

RAMIRO LEITE ESTEVES

**Folhelho Oleígeno: revisão bibliográfica sobre gênese,
caracterização, cadeia produtiva, aplicações e tecnologias de
extração**

Área de concentração:
Engenharia de Petróleo

Orientadora:
Prof. Dr. Patrícia Matai

Santos
2016

RAMIRO LEITE ESTEVES

**Folhelho Oleígeno: revisão bibliográfica sobre gênese,
caracterização, cadeia produtiva, aplicações e tecnologias de
extração**

Trabalho de Conclusão de Graduação em
Engenharia de Petróleo - Departamento de
Engenharia de Minas e de Petróleo da
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo

Área de concentração:
Engenharia de Petróleo

Orientadora:
Prof. Dra. Patrícia Matai

Santos
2016

DEDICATÓRIA

A Deus, por todo Seu amor e cuidado, No qual deposito toda minha fé.

AGRADECIMENTOS

À Tayrine, pessoa com a qual amo partilhar cada segundo de minha vida.

À minha mãe e irmãos que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para me ajudar a chegar até aqui.

À minha orientadora e coordenadora, professora Dra. Patrícia Matai, por sua paciência, cuidado e dedicação que possibilitaram a conclusão desta monografia.

EPÍGRAFE

**COM A FORÇA QUE CRISTO ME DÁ, POSSO ENFRENTAR QUALQUER
SITUAÇÃO.**

APÓSTOLO PAULO, EM SUA CARTA AOS FILIPENSES 4:13

RESUMO

A possibilidade de escassez do petróleo convencional tem direcionado a indústria petrolífera à exploração de recursos que supram a demanda mundial por combustíveis fósseis e seus derivados. Segundo dados do WEC (2013), o abastecimento energético mundial em 2011 foi de 14.092 Mtoe (Mega tonelada de óleo equivalente), dos quais 82% foram supridos por hidrocarbonetos, e a projeção para 2020 é de 17.208 Mtoe, com dependência de 76% em combustível fóssil. Por sua grande similaridade ao petróleo convencional, o óleo extraído (*shale oil*) do folhelho oleígeno (*oil shale*) posiciona-se com destaque dentre os recursos não convencionais, compondo consideráveis reservas distribuídas por todos os continentes. Dada a expressividade das reservas mundiais de *oil shale* e considerando o uso multipropósito de seus produtos e subprodutos, em especial o óleo retirado dessa rocha, o presente trabalho teve como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre o assunto, abordando da gênese até as tecnologias de extração, incluindo os impactos associados ao desenvolvimento da atividade. Como objetivo específico buscou-se trazer uma contribuição ao tema estudado. A metodologia adotada para o desenvolvimento do trabalho foi uma pesquisa documental da literatura: artigos, teses, livros, manuais e handbooks. Por meio dessa revisão foi possível compilar o conhecimento já existente sobre o tema e identificar as lacunas existentes a fim de propor futuras pesquisas. A revisão bibliográfica realizada nesse trabalho permitiu identificar que os cenários nos quais se acentuam tanto a produção científica sobre o tema como os investimentos em tecnologias de extração e processamento se configuraram em épocas de crise na indústria do petróleo. Historicamente, em períodos com altas significativas no preço do barril, investidores buscam a oportunidade de desenvolver ou aprimorar tecnologias que viabilizem a exploração das reservas não convencionais distribuídas por todos os continentes. Verificou-se também que embora a maioria das tecnologias ainda não tenha atingido escala comercial, casos de sucesso como a Enefit280 e a Kiviter, utilizadas pela Estônia, já são capazes de suprir cerca de 70% da demanda por energia elétrica desse país, provando que é possível alinhar eficiência energética, custos operacionais controláveis, redução dos impactos ambientais e socioeconômicos.

Palavras-chave: folhelho oleígeno, óleo de folhelho, reservas não convencionais, oil shale, shale oil, unconventional resources.

ABSTRACT

What is directing the oil industry towards the exploitation of other resources is recent shortage in oil. According to WEC (2013), the world energy supply in 2011 was 14,092 Mtoe (Mega ton of oil equivalent), of which 82% was supplied by hydrocarbons, and projection for 2020 of 17,208 Mtoe, with dependence of 76% on fuel fossil. Owing to its great resemblance to conventional oil, oil extracted from oil shale stands out among non-conventional resources, making up considerable reserves distributed on all continents. Given the expressiveness of the world reserves of *shale oil* and considering the multipurpose use of its products and byproducts, especially the oil removed from the rock, the present work had a bibliographical review on the subject, addressing the genre to the technologies of including impacts associated with the development of the activity. As a specific objective, the aim was to contribute to the theme studied. The methodology adopted for the development of the work for a documentary research of literature: articles, theses, books, manuals and handbooks. Through this review, it was possible to compile existing knowledge on the topic and identify existing gaps in order to propose future research. The literature reviews carried out in this work allowed us to identify the scenarios in which both the scientific production on the subject and the investments in extraction technologies and the processing of configurations in a crisis in the petroleum industry were developed. Historically, in terms of significant high prices without a barrel price, investors are looking for an opportunity to develop or improve technologies that enable the exploitation of unconventional reserves distributed across all continents. It has also been found that most of the technologies have not yet reached the commercial scale, success cases such as Enefit280 and Kiviter, used by Estonia, is already capable of about 70% of the country's electricity demand, proving that it is possible Align energy efficiency, manageable operating costs, reduce environmental and socioeconomic impact.

Key words: folhelho oleígeno, óleo de folhelho, reservas não convencionais, oil shale, shale oil, unconventional resources.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	RELEVÂNCIA DO ESTUDO	14
1.2	OBJETIVOS.....	17
1.3	METODOLOGIA	18
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	18
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	20
2.1	ACUMULAÇÕES.....	20
2.2	RECURSOS	20
2.3	RESERVAS.....	23
2.4	RESERVATÓRIO	24
3	O FOLHELHO OLEÍGENO (<i>OIL SHALE</i>): COMPOSIÇÃO, PRODUTOS E APLICAÇÕES	26
3.1	O QUEROGÊNIO	29
3.2	O ÓLEO DE FOLHELHO - <i>SHALE OIL</i>	36
3.2.1	<i>QUALIDADE DO ÓLEO: GRAVIDADE API E TEOR DE ENXOFRE.....</i>	39
3.2.2	<i>CARACTERÍSTICAS E DESAFIOS NO REFINO DO ÓLEO DE FOLHELHO</i>	41
3.3	ESTIMATIVAS DE RESERVAS E PRODUÇÃO	48
3.3.1	<i>CENÁRIO INTERNACIONAL</i>	48
3.3.2	<i>CENÁRIO NACIONAL.....</i>	50
4	TECNOLOGIAS.....	57
4.1	MINERAÇÃO DO FOLHELHO OLEÍGENO.....	57
4.2	MINERAÇÃO DE SUPERFÍCIE E RETORTAGEM DE SUPERFÍCIE	58
4.3	RETORTAGEM DE SUBSUPERCÍCIE	59
4.4	EVOLUÇÃO DE UMA TECNOLOGIA ENERGÉTICA	61
4.5	CLASSIFICAÇÃO DE TECNOLOGIAS	63
4.6	TECNOLOGIAS <i>EX SITU</i>	66
4.7	TECNOLOGIAS <i>IN SITU</i>	68
5	DESAFIOS PARA O DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA DO FOLHELHO OLEÍGENO.....	73
5.1	CONSIDERAÇÕES SOBRE O USO DA TERRA E IMPACTOS ECOLÓGICOS ASSOCIADOS	73
5.2	EMISSÃO DE GASES	75
5.3	USO DA ÁGUA	75
5.4	IMPACTOS SOCIOECONÔMICOS	76
6	TABELA-SÍNTSE DA BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	78
7	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	85

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
ANEXO A – TECNOLOGIAS DE RETORTAGEM <i>EX SITU</i>	90
TOSCO II.....	90
FUSHUM	91
LURGI-RUHRGAS	92
ALBERTA TACIUK	93
KIVITER	95
ECOSHALE IN-CAPSULE.....	96
ENEFIT280: UM CASO DE SUCESSO.....	98
PETROSIX® : TECNOLOGIA NACIONAL.....	100
ANEXO B – TECNOLOGIAS <i>IN SITU</i>	105
SHELL <i>IN SITU</i> CONVERSION PROCESS (ICP): FREEZE WALL.....	105
<i>IN SITU</i> VAPOR EXTRACTION.....	106
EXXONMOBIL ELECTROFRAC	107
CHEVRON CRUSH.....	108
ANEXO C – COMPARAÇÃO ENTRE TECNOLOGIAS <i>EX SITU</i>.....	109

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – LINHA DO TEMPO: HISTÓRIA DO FOLHELHO OLEÍGENO	13
FIGURA 2 – CENÁRIO ENERGÉTICO ALTERNATIVO.....	15
FIGURA 3 – NOVO CENÁRIO ENERGÉTICO.....	16
FIGURA 4 - DOCUMENTOS PUBLICADOS POR ANO.....	17
FIGURA 5 - CLASSIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS.....	20
FIGURA 6 - PIRÂMIDE DE RECURSOS CONVENCIONAIS, NÃO CONVENCIONAIS E TRANSICIONAIS.....	22
FIGURA 7- CARACTERIZAÇÃO DE RECURSOS A RESERVAS.....	23
FIGURA 8 – RESERVATÓRIO CONVENCIONAL.....	24
FIGURA 9 – RESERVATÓRIO NÃO CONVENCIONAL	25
FIGURA 10 - XISTO: ROCHA METAMÓRFICA.....	26
FIGURA 11 - FOLHELHO OLEÍGENO (<i>OIL SHALE</i>): ROCHA SEDIMENTAR.....	27
FIGURA 12 - PRODUTOS E SUBPRODUTOS DO <i>OIL SHALE</i> E SUAS APLICAÇÕES	28
FIGURA 13 – MOLÉCULA DE QUEROGÊNIO	30
FIGURA 14 - ESTÁGIOS DE TRANSFORMAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	31
FIGURA 15 – QUEROGÊNIO NO INÍCIO DA DIAGÊNESE.....	31
FIGURA 16 – QUEROGÊNIO NO FIM DA DIAGÊNESE	32
FIGURA 17 - APARELHO ROCK EVAL.....	33
FIGURA 18 - DIAGRAMA GERAL QUE MOSTRA AS DIFERENTES FRAÇÕES DA MATÉRIA ORGÂNICA TOTAL DA ROCHA ANALISADA E OS PARÂMETROS CORRESPONDENTES.....	34
FIGURA 19 - INFORMAÇÕES OBTIDAS PELO PROCESSO ROCK EVAL.....	35
FIGURA 20 - DIAGRAMA DE VAN KREVELEN	36
FIGURA 21 - DISTRIBUIÇÃO DOS DEPÓSITOS COM DIFERENTES POTENCIAIS PRODUTORES.....	38
FIGURA 22 - HIERARQUIA DE VALOR PARA HIDROCARBONETOS.....	41
FIGURA 23 - CADEIA DE ABASTECIMENTO DE REFINO DO ÓLEO DE FOLHELHO.....	44
FIGURA 24 - HISTÓRICO DE EXTRAÇÃO DO FOLHELHO OLEÍGENO.....	48
FIGURA 25 - MAIORES RESERVAS MUNDIAIS DE FOLHELHO OLEÍGENO.....	49
FIGURA 26 - BACIAS PROSPECTIVAS DO BRASIL.....	50

FIGURA 27 - ÁREAS PROSPECTIVAS DE <i>SHALE OIL</i> E <i>SHALE GAS</i> NA BACIA DO PARANÁ.....	52
FIGURA 28 - ÁREAS PROSPECTIVAS DE <i>SHALE OIL</i> E <i>SHALE GAS</i> NA BACIA DO SOLIMÕES.....	53
FIGURA 29 - ÁREAS PROSPECTIVAS DE <i>SHALE OIL</i> E <i>SHALE GAS</i> NA BACIA DO AMAZONAS.....	54
FIGURA 30 - DIAGRAMA DE BLOCOS PARA EXPLORAÇÕES <i>EX SITU</i> E <i>IN SITU</i>	59
FIGURA 31 - ESQUEMA IDEALIZADO DO MÉTODO DE RETORTAGEM <i>IN SITU</i> MODIFICADA.....	61
FIGURA 32 - EVOLUÇÃO DE UMA TECNOLOGIA ENERGÉTICA E STATUS DE ALGUMAS DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS.....	62
FIGURA 33 - ANO DE PUBLICAÇÃO DOS TRABALHOS CONSULTADOS.....	81
FIGURA 34 - NÚMERO DE TRABALHOS POR ÁREA.....	82
FIGURA 35 - DIAGRAMA DE FLUXO DO PROCESSO TOSCO-II.....	90
FIGURA 36 - DIAGRAMA DE FLUXO DO PROCESSO UTILIZADO PELA TECNOLOGIA FUSHUM.....	91
FIGURA 37 - DIAGRAMA DE FLUXO DO PROCESSO UTILIZADO PELA TECNOLOGIA LURGI-RUHRGAS.....	92
FIGURA 38 - ESQUEMA DA TECNOLOGIA DE RETORTAGEM ATP.....	94
FIGURA 39 - RETORTA HORIZONTAL DO PROCESSO ALBERTA TACIUK.....	95
FIGURA 40 - ESQUEMA DA TECNOLOGIA KIVITER.....	95
FIGURA 41 - PERFIL DO PROCESSO ECO-SHALE IN-CAPSULE.....	96
FIGURA 42 - PROCESSO ENEFIT280.....	99
FIGURA 43 - PERSPECTIVA DA LAVRA (MÉTODO STRIPPING MINNING).....	101
FIGURA 44 - DIAGRAMA DE CORTE DA LAVRA.....	101
FIGURA 45 - DIAGRAMA DE BLOCOS PARA O TRATAMENTO DO MINÉRIO.....	102
FIGURA 46 - ESQUEMA DO PROCESSO PETROSIX.....	103
FIGURA 47 - FREEZE WALL: PROCESSO DE CONVERSÃO <i>IN SITU</i> DA SHELL.....	105
FIGURA 48 - REPRESENTAÇÃO DA TECNOLOGIA IVE.....	106
FIGURA 49 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO ELECTROFRAC.....	107
FIGURA 50 - REPRESENTAÇÃO DA TECNOLOGIA CHEVRON CRUSH.....	108

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES DOS ÓLEOS DE FOLHELHO DE ALGUNS PAÍSES COM IMPORTANTES RESERVAS.....	37
TABELA 2 - PRODUÇÃO DE ÓLEO POR TONELADA DE FOLHELHO OLEÍGENO DE ALGUNS PAÍSES COM IMPORTANTES RESERVAS.....	39
TABELA 3 - QUALIDADE DO ÓLEO POR CONTINENTE (GRAVIDADE API E TEOR DE ENXOFRE).	40
TABELA 4 - COMPREENSÃO DO PROCESSO E PROJEÇÃO DE PROGRAMAS CERTOS PARA OTIMIZAR A ECONOMIA DA REFINARIA.	47
TABELA 5 - VOLUME DE FOLHELHO OLEÍGENO BRUTO PROCESSADO E PRODUÇÃO DE DERIVADOS.....	56
TABELA 6 - CLASSIFICAÇÃO DAS TECNOLOGIAS QUANTO AO MÉTODO DE AQUECIMENTO E LOCAL DE PIRÓLISE.	65
TABELA 7 - SÍNTESE DAS FONTES BIBLIOGRÁFICAS UTILIZADAS.....	78
TABELA 8 - COMPARAÇÃO ENTRE TECNOLOGIAS <i>EX SITU</i>	109

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros registros históricos do uso de folhelho oleígeno¹ (*oil shale*, do inglês) datam da Idade do Ferro, com o uso decorativo na Grã-Bretanha e aplicações em mosaicos por gregos e romanos. Ainda nessa mesma época, existem registros do uso de um óleo, encontrado nessa rocha, para fins medicinais e militares. O povo mongol, por exemplo, mergulhava suas flechas nesse óleo para, em seguida, lançá-las incendiadas (Enefit).

Não demorou para que se iniciasse a extração comercial de óleo proveniente do aquecimento do folhelho oleígeno, ainda de pequena escala. Os primeiros registros ocorreram na Europa, no início do século XIV, pela Inglaterra e Itália que, por sua vez, destinavam boa parte da produção para iluminação pública (Enefit).

O passo seguinte foi o início da produção de óleo de folhelho (*shale oil*, do inglês) em escala industrial. Esse pioneirismo é creditado à França que, em 1830, conseguiu aplicar a pirólise química em retortas. Ainda no século XIX, o químico escocês James Young patenteou um processo para produzir óleo para iluminação, lubrificantes e cera a partir do folhelho oleígeno. Pelos 50 anos seguintes o óleo de folhelho passou a ser produzido em vários países da Europa, bem como na América do Norte, no Brasil, na Austrália e na Nova Zelândia. As principais aplicações para o óleo eram a produção de querosene, diesel para iluminação e parafina. Depois disso, a indústria do folhelho oleígeno passou a encontrar dificuldades crescentes para o desenvolvimento, uma vez que a produção do petróleo convencional crescia de forma significativa (Enefit).

Imediatamente antes da I Guerra Mundial, devido ao acesso limitado aos recursos de petróleo convencional e ao rápido crescimento da demanda energética impulsionado pela indústria automobilística, houve um reaquecimento na exploração dos então chamados hidrocarbonetos não convencionais, dentre os quais, além do óleo de folhelho, estavam as areias betuminosas (*oil sands*, do inglês), óleos apertados (*tight oils*, do inglês), óleos pesados (*heavy oils*, do inglês) dentre outros.

¹ Rocha sedimentar, siltoargilosa, rica em matéria orgânica.

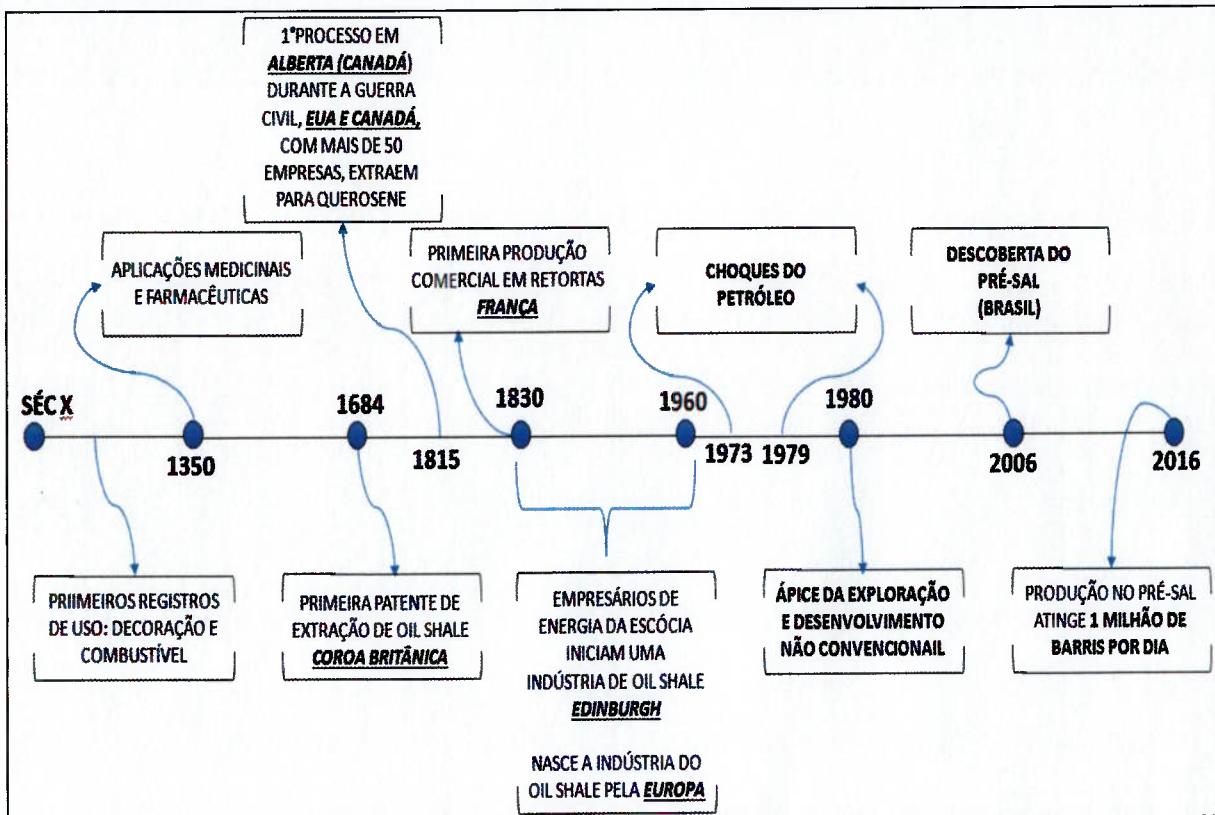
Nesse ínterim, no ano de 1954, a indústria nacional de petróleo, representada pela estatal Petrobras, formalizou seu interesse nas imensas acumulações de folhelho oleígeno contidas no território nacional com a criação da Superintendência da Industrialização do Xisto. O principal objetivo era o desenvolvimento de técnicas que viabilizassem a exploração desse “xisto” e, por consequência, a redução da grande dependência do petróleo importado.

Os estudos nacionais iniciaram-se no Vale do Paraíba, mas foi a formação Iratí, localizada no Paraná, que consolidou a viabilidade do projeto. Com uma produção atual de aproximadamente 8.000 toneladas de minério por dia, pode-se classificar a tecnologia Petrosix, criada pela Petrobras e com diversas parcerias internacionais, como desenvolvida de amplitude comercial, apresentando como produtos óleo, gás, nafta, enxofre, entre outros (PETROBRAS, 2016).

O interesse mundial em projetos de desenvolvimento para a produção de óleo de folhelho continuou até a década de 1980, mas a dificuldade de competir com a crescente disponibilidade de petróleo convencional, de menor custo, resultou na desaceleração dos investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento.

O início do século XXI registrou um novo crescimento na exploração e desenvolvimento de recursos não convencionais devido, em parte, à elevação nos preços do óleo cru. Ademais, a preocupação com o potencial esgotamento das reservas convencionais de fácil acesso, levando à exploração offshore em águas ultra profundas, e ao aumento da demanda energética mundial, de matriz majoritariamente fóssil, são fatores que têm atraído novos interesses e investimentos para a indústria de combustíveis não convencionais e consolidado a posição estratégica já conquistada por esses recursos. A Figura 1 apresenta, de maneira linear, os acontecimentos históricos citados até aqui e suas respectivas datas.

Figura 1 – Linha do tempo: história do folhelho oleígeno



Fonte: elaborado pelo autor.

Ainda que as reservas convencionais continuem sendo a principal fonte de combustíveis fósseis no mundo, os recursos não convencionais estão se tornando paulatinamente, além de estratégicas e alternativas, solução para a independência energética de grandes potências econômicas, como Estados Unidos da América, Estônia e China.

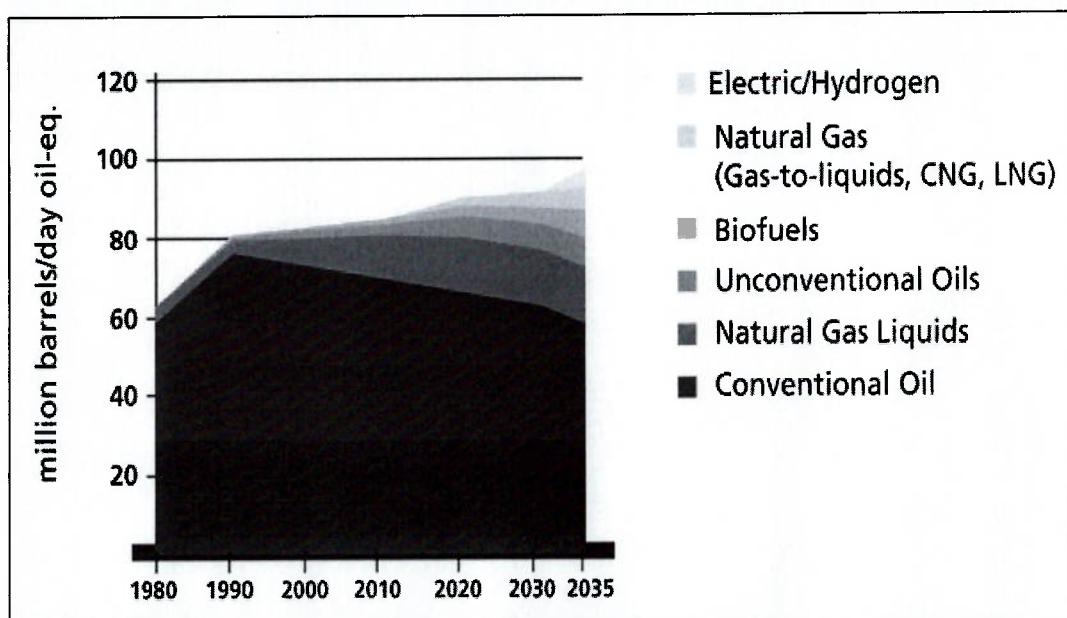
1.1 RELEVÂNCIA DO ESTUDO

"A mensagem geral da pesquisa 2013 confirma que os principais combustíveis fósseis: carvão, petróleo e gás natural são abundantes e irão durar por décadas" (World Energy Council, 2013). Embora a produção de hidrocarbonetos convencionais esteja em um patamar estável e com tendência ao declínio, a conclusão do World Energy Concil (2013) passa a ser verdadeira quando se somam os recursos não convencionais. De acordo com esse relatório, se estes forem levados em conta, incluindo folhelho oleígeno, óleo extrapesado e areias betuminosas, as reservas mundiais de petróleo seriam quatro vezes maiores que as convencionais atualmente.

A possibilidade de escassez do petróleo convencional tem direcionado a indústria petrolífera à exploração de recursos que supram a demanda mundial por combustíveis fósseis e seus derivados. Segundo dados do WEC (2013), o abastecimento energético mundial em 2011 foi de 14.092 Mtoe (Mega tonelada de óleo equivalente), dos quais 82% foram supridos por hidrocarbonetos, e a projeção para 2020 é de 17.208 Mtoe, com dependência de 76% em combustível fóssil.

Até o final do século XX, projetava-se que, com a estabilização do fornecimento global de petróleo convencional, fontes alternativas de energia com baixos teores de carbono supririam a demanda sempre crescente, como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Cenário energético alternativo.

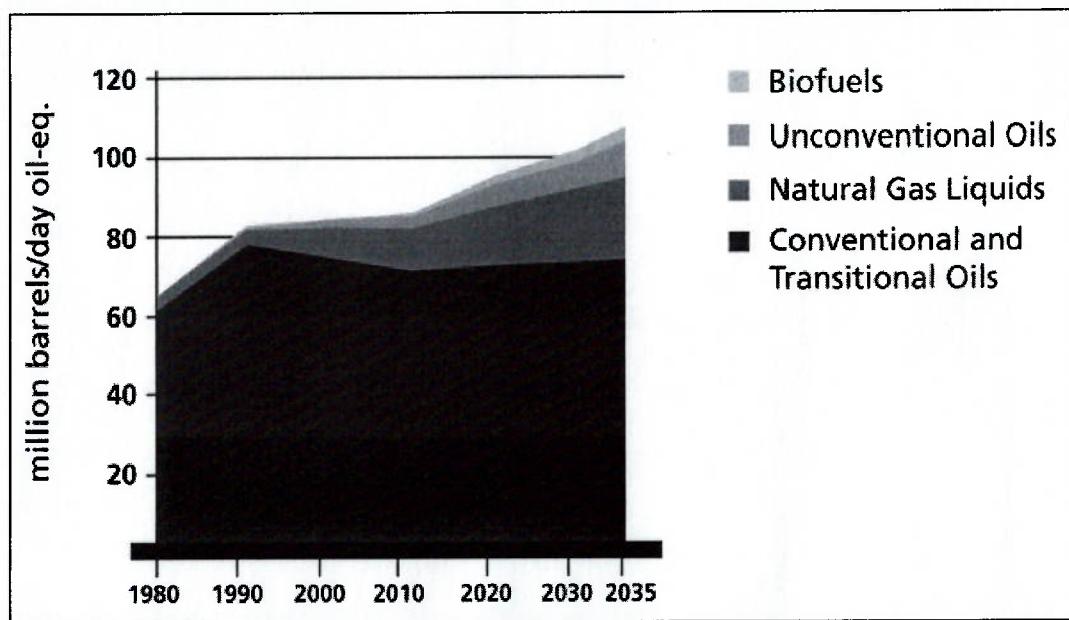


Fonte: (Gordon, 2012)

Este cenário alternativo, apresentado na Figura 2, previa o declínio concomitante da produção de hidrocarbonetos convencionais e não convencionais a partir da última década do século XX, período no qual a indústria do petróleo passou por uma notável recessão com o barril do petróleo atingindo o patamar de \$10 (dólar – nos valores de 1999).

