Oxford, Claredon, p.911, 1970.
- ALMEIDA, J.J.M.; BARBOSA, O..Geologia das quadriculas de Piracicaba e Rio Claro. Rio de Janeiro. Boletim de Geologia e Mineralogia. Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 143, p.p. 1-97, 1953.
- ATKINS, P. W. Físico – Química. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1999. 914 p.
- BAYER, C.; MARTIN-NETO; SAAB, S. C.; MIELNICZUK, J. Interferência da fração mineral na estimativa do grau de humificação da matéria orgânica em agregados organo-minerais por ressonância paramagnética eletrônica. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Brasil, v. 24, p. 11-17, 2000.
- BERSOHN, M.; BAIRD, J. C.. An introduction to electron paramagnetic resonance. W. A. Benjamin, 1966, 272 p.
- BORGES, F. S. Elementos de Cristalografia. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980, 624 p.

- BOTIS, Sanda. EPR Spectroscopy Study of Radiation-Damage-Induced Cathodoluminescence in Quartzo, Athabasca Basin. Dissertação de Mestrado, University of Saskatchewan, Canada, 2005.
- BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. Crystal Structures of Clay Mineral and Their X Ray Identification. London: SW7 5 Hr, 1980. 495 p. (Mineralogical Society Monograph 5)
- CAMPBELL, I. D.; DWEK, R. A., Biological Spectroscopy. The Benjamin / Cummings publishing company, Inc, California, 1984. 403p.
- CAPUTO, Homero Pinto. Mecânica dos Solos e suas Aplicações, Livros Técnicos e Científicos S.A, RJ, vol 1, 2 e 3, 1975.
- CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. 2. ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. 545 p.
- DICKSON F. E., KUNESH C. J., MC GINNES E. L.; LEONIDAS PETRAKIS. Analytical Chemistry, 44 (6), 1972.
- DICKSON F. E., PETRAKIS, L. Analytical Chemistry, 46 (8), 1974.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. Física quântica. Ed. Campus LTDA, 1988. 928p.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo: Manual de métodos de análise de solo/ centro nacional de pesquisa de solos. 2ª ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212 p.
- FONSECA, M. C.; FONSECA, M. V. A.; Cunha, T. P. & Souza Santos, P., Perspectivas de Aproveitamento dos Produtos e Subprodutos da Industrialização do Xisto, Superintendência da Industrialização do Xisto – SIX, 1984.

- FONSECA, M. V. A.; NASCIMENTO, R. S. V.; SANTOS, P. S.; COSTA NETO, C.
Xisto retornado: estudos fundamentais com vista a seu aproveitamento. Bol. Téc.
Petrobrás, 32 (1/2): 35-39, 1989.
- FARMER, V. C. The Infrared spectra of Minerals. London: SW7 5Hr, 525 p. (Mineral
Society Monograph 4), 1974.
- FRIEDERMANN, Geraldo R., MANGRICH, Antonio. et al. Estudo de Porfirinas base
livre e seus derivados de Mn por eletroquímica e espectroeletroquímica de RPE e
UV-Vís. ANAIS DA 29ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA
DE QUÍMICA-SBQ.
- FULFARO, V.J.. The Paraná Basin Upper Permian and Lower Mesozoic Stratigraphic
succession. In: Anais da Academia Brasileira de Ciências. v. 44, p. 147-148, 1972.
- GADSDEN, J. A.. Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds.
London: Butterworths & Co Ltda, 277 p, 1975.
- GOODMAN, B. A. e HALL, P. L., Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy,
in: M. J. Wilson clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative
methods, London, Chapman & Hall, 173p, 1994.
- HACHIRRO, J.. O subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Dissertação de
Mestrado, IG/USP, 196 p, 1997.
- HACHIRRO, J.; COIMBRA, A.M.; MATOS, S.L.I.. O caráter cronoestratigráfico da
unidade Irati. Boletim IG/USP, Publicação Especial, v. 12, p.p. 51-52, 2, São
Paulo, 1993.
- H. KOSSLICK, G. LISCHKE, G. WALTHER, W. STOREK, A. MARTIN, R.
FRICKE, MICROP. MATER. 9(1-2), 13 (1997).