Entretanto, a realidade da matriz energética mundial está assumindo uma diferente composição. O baixo domínio e o lento desenvolvimento das tecnologias responsáveis pela queima de hidrogênio, eletricidade, biocombustíveis e até a solar vem permitindo que os recursos não convencionais de hidrocarbonetos paulatinamente ocupem grande parte da janela de demanda, como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Novo cenário energético.

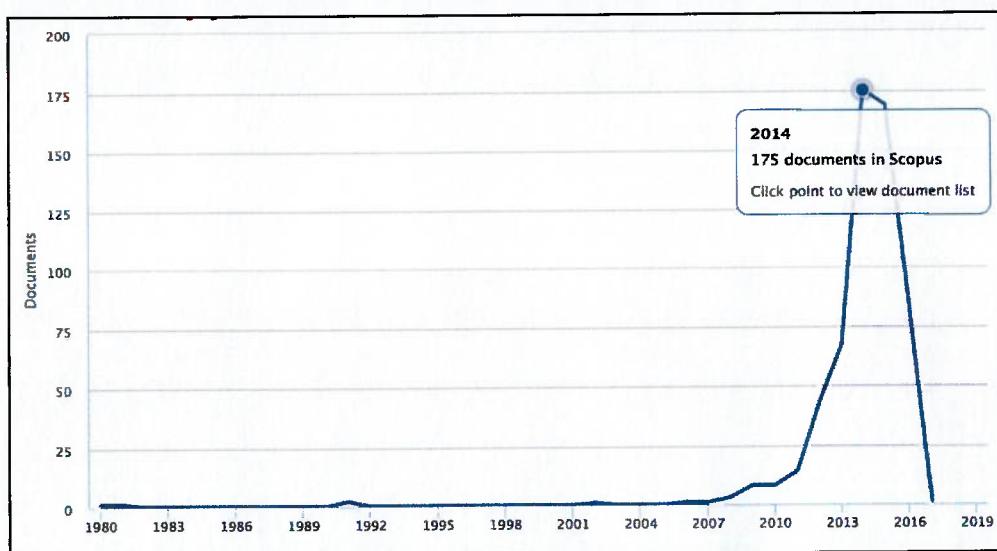


Fonte: (Gordon, 2012).

Além do crescente mapeamento e da quantificação dos recursos não convencionais, o avanço offshore para águas ultraprofundas desde o início do século XXI implicou na contabilização de imensas reservas areníticas e carbonáticas que, até então, dadas as grandes dificuldades de exploração e limitação tecnológica, eram tidas como não convencionais. Essa parcela contabilizada é apresentada na Figura 3 como óleos de transição.

Outro fator que impulsiona o interesse e a pesquisa em fontes não convencionais e credita, portanto, relevância ao presente trabalho é o limitado número de publicações científicas sobre o tema. Uma pesquisa com base nas principais palavras-chave sobre o assunto (*oil shale*, *shale oil* e *unconventional oil*) em uma das maiores bases de dados científicas (Elsevier) retornou o gráfico mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Documentos publicados por ano.



Fonte: (Elsevier, 2016).

O gráfico, embora não apresente a totalidade de publicações científicas sobre o tema, oferece uma amostragem interessante. Por meio dele, podem-se inferir algumas importantes informações, tais como o quase inexpressivo número de publicações até a primeira década do século XXI, data a partir da qual se intensificaram as explorações e produções marítimas em águas ultraprofundas, o pico atingido em 2014, ano no qual o barril de óleo cru ultrapassou a marca de US\$ 115 e, também, o abrupto decréscimo nas publicações a partir de 2015, época em que a indústria do petróleo indicou o início de uma grande contração.

Por sua grande similaridade ao petróleo convencional, o óleo extraído do folhelho oleígeno posiciona-se com destaque dentre os recursos não convencionais, compondo consideráveis reservas distribuídas por todos os continentes. Conhecer minuciosamente esse recurso e sua potencialidade é reconhecer sua importância e colocar-se à frente em um cenário industrial e tecnológico cada vez mais dependente de energia.

1.2 OBJETIVOS

Dada a expressividade das reservas mundiais de *oil shale* e considerando o uso multipropósito de seus produtos e subprodutos, em especial o óleo retirado dessa rocha, o presente trabalho teve como objetivo realizar uma revisão

bibliográfica sobre o assunto, abordando da gênese até as tecnologias de extração, incluindo os impactos associados ao desenvolvimento da atividade.

Como objetivo específico buscou-se trazer uma contribuição ao tema estudado.

1.3 METODOLOGIA

A metodologia adotada para o desenvolvimento do trabalho foi uma pesquisa documental da literatura: artigos, teses, livros, manuais e handbooks. Por meio dessa revisão foi possível compilar o conhecimento já existente sobre o tema e identificar as lacunas existentes a fim de propor futuras pesquisas.

Para a revisão bibliográfica foi utilizada a base de dados do Sistema Integrado de Bibliotecas da USP (SIBI) que remeteu, majoritariamente, às bases: Scopus, ScienceDirect e OnePetro.

A pesquisa foi realizada utilizando-se as palavras-chave *oil shale, shale oil, unconventional oil, unconventional resources*.

1.4 ESTUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado em capítulos. O capítulo 1 trata da introdução ao tema estudado e a sua relevância.

O capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos e traz definições e conceitos empregados no desenvolvimento e entendimento do tema estudado.

No capítulo 3 desenvolve-se uma explanação sobre o objeto desse estudo, o folhelho oleígeno, tratando sobre sua gênese, qualidade do óleo produzido a partir dele, desafios no refino desse óleo e, por fim, estimativas de reservas e produção para os cenários nacional e internacional.

O capítulo 4 são apresentadas e classificadas as diferentes tecnologias de extração e processamento do folhelho oleígeno.

No capítulo 5 desenvolveu-se uma análise sistemática da literatura utilizada como base para o presente trabalho.

O capítulo 6 trata, sucintamente, dos desafios para o desenvolvimento da indústria do folhelho oleígeno, levando em consideração o uso da terra e os

impactos ecológicos associados a ela, a emissão de gases, o uso da água e impactos socioeconômicos gerados.

No capítulo 7 são apresentadas a conclusão e discussões sobre o tema estudado.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo apresenta definições referentes aos termos acumulação, recurso, reserva e reservatório de hidrocarbonetos, conceitos fundamentais para a compreensão do presente trabalho.

2.1 ACUMULAÇÕES

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), uma acumulação de hidrocarbonetos é toda e qualquer ocorrência natural de petróleo ou gás natural em um reservatório (ANP, 2014).

2.2 RECURSOS

O termo recursos se refere aos volumes de hidrocarbonetos que estão presentes nos campos de petróleo ou nos campos de gás, sem referência a restrições sobre sua acessibilidade e/ou custo (BRET-ROUZAUT & FAVENNEC, 2011). Os recursos de hidrocarbonetos líquidos podem ser classificados em três diferentes categorias: convencionais, não convencionais e transicionais (ou de transição), como mostra a Figura 5.

Figura 5 - Classificação dos hidrocarbonetos líquidos.



Fonte: Adaptado de Gordon, 2012.

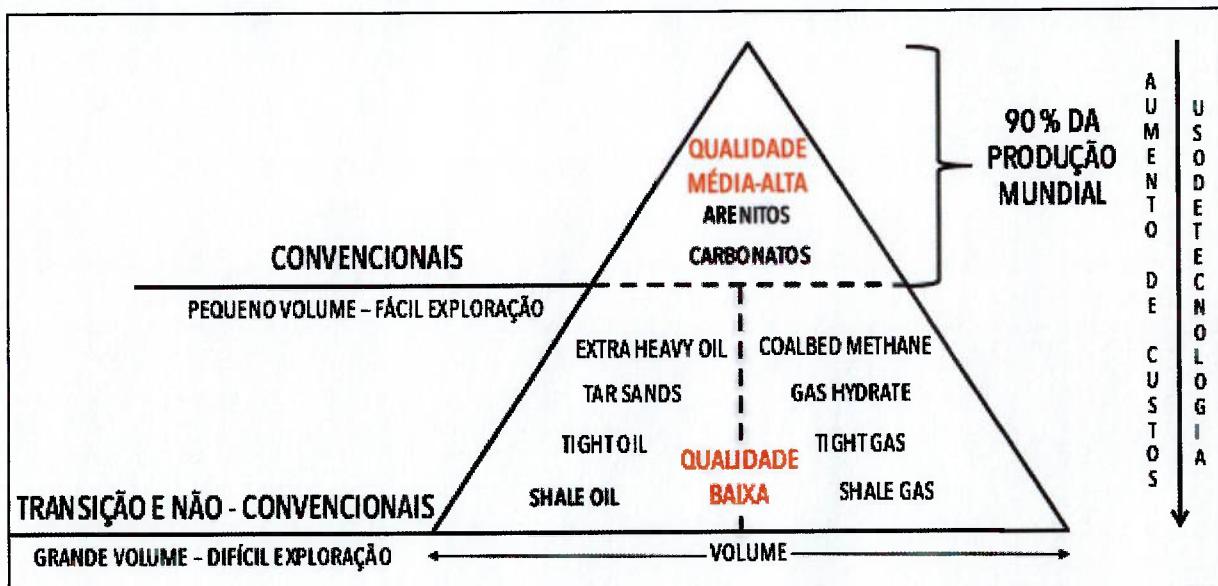
Os recursos convencionais são acumulações de petróleo confinadas em estruturas geológicas, geralmente areníticas ou carbonáticas, e limitadas na sua porção inferior por contato com um aquífero, sendo, dessa forma, significativamente influenciadas pela hidrodinâmica. Um exemplo da influência direta desse contato é a flutuabilidade do petróleo na água (ANP, 2014).

Após a análise de características básicas de diversos hidrocarbonetos não convencionais, Zou et al. (2013) redefiniram a conotação de petróleo e gás não convencionais com o objetivo de englobar todos os pontos de vista existentes sobre o termo: petróleo e gás não convencionais são recursos contínuos ou quase contínuos sem produtividade comercial natural, podendo ser recuperado apenas através de estimulação de reservatório para melhorar a permeabilidade ou viscosidade do fluido de modo a realizar a produção comercial.

De acordo com a ANP (2014), apresentam-se como exemplos de recursos não convencionais o petróleo extrapesado (*extra heavy oil*), areias betuminosas (*tar sands*), folhelhos oleíferos (*shale oil*), formações com baixíssima porosidade (*tight oil*), o gás metano oriundo do carvão (*coal bed methane*), hidratos de gás (*gas hydrate*), gás de folhelhos gaseíferos (*shale gas*) e de baixíssima porosidade (*tight gas*). A pirâmide, apresentada na Figura 6, relaciona os diferentes tipos de recursos de acordo com seu volume disponível, qualidade do hidrocarboneto encontrado, quantidade produzida e custos com uso de tecnologia para extração.

Com o fornecimento global do petróleo convencional se estabilizando nos últimos anos, surge uma transição para recursos que até então eram tidos como não convencionais (Gordon, 2012). Embora tais recursos ainda demandem tecnologias especiais para sua exploração, deixam de pertencer à categoria dos não convencionais por terem alcançado custos satisfatórios de produção. É o caso, por exemplo, do pré-sal brasileiro. Localizado em águas ultra profundas, produzia 41 mil barris por dia em 2010, atingiu o patamar de 1 milhão de barris por dia em meados de 2016 e custo de \$ 8 por barril no primeiro trimestre do mesmo ano (PETROBRAS, 2016). Além dos hidrocarbonetos em águas ultraprofundas, óleos pesados e *shale oil* de baixíssima porosidade (*tight shale oil*) completam a categoria dos recursos de transição, como ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Pirâmide de recursos convencionais, não convencionais e transicionais.



Fonte: Elaboração própria com base em Hasan et al., 2013.

Os óleos de transição são óleos com composições convencionais, mas obtidos por meios não convencionais. À medida que os óleos convencionais se tornam menos acessíveis, novos métodos mais técnicos e intensivos no consumo de energia estão sendo desenvolvidos para sua recuperação, desde poços ultra profundos, perfurados a quilômetros abaixo do mar até a rocha-reservatório, até métodos de aquecimento eletromagnético.

Dada a heterogeneidade das composições dos recursos não convencionais, não é possível obter óleos com conjunções exatamente iguais. Quanto mais leve o óleo, menos custoso o processamento e maior o rendimento de produtos petrolíferos de alto valor, incluindo gasolina, diesel e combustível de aviões. Contudo, quanto mais tecnologia envolvida no método de recuperação, mais energia é necessária para a extração, o que significa que esses óleos tendem a resultar em maiores emissões de carbono e outros impactos sociais (Gordon, 2012)

Todos os recursos são distribuídos na natureza, em proporções volumétricas, conforme ilustrado na Figura 6. Caminhando do topo para a base da pirâmide, a permeabilidade e, consequentemente, a qualidade dos reservatórios tendem a diminuir. Estes reservatórios de baixa permeabilidade são muito maiores em

tamanho do que os reservatórios de alta qualidade e demandam tecnologias mais sofisticadas e de alto custo para produzir.

2.3 RESERVAS

Reservas de combustíveis fósseis são os volumes de hidrocarbonetos que, com certa probabilidade de sucesso, são ou serão recuperados (BRET-ROUZAUT & FAVENNEC, 2011).

Figura 7- Caracterização de recursos a reservas.



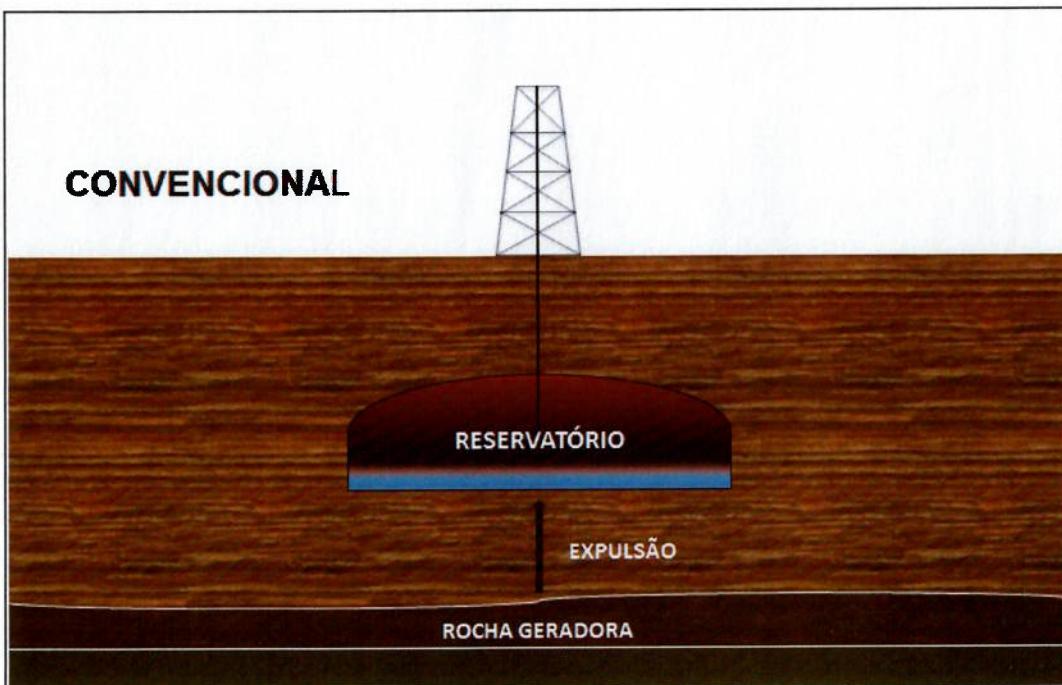
Fonte: Adaptado de BRET-ROUZAUT & FAVENNEC, 2011.

O caminho percorrido para caracterização de recursos em reservas enfrenta barreiras políticas, técnica, tecnológicas e econômicas (Figura 7). Na esfera política, nem todas as federações abrem a totalidade de seus recursos para exploração, liberando apenas uma fração do todo. No aspecto técnico, muitas áreas de exploração mostram que os métodos geofísicos e geológicos existentes hoje ainda não são suficientes. No campo tecnológico, existem imensas acumulações de hidrocarbonetos para as quais ainda não dispomos de tecnologia eficiente para sua exploração. Ainda, há casos em que a tecnologia necessária já existe, mas os altos custos de seu uso tornam a exploração do recurso economicamente inviável.

2.4 RESERVATÓRIO

O termo reservatório, para recursos convencionais, refere-se à formação rochosa de subsuperfície que armazena e confina acumulações de petróleo e/ou gás natural, dominado por um único sistema de pressão, como ilustra a Figura 8.

Figura 8 – Reservatório convencional.



Fonte: elaborado pelo autor.

Uma característica importante para a formação de um reservatório convencional é a expulsão do hidrocarboneto formado na rocha geradora.

Já um reservatório não convencional é caracterizado por acumulações que abrangem extensas áreas, sem armadilhas ou limites aparentes e não são afetadas de maneira significativa por influências hidrodinâmicas regionais (ZOU et al., 2013), como mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Reservatório não convencional



Fonte: elaborado pelo autor.

Em reservatórios não convencionais, a própria rocha geradora confina o hidrocarboneto ou o querogênio formado, não havendo, portanto, a expulsão para estruturas geológicas mais porosas e permeáveis.

3 O FOLHELHO OLEÍGENO (*OIL SHALE*): COMPOSIÇÃO, PRODUTOS E APLICAÇÕES

A PETROBRAS e alguns autores usam o termo xisto como sinônimo de *oil shale*. No Brasil, foi esse o nome adotado pela Companhia para a Industrialização do Xisto Betuminoso, CIXB, em 1950. (Stachiw, 2014, p. 116) Entretanto, sabe-se que xisto é o nome dado a uma rocha metamórfica cristalina, de estrutura tabular, rica em minerais como mica, talco, clorita, hornblenda, entre outros (Figura 10).

Figura 10 - Xisto: rocha metamórfica.



Fonte: Rygel, M. C. (via Wikimedia Commons).

Em data da primeira metade do século XX, os geólogos propuseram adotar para a língua portuguesa a forma inglesa de se nomearem essas rochas sedimentares: haveria uma palavra que corresponderia ao *shale* e outra ao *schist*. Para *shale* foi proposta a palavra folhelho e, para *schist*, xisto (Stachiw, 2014, p. 116)

Visto isso, uma tradução satisfatória, com maior coerência geológica, seria folhelho oleígeno, já que predomina uma composição siltoargilosa, com estrutura laminar decorrente da formação de seus diversos minerais como sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxidos de ferro (Fe_2O_3), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de titânio (TiO_2) e, principalmente, querogênio, um tipo de matéria orgânica de grande potencial

energético que se decompõe termicamente produzindo majoritariamente óleo e gás (Figura 11).

Figura 11 - Folhelho oleígeno (*oil shale*): rocha sedimentar.



Fonte: Enefit, 2016.

Os depósitos de folhelho oleígeno são divididos em betuminosos e pirobetuminosos, com menor ocorrência natural do primeiro. Depósitos betuminosos possuem a matéria orgânica em estado quase fluido (betume), necessitando, para seu escoamento, apenas de injeções de agentes químicos. Os depósitos pirobetuminosos, por sua vez, são constituídos por matéria orgânica no estado sólido (querogênio), podendo apresentar baixas concentrações de betume (Santos, 2010).

Na natureza os folhelhos do tipo betuminoso são encontrados em menores proporções, cerca de 10 % do total de depósitos de folhelho oleígeno são do tipo betuminoso, os demais são do tipo pirobetuminoso (Santos, 2010 apud CHESF, 1987; volume I p 60).

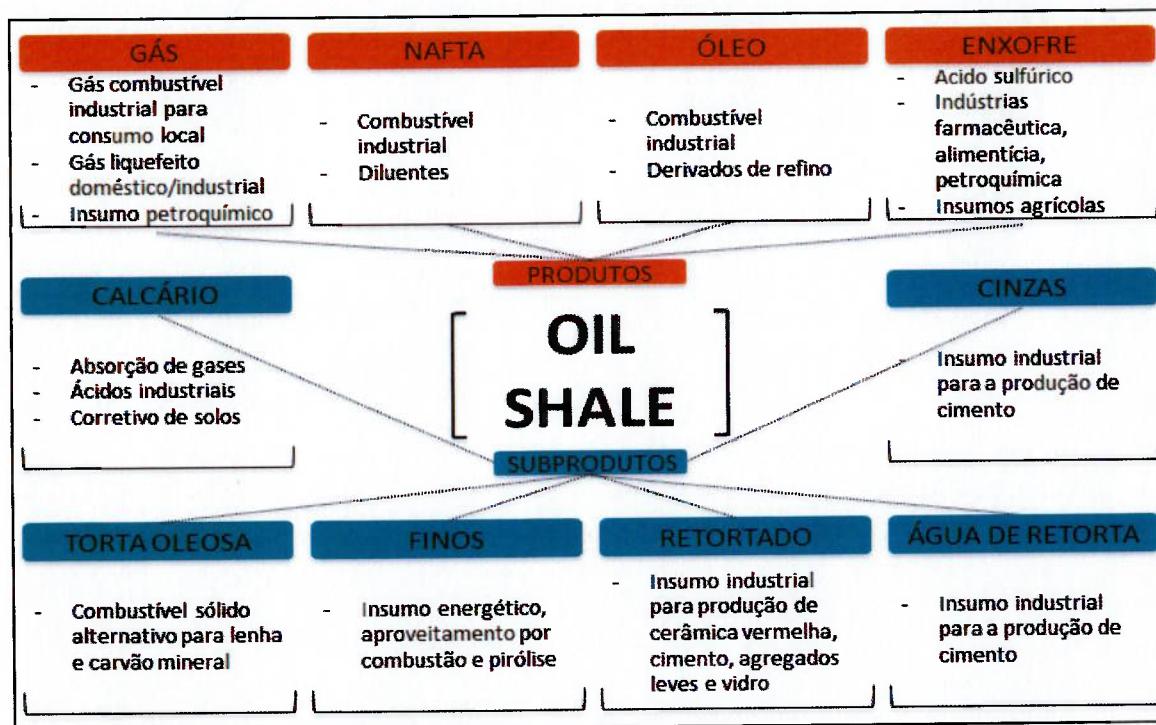
Com respeito ao aproveitamento do minério contendo óleo, há a tendência de implantar, nas diversas cadeias produtivas, a filosofia “multipropósito”, que visa, acima de tudo, à valorização dos rejeitos de processo, e as características intrínsecas do “xisto” são fatores que ampliam as possibilidades de aplicação do “xisto” e de seus rejeitos, principalmente aqueles referentes à extração do óleo e os da queima direta (SANTOS, 2010).

De um modo geral, o aproveitamento da matéria orgânica contida na formação se dá por meio da pirólise do folhelho oleígeno, que consiste no seu aquecimento (podendo ser ou não em retorta) resultando em duas fases líquidas, oleosa e aquosa, e uma fase gasosa, de hidrocarbonetos leves, hidrogênio, monóxido de carbono e outros gases compostos de enxofre. Os métodos de processamento do folhelho serão apresentados no capítulo 4.

Os principais produtos obtidos após a retortagem, com maior valor econômico e propriedades combustíveis, são óleo, nafta e gás. Boa parte do enxofre contida na matéria orgânica pirolisada é retirada e reaproveitada nas indústrias farmacêutica, alimentícia, petroquímica e, também, na agricultura. Além desses, durante o processamento e ao fim dele, são obtidos subprodutos que, contendo considerável poder calorífico, são reaproveitados pelo próprio processo, como os finos e a torta oleosa. A água de retorta, as cinzas e o retortado são utilizados pela indústria para a produção de cimento, e o calcário para produção de ácidos industriais e como corretivo de solos (Stachiw, 2014).

O fluxograma da Figura 12 resume todos os produtos e subprodutos do *oil shale* e suas aplicações.

Figura 12 - Produtos e subprodutos do *oil shale* e suas aplicações



Fonte: Adaptado de Stachiw, 2014.

3.1 O QUEROGÊNIO

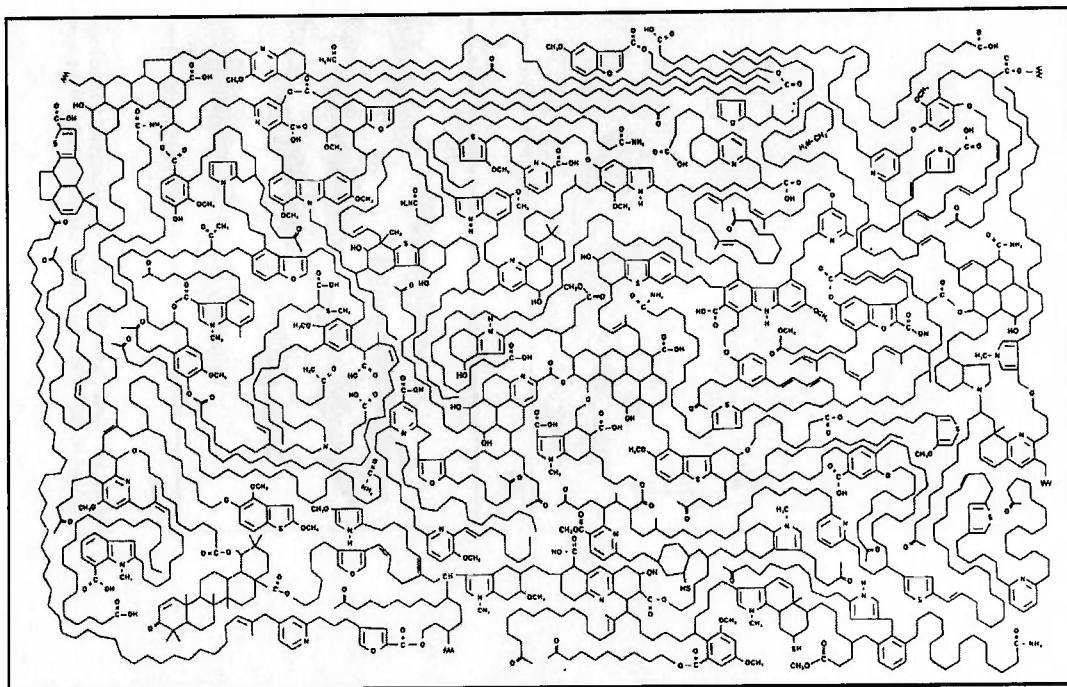
O termo *querogênio* foi utilizado pela primeira vez por Crum Bown (1912; em comunicação pessoal com Carruthers et al, 1912, p. 143) para descrever a matéria orgânica contida em um *oil shale* escocês que, por destilação, produzia um óleo de cera (*keros* = cera), ficando restrito a rochas ricas em matéria orgânica e com importância econômica (Vandenbroucke e Largeau, 2007).

Com o passar do tempo, problemas inerentes a essa definição começaram a aparecer, uma vez que a matéria orgânica contida no *oil shale* poderia apresentar, além de querogênio, com potencial de geração de hidrocarbonetos, petróleo e/ou gás natural associados. (Vandenbroucke e Largeau, 2007).

A definição moderna, proposta por Forsman e Hunt (1958), para contornar as incoerências que surgiam, estendeu a aplicação do termo querogênio a toda matéria orgânica de antigos sedimentos insolúveis nos solventes orgânicos habituais, em contraste com a matéria orgânica extraível. Este material orgânico insolúvel conta, com uma maior associação de matéria orgânica sedimentar se comparado a outras formas, tais como carvão ou gás e as frações mais ou menos solúveis, como petróleo e asfaltos (Vandenbroucke e Largeau, 2007).

Quimicamente, o querogênio é uma macromolécula tridimensional constituída por “núcleos” aromáticos (camadas paralelas de anéis aromáticos condensados), ligados por “pontes” de cadeias alifáticas lineares ou ramificadas (Galvão, 2007), como mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Molécula de querogênio



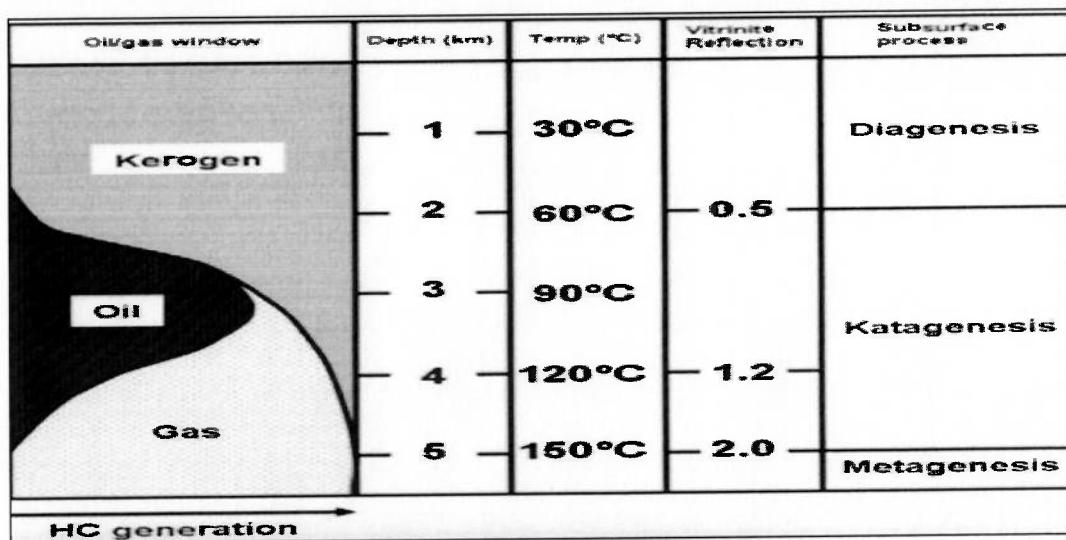
Fonte: Speight, 1991.

A formação do querogênio se dá por uma série de transformações sofridas pela matéria orgânica sedimentada. Essas transformações recebem o nome de diagênese e precisam de condições ambientais específicas para ocorrerem, tais como baixas temperaturas (entre 30°C e 60°C), baixas profundidades (por volta de 1000 metros) e a atuação de fungos e bactérias em processos aeróbicos e anaeróbicos, como mostra a Figura 14.

O produto da diagênese é o querogênio, composto principal em depósitos de *oil shale*. Após a diagênese vem a catagênese, fase que é marcada pelo inicio da geração de hidrocarboneto líquido. Por fim, na metagênese, todo o petróleo em potencial já se formou e as transformações contínuas sobre o resíduo de matéria orgânica passam a gerar apenas gás (

Figura 15).

Figura 14 - Estágios de transformação da matéria orgânica



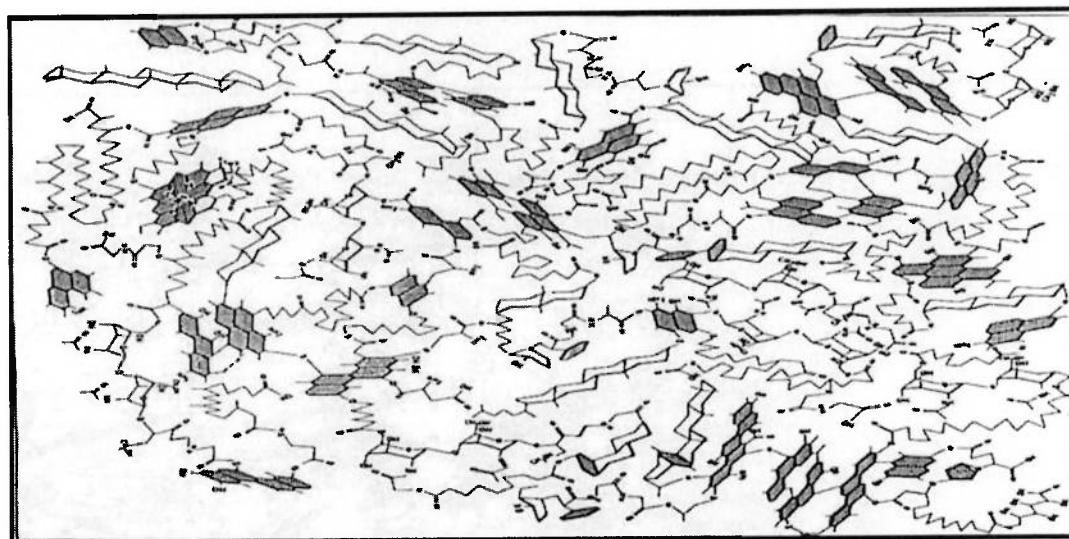
Fonte: Speight, 1991.

Ainda durante a diagênese, pós a ação microbial há a perda de grupos funcionais e polimerização, tornando essa matéria orgânica cada vez mais insolúvel.

A

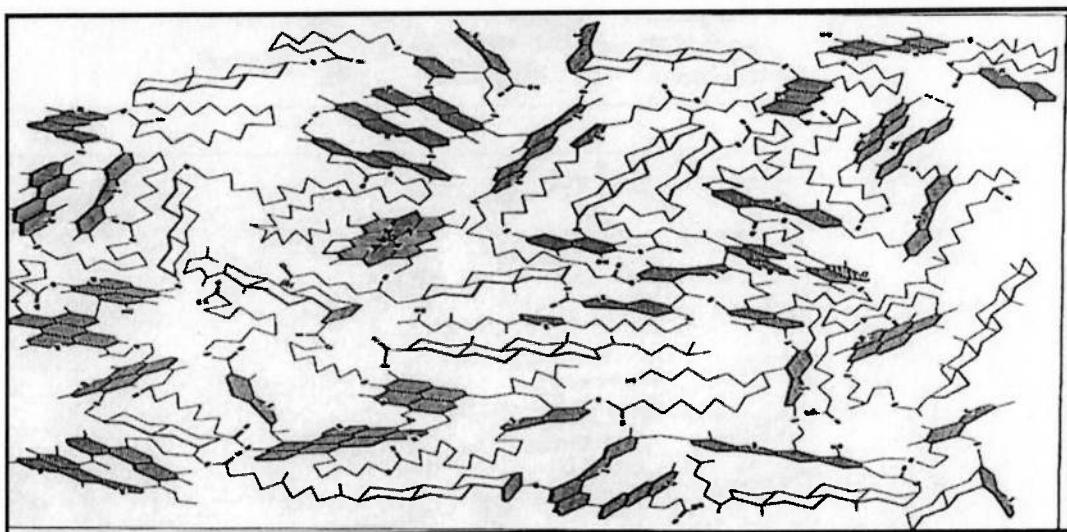
Figura 15 mostra o estado estrutural da matéria orgânica quando o processo de diagênese inicia. A Figura 16 apresenta essa estrutura ao fim desse processo.

Figura 15 – Querogênio no início da diagênese.



Fonte: Speight, 1991.

Figura 16 – Querogênio no fim da diagênese



Fonte: Speight, 1991.

O querogênio pode ser classificado em três tipos:

- **Tipo I:** com origem em ambientes lacustres e derivado de sedimentos de algas. Esse tipo de querogênio é rico em hidrogênio e, portanto, apresenta boa qualidade como fonte de energia;
- **Tipo II:** proveniente da sedimentação de matéria orgânica marinha. Esse tipo de querogênio apresenta maior proporção de oxigênio em relação ao hidrogênio (H);
- **Tipo III:** derivado da deposição de matéria orgânica terrestre, o querogênio tipo III apresenta os menores índices de hidrogênio se comparado aos demais e altos valores na proporção entre oxigênio (O) e carbono (C).

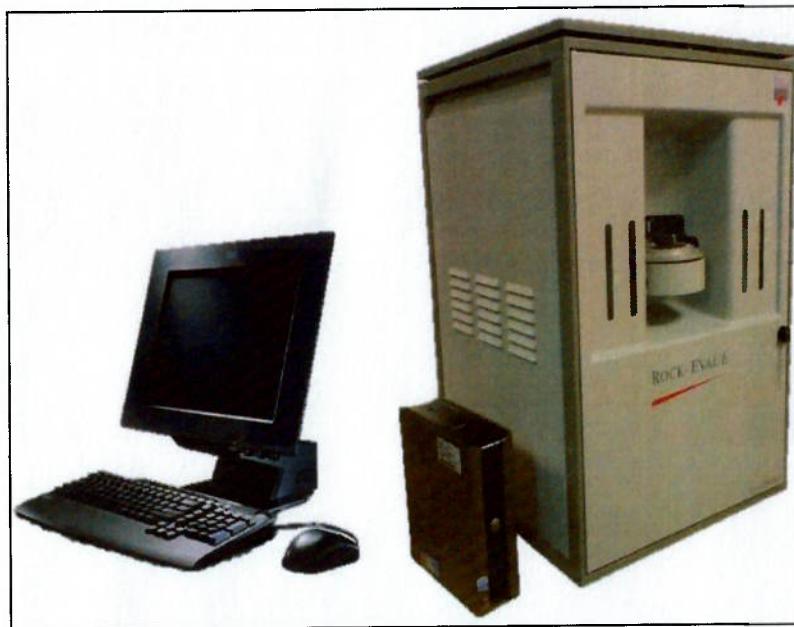
Segundo Galvão (2007), “o querogênio é a forma mais importante de ocorrência de carbono orgânico na Terra, sendo 1000 vezes mais abundante do que o carvão e o petróleo somados” (Galvão, 2007 p. 13).

CARACTERIZAÇÃO DO QUEROGÊNIO

A técnica mais utilizada na indústria do petróleo para a caracterização da matéria orgânica contida em rochas sedimentares é a pirólise Rock-Eval. Por meio da análise Rock-Eval é possível simular o processo de degradação térmica da matéria orgânica contida na rocha e quantificar o potencial de geração de hidrocarbonetos da amostra. Nesta técnica, realizada pelo aparelho Rock Eval (Figura 17), uma

pequena quantidade de amostra de rocha (entre 100 e 300mg) é submetida a temperaturas de 300 a 600 °C por um período de cerca de 25 minutos, sob atmosfera inerte, para que não haja combustão da matéria orgânica.

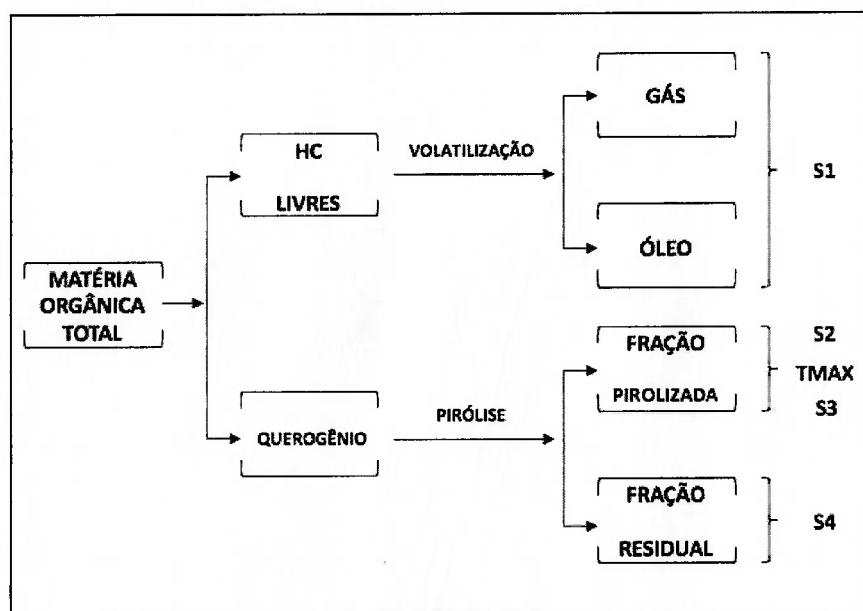
Figura 17 - Aparelho Rock Eval



Fonte: Technologies, 2016

Nos primeiros 8 minutos, sob temperaturas de 300 °C, os hidrocarbonetos livres presentes na amostra de rocha são vaporizados, quantificados por um detector de ionização de chama, e representados no registro computacional pelo pico S1 (mgHC/gRocha), como mostra a Figura 18. Em seguida, sob temperaturas de 300 a 600 °C, ocorre a degradação do querogênio e a geração de hidrocarbonetos, os quais são quantificados pelo mesmo detector de ionização de chama e representados pelo pico S2 (mgHC/gRocha), que constitui o potencial gerador.

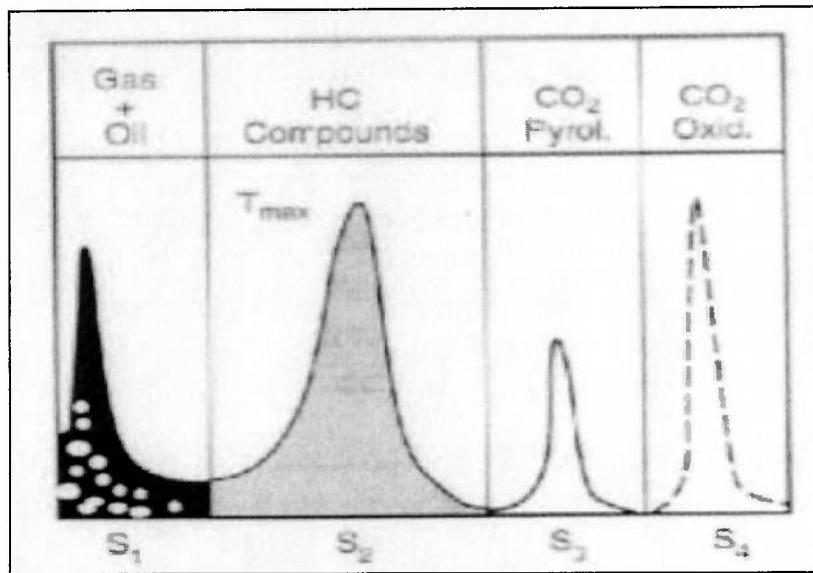
Figura 18 - Diagrama geral que mostra as diferentes frações da matéria orgânica total da rocha analisada e os parâmetros correspondentes.



Fonte : (Lafargue, Marquis e Pillot, 1998). Adaptado para este trabalho.

A temperatura na qual ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos, denominada de T_{max} , é um parâmetro indicativo do estágio de evolução térmica da rocha analisada. Durante a degradação do querogênio também forma-se dióxido de carbono (S_3 , em $\text{mgCO}_2/\text{g rocha}$) proveniente da perda de grupos funcionais oxigenados. Por fim, o carbono residual é obtido, durante a fase de oxidação, pela soma do carbono orgânico oxidado, CO, e de CO_2 até $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pico S_4). Para temperaturas acima de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ não há mais produção de CO e o CO_2 vem, geralmente, a partir da decomposição de carbonatos. Os parâmetros obtidos por meio da pirólise Rock-Eval são ilustrados na Figura 19.

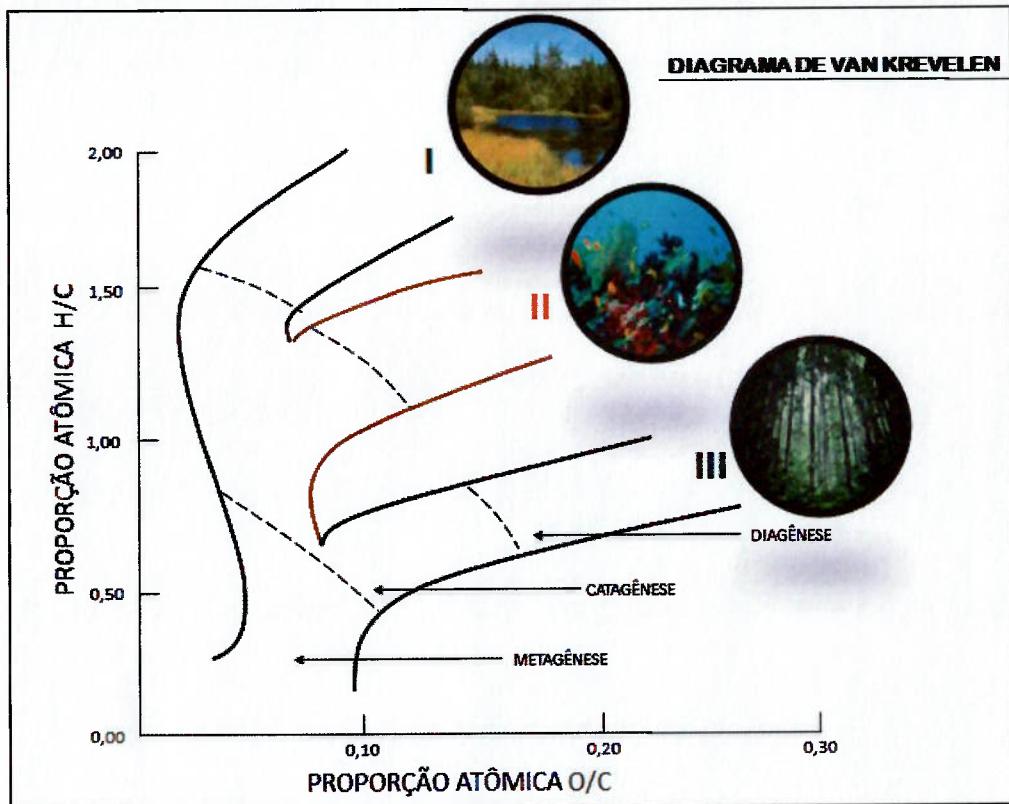
Figura 19 - Informações obtidas pelo processo Rock Eval.



Fonte: Lafargue, Marquis e Pillot, 1998.

A qualidade do querogênio é medida em função das quantidades de carbono, hidrogênio e oxigênio que cada tipo possui. Quando maior a relação H/C, melhor sua propriedade combustível e, quanto maior a proporção O/C, menor o poder de combustão. O diagrama de Van Krevelen posiciona cada tipo de querogênio quanto às proporções de seus principais elementos constituintes, como mostra a Figura 20.

Figura 20 - Diagrama de Van Krevelen



Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale ressaltar que as acumulações de *oil shale* são compostas essencialmente por querogênio do tipo II, com alta quantidade de núcleos aromáticos, grupos funcionais oxigenados, anéis naftênicos e um potencial moderado para geração de óleo e gás.

3.2 O ÓLEO DE FOLHELHO - SHALE OIL

O óleo de folhelho (*shale oil*) é o principal produto da pirólise do querogênio. Possui características físico-químicas e propriedades combustíveis semelhantes às do óleo convencional, o que confere grande importância estratégica aos países detentores de grandes reservas, como Estados Unidos, Brasil, Estônia, China, entre outros.

Do mesmo modo que ocorre com o petróleo convencional, a qualidade do óleo de folhelho pode variar de acordo com sua composição (quantidades dos elementos nitrogênio e enxofre), propriedades combustíveis (relação entre os elementos hidrogênio e carbono) e viscosidade. A Tabela 1 apresenta as

propriedades de algumas das principais reservas de folhelho oleígeno do mundo, com destaque para Estados Unidos (formação Green River), Estônia, China (formação Fushun) e Brasil (formação Iratí).

Tabela 1 - Propriedades dos óleos de folhelho de alguns países com importantes reservas.

PAÍS	LOCALIZAÇÃO	OIL SHALE	QUEROGÊNIO		RETORTAGEM			SHALE OIL		
			COT(%)	H/C	O/C	ÓLEO(%)	TAXA DE CONVERSÃO	DENSIDADE	H/C	N(%)
AUSTRÁLIA	GLEIN DAVIS	40	16	0,03	31	66	0,8	1,7	0,5	0,6
AUSTRÁLIA	TANSMANIA	81	1,5	0,09	75	78				1 - 1,7
BRASIL	IRATI	13 - 16,5	1,2	0,05	7,4	45 - 59	0,94	1,6	0,8	0,7
BRASIL	TREMÉMBÉ	8 - 26	1,6		6,8 - 11,5	40 - 60	0,92	1,7	1,1	
CANADÁ	NOVA ESCÓCIA	7,9	1,2		3,6 - 19	33	0,88	1,5	1,6	
CHINA	FUSHUN	77	1,4 - 1,5	0,16 - 0,02	3	66	0,92	1,4	0,1	1,1
ESTÔNIA	ESTÔNIA	8 - 22	1,4 - 1,5	0,03	22	45 - 55	0,97	4,15	0,6 - 0,9	0,5 - 0,6
FRANÇA	AUTUN	5 - 10	1,3	0,08 - 0,1	5 - 10	60	0,89 - 0,93	1,6	0,5 - 1	3 - 3,5
FRANÇA	CREVENAY	44 - 52	1,35		4 - 5	34 - 60	0,91 - 0,95			0,6
ESPAÑHA	PUERTOLLANO	26	1,4		18-35	57	0,93	1,3	0,7	0,4
ÁFRICA DO SUL	ERMETO	19	1,35		18	26	0,9		0,7	1,7
SUÉCIA	KVARNTORP				6		0,98			
REINO UNIDO	ESCÓCIA	12	1,5	0,05	8	56	0,88		0,8	0,4
ESTADOS UNIDOS	ALASCA	25 - 55	1,5	0,1	0,4 - 0,5	28 - 57	0,8			
ESTADOS UNIDOS	COLORADO	11 - 16	1,55	0,05 - 0,1	9 - 13	70	0,9 - 0,94	1,65	1,8 - 2,1	0,6 - 0,8

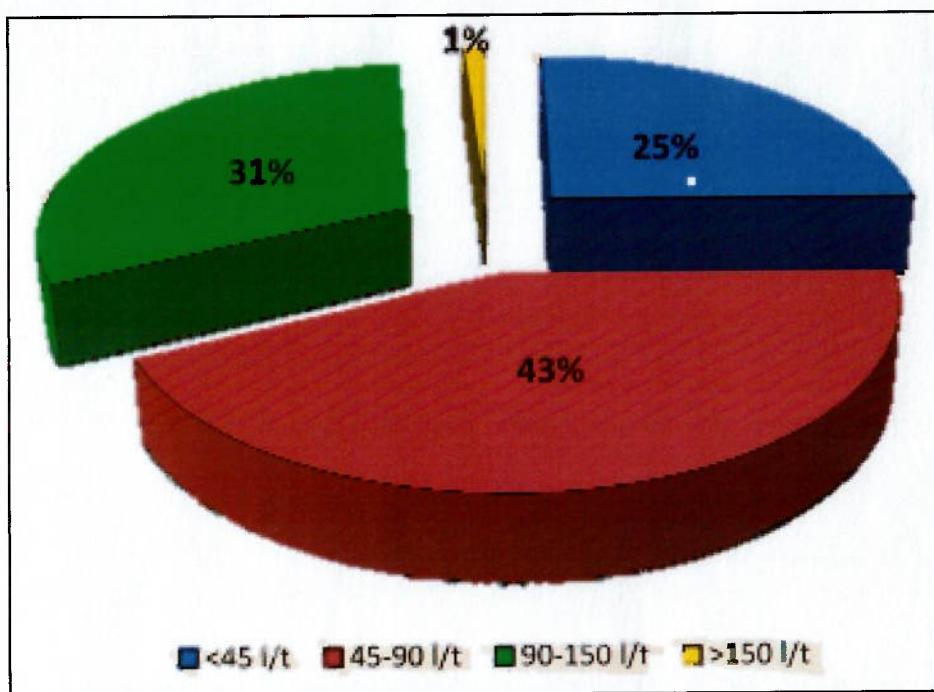
Fonte: Altun et al., 2006. Editado para este trabalho.

A quantidade de carbono orgânico (COT – Carbono Orgânico Total) contida na rocha influencia diretamente seu potencial de geração e poder calorífico e, portanto, seu valor comercial. Esse índice faz referência à quantidade de gás carbônico liberado após a combustão de toda a matéria orgânica contida em uma amostra da rocha sedimentar analisada. Índices de COT abaixo de 0,5% classificam o folhelho oleígeno como muito pobre em matéria orgânica e, para índices acima de 12%, o folhelho é classificado como muito rico em matéria orgânica (Schlumberger).

Outro fator que valoriza o recurso é a quantidade de óleo que se consegue retirar, através de pirólise, por tonelada minerada. O trabalho de Santos (2010) classificou como de baixo grau de óleo os depósitos com potencial de extração entre

45 e 90 litros por tonelada de minério. Já os depósitos com potencial entre 90 e 150 litros por tonelada foram classificados com potencial moderado de óleo. Por fim, depósitos que possibilitam uma extração maior que 150 litros por tonelada de minério são denominados depósitos ricos, com exploração já viável. A Figura 21 apresenta a proporção na distribuição entre os depósitos com diferentes potenciais produtores.

Figura 21 - Distribuição dos depósitos com diferentes potenciais produtores.



Fonte: SANTOS, 2010.

A Tabela 2 relaciona a quantidade de óleo retirada por tonelada de minério para algumas das principais reservas do mundo.

Tabela 2 - Produção de óleo por tonelada de folhelho oleígeno de alguns países com importantes reservas.

PAÍS	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	KG ÓLEO/TON	LITROS DE ÓLEO/TON
MARROCOS	EX-SITU	50 - 60	70
ÁFRICA DO SUL	IN-SITU	10	10,75
USA	EX-SITU	57	70
BRASIL	EX-SITU	70	77
TURQUIA	EX-SITU	56	60
TAILÂNDIA	IN-SITU	50 - 60	68
ALBÂNIA	EX-SITU	55	64
ESTÔNIA	EX-SITU	167	176
UCRÂNIA	IN-SITU	126	136
ISRAEL	EX-SITU	62	65
JORDÂNIA	EX-SITU	100	115

Fonte: Altun et al., 2006.

3.2.1 QUALIDADE DO ÓLEO: GRAVIDADE API E TEOR DE ENXOFRE

O American Petroleum Institute e o National Bureau of Standards desenvolveram uma escala da densidade de produtos de petróleo líquido. A escala de gravidade é calibrada em termos de graus API, que é igual a equação (1):

$$\text{API} = (141,5 / \text{gravidade específica a } 60 \text{ graus F}) - 131,5 \quad (1)$$

Quanto maior a gravidade API, mais leve o composto. Se a gravidade API for superior a 10, o óleo é mais leve e flutua na água. Se inferior a 10, é mais pesado e afunda. Os óleos convencionais claros excedem geralmente 38 graus API e os pesados são geralmente abaixo de 22 graus. Os óleos intermediários caem entre 22 e 38 graus. Os óleos são extrapesados se sua densidade API se encontra abaixo de 10 como, por exemplo, o betume (se aproxima de zero) (Gordon, 2012).

O óleo convencional ácido é definido como um óleo que contém quantidades maiores do enxofre, um elemento extremamente corrosivo, difícil de processar e mortal quando liberado (sulfeto de hidrogênio). Quando o nível total de enxofre no óleo é superior a 0,5%, o óleo é chamado ácido. Os óleos de baixo teor de enxofre são chamados óleos doces (Gordon, 2012).

A composição do barril bruto está mudando gradativamente e pode variar de pesado /azedo a leve/doce. A Tabela 3 apresenta variações de qualidade para cada continente.

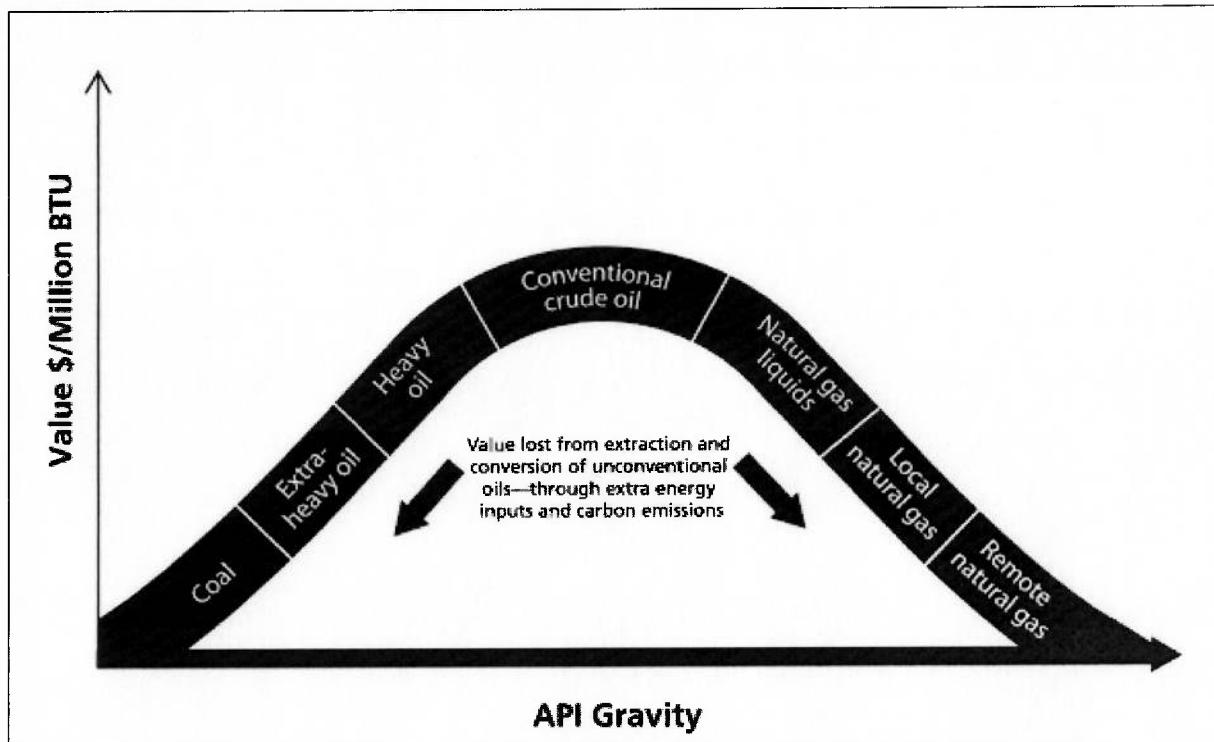
Tabela 3 - Qualidade do óleo por continente (gravidade API e teor de enxofre).