- IKEYA, M. New Applications of ESR: Dating, Dosimetry and Microscopy. Scientific. World, New Jersey, 1993.
- KLANT, E.; KÄMPF, N.; SCHNEIDER, P. Solos de várzea do Rio Grande do Sul, Boletins dos Adubos Trevo, 1985.
- MATTOS, S.L.F..O contato entre o Grupo Passa Dois e da Formação Pirambóia na borda leste da bacia do Paraná. SP, SP. Dissertação de Mestrado IG/USP, 110 p, 1995.
- MENDES, J.C.; FULFARO, V.J.; AMARAL, S.E.; LANDIM, P.M.B.. A Formação Irati (Permiano) e fáceis associadas. Bol. Soc. Bras. Geol., São Paulo, 15 (3), p.p. 23-43, 1963.
- MENEGON, V.A..Aspectos gerais sobre as minerações de calcário da F.I. e caracterização geotécnica do rejeito na região de Rio Claro e Piracicaba (SP). Rio Claro, Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP, 75 p, 1990.
- MELO, F.A., Aplicações de RPE no Estudo de Radicais Livres em Petróleo sob Lâmpada de Sódio, Trabalho de Conclusão de Curso, UEL, 2002.
- MONTANARI L, CLERICUZIO M., DEL PIERO G., SCOTTI R.; Application Magn. Resonance. 14, 1997.
- ORTON J. W.: “Electron Paramagnetic Resonance”. London, 1968.
- Paleontologia. Editora Interciências, RJ, 2000.
- Perspectivas de Aproveitamento dos Produtos e Subprodutos da Industrialização do Xisto, Superintendência da Industrialização do Xisto – SIX. Apostila: – Revisão 03.

PETROBRAS. Disponível em: < <http://www.2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/Português/six/conheça/pedra.html>. Acessos desde janeiro de 2006.

Petrosix - Refinarias Petrobrás- São Mateus do Sul – PR.

POOLE, C. P., FARACH, H.A. The Theory of Magnetic Resonance. John Willey & Sons, Somerset, NJ, 452p, 1972.

REITZ, J.R., MILFORD, F.J. CHRISTY, R.W., Fundamentos da Teoria Eletromagnética, Ed. Campus, 1982.

REX, R. W. Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acids. Nature, 188, p.1185-1186, 1960.

RICHARD JR.,J. A.; HUDSON, A. Infrared system engineering. London: John Wiley and Sons Inc., 1969.

SAAB, S. C. Estudo por R.P.E. Tese de Doutorado, Instituto de Química e Física de São Carlos, USP, 1999.

SAAB, C. S.; MARTIN-NETO, L. Use of the EPR technique to determine thermal stability of some humified organic substances found in soil organic-mineral fractions. Química Nova, São Paulo, v. 26, p. 497-498, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; BONLER, G. C.; MORRILL, T. C.; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Editora Guanabara Koogan, S.A John Willey & Sons. Inc 1994. 387p.

SOUSA, J. J. F.; Tese de Doutorado Efeito da Temperatura na Produção e Decomposição de Radicais Livres no Xisto Irati (um estudo por RPE) Universidade Federal do Rio de Janeiro, IF, 1992.

- SOUSA, J. J. F.; DIEHL, L. M.; VUGMAN, N. V. et al. Espectroscopia Por Ressonancia Paramagnetica Eletronica e Por Efeito Mossbauer do Rejeito de Retortagem do Xisto Irati Submetido A Queima. ANAIS DA ACADEMIA BRASILEIRA DE CIENCIAS, Brasil, v. 66, n. 1, p. 13-22, 1994.
- SOUSA, J. J. F.; VUGMAN, N. V.; COSTA NETO, C.; Free Radical Transformations In Irati Oil Shale Due To Diabase Intrusion. Organic Geochemistry, Reino Unido, v. 26, p. 183-189, 1997.
- SOUZA, M.H.O.; GASPAR JR., L.A.; MORENO, M.M.T.; Caracterização do folhelho negro pirobituminoso da FI da região de Rio Claro (SP) para possível utilização como aditivo na industria de tijolos, In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Anais Florianópolis, ABC, 1-CD, 2001.
- SOUZA, M.H.O.; Caracterização das Rochas Sedimentares da FI e seus produtos impéricos para utilização como aditivo no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP). Dissertação de Mestrado IGCE/UNESP, 121 p, 1999.
- SOUZA SANTOS, P.; Tecnologia de argilas, aplicadas a argilas brasileiras, Apêndice II. São Paulo: E. Blücher, v. 2, p. 784-6, 1975.
- STUART, B.; Modern infrared spectroscopy. Analytical chemistry by open learning. John Willey & Sons LTD, 179p, 1996.
- TISSOT B. P., WELTE D. H.; "Petroleum formation and occurrence", Springer Verlag, Berlim, 1984.
- VIEIRA, L. S.; Manual da ciência do solo com ênfase aos solos tropicais. Editora Agronômica Ceres Ltda, 464p, 1988.
- WATANABE, S.; BAFFA FILHO, O. and IKEYA, M.; ESR Dating of Human Bones from Brazilian Shell-Mounds (Sambaquis). Am. J. Phys. Anthropology 59: 413-417, p. 11-61, 1982.

WERTZ, J. E.; BOLTON, J. R.; Electron spin resonance, elementary theory and practical applications. Mc Graw-Hill, 1972.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)