LOCALIZAÇÃO	BAIXA QUALIDADE	ALTA QUALIDADE
ÁFRICA	ANGOLA (KUITO) 19°, 0,68%	NIGÉRIA (AGBAMI LIGHT) 47°, 0,04%
ÁSIA	CHINA (PENG LAI) 22°, 0,19%	INDONÉSIA (SENIPAH CONDENSATE) 54°, 0,03%
AUSTRÁLIA	ENFIELD 22°, 0,13%	BAYU UNDAN 56°, 0,07%
EUROPA	UK (ALBA) 19°, 1,24%	NORUEGA (SNOHVIT CONSENSEATE) 61°, 0,02%
MEIO LESTE	ARÁBIA SAUDITA 27°, 2,87%	ABU DHABI (MURBAN) 39°, 0,8%
AMÉRICA DO NORTE	CANADÁ (ALBIAN) 19°, 2,1%	USA (WILLIAMS SUGARLAND BLEND 41°, 0,20%
AMÉRICA LATINA	VENEZUELA (BASCAN) 10°, 5,7%	COLUMBIA (CUPIAGA) 43°, 0,14%
ÁSIA CENTRAL	RUSSIA (ESPO) 35°, 0,62%	KUMKOL (KAZAKHSTAN) 45°, 0,81%

Fonte: (Gordon, 2012).

Faltando uma definição clara, os óleos não convencionais são identificados tipicamente por suas características. Quanto mais pesado o óleo é (por exemplo, areias oleígenas e óleo de folhelho), maior o teor de enxofre e impurezas tóxicas e maiores os custos associados ao seu processamento. Os óleos não convencionais são tipicamente muito mais pesados e mais ácidos do que um óleo convencional da mais baixa qualidade. A Figura 22 apresenta uma relação hierárquica para valores dos diversos tipos de hidrocarbonetos.

Figura 22 - Hierarquia de valor para hidrocarbonetos.



Fonte: Gordon, 2012.

Nessa relação hierárquica o óleo produzido pelo folhelho oleígeno posiciona-se entre as categorias Óleo Extra Pesado (*Extra-heavy oil*) e Óleo Pesado (*Heavy oil*).

3.2.2 CARACTERÍSTICAS E DESAFIOS NO REFINO DO ÓLEO DE FOLHELHO

Enquanto a composição de óleo de folhelho varia de bacia para bacia, algumas de suas características comuns podem levar a rupturas significativas em toda a cadeia de abastecimento de refino (do transporte a partir do local de produção até chegar à refinaria). Estas perturbações custam tempo e energia, reduzem o rendimento e impactam negativamente na economia global da refinaria. Entre essas características comuns, estão:

- Alto teor de parafina

Óleos de folhelho são altamente parafínicos (alto nível de ceras caracteriza uma fusão acima de 93 °C e, consequentemente, pode criar depósitos que bloqueiam o fluxo nos modos de transporte, tanques de armazenamento e unidades de processo).

- Componentes parafínicos leves

Quando o óleo de folhelho parafínico leve é misturado com o petróleo bruto pesado, asfálténico, a mistura resultante pode experimentar instabilidade, criando lodo, ou depósitos, que reduzem a capacidade do tanque.

- Baixo teor de enxofre

Refinarias normalmente adicionam, a óleos com pouco enxofre, teores moderados a altos desse elemento bruto, associado a um elevado TAN², para ajudar a reduzir o risco de corrosão por ácido naftênico. A diminuição no teor de enxofre bruto adicionado resulta no aumento do risco de corrosão, das tubulações e equipamentos, por ácido naftênico.

- Nível de sulfeto de hidrogênio.

Óleos de folhelho podem conter sulfeto de hidrogênio (H_2S) - um gás natural, corrosivo e mortal que gera problemas de saúde e de segurança significativos durante o transporte.

- Aminas remanescentes

Quando o óleo de folhelho é tratado para conter a presença de H_2S , as aminas resultantes podem afetar a economia durante todo o processo de refino. Quando presentes na mistura, podem alcançar a fase oleosa na dessalinização. Se chegarem ao dessalinizador, podem reagir com cloreto de hidrogênio (HCl) na coluna atmosférica e sobreregar o sistema com depósitos de sais corrosivos.

- Variações na composição

Embora se saiba que a composição varia de bacia para bacia, pode não ser tão conhecido que possa haver variação dentro de uma mesma reserva. Por exemplo, uma análise de três amostras brutas do depósito Ford Eagle, nos Estados Unidos, entregue a um refinador no prazo de uma semana, revelou o seguinte:

- A densidade varia de 44,6 ° a 55,0° API;
- Sólidos filtráveis;

² Total Acid Number. O número de acidez total (TAN) é uma medida da acidez que é determinada pela quantidade de hidróxido de potássio, em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos em um grama de óleo. É uma medida de qualidade importante de petróleo bruto.

- As aparências que variam de amarelo claro, marrom escuro ou vermelho opaco;
- Camadas inferiores de lamas que variam de 10% a 15% (Hughes, 2013);

Para reduzir os efeitos econômicos negativos na etapa de refino, é necessário submeter o óleo a uma série de processos anteriores a ela. Os requisitos de melhoria (tratamento pré-refino) do óleo de folhelho baseiam-se em fatores tais como a composição inicial do óleo de bruto recuperado a partir de retortas de superfície ou de retortas *in situ*³ e pontos finais desejados.

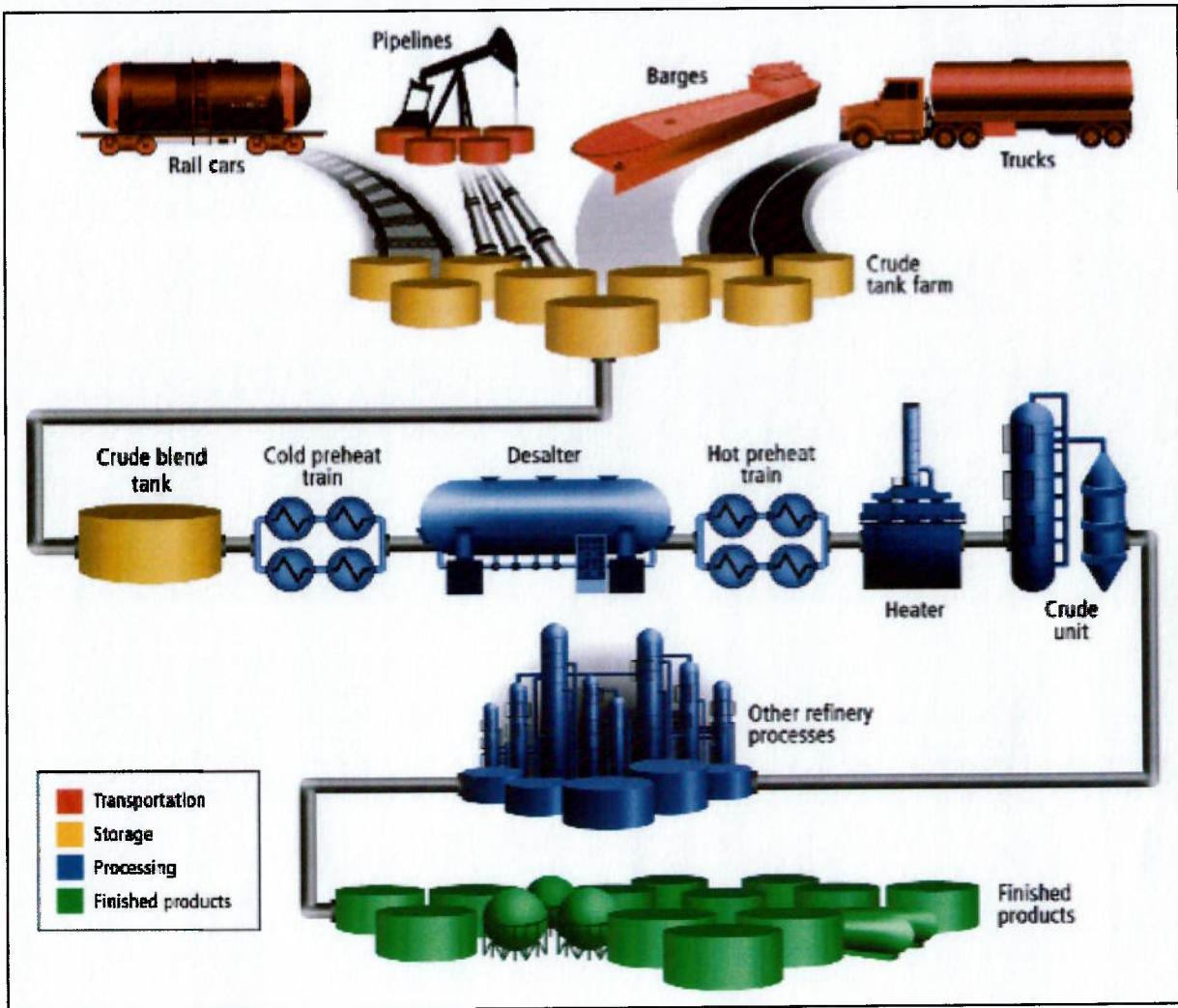
De modo geral, o tratamento pré-refino consiste em:

- Desidratação;
- Filtragem de sólidos em suspensão;
- Conversão do sulfureto presente em H₂S;
- Remoção do H₂S e conversão em enxofre elementar;
- Dessalinização;
- Conversão de todo nitrogênio presente em amônia, recuperação do gás de amônia e seu armazenamento temporário para venda como fertilizante;
- Hidrogenação ou hidrocraqueamento do líquido orgânico somente na medida necessária para alterar suficientemente as propriedades físicas (grau API) de modo a permitir o transporte do local da mina por meios convencionais, como caminhão-tanque, oleoduto, navios ou trens (OSTS PEIS, 2012).

A Figura 23 apresenta a rede integrada de abastecimento, refino e distribuição do óleo de folhelho.

³ No local, do latim.

Figura 23 - Cadeia de abastecimento de refino do óleo de folhelho.



Fonte: Hughes, 2013.

Segundo a Hughes, seja o transporte de petróleo bruto via oleoduto, caminhão, navio ou trem, a composição do óleo de folhelho pode afetar as operações de uma refinaria e limitar suas margens.

Os oleodutos, o método tradicional e mais econômico para mover óleos convencionais, são afetados por depósitos da cera que aumentam o arrasto, reduzem o diâmetro do encanamento e requerem operações de pigging⁴ mais

⁴ Pigging, na indústria do petróleo, refere-se à prática de usar dispositivos conhecidos como "pigs" para realizar várias operações de manutenção nos dutos. Isto é feito através de plugs inseridos nas tubulações que, sem interromper o fluxo de hidrocarbonetos, desobstrui gargalos gerados por depósitos de cera, hidratos de gás, dentre outros.

frequentes. Algumas estimativas são de que os requisitos para operações de pigging para limpar as tubulações aumentam de duas vezes por ano para uma vez por mês. O impacto econômico é claro.

Barcos e caminhões são afetados pela precipitação de cera que pode causar uma mudança na maneira como o óleo é manuseado. O óleo de folhelho exige a adição de dispersantes de parafina e depressores de ponto de fluidez para manter o produto bruto fluindo. Além disso, o H₂S pode causar incrustações, corrosão de metais e causar graves problemas de saúde e segurança. Em barcos e caminhões, os refinadores têm a oportunidade de lidar com as preocupações com o H₂S e consequentemente melhorar as margens ao tratar e neutralizar esse gás.

Nos Estados Unidos, os vagões ferroviários estão se tornando rapidamente o modo de transporte mais favorecido para o óleo de folhelho, com 56 terminais ferroviários novos ou com construções em andamento. Entretanto, os trens têm a mesma exposição à incrustação e à corrosão como os encanamentos, barcaças e caminhões. Além disso, a gestão de enxofre (H₂S) é mais crítica, uma vez que os vagões ferroviários podem percorrer comunidades onde o risco de exposição é maior.

Nos tanques de armazenamento, sólidos, ceras precipitadas e asfaltenos desestabilizados podem se acumular e ocasionar incrustações a jusante de trocadores de pré-aquecimento frio e emulsões nos dessalinizadores.

Na etapa de pré-aquecimento frio, a incrustação dos permutadores de pré-aquecimento antes do dessalinizador pode ocorrer com a presença de parafinas precipitadas, ceras, asfaltenos e sólidos presentes no óleo de folhelho.

O óleo de folhelho introduz uma série de desafios no processo de dessalinização, incluindo a formação de emulsões resultantes de ceras precipitadas, asfaltenos e sólidos. À medida que a emulsão aumenta, a remoção de sal e a desidratação podem ser impactadas, levando a incrustações e corrosão a jusante.

O risco mais significativo para os trocadores de calor e fornos de pré-aquecimento é a deposição e incrustação. A mistura com compostos asfalténicos pode levar à precipitação desses asfaltenos. A alta carga de sólidos também contribui para maiores taxas de incrustação. Além disso, as dificuldades de

dessalinização a montante contribuirão com níveis mais elevados de sólidos, água e salinidade.

As aminas remanescentes provenientes de eliminadores de H₂S podem reagir com HCl na torre de destilação bruta e no sistema suspenso para depositar sais corrosivos de hidrocloreto de amina.

Na zona de alta temperatura da unidade bruta, o teor de enxofre reduzido nas pode levar a um ataque de ácido naftênico mais agressivo (os compostos de enxofre ajudam a passivar superfícies para evitar a corrosão do ácido naftênico).

Apesar dos desafios expostos até aqui, as soluções tecnológicas certas podem melhorar a economia em qualquer ponto do processo de refino do óleo de folhelho e mitigar as ameaças apresentadas. Essas soluções podem incluir qualquer um dos seguintes itens:

- Avaliações técnicas - tanto no campo quanto no laboratório - dos impactos das características do óleo de folhelho sobre a compatibilidade de armazenamento, precipitação de asfaltenos e estabilização da emulsão de dessalinização;
- Testes para identificar as misturas brutas susceptíveis de serem afetadas pela precipitação com asfaltenos;
- Ferramentas analíticas para caracterizar matérias-primas e analisar depósitos;
- Modelos de avaliação de riscos e tecnologias avançadas de monitoramento para prever e eliminar o potencial de incrustação e corrosão;
- Avaliações para determinar as estratégias adequadas e melhores tratamentos para o processamento de óleos de folhelho pela refinaria;
- Programas de remoção de contaminantes e controle de incrustação;
- Outros programas químicos - como redutores de arrasto em oleodutos para aumentar a taxa de transferência do óleo de folhelho para a refinaria; Dispersantes de cera para reduzir a acumulação e a frequência de pigging nos dutos; E eliminadores de sulfureto de hidrogênio que controlam a corrosão em tanques de petróleo, unidades de processo e tanques de produtos finais.

O óleo de folhelho representa uma excelente oportunidade para os refinadores terem um impacto positivo na sua rentabilidade. No entanto, com novas oportunidades vêm novos desafios. Um conhecimento prático de cada etapa do processo de cadeia de suprimento de refino (Figura 23) permite que esses desafios (Tabela 4) sejam atendidos e as melhorias de lucro plenamente realizadas.

Tabela 4 - Compreensão do processo e projeção de programas certos para otimizar a economia da refinaria.

ETAPA DO PROCESSO		DESAFIO	COMO RESOLVER
TRANSPORTE	DUTOS	PRESENÇA DE H ₂ S	TRATAMENTO DE ELIMINAÇÃO DE H ₂ S
		ACUMULAÇÃO DE CERA	DISPERSANTES DE CERA
		TAXA DE TRANSFERÊNCIA	REDUTORES DE ARRASTO DA TUBULAÇÃO
		PRODUÇÃO DE "LODO"	TESTES DE COMPATIBILIDADE
	BARCOS, CAMINHÕES E TRENS	PRESENÇA DE H ₂ S	REMOVEDORES DE H ₂ S
		ACUMULAÇÃO DE CERA	DISPERSANTES DE CERA, REDUTORES DE DEPOSIÇÃO
ARMAZENAMENTO	TANQUE DE ÓLEO BRUTO	COMPATIBILIDADE DE MISTURA	MONITORAR A COMPATIBILIDADE BRUTA
		ACUMULAÇÃO DE CERA	DISPERSANTES DE CERA, REDUTORES DE DEPOSIÇÃO
		DEPOSIÇÃO DE SÓLIDOS	DISPERSANTES DE SÓLIDOS
		H ₂ S	REMOVEDORES DE H ₂ S
	MISTURA	MONITORAR E AUMENTAR A COMPATIBILIDADE	
PROCESSAMENTO	PRÉ-AQUECIMENTO FRIOS	OBSTRUÇÃO	TRATAMENTO ANTI-OBSTRUÇÃO
	PRÉ-AQUECIMENTO QUENTE	OBSTRUÇÃO	TRATAMENTO ANTI-OBSTRUÇÃO
	DESSALINIZAÇÃO	PRODUÇÃO DE EMULSÃO	EMULSÃO DESESTABILIZADORA
		PRESença DE AMINAS	REMOVEDOR DE AMINA
		PRESença DE OUTROS CONTAMINANTES	REMOVEDOR DE CONTAMINANTE
	CORROSÃO	ACUMULAÇÃO DE SAL DE AMINA	REMOVER NO DESSALINIZADOR
		ACUMULAÇÃO DE SAL DE AMINA	SIMULAÇÕES DE AMBIENTE CORROSIVO
		AUMENTO DO POTENCIAL DE CORROSÃO DO ÁCIDO NAFTÊNICO	DETERMINAR A ESTRATÉGIA DE MITIGAÇÃO POR ANÁLISE DE RISCO
PRODUTOS FINAIS	QUALIDADE DO PRODUTO	PONTO DE FLUIDEZ, FLUXO FRIOS	ENSAIOS, ADITIVOS
		ÁGUA NOS DESTILADOS	SECAGEM E COALESCÊNCIA DO SAL
		LUBRICIDADE	ADITIVOS DE LUBRIFICAÇÃO
		H ₂ S	ELIMINADORES DE SULFETO DE HIDROGÊNIO

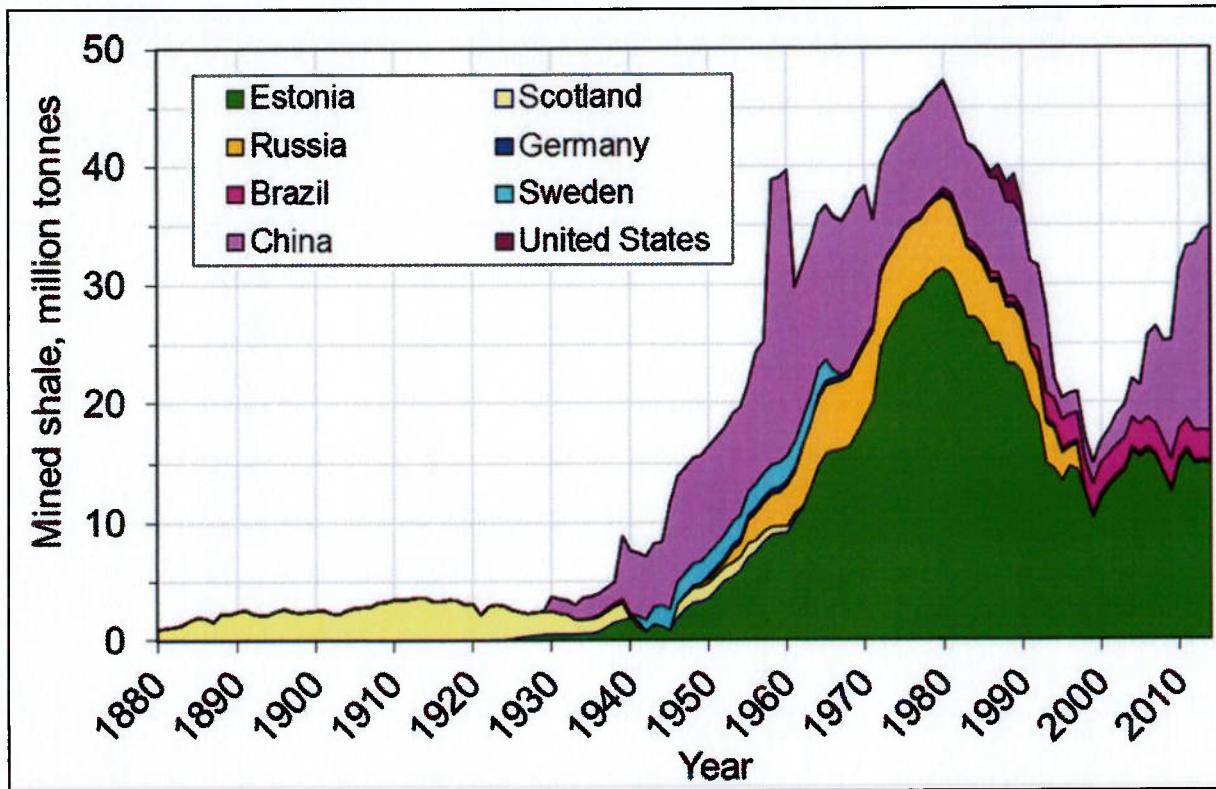
Fonte: Hughes, 2013.

3.3 ESTIMATIVAS DE RESERVAS E PRODUÇÃO

3.3.1 CENÁRIO INTERNACIONAL

Como se sabe, entre as décadas de 1970 e 1990 o mundo encontrava-se em meio a uma crise no setor de óleo e gás (a crise do petróleo), com o barril de óleo cru atingindo aumentos de até 400%. Um dos efeitos imediatos dessa crise foi o aumento na exploração dos recursos não convencionais. Como mostrado na Figura 24, a mineração do folhelho oleígeno atingiu seu pico em 1980 com, aproximadamente, 43 milhões de toneladas (47 toneladas curtas) por ano, caindo para 16 milhões de toneladas (18 toneladas curtas) por ano em 2000 e crescido constantemente desde então, chegando a 34 milhões de toneladas (36 milhões de toneladas curtas) por ano em 2014, das quais 90% foram divididas entre a China e Estônia. O Brasil produziu a maioria do restante (American Association of Petroleum Geologists, Energy Minerals Division, 2015).

Figura 24 - Histórico de extração do folhelho oleígeno.

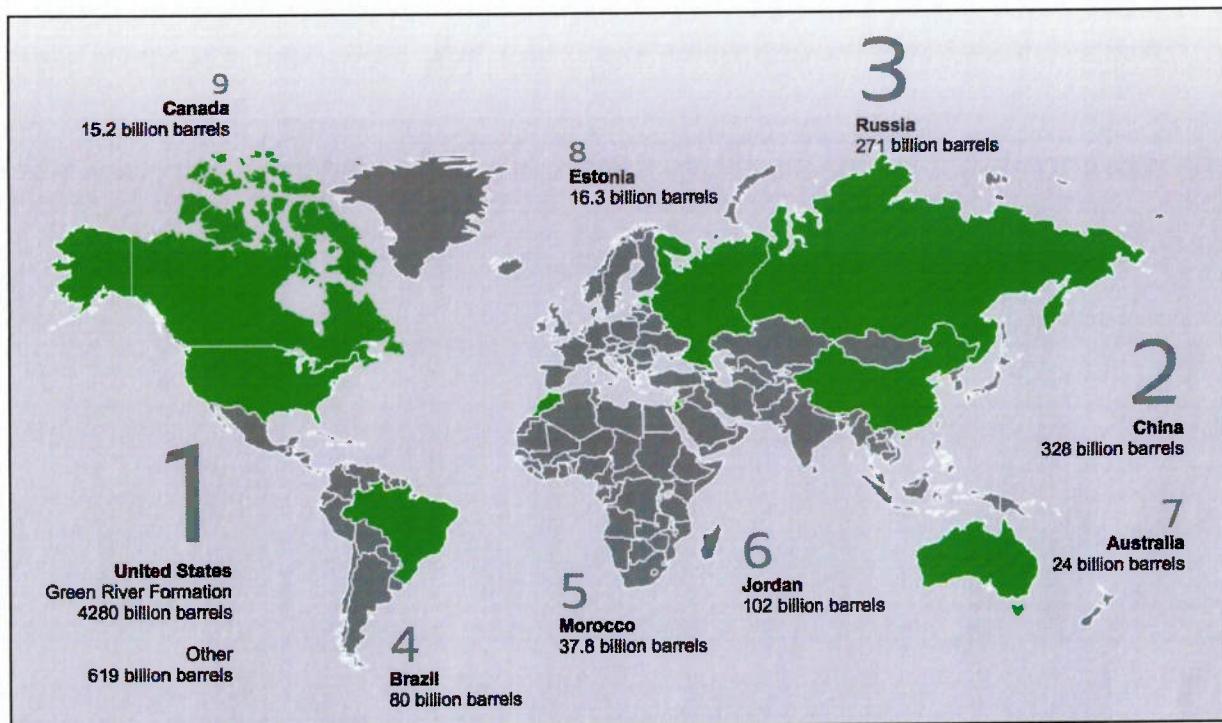


Fonte: (American Association of Petroleum Geologists, Energy Minerals Division, 2015).

O folhelho oleígeno é encontrado em muitos lugares ao redor do mundo, com mais de 600 depósitos conhecidos em mais de 30 países em todos os continentes.

Os maiores recursos estão nos EUA, Brasil, Jordânia, Rússia e Marrocos, sendo que 72% das reservas mundiais se encontram nos EUA (Enefit), como mostra a Figura 25.

Figura 25 - Maiores reservas mundiais de folhelho oleígeno.



Fonte: Enefit, 2016.

Embora os EUA tenham o maior recurso de folhelho oleígeno, a Estônia e a China são atualmente os maiores produtores, processando-os tanto para energia elétrica, por queima, como para óleo, por retorta (destilação destrutiva).

O desenvolvimento de novas reservas é proposto nos três países produtores atuais (Brasil, Estônia e China) e na Jordânia, nos Estados Unidos, na Austrália, no Marrocos, na Mongólia, em Israel, no Canadá e no Uzbequistão. A rapidez com que essa expansão avança depende fortemente do preço do petróleo, mas é provável que alguma pesquisa e desenvolvimento e produção comercial incipiente ocorram para refinar tecnologia de processamento, fatores ambientais e economia sob a presunção de que os preços do petróleo subirão durante os anos anteriores à produção comercial significativa. As projeções anteriores ao recente colapso do preço do petróleo foram de, aproximadamente, 300 milhões de toneladas (441

toneladas curtas) de folhelho minado por ano e de 400.000 bopd⁵ (64.000 m³ / dia) até 2030 (Boak, 2013).

3.3.2 CENÁRIO NACIONAL

O Brasil possui 18 bacias sedimentares *onshore*, das quais 14 bacias podem ter rochas de origem petrolífera. No entanto, desde os anos 80 o Brasil tem se concentrado principalmente em seus recursos *offshore* de petróleo e gás, enquanto as bacias terrestres têm visto menos atividade. Como resultado, os dados geológicos sobre as rochas-reservatório de *shale* no Brasil são relativamente escassos.

Figura 26 - Bacias prospectivas do Brasil.



Fonte: (EIA, 2013)

Um estudo realizado pela United States Energy Administration Information (EIA, 2013) avaliou o potencial de recursos de folhelho oleígeno de três das bacias terrestres brasileiras (Paraná, Solimões e Amazonas). Essas bacias possuem

⁵ Barris de óleo por dia.

folhelhos prospectivos que produzem campos de petróleo e gás convencionais comercialmente produtivos, bem como dados geológicos disponíveis suficientes para análise de recursos. Além disso, o Brasil tem meia dúzia de outras bacias que podem ter potencial de folhelho oleígeno, mas não há dados geológicos suficientes disponíveis para sua quantificação. Essas outras seis bacias, que foram revisadas, mas não formalmente avaliadas neste estudo, incluem a Potiguar, a Parnaíba, a Parecis, a do Recôncavo, a Sergipe-Alagoas, a São Francisco, a Taubaté e a Chaco-Paraná (Figura 26).

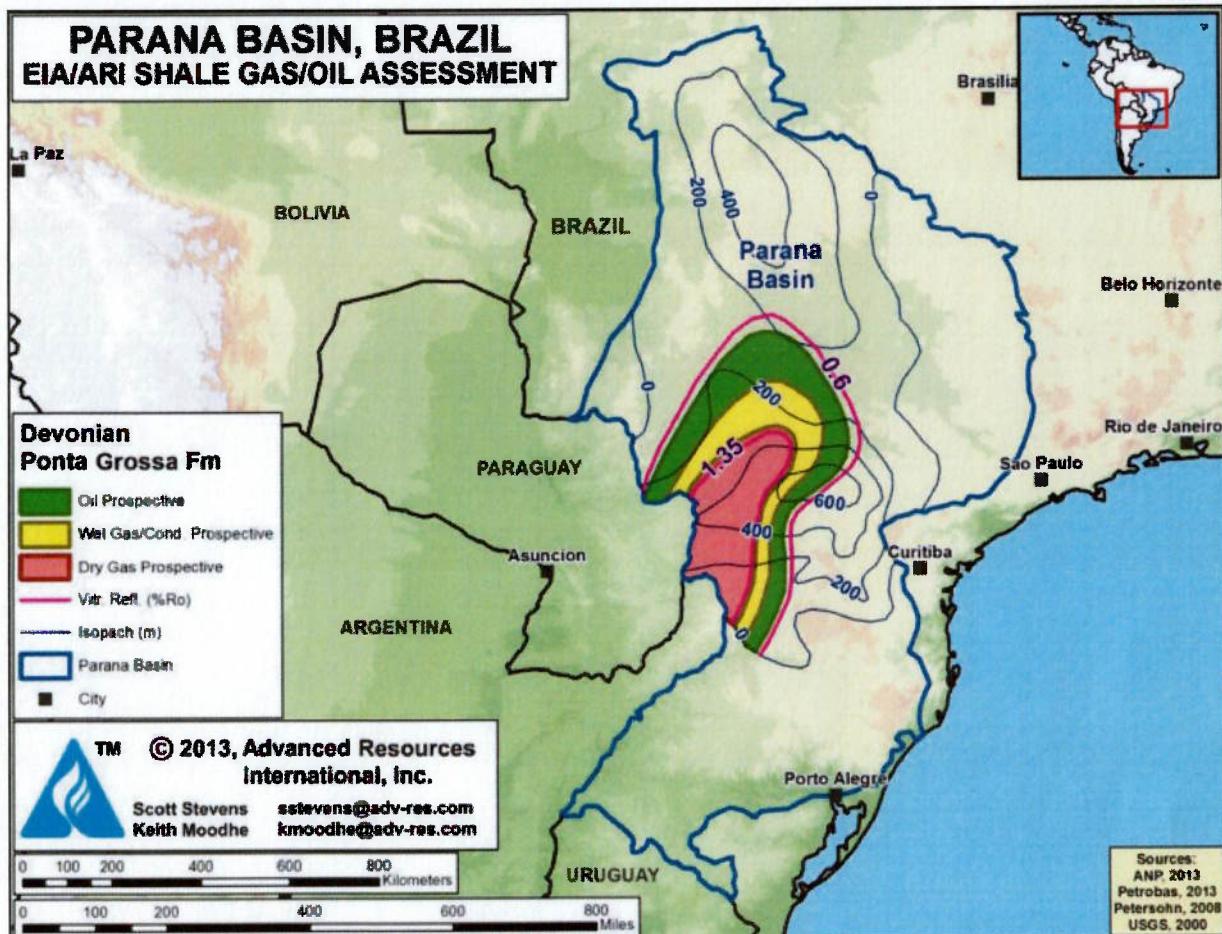
• BACIA DO PARANÁ

Localizada na região mais desenvolvida do sul do Brasil, a Bacia do Paraná é uma grande área de deposição (1,5 milhão de km²), cobrindo quase 2 milhões de km² no Brasil, com áreas adicionais no Paraguai, Uruguai e no norte da Argentina (Figura 27). As principais infraestruturas da região incluem os gasodutos Brasil-Bolívia e Uruguaiana-Porto Alegre (EIA, 2013).

A principal rocha-reservatório na Bacia do Paraná é o folhelho negro devoniano, da Formação Ponta Grossa. Esta formação varia até 600 m de espessura no centro da bacia, com uma média de cerca de 300 m de espessura. O TOC da Formação Ponta Grossa atinge até 4,6%, mas tipicamente é de 1,5% a 2,5%. A maioria do querogênio é do tipo II (EIA, 2013).

A área prospectiva de folhelho rico em matéria orgânica, na Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná, é estimada em aproximadamente 172 mil km², dos quais 68,6 mil km² estão na janela de óleo, 46,7 mil km² estão na janela de maturação térmica de gás (gás condensado úmido) e 59,1 km² estão na janela de gás seco. A maturidade térmica (Ro) varia de 0,85% a 1,5% dependendo principalmente da profundidade. A porosidade é estimada em cerca de 4% e o gradiente de pressão é assumido como sendo hidrostático (EIA, 2013).

Figura 27 - Áreas prospectivas de *Shale Oil* e *Shale Gas* na Bacia do Paraná.

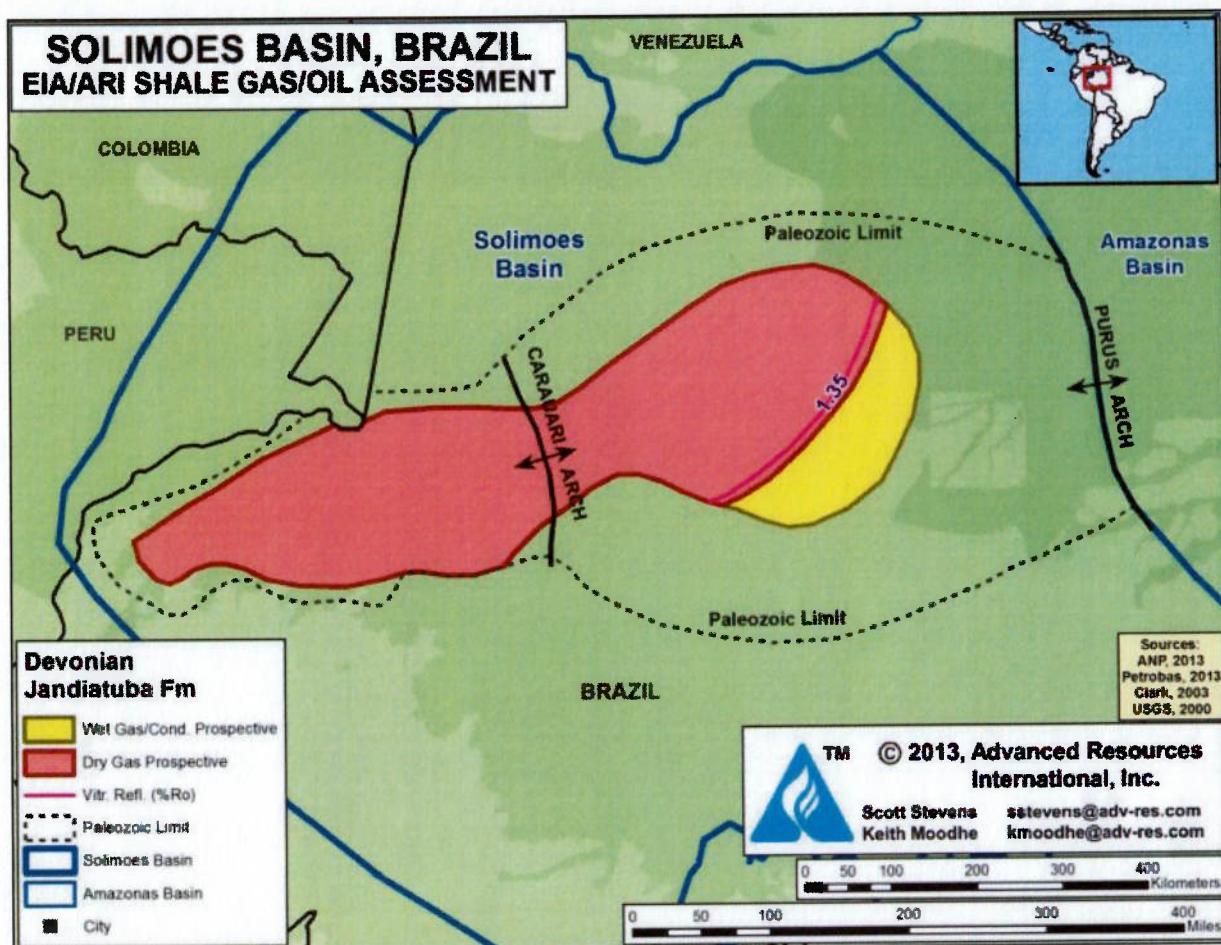


Fonte: EIA, 2013.

- **BACIA DO SOLIMÕES**

Localizada no norte do Brasil (Figura 28), a Bacia do Solimões estende-se por mais de 906 mil km² de selva amazônica. Embora menos prolífico do que os campos offshore brasileiros, Solimões é a bacia terrestre mais produtiva do país, com produção de cerca de 50.000 bbl/d de petróleo e 12 milhões m³/d de gás natural do arenito carbonífero da Formação Juruá (EIA, 2013).

Figura 28 - Áreas prospectivas de shale oil e shale gas na Bacia do Solimões.



Fonte: (EIA, 2013).

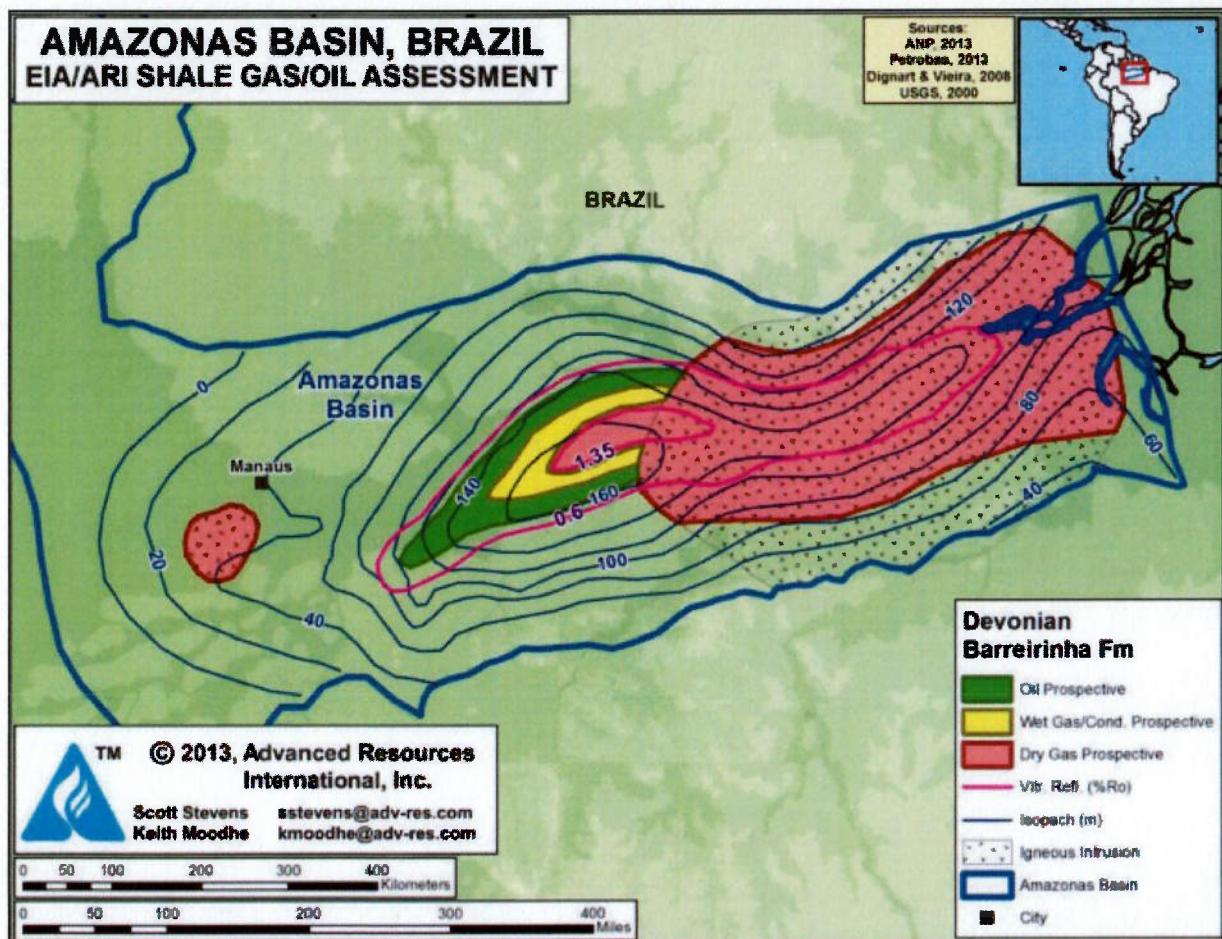
A Formação Jandiatuba, na Bacia do Solimões, contém uma seção de 50 m de espessura de folhelho negro radioativo, com TOC variando de 1% a 4% (média 2,2%, máximo 8,25%). A maturidade térmica está principalmente na janela de gás seco ($\text{Ro} > 1,35\%$), além de uma pequena área no leste que está propensa a gases úmidos ($\text{Ro} 1,0\% \text{ a } 1,3\%$) (EIA, 2013).

A área com presença de folhelho rico em orgânicos na Formação Jandiatuba, na Bacia do Solimões, é estimada em 163,2 mil km^2 , sendo 22,2 mil km^2 na janela de maturação térmica do gás úmido e 141,8 mil km^2 na janela do gás seco. O folhelho da Jandiatuba tem, em média, cerca de 50 metros de espessura, 2.200 a 3.600 metros de profundidade, e estima-se 2,2% de TOC médio. A porosidade é estimada em 4% e o gradiente de pressão é assumido como sendo hidrostático (EIA, 2013).

- **BACIA DO AMAZONAS**

Estendendo-se por mais de 596 mil km² de floresta amazônica no extremo norte do Brasil, a Bacia do Amazonas é uma cova estrutural ENE-WSW, limitada pelos arcos Purus e Garupa (Figura 29). Os primeiros campos de petróleo convencionais foram descobertos em 1999 e comercializados a partir de 2009, quando foi inaugurado o sistema de gasodutos de gás e GLP Urucu-Coari-Manaus. Até o final de 2010, esse gasoduto transportava cerca de 0,2 Bcf/d (bilhões de pés cúbicos por dia), principalmente da vizinha Bacia do Solimões, além de volumes menores da Bacia do Amazonas (EIA, 2013).

Figura 29 - Áreas prospectivas de Shale Oil e Shale Gas na Bacia do Amazonas.



Fonte: (EIA, 2013).

O sistema de petróleo na Bacia do Amazonas é semelhante ao da bacia do Solimões. Até 160 m (média de 80 m) de folhelhos negros laminados depositados no

mar estão presentes na Formação Barreirinha Devoniana, que foi a rocha-reservatório para arenitos convencionais da Formação Nova Olinda.

Variando de 2 a 4 km de profundidade, o folhelho Devoniano tem 2% a 5% TOC, caracterizando querogênio tipo II. É termicamente imaturo ($Ro < 0,5\%$) nas partes rasas e ocidentais da bacia, mais propenso para gás molhado no centro e gás seco no Leste.

Com base no limitado controle geológico disponível para a Bacia do Amazonas, a área potencial estimada de folhelho rico em material orgânico na Formação Devoniana de Barreirinha é por volta de 140 mil km², dos quais 14,3 mil km² estão na janela de óleo, 8,4 mil km² estão na janela de condensação e gás húmido e 116,2 mil km² estão na janela de gás seco. O folhelho Devoniano tem uma média de 59-69 metros de espessura, 2.900-3.360 metros de profundidade, e estima-se 2,5% TOC médio. A porosidade é estimada em 4% e o gradiente de pressão é assumido como sendo hidrostático.

A Petrobras concentra suas operações com folhelho oleígeno na jazida localizada em São Mateus do Sul, no Estado do Paraná, onde está instalada sua Unidade de Operações de Industrialização do Xisto (SIX).

Em 2013, o volume de minério bruto processado foi 15,8% inferior ao de 2012, fixando-se em pouco mais de 1,4 milhão de m³. Como já dito, a transformação do folhelho oleígeno, na SIX, são obtidos os seguintes energéticos: gás de folhelho, GLP e óleo combustível. Também são produzidos nafta e outros derivados não energéticos. A nafta é enviada à Repar, onde é incorporada à produção de derivados.

A produção de gás de folhelho, em 2013, somou 8,1 mil toneladas, 23,6% menor do que em 2012. Seguindo a mesma tendência, o volume de óleo combustível obtido a partir do processamento do folhelho oleígeno baixou 11,5%, atingindo 216,7 mil m³, enquanto o de GLP caiu 10,6% para pouco mais de 21,5 mil m³.

Quanto aos produtos não energéticos, a produção de 24 mil m³ de nafta foi 24,3% menor que a de 2012. A produção de outros derivados não energéticos caiu 8,2%, situando-se em cerca de 2,4 mil m³. A Tabela 5 apresenta o volume

processado de minério e a produção de derivados, pela Petrobras, entre os anos de 2004 e 2013.

Tabela 5 - Volume de folhelho oleígeno bruto processado e produção de derivados.

ESPECIFICAÇÃO	VOLUME PROCESSADO E PRODUÇÃO DE DERIVADOS										
	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	13/12(%)
<u>OILSHALE BRUTO PROCESSADO</u> m ³	2.414.326	1.969.652	2.242.079	2.343.086	1.925.285	2.117.820	2.069.197	1.579.347	1.732.378	1.458.191	-15,83
PRODUTOS OBTIDOS											
ENERGÉTICOS											
<u>SHALE GAS</u> t	14.855	13.936	15.619	18.756	13.087	14.314	16.992	13.128	10.619	8.109	-23,64
<u>GLP</u> m ³	24.607	20.079	20.958	23.624	18.529	27.044	26.761	18.766	24.122	21.563	-10,61
<u>SHALE OIL</u> m ³	121.068	104.385	107.944	102.544	155.691	270.576	281.779	213.014	244.754	216.689	-11,47
NÃO ENERGÉTICOS											
<u>NAFTA</u> m ³	39.694	34.552	44.632	48.083	37.725	40.809	42.536	33.112	31.689	24.001	-24,26
<u>OUTROS</u> m ³	16.045	12.097	13.623	4.012	2.349	1.548	3.145	3.418	2.587	2.374	-8,22

Fonte: (ANP, 2014).

4 TECNOLOGIAS

As lições aprendidas durante o século XX serviram como diretrizes para o desenvolvimento de novas tecnologias que respondam a desafios econômicos, sociais e ambientais, tais como:

- Eficiência energética;
- Consumo de água;
- Proteção de lençóis de água subterrâneos;
- Emissão de carbono e demais poluentes do ar.

Esse capítulo tratará sobre os diferentes métodos de desenvolvimento das reservas de folhelho oleígeno, suas principais tecnologias, estimativas de custos de produção e impactos ambientais associados.

4.1 MINERAÇÃO DO FOLHELHO OLEÍGENO

O desenvolvimento dos recursos de folhelho oleígeno ocorre fundamentalmente em três grandes etapas: (1) recuperação ou extração do ambiente natural, (2) processamento para separar componentes orgânicos e inorgânicos, e (3) tratamento dos componentes orgânicos antes do refino. As características físicas e químicas dos depósitos de folhelho oleígeno e outros fatores circunstanciais associados à sua deposição compõem os parâmetros econômicos e de engenharia que determinam os esquemas de desenvolvimento mais adequados. Os esquemas de desenvolvimento típicos envolvem sempre cada uma das etapas principais acima, embora muitas permutações destas etapas sejam possíveis e muitas etapas provisórias também podem ser necessárias (Osts Peis, 2012).

A mineração de um reservatório de folhelho oleígeno pode ser feita em superfície ou em subsuperfície. Segundo Santos (2010), de modo geral, a mineração de superfície apresenta eficiência de extração do minério próxima a 100%. Já para a mineração de subsuperfície esse número cai para valores próximos a 70%, uma vez que boa parcela de rocha-reservatório permanece no local minerado como colunas e paredes de sustentação da mina (SANTOS, 2010).

A pirólise do querogênio, assim como sua mineração, pode ocorrer tanto em superfície, por minério provindo de lavras abertas ou subterrâneas, quanto em subsuperfície. Para acumulações em até 300 metros de espessura, com ausência de

água superficiais e horizontalmente extensas o método mais viável é a mineração de superfície da rocha-reservatório (SANTOS, 2010 apud INSTITUTE FOR MINING-TIDINGS, 2001 p.14).

Embora a mineração sempre implique em desafios técnicos associados às características específicas da formação, o atual estado da arte em mineração, tanto de subsuperfície quanto de superfície, parece capaz de cumprir os requisitos para o desenvolvimento comercial de folhelho oleígeno (Bartis *et al.*, 2005).

4.2 MINERAÇÃO DE SUPERFÍCIE E RETORTAGEM DE SUPERFÍCIE

As tecnologias desenvolvidas para esse fim são denominadas *ex situ*⁶, ou convencionais, e seu princípio de processamento baseia-se na retortagem do minério em superfície.

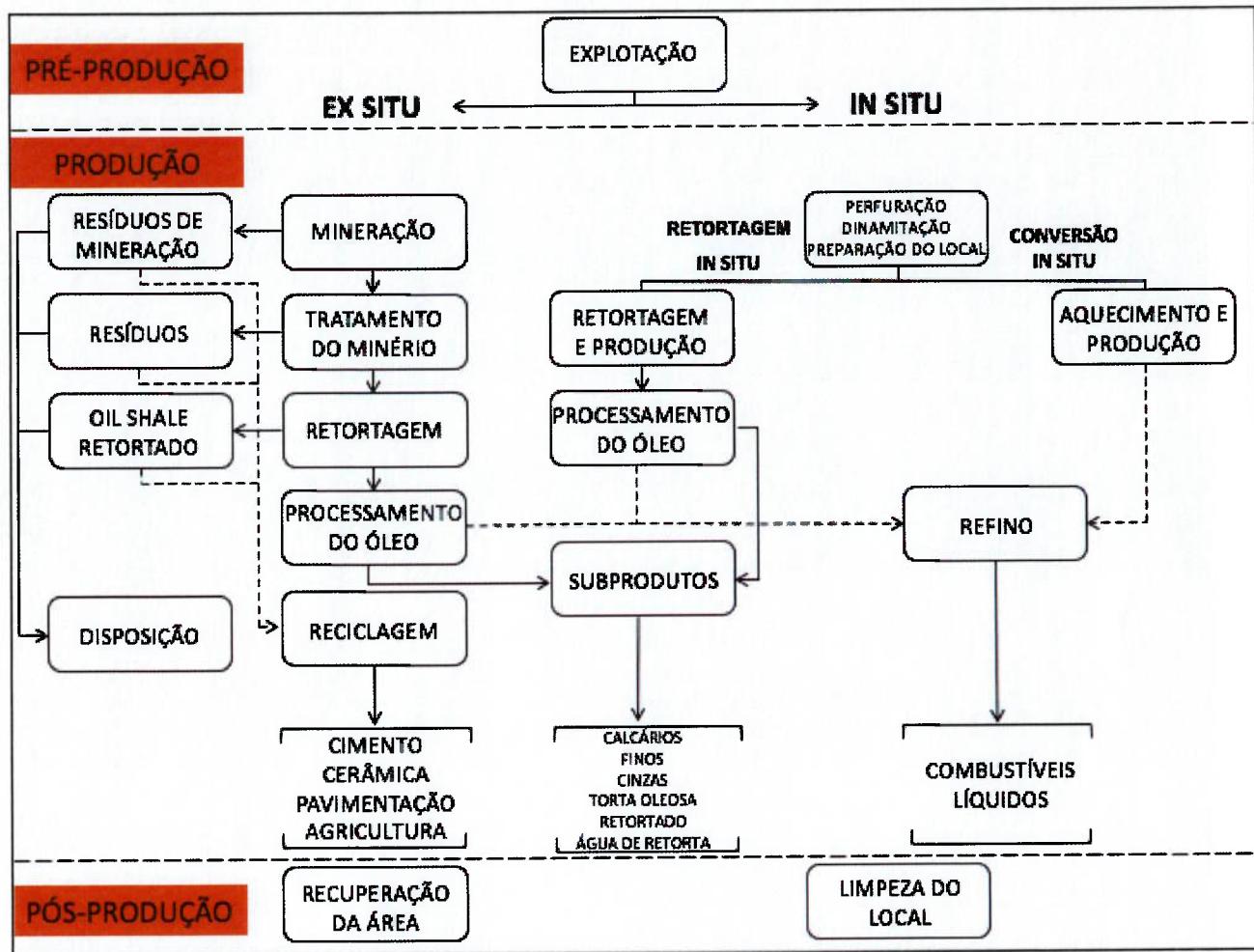
A retortagem, ou pirólise, baseia-se no aquecimento da rocha para a fragmentação do querogênio a temperaturas próximas de 500 °C. É, portanto, um processo altamente endotérmico e, para manter a balança energética num patamar positivo e eficiente, requer uma concentração mínima de matéria orgânica no minério a ser retortado. Para um processo de retortagem que tenha 50% de eficiência energética com um folhelho oleígeno de 0,05cal/g°C, esse folhelho oleígeno deve ter, no mínimo, 5% de matéria orgânica para que o processo seja autossuficiente em energia (SANTOS, 2010 apud RAMOS, 1983 p. 15).

Na retortagem de superfície, o folhelho oleígeno é minado e transportado para uma planta de retortagem. Após o aquecimento e a remoção de partículas sólidas maiores, o líquido produzido é tratado e, em seguida, enviado para a refinaria para passar pelos mesmos processos de fracionamento do petróleo convencional. Entretanto, uma pequena fração do líquido provindo da pirólise, ainda com finos da retortagem, mais pesada e rica em enxofre, não segue para a refinaria. Sua composição é mais apropriada para a produção de derivados de valor comercial, e ainda com poder calorífico, finos, cinzas, torta oleosa, retortados e água de retorta. Todos os resíduos sólidos do processo são reciclados e, após tratamento, tornam-se matéria-prima para produção de cimentos, cerâmicas, pavimentação e agricultura.

⁶ Fora do local, do latim.

Todo o rejeito de mineração considerado não-comercial é devolvido para a área minerada e, após essa etapa, ocorre a recuperação ambiental da região prospectada. O diagrama de blocos da Figura 30 apresenta as principais etapas desse processo.

Figura 30 - Diagrama de blocos para explorações *ex situ* e *in situ*



Fonte: (World Energy Council, 2013). Editado para este trabalho.

4.3 RETORTAGEM DE SUBSUPERCÍCIE

Métodos *in situ* aplicam-se, geralmente, a reservas localizadas em grandes profundidades que, por sua vez, tornam inviáveis a mineração da formação. Envolve altos custos e tecnologias que ainda não apresentaram bom histórico de viabilidade econômica.

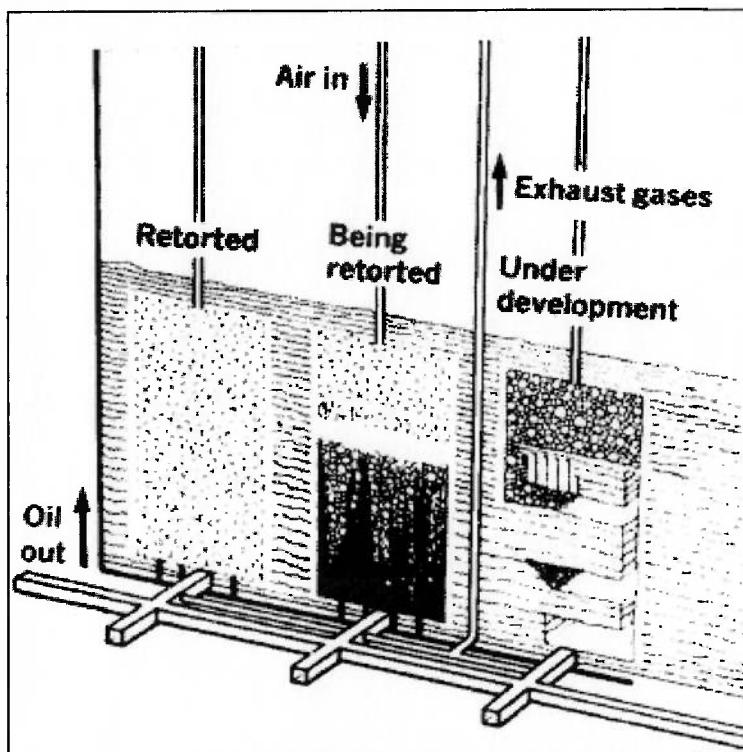
Tecnologias pioneiras desse método usavam a combustão *in place* do querogênio para gerar o calor necessário para a pirólise. Como todo processo de

combustão interna, a dificuldade de controlar a queima e os altos índices de contaminação de lençóis aquáticos contribuíram para o fracasso de muitas tentativas. Os métodos de retortagem em subsuperfície podem ser classificados em *True In Situ (TIS)* e *Modified In situ (MIS)*.

No método *True In Situ*, poços são perfurados até a rocha-reservatório e, em seguida, fratura-se a formação. A partir daí, injeta-se vapor superaquecido nos poços. Quando a temperatura da formação é alta o suficiente para a pirólise, injeta-se ar nos poços para a ignição do óleo já gerado. Os poços são selados para que a pressão aumente no reservatório e, em seguida, postos em produção.

A retortagem *In Situ* Modificada (Figura 31), uma variante do método *True In Situ*, surgiu com progressos no tratamento de muitos problemas que surgiam até então, como o domínio da combustão subterrânea e controle da poluição dos lençóis freáticos. Nesse método, um volume abaixo da zona da retorta é extraído e o minério a ser pirolisado é convertido em cascalhos por uma série de explosões escalonadas. Este processo proporciona melhor acesso para o ar necessário à combustão. Os cascalhos de folhelho são retortados no local e a parte minada é enviada às retortas de superfície. A empresa Occidental Petroleum (EUA) foi a principal desenvolvedora da tecnologia de retortagem *In Situ* Modificada. Durante o início dos anos 80, várias empresas manifestaram interesse em usar a tecnologia da Occidental em operações comerciais. De acordo com o Departamento de Energia do EUA (DOE), nenhuma empresa recentemente manifestou interesse em prosseguir qualquer tipo de retorta *in situ*, seja pelo processo *True In Situ* ou *In Situ* Modificada (Bartis et al., 2005).

Figura 31 - Esquema idealizado do método de retortagem *In Situ* modificada.

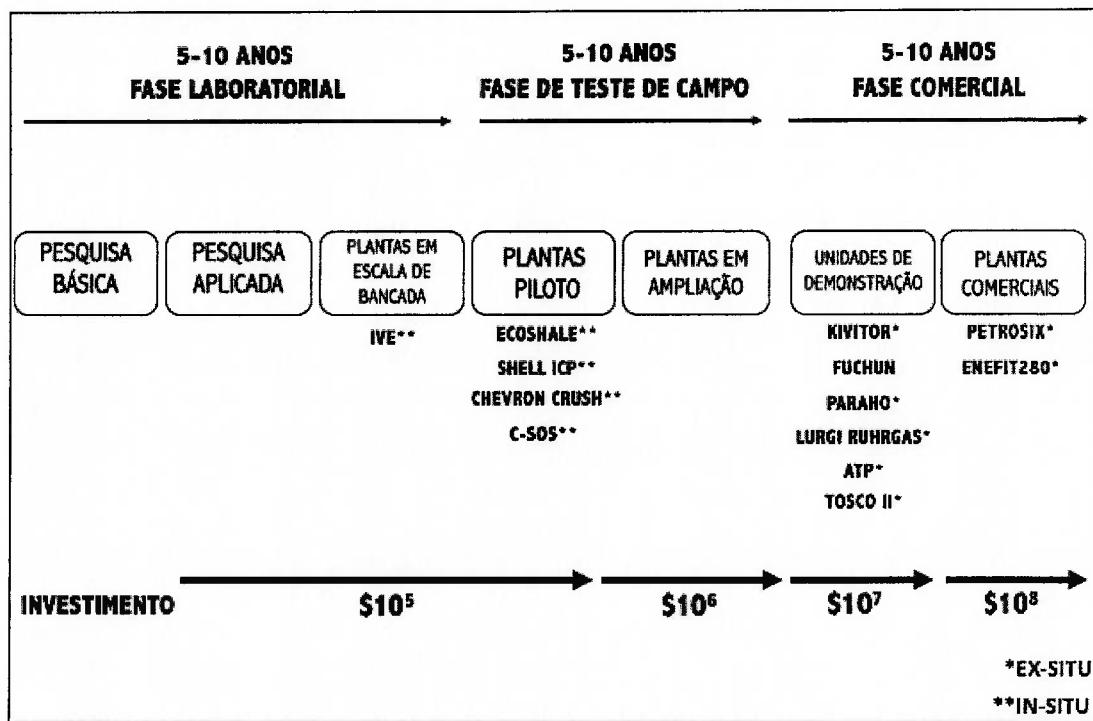


Fonte:(Campbell, 1981).

4.4 EVOLUÇÃO DE UMA TECNOLOGIA ENERGÉTICA

O desenvolvimento da tecnologia energética não acontece da noite para o dia. Pode levar décadas, milhares de horas, esforço de inúmeras pessoas e investimentos da ordem de bilhões de dólares para avançar desde a idealização até a demonstração bem-sucedida em escala comercial. A Figura 32 descreve o caminho da evolução e comercialização da tecnologia energética, além de apresentar o estado da arte para algumas das principais tecnologias em operação hoje.

Figura 32 - Evolução de uma tecnologia energética e status de algumas das principais tecnologias.



Fonte: (INTEK, 2010). Adaptado e atualizado para este trabalho.

A trajetória de desenvolvimento de uma grande tecnologia energética, desde o conceito à demonstração e operação comercial, pode levar de 15 a 25 anos. Este processo de maturação pode ocorrer em três fases principais - uma fase de laboratório, uma fase de teste de campo e uma fase de comercialização. Enquanto a confiança aumenta progressivamente em cada fase, o nível de risco do projeto e o investimento de capital necessário também aumentam. Uma falha em qualquer ponto do processo pode implicar em um passo para trás, repensar a abordagem ou o projeto, ou começar de novo na primeira etapa.

Na década de 1990, mais de 20 tecnologias para processamento de *oil shale* foram concebidas. Muitas ultrapassaram a pesquisa básica e progrediram para plantas em escala de bancada, plantas pilotos, em fase de ampliação ou plantas de escala de demonstração. Hoje, só nos EUA, existem mais de 39 diferentes tecnologias nos diversos estágios de maturação (INC, 2011).

Para ser considerada bem-sucedida, uma tecnologia deve ser demonstrada como eficaz na produção de produtos desejados, eficiente em termos energéticos,

economicamente competitiva, com possível reprodução em escala e aceitável para a comunidade e para o meio ambiente.

As lições aprendidas com os esforços anteriores estão sendo aplicadas para desenvolver uma nova geração de tecnologias mais eficientes para fontes não convencionais, com redução do uso de água e com maior respeito ao meio ambiente.

4.5 CLASSIFICAÇÃO DE TECNOLOGIAS

Há diversas maneiras de classificação das tecnologias de retortagem, dentre elas a classificação quanto ao método de transmissão de calor para o minério. Os dois métodos primários de aquecimento do minério para a produção de óleo de folhelho são através de gases quentes ou de sólidos quentes (Burnham e Mcconaghy, 2006). Existem muitas variações de cada um deles, sendo os processos de Fushun, Kiviter, Petrosix e Paraho os tipos de gás aquecidos dominantes usados na China, Estônia, Brasil, Austrália e EUA e o Galoter, Petroter, Enefit e Alberta Taciuk Process (ATP), sendo os tipos de sólidos aquecidos utilizados na Estônia e na China e potencialmente nos EUA, na Jordânia e no Marrocos. Novas retortas de sólidos quentes atingiram o rendimento de projeto da Enefit (Eesti Energia) e VKG na Estônia e Fushun/ATP na China. A Enefit está prosseguindo um desenvolvimento comercial em Utah, com parceria pública (através da Bureau of Land Management Research, Development, and Demonstration - US BLM RD&D), utilizando sua tecnologia de sólidos aquecidos.

Os dois novos tipos de processos atualmente em desenvolvimento são o aquecimento *in-capsule* e *in situ*. O aquecimento em cápsulas é um novo tipo de processo inventado pela Red Leaf Resources, no qual folhelho oleígeno superficial e raso é extraído e usado para criar leitos encapsulados, com paredes de argila, de minério do tamanho de estádios. O conceito original era que folhelho seria aquecido indiretamente a temperaturas de retorta por fluxo de gás quente através de tubos embutidos, com calor distribuído por condução e convecção e o rejeito abandonado no lugar.

O aquecimento *in situ* foi projetado, pela Shell, com base na tecnologia sueca de meados do século XX, utilizando tecnologia de perfuração mais moderna e cabos de aquecimento (Burnham e Mcconaghy, 2006 apud Ryan et al., 2010), e várias

empresas estão pesquisando variações de aquecimento *in situ* nos EUA e em Israel. A Shell recentemente abandonou suas concessões nos EUA (US BLM RD & D) para dar preferência a uma demonstração de seu processo de conversão *in situ* na Jordânia, iniciando testes de aquecimento *in situ* para um pequeno projeto piloto em 2015. A Israel Energy Initiatives teve, recentemente, uma autorização negada em Israel para realizar um teste piloto de um processo semelhante e está reavaliando suas opções.

A primeira produção comercial de óleo de folhelho nos Estados Unidos provavelmente usará a tecnologia de aquecimento EcoShale In-Capsule, da Red Leaf, em um projeto conjunto de Utah com a Total S.A. A Red Leaf obteve as licenças necessárias do Estado de Utah e iniciou a construção de 5/8 de uma planta de escala comercial, para demonstração, que produziria mais de 300.000 barris (47.700 m³) de óleo durante 400 dias. No entanto, a queda nos preços do petróleo obrigou-os a redimensionar e otimizar o projeto, passando de aquecimento indireto para retortagem através de gás quente para, assim, reiniciar a construção em 2017.

A Tabela 6 apresenta as diversas tecnologias que existem no mundo classificadas pelo método de transferência de calor para o minério na retorta e, também, pelo local da retortagem. Vale ressaltar que nem todas as tecnologias elencadas nessa tabela foram consideradas e analisadas nesse trabalho.

Tabela 6 - Classificação das tecnologias quanto ao método de aquecimento e local de pirólise.

MÉTODO DE AQUECIMENTO	SUPERFÍCIE (<i>EX SITU</i>)	SUBTERRÂNEO (<i>IN SITU</i>)
COMBUSTÃO INTERNA	KIVITER, FUSHUN, GAS COMBUSTION, NTU, UNION A, PARAHO DIRECT, SUPERIOR DIRECT	OCCIDENTAL PETROLEUM MIS, LLNL RISE, GEOCNETICS HORIZONTAL, RIO BLANCO
SÓLIDOS RECICLADOS AQUECIDOS	ALBERTA TACIUK, GALOTER, ENEFIT, LURGI RUHRGAS, TOSCO II, CHEVRON STB, LLNL HRS, SHELL SPHER, KENTORT II	-
CONDUÇÃO ATRAVÉS DA PAREDE	PUMPHERSTON, FISCHER ASSAY, OIL-TECH, ECOSHALE IN-CAPSULE, COMBUSTION RESOURCES	SHELL ICP (MÉTODO PRIMÁRIO), AMERICAN SHALE OIL CCR, IEP GEOTHERMIC FUEL CELL
GÁS AQUECIDO GERADO EXTERNAMENTE	PETROSIX, UNION B, PARAHO INDIRECT, SUPERIOR INDIRECT, SYNTEC (PROCESSO SMITH)	CHEVRON CRUSH, OMNISHALE, MWE IGE
FLUIDOS REATIVOS	IGT HYTORT (H_2 A ALTA PRESSÃO), DONNOR SOLVENT PROCESS	SHELL ICP (ALTERADO)
AQUECIMENTO VOLUMÉTRICO	-	ITTRI E LLNL RADIO-FREQUENCY, MICROONDAS, AQUECIMENTO ELÉTRICO

Fonte:(Burnham e Mcconaghy, 2006).

4.6 TECNOLOGIAS EX SITU

Várias tecnologias utilizando a retortagem em superfície começaram a ser desenvolvidas na década de 1970. Entretanto, altos custos envolvidos em Pesquisa e Desenvolvimento aliados à instabilidade do preço do petróleo convencional resultaram no fracasso de muitos projetos.

De acordo com as variações do tamanho das partículas, a retortagem de superfície pode ser classificada em duas categorias: processamento de aglomerados de *shale* e processamento de partículas de *shale*. O método de transferência de calor utilizado varia de acordo com o tipo de processamento. Para os aglomerados de *shale*, com diâmetros entre 25 e 125 milímetros, usa-se a destilação por gás portador de calor. Já para o processamento de partículas de *shale*, com diâmetros entre 0 e 25 milímetros, transfere-se calor através de sólidos portadores de calor. As principais diferenças entre ambos os modos de processamento são a secagem do minério, o elemento portador de calor, o processamento e utilização do semicoque gerado (Pan *et al.*, 2012).

As principais tecnologias que utilizam o método de processamento de aglomerados são a Fushum da China, a Kiviter da Estônia e a Petrosix no Brasil. Já para o processamento de partículas, as principais tecnologias em operação são a Gloter da Estônia, a Lurgi-Ruhrgas da Alemanha, a Tosco-II dos Estados Unidos e a Alberta Taciuk do Canadá (Pan *et al.*, 2012).

Atualmente, os processos que utilizam retortagem em superfície podem operar com retortas verticais ou horizontais. Exemplos de tecnologias bem-sucedidas com retortas verticais são as desenvolvidas pela empresa Enefit, da Estônia, em conjunto com a empresa de tecnologia de processamento de minerais da Finlândia Outotec (OUKPY), denominada Enefit280, e a tecnologia brasileira desenvolvida pela Petrobras, o processo Petrosix.

Segundo Bartis (2005), uma planta operando em estágio comercial precisa produzir, no mínimo, 50.000 barris por dia de óleo. Para isso, necessita incorporar múltiplas retortas, cada uma com capacidade de, aproximadamente, 1.500 toneladas de minério, visto que o tempo de residência do folhelho oleígeno na zona de aquecimento em uma retorta é de 30 minutos.

Alguns países como Brasil, China, Rússia, Estônia, Israel e Marrocos já usam a retortagem de superfície para a produção de petróleo há muitos anos. Todas as plantas de produção atuais são pequenas e responsáveis por uma produção estimada entre 10.000 e 15.000 barris por dia (Bartis *et al.*, 2005).

Segundo Bartis (2005), estudos anteriores ao dele realizados por Hess (1985) e Merrow (1989), para mineração e retortagem de superfície, indicam que, para uma planta em produção comercial, os custos de iniciais de produção ficariam entre \$70 e \$95 por barril. Nesse cenário, os custos de produção e manutenção do processo ficariam entre \$17 e \$23. Entretanto, estima que a experiência de produção após 12 anos e um volume produzido de, aproximadamente, 500 milhões de barris derrubariam os preços para valores entre \$35 e \$48 por barril (Bartis *et al.*, 2005).

Os benefícios tecnológicos apresentados pela mineração de superfície podem incluir:

- Baixos custos e alta produtividade se comparados às demais técnicas;
- Flexibilidade para ajuste frente às diferentes geometrias da formação;
- Alta eficiência de recuperação da matéria orgânica contida na formação;
- As áreas anteriormente minadas servem como depósito dos rejeitos;
- Bom histórico de funcionamento e logística já otimizada (OSTS PEIS, 2012).

Entretanto, de modo geral, seus impactos ambientais podem ser significantes. São eles:

- Grandes áreas afetadas e perda de habitat, considerando zonas em mineração e zonas de estocagem de rejeitos;
- Alto potencial poluente para águas superficiais e subterrâneas;
- Potencial para impactos na qualidade do ar pela geração de pó, bem como de operação dos equipamentos, muitos dos quais utilizam motores de combustão interna;
- Impactos de ruídos provenientes de operações de equipamentos de veículos, especialmente para britagem, operações de moagem e o uso de explosivos para soltar os materiais antes da remoção (quando necessário);
- Recuperação de áreas degradadas que podem se estender bem além das regiões de mineração (Osts Peis, 2012).

Como já dito, a retortagem em superfície é, atualmente, a forma mais rentável e eficiente para a produção de hidrocarbonetos a partir do folhelho oleígeno.

O princípio de processamento de cada tecnologia apresentada nesse tópico é apresentado com maiores detalhes no ANEXO A – TECNOLOGIAS DE RETORTAGEM *EX SITU* e a comparação entre essas tecnologias é exposta na Tabela 8 (ANEXO C – COMPARAÇÃO ENTRE TECNOLOGIAS *EX SITU*).

4.7 TECNOLOGIAS *IN SITU*

Nos últimos anos tem sido dada muita atenção ao desenvolvimento de técnicas de recuperação ou extração *in situ*, ou indiretas, pelas quais apenas uma fração de querogênio é realmente recuperada da formação. Em condições normais de temperatura e pressão na formação, o querogênio é imóvel. Este fato é irrelevante e até mesmo benéfico se técnicas de recuperação direta são empregadas. No entanto, torna-se o fator limitante mais significativo quando a recuperação direta não é possível ou econômica. Para resolver estas limitações, foram desenvolvidas numerosas técnicas de recuperação indireta. Na sua manifestação mais simples, uma técnica de recuperação indireta provoca a decomposição do querogênio em frações orgânicas líquidas e gasosas que têm mobilidade suficiente para "fluir" através da formação para remoção através de técnicas convencionais de recuperação de petróleo e gás.

As duas técnicas primárias de recuperação indireta, TIS e MIS, transferem calor para a formação. Elas diferem, no entanto, nas ações que são tomadas antes do aquecimento da formação. O TIS envolve a injeção de calor, sem esforços prévios, para alterar significativamente a permeabilidade da formação. O MIS, por sua vez, envolve primeiramente a alteração da formação natural para aumentar a extensão da fratura da formação, melhorando teoricamente a eficiência do aquecimento da formação e facilitando o movimento do querogênio pirolisado para os pontos de recuperação.

Para qualquer processo *in situ*, é necessária uma quantidade mínima de perturbação da formação para proporcionar um caminho através do qual se introduz o calor e através do qual os produtos de decomposição de querogênio possam fluir para pontos de recuperação. Para o TIS, tais intrusões são mínimas e tipicamente envolvem apenas a instalação de uma coleção de poços convencionalmente

dimensionados. O calor pode então ser introduzido na formação por uma variedade de mecanismos, às vezes por injeção de vapor ou outros materiais em poços com direções verticais ou horizontais, mas também pela aplicação de tecnologias de energia alternativa, tais como aquecimento por micro-ondas, aquecimento por radiofrequência (RF) ou aquecimento por resistência elétrica. Tipicamente, as mesmas vias na formação pela qual o calor é introduzido são utilizadas para recuperar o querogênio pirolisado.

A intrusão e a alteração da formação são um pouco maiores para as técnicas MIS. Tipicamente, como já dito, são introduzidos explosivos para aumentar o grau de fraturamento natural, facilitando assim o fluxo de produtos de decomposição de querogênio para pontos de extração. Subsequentemente, de 10 a 30% (em volume) da formação é extraído por técnicas convencionais (e posteriormente processadas acima do solo) para criar vazios na formação que servem como câmaras de retorta a partir das quais a formação é aquecida para, então, os fluidos serem retirados. As tecnologias de aquecimento *in situ* de primeira geração foram concebidas para dar mobilidade ao querogênio da formação, reduzindo a sua viscosidade sem alterar a sua composição química. No entanto, a maioria das investigações sobre as tecnologias de aquecimento *in situ* centrou-se não apenas na mobilização de querogênio, mas também na sua pirólise.

As tecnologias avançadas de recuperação de petróleo (EOR) desenvolvidas para as indústrias convencionais de petróleo e de areias oleígenas também têm potencial aplicação na recuperação de óleo de folhelho. Foram desenvolvidas técnicas secundárias e terciárias. Técnicas secundárias envolvem essencialmente deslocamento mecânico de óleo pelo uso de gases imiscíveis de alta pressão ou água. As técnicas de EOR terciárias, ou especiais, podem ser agrupadas em duas categorias: técnicas miscíveis e técnicas térmicas. As técnicas miscíveis envolvem a introdução de materiais que dissolvem o óleo, aumentando sua capacidade de se mover através da formação para um poço de recuperação. As técnicas térmicas introduzem calor, reduzindo a viscosidade do óleo, facilitando assim o seu movimento através da formação. A injeção de solventes pode envolver a utilização de materiais como nafta crua, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos de peso molecular leve, que é matéria-prima principal para gasolina ou outros produtos do refino parcial do petróleo. Técnicas terciárias muitas vezes seguem ou são

sobrepostas a técnicas secundárias. Por exemplo, a injeção de vapor de alta pressão combina uma técnica de deslocamento secundário com uma técnica térmica terciária (Osts Peis, 2012).

Abaixo estão descritas algumas das tecnologias EOR mais promissoras:

- Injeção de vapor

A injeção de vapor tem sido usada há décadas para melhorar a recuperação do petróleo bruto ou para mobilizar óleos pesados para recuperação. Variações dessa tecnologia podem ser aplicáveis à recuperação de óleo de folhelho, como a Injeção Cíclica de Vapor (ICV). A ICV envolve a injeção de vapor a alta pressão e temperatura no reservatório, quebrando as moléculas de querogênio e diminuindo a viscosidade do óleo formado. Este óleo fluidizado é então recuperado por poços de recuperação de líquidos convencionais estrategicamente colocados, juntamente com condensados de vapor. As injeções de vapor são repetidas ao longo do tempo até que todo o óleo seja recuperado.

Uma segunda tecnologia de injeção de vapor amplamente utilizada, drenagem por gravidade assistida a vapor (SAGD), está sendo usada para a recuperação de óleo de areias oleígenas nos vastos depósitos que ocorrem nas províncias de Alberta e Saskatchewan no Canadá. A SAGD está intimamente relacionada com a ICV na sua abordagem tecnológica. No entanto, seus mecanismos de recuperação de recursos mobilizados/liquefeitos são únicos. A SAGD consiste em dois poços horizontais, um poço de produção próximo ao fundo da formação e um poço de injeção de vapor, aproximadamente 6 m acima e alinhado com o poço de produção. O vapor é circulado entre os dois poços, causando aquecimento da formação interveniente por condução. Uma vez que a comunicação é alcançada, o vapor aumenta na formação devido à sua densidade relativamente leve, aquecendo a formação acima do poço de injeção. O óleo aquecido, o condensado de vapor e a água de formação são então recolhidos no poço de produção (Osts Peis, 2012).

- Injeção de CO₂ a alta pressão.

Esta tecnologia injeta dióxido de carbono (CO₂) a altas pressões e tem duas vantagens distintas: deslocamento e remoção dos produtos de decomposição do querogênio não recuperáveis através de técnicas de mineração convencionais ou *in*

situ e o possível sequestro de CO₂ libertado da operação de várias fontes de combustão para produzir vapor de processo ou potência.

Um dos potenciais impactos ambientais do desenvolvimento do folhelho oleígeno é a liberação de quantidades expressivas de CO₂ durante a retortagem e/ou durante o aquecimento da formação (Osts Peis, 2012).

- Injeção de solventes

As tecnologias que utilizam injeção de solventes são semelhantes às tecnologias que utilizam injeção de vapor, substituindo solventes pelo vapor e implicando na dissolução química do querogênio, em vez de liquefação através da utilização de vapor. Podem ser utilizados vários solventes orgânicos. A injeção de solvente é frequentemente realizada com dois poços orientados horizontalmente: um poço superior no qual o solvente é injetado e um poço inferior a partir do qual se pode recuperar o querogênio, diluído com solvente.

Outras combinações de poços para injeção de solvente e recuperação de óleo também se mostraram bem-sucedidas. A injeção de solvente oferece uma série de benefícios importantes sobre a injeção de vapor: (1) é necessária pouca ou nenhuma água de processamento; (2) a técnica envolve menores custos de capital, uma vez que o vapor não precisa ser produzido, recuperado e reciclado; (3) com solvente, taxas de recuperação orgânica potencialmente mais elevadas são possíveis. No entanto, a injeção de solvente também tem algumas desvantagens. O solvente deve ser recuperável para que o processo seja economicamente viável e qualquer solvente não recuperado representa um potencial de contaminação das águas subterrâneas (Osts Peis, 2012).

- Aquecimento eletromagnético

Outra família de tecnologias realiza o aquecimento da formação através da aplicação de energia eletromagnética. A energia eletromagnética a níveis de potência relativamente baixos foi inicialmente desenvolvida para a formação de imagens, dependendo das diferentes resistividades de rochas, água da formação e óleo sendo observáveis à medida que absorvem energias induzidas. Em níveis mais altos de potência aplicada, a energia eletromagnética pode ser usada para aquecer a formação. Podem ser utilizadas energias em todo o espectro energético -

aquecimento resistivo elétrico de baixa frequência para aquecimento por ondas de rádio de alta frequência e por micro-ondas.

As tecnologias de aquecimento eletromagnético têm potencial aplicabilidade nessas formações onde as tecnologias de injeção de vapor mais comuns têm sucesso limitado (por exemplo, formações de baixa permeabilidade, formações finas ou altamente heterogêneas, ou especialmente formações profundas) e podem ter uma vantagem em termos de fornecimento de calor a profundidades maiores da formação.

O aquecimento eletromagnético é, também, particularmente eficaz na redução da viscosidade da fase orgânica. Portanto, é especialmente aplicável à recuperação de óleo a partir de areias oleígenas e folhelhos oleígenos, quer como tecnologia primária, quer como fonte de aquecimento de formação utilizada em conjunto com, ou antes, de outras tecnologias de recuperação. As taxas a que uma formação deve ser aquecida por qualquer uma destas tecnologias variam com as características de formação, mas tipicamente o processo pode esperar 6 meses a anos de aplicação constante de aquecimento eletromagnético para criar um aumento de temperatura suficiente na formação que resulte num aumento drástico na eficiência de recuperação (Osts Peis, 2012).

Exemplos de tecnologias *in situ* são apresentados no ANEXO B – TECNOLOGIAS *IN SITU*.

5 DESAFIOS PARA O DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA DO FOLHELHO OLEÍGENO

O surgimento e desenvolvimento de uma indústria para exploração de folhelho oleígeno devem ser acompanhados pela criteriosa análise de uma série de questões críticas associadas a ela, tais como impactos ambientais e socioeconômicos. Este capítulo descreve de forma resumida essas questões.

5.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE O USO DA TERRA E IMPACTOS ECOLÓGICOS ASSOCIADOS

De todos os impactos ambientais do desenvolvimento do folhelho oleígeno, o mais grave parece ser na medida em que a terra será perturbada (Bartis *et al.*, 2005). A terra que sobrepõe os recursos é usada para inúmeros propósitos, como caminhadas recreativas, pesca e caça, arqueologia, agricultura, pecuária, moradia etc.

De modo geral, uma área explorada tem uma diversidade considerável de ecossistemas correspondendo a tipos de comunidades de plantas, aves, animais terrestres e aquáticos. No Brasil, por exemplo, a região explorada pela Petrobras localiza-se no município de São Mateus do Sul, no estado do Paraná. Localizada na bacia do rio Iguaçu, a região é coberta por mata pluvial-subtropical, com mata de araucárias, capões e matas ciliares de córregos e rios, além de matas secundárias nos declives. (Cjmyz *et al.*, 2009).

Em relação ao uso do solo, atualmente, as atividades econômicas com maior expressão desenvolvidas em São Mateus do Sul são a agricultura comercial (milho e soja) e o extrativismo vegetal (erva-mate). O uso da mão de obra é familiar e auxiliado pelo trabalho coletivo de vizinhos. Como atividades complementares, praticam a agricultura de subsistência, cultivando, principalmente, feijão, arroz e batata. As atividades pecuárias se restringem a pequenas criações de aves, bovinos (corte e leiteiro), suínos, e equinos (tração animal). A piscicultura é outra atividade complementar desenvolvida pela comunidade, que cria peixes em pequenos tanques dispostos em suas propriedades. O comércio destes animais é realizado, principalmente, dentro da própria comunidade (Wantanabe, 2010).

Nos Estados Unidos, a terra que se sobrepõe aos recursos de folhelho oleígeno na Formação Green River, a maior reserva mundial, é atualmente usada para inúmeros propósitos. A cidade de Rangely, no estado do Colorado, a noroeste da Bacia Piceance, relata que a região recebe, aproximadamente, 28.000 caçadores por ano atraídos por grandes manadas de alces (o Colorado tem um dos maiores rebanhos de alces do mundo, veados e antílopes). Cavalos selvagens também vagueiam pela área (Bartis et al., 2005).

Esta área também tem uma diversidade considerável de ecossistemas, com vários tipos de habitats geralmente correspondendo a tipos de comunidades de plantas, além de cavernas e habitats aquáticos. Estes habitats suportam uma variedade de plantas e animais, incluindo alguns listados pelo Serviço de Peixes e Vida Silvestre dos Estados Unidos (2005) como espécies ameaçadas ou ameaçadas de extinção:

- Águia careca (ameaçada)
- Colorado Pikeminnow (peixe em perigo)
- Sapo boreal (anfíbio, candidato à lista)
- Dudley Bluffs bladderpod e twinpod (plantas ameaçadas)
- Parachute Beardtongue (planta, candidata à lista) (Bartis et al., 2005).

Independentemente do método utilizado o desenvolvimento da indústria de folhelho (*in situ* ou *ex situ*), uma parte da terra precisará ser privada dos usos atuais e poderão ocorrer mudanças topográficas permanentes e impactos irreversíveis na flora e na fauna.

Como já apresentado na Tabela 2, para a retortagem em superfície realizada no Brasil, cada tonelada de minério retirado produzi 70 kg de óleo (77 litros). Nos EUA, para cada tonelada minerada são produzidos 57 kg de óleo (70 litros). Percebe-se então que a porcentagem mássica aproveitada do minério retirado é baixa, ao passo que o aumento volumétrico causado pela britagem e processamento, segundo Bartis (2005), fica entre 15 e 25%. Para a mineração de superfície, o minério usado provavelmente será usado para preencher e recuperar o local da mina, deixando a paisagem elevada do seu contorno original.

As operações baseadas em mineração de subsuperfície (quarto e pilar) podem buscar uma opção de descarte de superfície para mitigar os custos

associados à remoção na mina. Mas mesmo se for selecionado o descarte na mina, o aumento de volume sobre o minério bruto exigirá pelo menos alguma disposição superficial dado o aumento de volume no minério processado.

A retortagem *in situ* mostra-se, em um primeiro momento, menos perturbadora para a paisagem do que a mineração, retortagem superficial e eliminação do minério usado. Entretanto, segundo Bartis (2005), suas operações de perfuração e suporte operacional realizadas na superfície resultarão em, pelo menos, uma década de privação de todos os outros usos da terra, alteração da flora preexistente e dispersão da fauna em cada local de desenvolvimento.

Em suma, embora as medidas de mitigação, recuperação e compensação sejam implementadas, é provável que, colateralmente, ocorra algum grau de danos residuais e perturbação em longo prazo, especialmente nos casos de mineração e retortagem em superfície.

5.2 EMISSÃO DE GASES

O aquecimento do folhelho oleígeno para sua retortagem, seja sobre o solo ou *in situ*, requer altos índices de fornecimento de energia. Como já apresentado, ao longo das próximas décadas, projeta-se que parte considerável da demanda energética mundial será suprida por combustíveis fósseis não convencionais. Como resultado, a produção de derivados de petróleo provindos do *oil shale* implicará em emissões significativamente mais elevadas de arsênio, selênio e de óxidos e dióxidos de nitrogênio, carbono e enxofre se comparadas com a produção de petróleo bruto convencional e seu refino (Bartis, 2005).

5.3 USO DA ÁGUA

As ameaças à qualidade da água associadas às operações de desenvolvimento de reservas de folhelho oleígeno dependem do método empregado (mineração e retortagem de superfície ou retortagem *in situ*), bem como a localização dessas operações. Para mineração e retortagem de superfície, as fontes potenciais de poluição da água incluem a drenagem de minas, descargas de fontes pontuais provenientes de operações de superfície e associadas ao manuseamento de sólidos, retortas, manutenção e uso de equipamentos.

Para a drenagem das minas e descargas de fontes pontuais, já existe tecnologia de tratamento de resíduos de ponta disponível para operações de mineração e processamento petroquímico que pode ser aplicada para eliminar ou controlar as emissões. Entretanto, a principal ameaça à qualidade da água é *shale* retortado que volta para o meio ambiente (Bartis, 2005 apud Harney, 1983). Testes de laboratório e de campo mostraram que o teor de sais do retortado (provindo da retortagem de superfície) é significativamente maior do que o do minério bruto. Esse retortado conterá também pequenas quantidades, em formas solúveis, das mesmas substâncias tóxicas que levantam preocupações a respeito da poluição do ar, como o arsênio e o selênio (Bartis, 2005).

5.4 IMPACTOS SOCIOECONÔMICOS

Watanabe (2010) realizou um estudo de impactos nos meios físico e antrópico provindos da mineração do folhelho oleígeno desencadeados durante as fases de implantação e operação da Mina Dois Irmãos, em São Mateus do Sul, lavrada pela Petrobras desde 2009.

Entre os principais impactos constatados estão a desapropriação de 646 hectares de terras pertencentes a 90 famílias de agricultores da Comunidade Dois Irmãos, o rebaixamento do nível freático na área da Mina Dois Irmãos e a geração de ruídos. O estudo, por meio da aplicação de questionários às famílias desapropriadas de suas terras, concluiu que tais impactos provocariam efeitos negativos em longo prazo na comunidade local, como o deslocamento humano involuntário, rompimento das relações sociais estabelecidas internamente, as dificuldades iniciais na retomada das atividades agrícolas nas novas propriedades, surgimento de doenças psicológicas, entre outros.

O estudo de Watanabe relatou, baseado em um estudo de impactos ambientais realizado pela Petrobras (2006) para a área minerada, os impactos sociais gerados pela desapropriação das famílias de agricultores da região minerada:

- Desestruturação das redes de relações sociais e da organização territorial (irreversível e de alta significância);
- Redução da atividade econômica vinculada ao comércio local;
- Adaptação das famílias deslocadas em novo local.

O estudo realizado para a Mina Dois Irmãos oferece, além do panorama nacional, um referencial para todo e qualquer desenvolvimento *ex situ* de uma reserva de folhelho oleígeno em regiões povoadas e suas consequências socioeconômicas.

6 TABELA-SÍNTSE DA BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Esse capítulo apresenta uma tabela-síntese (Tabela 7) da bibliografia consultada para a realização desse trabalho. Por meio dessa revisão foi possível compilar informações sobre o tema e identificar as lacunas existentes a fim de propor futuras pesquisas.

Tabela 7 - Síntese das fontes bibliográficas utilizadas.

AUTORES / FONTE	ÁREA	TIPO	TÍTULO	ANO
ALTUN, N. E. et al.	Recurso e Reservas	Artigo	<i>Oil Shales in the World and Turkey; Reserves, Current Situation and Future Prospects: a Review</i>	2006
AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS, ENERGY MINERALS DIVISION.	Extração e Produção	Artigo	Unconventional Energy Resources: 2015 Review.	2015
ANP	Extração e Produção	Relatório	Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis	2014
BARTIS, J. T. et al.	Análise Econômica / Tecnologias	Relatório	Oil Shale Development in the United States, Prospects and Policy IssuesInfrastructure, Safety and Environment.	2005
BOAK, J.	Recurso e Reservas / Produção	Apresentação de Congresso	<i>Shale oil production from oil shale: Where? How Soon? How Much? How Risky?</i>	2013
BOLONKIN, A.; FRIEDLANDER, J.; NEUMANN, S.	Tecnologias	Artigo	Innovative unconventional oil extraction technologies	2014
BRET-ROUZAUT, N., & FAVENNEC, J.-P.	Extração e Produção	Livro	Petróleo e Gás Natural - Como Produzir e a que Custo	2011

BURNHAM, A. K.; MC CONAGHY, J. R.	Tecnologias	Relatório	Comparison of the Acceptability of Various Oil Shale Processes	2006
CAMPBELL, J. H.	Tecnologias	Relatório	Modified <i>In Situ</i> Retorting : Results from LLNL Pilot Retorting Experiments.	1981
CHMYZ, IGOR; SGANZERLA, ELIANE MARIA SGANZERLA; VOLCOV, JONAS ELIAS; BORA, ELOI; CECCON, R. S	Questões Ambientais e Socioeconômicas	Monografia	A Arqueologia da Área da Mina Dois Irmãos, em São Mateus do Sul, Paraná	2009
EIA	Recurso e Reservas	Relatório	Technically recoverable shale oil and shale gas resources: Brazil	2013
ENEFIT	Tecnologias	Site	-	2016
GALVÃO, L. P. F. DE C.	Geologia	Livro	Geologia do Petróleo	2007
GORDON, D.	Produção / Caracterização / Classificação	Artigo	Understanding unconventional oil.	2012
HASAN, S. Z. et al	Recurso e Reservas	Artigo	Petroliferous Basins and Shale Gas - An Unconventional Hydrocarbon Asset of India	2013
HUGHES, B.	Refino	Relatório	Overcoming Shale Oil Processing Challenges	2013
INTEK, I.	Tecnologias	Relatório	Secure Fuels from Domestic Resources. Profiles of companies engaged in domestic oil shale and tar sands resource and technology development	2010
LAFARGUE, E.; MARQUIS, F.; PILLOT, D.	Tecnologias	Artigo	Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies	2011

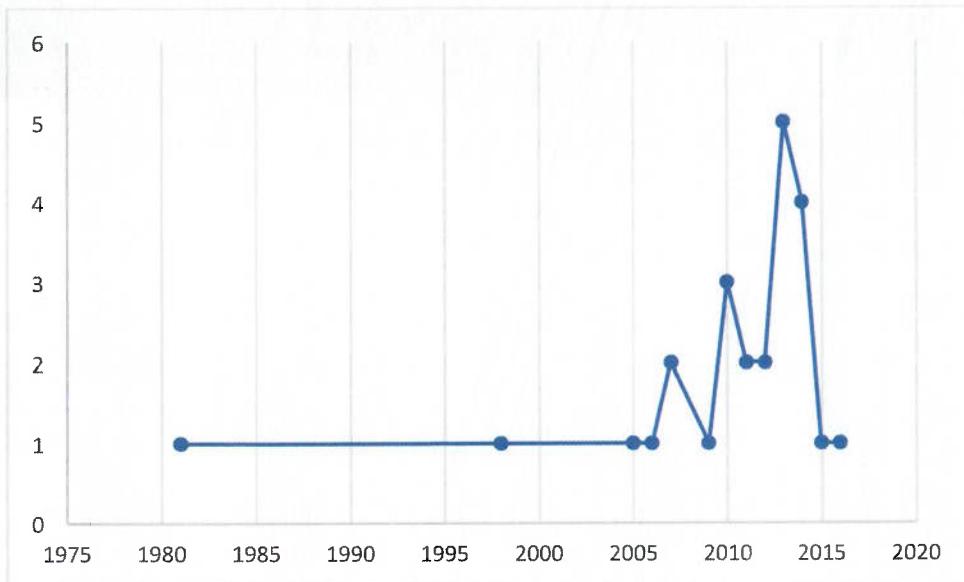
OIL SHALE AND TAR SANDS PROGRAMMATIC EIS INFORMATION CENTER	Tecnologias	Livro	Effects of Oil Shale Technologies	1998
PAN, Y. I. et al.	Tecnologias	Artigo	A Review on Technologies for Oil Shale Surface Retort	2012
PETROBRAS	Tecnologias	Site	-	2016
Rygel, M.	Geologia	Artigo	Schist	2016
SANTOS, M. M. DOS.	Recursos e Reservas/ Análise Econômica / Tecnologias	Tese	Um estudo de viabilidade econômica para o Brasil	2010
SCHLUMBERGER	Tecnologias	Site	-	2016
SPEIGHT, J. G.	Geologia	Livro	The Chemistry and Technology of Petroleum	2014
STACHIW, R.	Geologia / Análise Econômica / Questões Ambientais / Recursos e Reservas	Livro	Xisto: Pesquisas, Revisões e Ensaios Realizados no Brasil.	2014
VINCI TECHNOLOGIES	Tecnologias	Site	-	2016
VANDENBROUCKE, M.; LARGEAU, C.	Geologia	Artigo	Kerogen origin, evolution and structure	2007
WANTANABE, C. B.	Questões Ambientais e Socioeconômicos	Tese	Impactos ambientais da mineração do folhelho pirobetuminoso nos meios físico e antrópico em São Mateus do Sul, Paraná.	2010
WORLD ENERGY COUNCIL	Recurso e Reservas / Produção	Relatório	World Energy Resources: 2013 survey	2013

ZOU, C. et al.	Geologia / Tecnologias	Artigo	Concepts, characteristics, potential and technology of unconventional hydrocarbons: On unconventional petroleum geology	2013
----------------	---------------------------	--------	--	------

Fonte: Elaborado pelo autor.

A primeira conclusão retirada da tabela é a reafirmação da Figura 4, apresentada no subitem RELEVÂNCIA DO ESTUDO do presente trabalho. O conjunto amostral estudado para desenvolvimento desse estudo indicou ter o mesmo comportamento que o volume de obras publicadas por ano, desde o ano de 1980, lançadas pela Elsevier e que atendiam às palavras-chave *oil shale*, *shale oil*, *unconventional resources*, folhelho oleígeno, óleo de folhelho e reservas não convencionais. O gráfico apresentado na Figura 33 sintetiza a relação entre as publicações e seus respectivos anos (consultas a sites foram desconsideradas para a geração do gráfico).

Figura 33 - Ano de publicação dos trabalhos consultados.



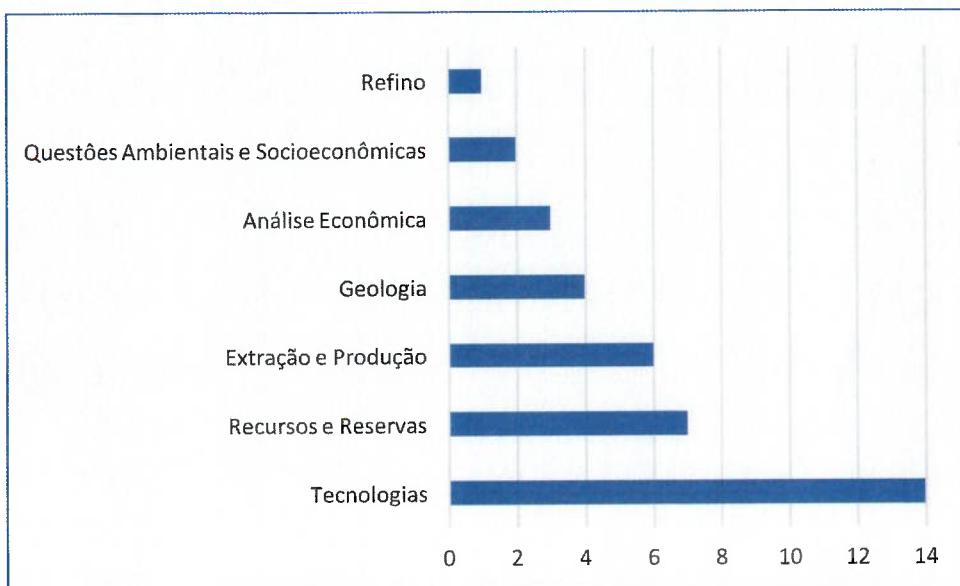
Fonte: Elaborado pelo autor.

Notou-se, com o gráfico acima, que, se desconsideradas as consultas realizadas a sites, todas com data do presente ano, a densidade de obras (publicações por ano) é maior entre os anos de 2007 e 2015, apresentando um

maior pico no ano de 2014, período no qual a indústria do petróleo apresentava indícios de uma forte retração.

Além de mapear as publicações por seus respectivos anos, é possível, por meio da análise da Tabela 7, identificar possíveis lacunas em áreas nas quais os trabalhos foram classificados. A Figura 34 apresenta essa relação. Vale ressaltar que, dada a complexidade e extensão do tema estudado, alguns trabalhos consultados foram classificados em mais de uma área e, portanto, a soma da totalidade de obras apresentadas pela figura referida será maior que 31 (número de trabalhos utilizados para o desenvolvimento desse estudo).

Figura 34 - Número de trabalhos por área.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É evidente, portanto, que nem todas as áreas têm atraído a atenção da comunidade científica com a mesma intensidade. Ao longo do desenvolvimento do presente estudo percebeu-se certa dificuldade na obtenção de informações relativas ao refino do óleo de folhelho que, embora tenha propriedades similares ao óleo convencional, necessita de cuidados específicos.

Outra área com baixo índice de publicações é a relativa às questões ambientais e socioeconômicas. Essa lacuna pode ser entendida, dentre tantas possibilidades, como consequência da baixa disponibilização de informações técnicas sobre as tecnologias existentes, seja nas escalas de bancada, teste de

campo ou até mesmo das que já operam em condições comerciais. Outra maneira de entender essa limitação é que o pequeno número de tecnologias que já operam com escalas comerciais, se comparado à grande quantidade das que ainda não alcançaram tal estágio, e os curtos períodos nas quais operam ainda não permitiram uma mitigação sólida a respeito das implicações ecológicas e socioeconômicas em longo prazo.

Ainda, a área de análise econômica (custos operacionais, de produção, instalação de plantas etc.) mostrou-se bastante limitada e relativamente desatualizada. Pode-se entender essa restrição se levado em consideração o sigilo com o qual as empresas lidam com suas informações técnico-econômicas privando, consequentemente, a comunidade científica-acadêmica de estudos mais sólidos e abertos.

Embora suficientes, os trabalhos estudados que abordavam os temas de Recursos e Reservas e Extração e Produção não apresentavam uniformidade nas informações fornecidas, como, por exemplo, discrepâncias na quantificação dos recursos explotáveis no mundo e quantidade produzida por tonelada processada. Parece que isso ocorre pelas diferentes metodologias de pesquisa e levantamento utilizadas. Ainda, como o mapeamento é contínuo e frequentemente atualizado, diminuições ou acréscimos nas estimativas tornam-se naturais.

A área com maior expressividade foi a tecnológica. Entretanto, mesmo com o maior volume de retorno nas pesquisas, pouco foi encontrado sobre as tecnologias que de fato já operam e provaram sua viabilidade econômica. Desses, as informações mais frequentes tratavam superficialmente sobre os princípios de processamento, classificação quanto ao método de extração e processamento e números aproximados de eficiência produtiva por tonelada processada. Pouco foi encontrado sobre impactos ambientais associados a cada tecnologia, assim como seus custos operacionais.

As áreas de refino, análise econômica e questões ambientais e socioeconômicas, tratadas nesse texto, oferecem boas oportunidades para pesquisa e desenvolvimento e carregam grande contribuição para o tema estudado uma vez que, embora não tenham expressividade em publicações, abrangem quase que a totalidade da cadeia produtiva da indústria do folhelho oleígeno e permitem a real

compreensão da potencialidade dos efeitos econômicos trazidos pela exploração desse recurso, assim como maneiras de reduzir os mais variados impactos negativos associados a ela.

7 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O presente trabalho de conclusão de graduação tratou sobre a posição e importância do folhelho oleígeno como fonte energética, descreveu o uso multipropósito de seus produtos e subprodutos e apresentou os métodos de extração e as principais tecnologias de processamento para obtenção do óleo. Ainda, abordou os impactos ecológicos e socioeconômicos associados ao desenvolvimento da indústria do folhelho oleígeno.

Conforme apresentado ao longo do texto, o folhelho oleígeno é um recurso energético importante considerando-se a expressividade das reservas existentes e a similaridade composicional do óleo produzido a partir dele com o óleo convencional. Tal importância aumenta se for levado em consideração, além de suas propriedades combustíveis, o uso multipropósito desse recurso nos diversos segmentos da indústria (farmacêutica, petroquímica, vestimentas e alimentícia), do agronegócio e da construção civil.

Sobre o campo tecnológico, pode-se dizer que, apesar de uma imensa maioria ainda não ter alcançado a condição de escala comercial, muitas tecnologias já provam sua eficiência e viabilização econômica. A Enefit280 e a Kiviter, utilizadas pela Estônia, são capazes de suprir cerca de 70% da demanda por energia elétrica desse país, provando que é possível alinhar eficiência energética, custos operacionais controláveis e redução dos impactos ambientais.

A tecnologia brasileira Petrosix, além de ter conquistado importantes parcerias internacionais, alcançou a condição de escala comercial e mantém suas operações limitadas, uma vez que, hoje, o Brasil tem sua atenção voltada para o desenvolvimento das imensas reservas offshore em águas ultraprofundas.

Os impactos socioeconômicos causados pelo desenvolvimento da indústria do folhelho oleígeno, abordados nesse trabalho através da revisão de um estudo realizado em São Mateus do Sul, podem ser mitigados se o planejamento de instalação e operação de uma planta for alinhado às necessidades e limitações da região na qual se pretende explorar, capacitando e absorvendo a mão de obra disponível no local, realocando famílias próximas à área explotada de acordo com

susas profissões na sociedade e propondo acompanhamento médico para a população a fim de detectar possíveis alterações causadas por poluição.

A proposta mundial de redução na emissão de gases e contenção de danos ambientais tem imposto fortes restrições ao desenvolvimento de novas tecnologias, visto que o teor de impurezas no óleo de folhelho é sensivelmente maior se comparado ao do óleo convencional e, por conseguinte, sua exploração tende a apresentar maiores impactos ambientais, tais como poluição do ar e contaminação de lençóis subterrâneos de água.

Além disso, como a exploração ainda é feita predominantemente por meio de mineração, o uso do solo e o tratamento do rejeito, com lençóis freáticos frequentemente associados, é um ponto crítico no que tange aos impactos ambientais e constitui uma das principais barreiras econômicas para o desenvolvimento da indústria do folhelho oleígeno.

A revisão bibliográfica realizada nesse trabalho permitiu identificar que os cenários nos quais se acentuam produção científica sobre o tema e investimentos em tecnologias de extração e processamento se configuram em épocas de crise na indústria do petróleo. Historicamente, períodos com quedas abruptas no preço do barril chamam a atenção da comunidade científica ao estudo das possibilidades alternativas que, além de atender a demanda energética mundial sempre crescente, substituem de maneira satisfatória os hidrocarbonetos convencionais.

Ainda, em períodos com altas significativas no preço do barril, investidores buscam a oportunidade de desenvolver ou aprimorar tecnologias que viabilizem a exploração das reservas de recursos não convencionais distribuídas por todos os continentes.

Dessa maneira, diante dos diferentes cenários históricos nos quais a indústria do folhelho oleígeno expressou picos em seu desenvolvimento, é possível afirmar que existe uma estreita relação desta indústria com o petróleo convencional e que, independente de índices econômicos, o desenvolvimento do tema tratado por esse trabalho é necessário e fundamental, seja por meio de publicações científicas ou pelo investimento em tecnologias que viabilizem a comercialização do óleo de folhelho.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUN, N. E. et al. Oil Shales in the World and Turkey; Reserves, Current Situation and Future Prospects: a Review. Estonian Academy Publishers, v. 23, n. 3, p. 211–227, 2006.

AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS, ENERGY MINERALS DIVISION. Unconventional Energy Resources: 2015 Review. Natural Resources Research, v. 24, n. 4, p. 443–508, 2015.

ANP. (03 de 09 de 2014). *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*. Acesso em 08 de 08 de 2016, disponível em <http://www.anp.gov.br/?dw=66788>.

BARTIS, J. T. et al. Oil Shale Development in the United States, Prospects and Policy IssuesInfrastructure, Safety and Environment. Santa Monica, CA: 2005.

BOAK, J. Shale oil production from oil shale: Where? How Soon? How Much? How Risky? Presentation at International Oil Shale SymposiumTallinn: Center for Oil Shale Technology & Research Colorado School of Mines, 2013.

BOLONKIN, A.; FRIEDLANDER, J.; NEUMANN, S. Innovative unconventional oil extraction technologies. Fuel Processing Technology, v. 124, p. 228–242, 2014.

BRET-ROUZAUT, N., & FAVENNEC, J.-P. (2011). *PETRÓLEO & GÁS NATURAL - COMO PRODUZIR E A QUE CUSTO*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: CENTER FOR ECONOMICS AND MANAGEMENT (IFF SCHOOL).

BURNHAM, A. K.; MCCONAGHY, J. R. Comparison of the Acceptability of Various Oil Shale Processes26th Oil Shale Symposium. Livermore, CA James: Colorado School of Mines, 2006

CAMPBELL, J. H. Modified In Situ Retorting: Results from LLNL Pilot Retorting Experiments. Livermore, CA: 1981.

CHMYZ, IGOR; SGANZERLA, ELIANE MARIA SGANZERLA; VOLCOV, JONAS ELIAS; BORA, ELOI; CECCON, R. S. A Arqueologia da Área da Mina Dois Irmãos, em São Mateus do Sul, Paraná. São Mateus do Sul. Universidade Federal do Paraná, 2009.

EIA, United States Energy Administration Information. Technically recoverable shale oil and shale gas resources: Brazil. Washington, DC: 2013.

Enefit. (s.d.). *Enefit*. Acesso em 18 de 08 de 2016, disponível em Enefit: <https://www.enefit.com/en/oil-shale>

Enefit. (s.d.). *Enefit Jordan*. Acesso em 26 de 09 de 2016, disponível em <https://www.enefit.jo>

GALVÃO, L. P. F. DE C. Geologia do Petróleo. [s.l.] Petroleum Geoscience Technology, 2007.

GORDON, D. Understanding unconventional oil. The Carnegie Papers, n. May, p. 1–21, 2012.

HASAN, S. Z. et al. Petroliferous Basins and Shale Gas - An Unconventional Hydrocarbon Asset of India. v. 3, n. 4, p. 108–118, 2013.

HUGHES, B. Overcoming Shale Oil Processing Challenges. Houston, Texas: 2013.

INTEK, I. Secure Fuels from Domestic Resources. Profiles of companies engaged in domestic oil shale and tar sands resource and technology development. 2010.

_____. Secure Fuels from Domestic Resources. Profiles of companies engaged in domestic oil shale and tar sands resource and technology development. 2011.

LAFARGUE, E.; MARQUIS, F.; PILLOT, D. Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies. Oil & Gas Science and Technology, v. 53, n. 4, p. 421–437, 1998.

OIL SHALE AND TAR SANDS PROGRAMMATIC EIS INFORMATION CENTER. Effects of Oil Shale Technologies. In: Final Oil Shale and Tar Sands Programmatic EIS Documents. Washington, DC: U.S. Department of the Interior Bureau of Land Management, 2012a. p. 233.

_____. Appendix a: oil shale development background and technology overview. In: Washington, DC: U.S. Department of the Interior Bureau of Land Management, 2012b. p. 1–124.

PAN, Y. I. et al. A Review on Technologies for Oil Shale Surface Retort. v. 34,

n. 6, p. 1331–1338, 2012.

PETROBRAS. (2016). Acesso em 07 de 08 de 2016, disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>

Rygel, M. (14 de 04 de 2016). *Wikipedia*. (Wikimedia Foundation, Inc) Acesso em 21 de 09 de 2016, disponível em Wikipedia: <https://en.wikipedia.org/wiki/Schist>

SANTOS, M. M. DOS. Xisto: Um estudo de viabilidade econômica para o Brasil. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

Schlumberger. (s.d.). *Schlumberger Limited*. Acesso em 22 de 09 de 2016, disponível em Site da Schlumberger Limited: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/t/toc.aspx>

Speight, J. G.. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2ed, New York : M. Dekker, 1991

Stachiw, R. (2014). Xisto: Pesquisas, Revisões e Ensaios Realizados no Brasil. Curitiba, PR, Brasil: CRV.

Technologies, V. (s.d.). *Vinci Technologies*. Acesso em 22 de 09 de 2016, disponível em Vinci Technologies: <http://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDM=536784&IDR=82289&IDR2=82568>

VANDENBROUCKE, M.; LARGEAU, C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, v. 38, n. 5, p. 719–833, 2007.

WANTANABE, C. B. Impactos ambientais da mineração do folhelho pirobetuminoso nos meios físico e antrópico em São Mateus do Sul, Paraná. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2010.

WORLD ENERGY COUNCIL. *World Energy Resources: 2013 survey*World Energy Council. London: 2013.

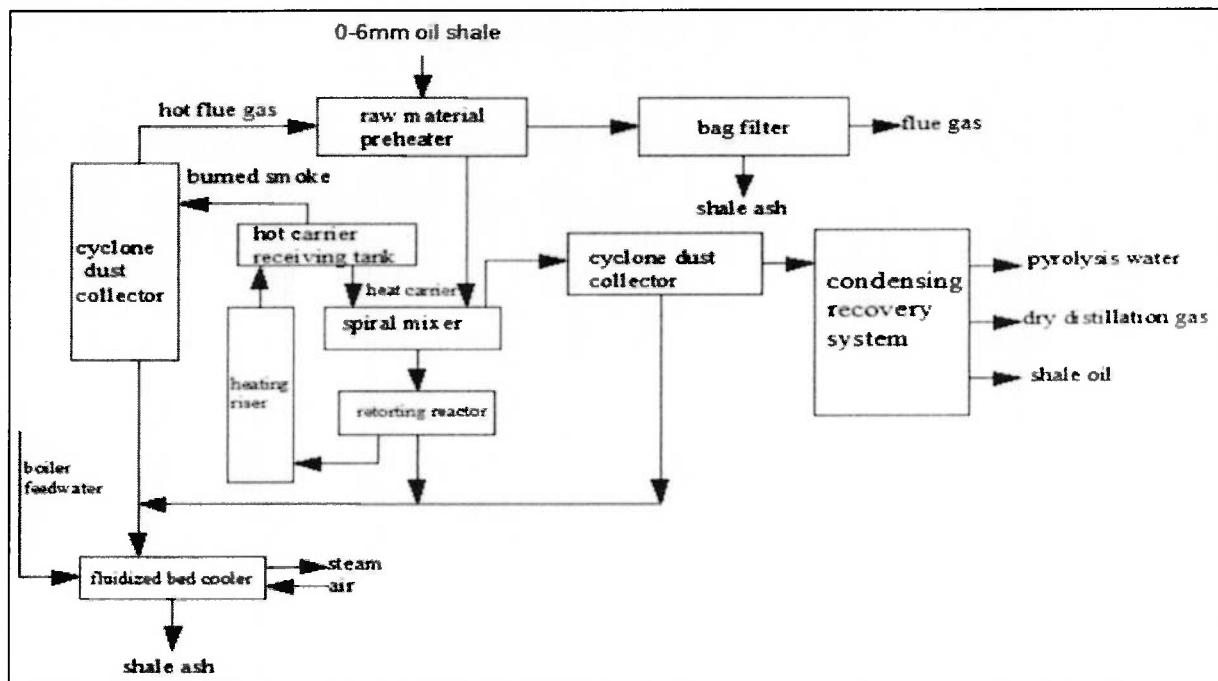
ZOU, C. et al. Concepts, characteristics, potential and technology of unconventional hydrocarbons: On unconventional petroleum geology. *Petroleum Exploration and Development*, v. 40, n. 4, p. 413–428, 2013.

ANEXO A – TECNOLOGIAS DE RETORTAGEM EX SITU

TOSCO II

A tecnologia Tosco-II, desenvolvida pela companhia americana TOSCO (The Oil Shale Corporation), é uma tecnologia de retortagem de folhelho oleígeno que utiliza gás para aquecer pequenas esferas de cerâmica que, por sua vez, trocarão calor com as partículas de folhelho oleígeno em uma retorta rotativa. O processo é mostrado na Figura 35.

Figura 35 - Diagrama de fluxo do processo TOSCO-II.



Fonte: (Pan et al., 2012).

Durante o processo, o minério é esmagado até resultar em partículas de diâmetros menores que 12,7 milímetros, e, em seguida, é seco e pré-aquecido a 260 °C. Depois disso, ele é enviado para o forno de retorta rotativa com bolas de cerâmica. As esferas com o diâmetro de 12,7 milímetros e 680 °C de temperatura do aquecedor são inseridas na retorta. Quando o forno de retorta gira, o calor é trocado entre as esferas e as partículas de folhelho oleígeno. O processo de quebra da matéria orgânica começa a partir de 480 °C, gerando hidrocarboneto vaporizado e finos de retortagem. A poeira gerada é transportada pelo óleo e gás e será removida

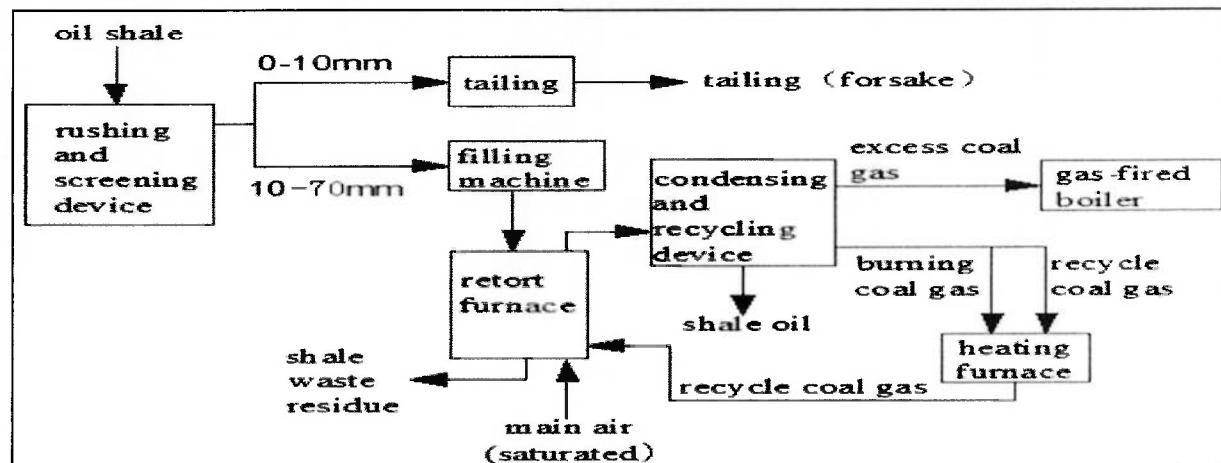
pelo separador. O petróleo e o gás são enviados para a torre de separação, dividido as frações em gás de carvão, nafta, destilado, e outros componentes.

A porcentagem de recuperação de matéria orgânica contida na rocha é superior a 90%. Com dispositivos complexos e de altos custos de reparo, as despesas de investimento e de manutenção se elevam ainda mais pela utilização de bolas de cerâmica, material de alto custo. Esta tecnologia não utiliza o calor latente de semicoque gerado pelo processo de retortagem e é adequada para planta de óleo de escala média.

FUSHUM

A tecnologia Fushum é o método de processamento de folhelho oleígeno utilizado pelo grupo chinês Fushun (Figura 36).

Figura 36 - Diagrama de fluxo do processo utilizado pela tecnologia FUSHUM.



Fonte: (Pan et al., 2012).

Depois de ser triturado, as partículas de minério com diâmetros inferiores a 10 mm são descartadas. As partículas com diâmetro entre 10 e 75 mm são encaminhadas para a retorta. O folhelho passa pela secagem, pré-aquecimento e, então, é retortado no forno de retortagem. O folhelho retortado é descarregado para fora do forno e transportado para o pátio de armazenamento com rejeitos, sendo parcialmente reutilizado. Os vapores gerados pelo forno são condensados, liberando óleo. Os gases remanescentes são divididos em três partes: uma parte é injetada no

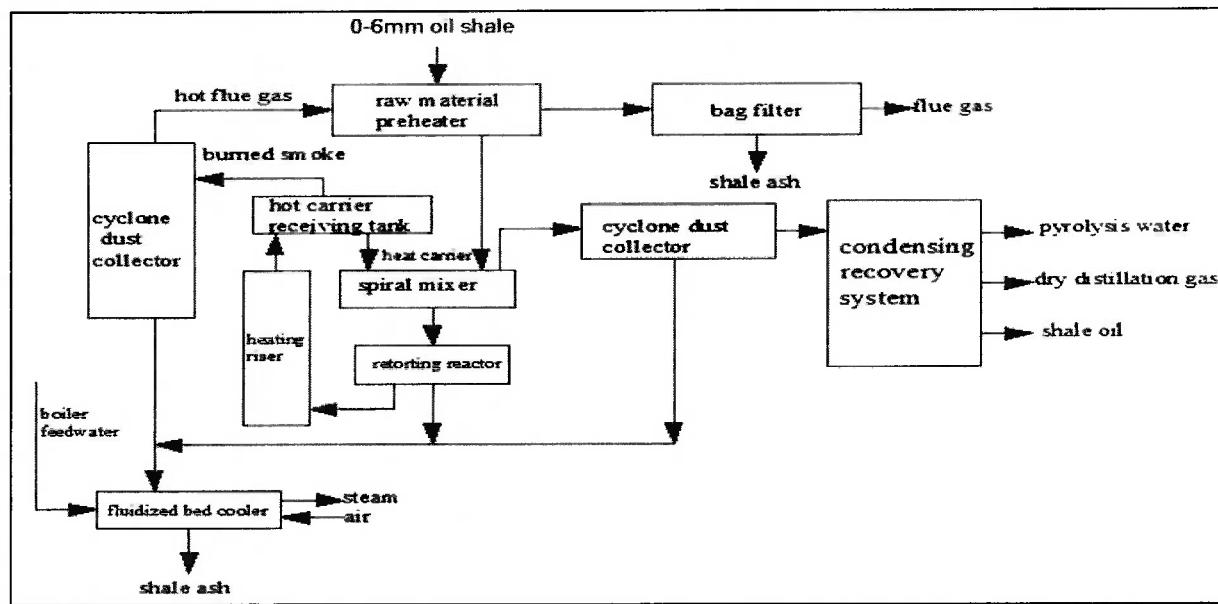
forno de aquecimento (heating furnace), outra parte é usada como combustível na retorta (retort furnace) e o restante é enviado para a caldeira a gás (gas-fired boiler).

A tecnologia de retortagem Fushun tem as vantagens da operação simples e período de trabalho longo. Entretanto, o fluxo de um único forno é pequeno (100t/d), com taxa de utilização de recursos de 80%, rendimento de óleo abaixo de 70%, caracterizando um processo de eficiência relativamente baixa e prejudicial ao meio ambiente. Assim, a tecnologia de retorta Fushun é adequada para pequenas plantas de processamento e com um folhelho composto por querogênio de baixo teor de óleo e pequeno potencial de produção de gás ((Pan *et al.*, 2012).

LURGI-RUHRGAS

A tecnologia alemã LR, desenvolvida conjuntamente pelas empresas Lurgi e Ruhrgas, utiliza o método de transferência de calor através de sólidos aquecidos. Suas matérias-primas de processamento incluem carvão, folhelho oleígeno, areia oleígena e hidrocarbonetos líquidos (Figura 37).

Figura 37 - Diagrama de fluxo do processo utilizado pela tecnologia Lurgi-Ruhrgas.



Fonte: (Pan *et al.*, 2012).

Depois de ter sido pré-aquecido, entre 150 e 210 °C, o minério, com seu tamanho de partícula abaixo de 6 mm, entra no misturador em espiral, misturando-se

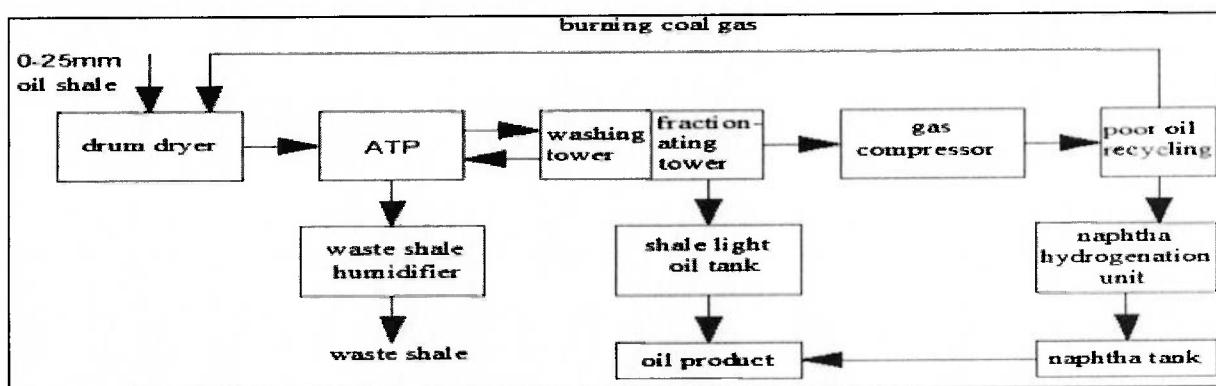
com cinzas de folhelho, de temperaturas entre 650 e 750 °C, provenientes do tanque receptor portador de calor. Após o material misturado cair nos reatores de retortagem para a pirólise, ele segue para o fundo do tubo ascendente de aquecimento. O material em excesso é descartado para o refrigerador de leito fluidizado, trocando calor com o ar de elevação. Depois de ter sido aquecido a cerca de 450 °C, o ar de elevação levanta as cinzas quentes de folhelho para o tanque de recepção portador de calor. O material segue para um ciclone coletor de poeira, separando partículas e o gás que, por sua vez, segue para pré-aquecimento do minério que está entrando no ciclo para ser retortado. O excesso desse gás é filtrado e liberado. Voltando ao *mixer*, uma outra corrente com cinzas quentes e minério é enviada a um ciclone coletor de poeira, separando as partículas sólidas dos gases quentes que serão enviados ao condensador. Já no condensador, saem 3 correntes: água de retortagem, gás seco e óleo de folhelho.

A tecnologia de retortagem LR tem as vantagens de estrutura simples, baixo investimento, alta utilização de folhelho oleígeno, alto rendimento de extração de óleo, acima de 90%, alta eficiência energética e baixo consumo de energia. Mas sua capacidade de fluxo de um único forno é de, aproximadamente, 24 t/d, e o processo de retortagem não é avançado. Assim é apropriado para a plantas de retortagem de pequena escala (Pan *et al.*, 2012).

ALBERTA TACIUK

A tecnologia de retortagem da canadense ATP utiliza o método de transportador de calor de “gás sólido” (transporte de calor é feito através das cinzas do shale). O processo é mostrado na Figura 38.

Figura 38 - Esquema da tecnologia de retortagem ATP.

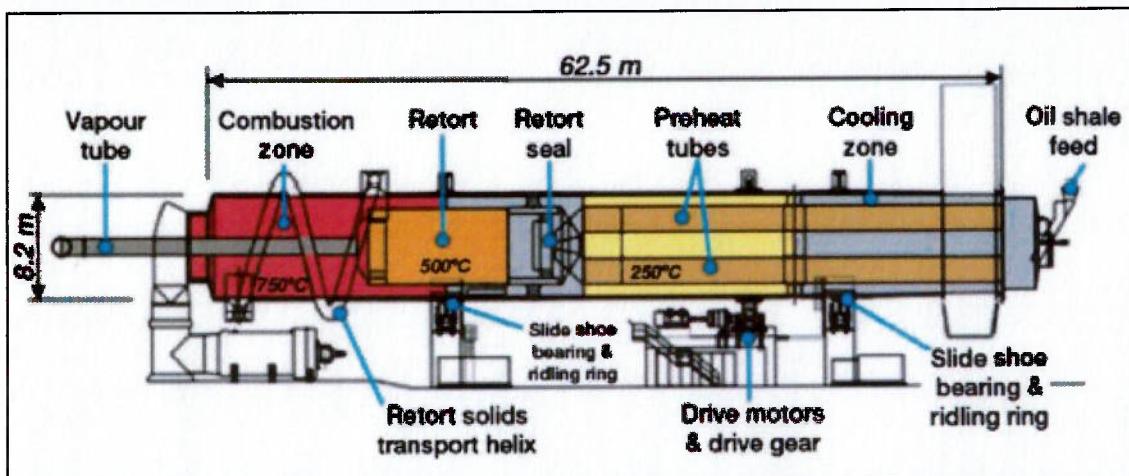


Fonte: (Pan et al., 2012)

Depois de seco pelo secador rotativo, o minério, com tamanho de partícula inferior a 25 mm, passa sucessivamente pela zona de pré-aquecimento, retortagem e zona de combustão (Figura 39). Na zona de pré-aquecimento, o shale é aquecido até atingir 250 °C, eliminando toda água contida no minério em forma de vapor. Na zona de retortagem, ocorre a pirólise da matéria orgânica com temperaturas próximas a 500 °C, recuperando os vapores de hidrocarbonetos através do tubo de vapores. Após retortagem, os rejeitos de folhelho entram na zona de combustão, em contato com o ar, queimando o resíduo de carbono com temperatura controlada de 500 °C. Após a combustão desse rejeito, divide-se o montante em duas partes: uma parte retorna à zona de retortagem e fornece calor para a pirólise e a outra parte é colocada no cilindro externo, onde os fluxos reversos transferem calor para a zona de pré-aquecimento.

A tecnologia ATP tem as vantagens de grande capacidade de produção (600 t/d), alta produção diária (600 t/ d), alta utilização de folhelho oleígeno (100%), rendimento de obtenção de óleo de 95%, autossuficiente em termos de calor necessário e é ambientalmente amigável. Entretanto, os equipamentos são complexos e de difícil manutenção. Além disso, o período de fluxo é curto. Assim, a tecnologia ATP é adequada para grandes e médias plantas de retortagem (Pan et al., 2012).

Figura 39 - Retorta Horizontal do Processo Alberta Taciuk.

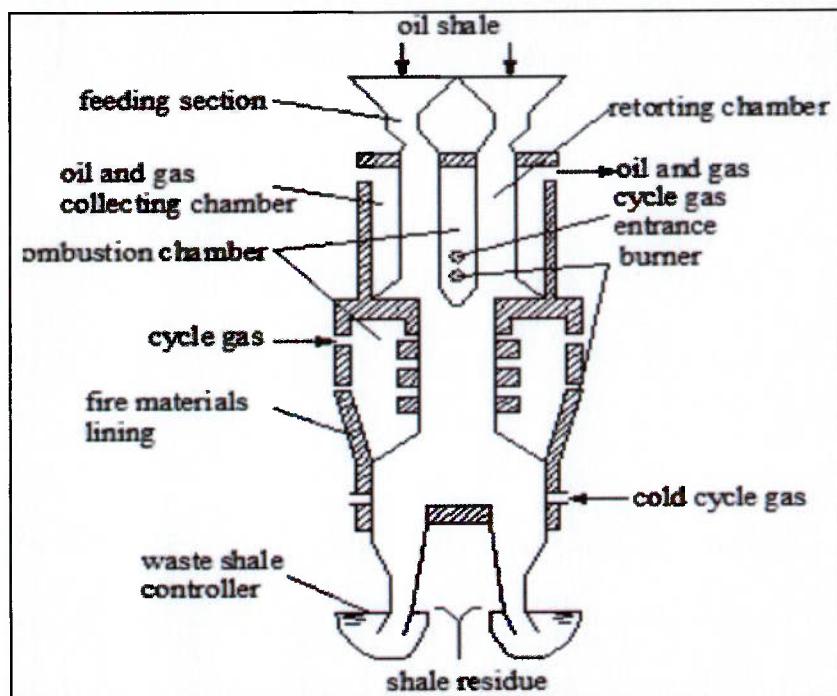


Fonte: (Bolonkin, Friedlander e Neumann, 2014).

KIVITER

O forno de retortagem de Kiviter, desenvolvido pela Estónia, é um forno de queima a gás de tipo vertical e cilíndrico. O diagrama de estrutura do forno da Kiviter é mostrado na Figura 40.

Figura 40 - Esquema da tecnologia Kiviter.



Fonte: (Pan et al., 2012).

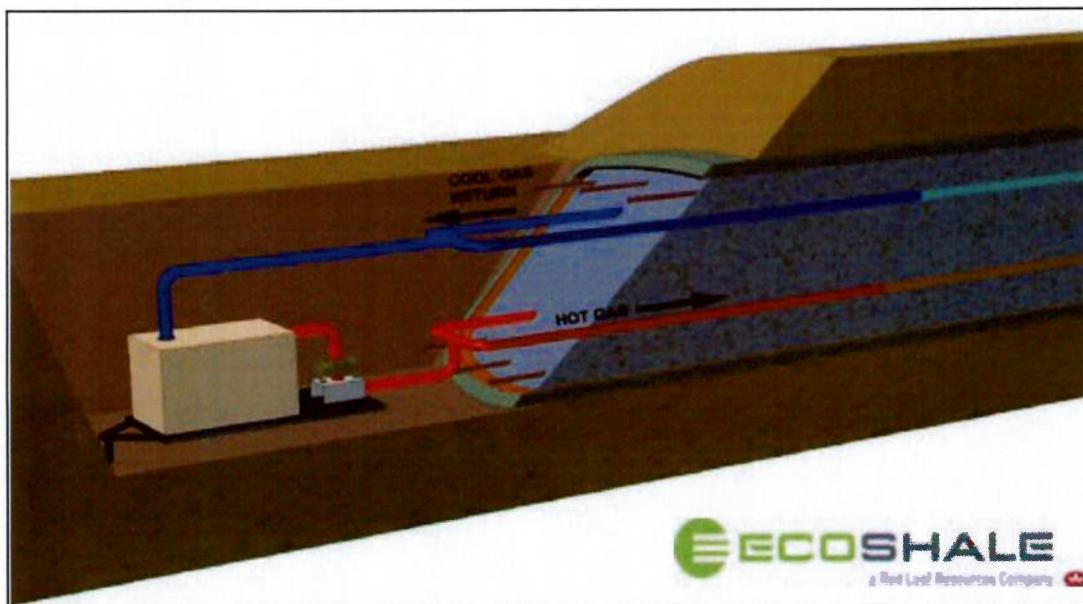
O ar e o ar circulante entram na câmara de queima de um lado do forno. Após a queima, a temperatura do gás de combustão está entre 760 °C e 800 °C. Esse gás entra no forno a partir da secção transversal retangular lateral, entre as duas câmaras de carbonização, aquecendo o minério de cima para baixo. No forno de retortagem, o calor é fornecido pela combustão de gás de destilação seco e carvão. O óleo e o gás gerados são enviados para a câmara coletora de óleo e gás, no sistema de condensação, para coletar o óleo. O folhelho retortado é refrigerado pelo gás de destilação seco da circulação fria do fundo da fornalha e, em seguida, é liberado.

A tecnologia Kiviter tem, como vantagens, uma estrutura simples, fácil manutenção, grande capacidade de fluxo (entre 1000 e 3000 t/d), e médio investimento. Entretanto, essa tecnologia não faz uso total do calor latente de semicoque gerado pelo processo e as despesas são grandes, produção de gás com baixo valor calorífico e grande geração de resíduos sólidos (cerca de 480 kg/t). Assim, a tecnologia de retortagem Kiviter é adequada para plantas de média escala.

ECOSHALE IN-CAPSULE

A empresa Red Leaf desenvolveu um método de extração de superfície conhecido como EcoShale™ In-Capsule Technology (Figura 41).

Figura 41 - Perfil do processo EcoShale In-Capsule.



Fonte: (INC, 2010).

A Tecnologia EcoShale™ In Capsule protege as águas subterrâneas e a vegetação, permite uma recuperação rápida e simultânea do local e suporta um perfil de emissões ambientalmente favorável. Utiliza aquecimento a baixa temperatura, que produz um óleo com 34° API, em média, e não produz finos ou rejeitos. O processo também produz gás natural sintético, que permite a autossuficiência energética.

Uma vez cheio com folhelho minado, a cápsula é aquecida usando tubos que circulam os gases quentes derivados da queima de gás natural, metano provindo de carvão ou seus próprios gases reciclados.

Algumas características do processo:

- Recuperação rápida (simultânea) ocorre à medida que o processo avança;
- O calor do processo usado em uma cápsula pode ser recuperado pela circulação de ar de temperatura ambiente, que transfere o calor restante para cápsulas adjacentes;
- A Tecnologia EcoShale In-Capsule permite que a energia, a mineração, a extração e a recuperação ambiental avancem juntos;
- Os benefícios ambientais da tecnologia incluem: extração sem uso de água, recuperação rápida de mineração, represamento do minério retortado, proteção das águas superficiais e subterrâneas, redução das emissões de CO₂, potencial captura e sequestro de carbono e restauração topográfica.
- Os benefícios econômicos da tecnologia resultam da ausência de grandes construções de aço, ausência de longos processos de construção, da utilização de equipamentos de mineração convencionais, da escalabilidade do projeto e da recuperação integrada e simultânea à produção.

A Red Leaf Resources já realizou uma extensa simulação e modelagem matemática para sua tecnologia EcoshaleTM In-Capsule e confirmou resultados com testes de bancada e análises laboratoriais de seus produtos de hidrocarbonetos produzidos. A empresa concluiu um teste piloto de campo realizado na bacia de Uintah, em Utah. O teste piloto de campo validou a modelagem de tecnologia e a

maioria dos aspectos de projeto de engenharia comercial. O processo produz um produto muito leve e de alta qualidade. Foi produzido um óleo (líquido) imediato que era de aproximadamente 29° API, cerca de 65% de parafina e nafta e cerca de 12,6% de hidrogênio. O teor de enxofre era de aproximadamente 2.200 ppm em peso. O óleo produzido não continha finos sólidos arrastados do minério.

ENEFIT280: UM CASO DE SUCESSO

A exploração de folhelho oleígeno pela Estônia já é feita por quase 100 anos. Essa experiência abrange os segmentos de mineração, processamento de petróleo e produção de energia. Detentor do sétimo maior depósito do mundo, o país utiliza 95% do óleo de folhelho produzido para geração de eletricidade.

Embora a exploração de folhelho oleígeno pela Estônia não tenha parado de crescer nas últimas décadas, as emissões per capita de CO₂ mantiveram-se estáveis ao longo dos últimos 20 anos, permanecendo mais baixas que as dos Estados Unidos.

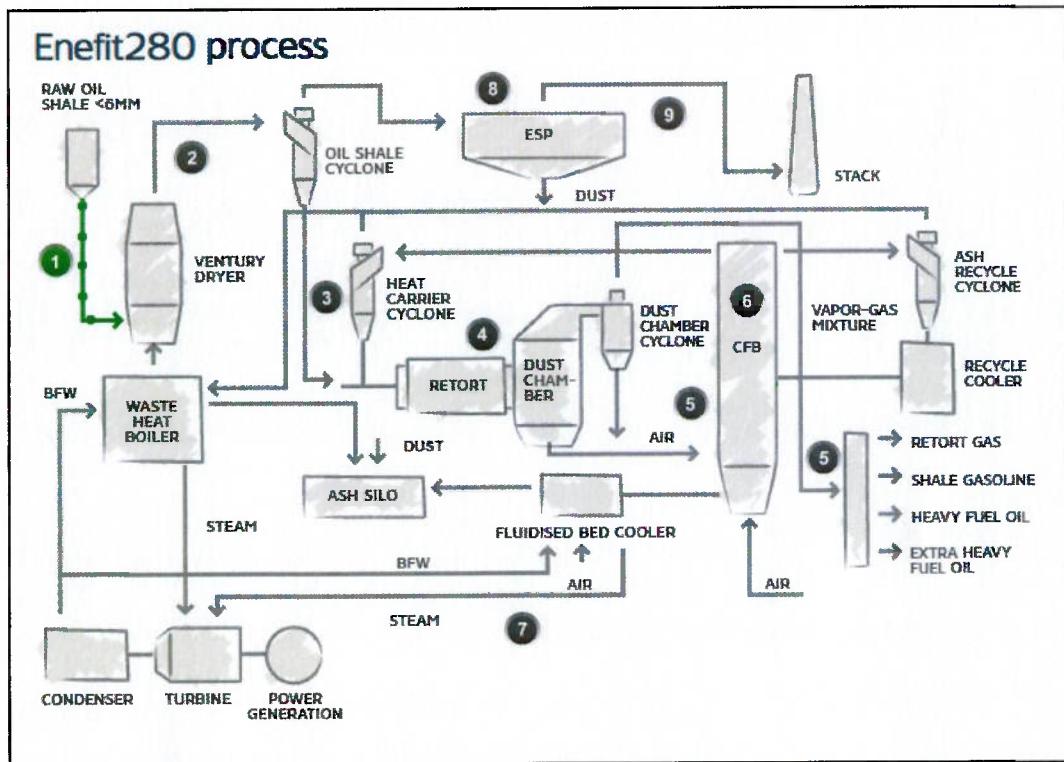
A última versão da principal tecnologia utilizada na Estônia, desenvolvida em conjunto com a empresa de tecnologia de processamento de minerais da Finlândia Outotec (OUKPY), é chamada Enefit280 (Figura 42).

A tecnologia Enefit é uma combinação unidades de processamento, cada um deles servindo fins especiais, tais como a secagem e a pirólise do folhelho oleígeno, a combustão do semicoque gerado ao fim do processo, assim como a eliminação dos finos produzidos e lavagem de gases e vapores. O projeto modular do processo Enefit resulta em fácil manutenção, otimização de processos e flexibilidade em adaptar-se para as características individuais dos diferentes depósitos de folhelho oleígeno.

Com plantas já instaladas e operantes na Estônia, Estados Unidos e Jordânia essa tecnologia se mostra altamente eficiente, utilizando 100% de todo o minério extraído. A matéria orgânica contida na rocha é totalmente utilizada e o excesso de calor e gases gerados no processo é utilizado para gerar eletricidade, tornando as plantas de produção Enefit em redes produtoras de eletricidade. Ainda, todos os finos (cinzas), resíduos do processamento, são tratados e aplicados na produção de cimento e indústria da construção.

Por ano, são consumidas 2,26 toneladas de folhelho oleígeno e produzidos, em média, 1,7 milhão de barris de óleo, 75 milhões de metros cúbicos de gás rico em hidrogênio e 280 GWh de eletricidade (Enefit).

Figura 42 - Processo Enefit280



Fonte: (Enefit)

O processo inicia com a moagem do minério para obtenção de partículas de até 6 mm que alimentam o secador venturi. Os gases gerados no processo são usados para retirar a umidade das partículas no secador (estágio 1). O passo seguinte é a passagem do minério pelo ciclone de folhelho oleígeno, local em que ocorre a separação entre os gases e as partículas sólidas. Enquanto os gases do processo são encaminhados para o precipitador eletrostático (estágio 8) para lavagem, as partículas sólidas passam pelo ciclone de aquecimento (estágio 3) no qual ocorre a mistura com partículas finas aquecidas geradas pelo processo. O próximo passo é a passagem pela retorta vertical (estágio 4), onde ocorre a decomposição da matéria orgânica e produção de óleo, gás e resíduos sólidos. O semicoque do fundo da retorta é encaminhado para a unidade CFB, local de queima e geração de energia para realimentar o processo. Os hidrocarbonetos gerados são enviados para o

ciclone de poeira (estágio 5) e, então, para a unidade de condensação para seu fracionamento.

Todo o processo Enefit280 é dimensionado de modo a recuperar a maior parte do calor gerado, imprimindo alto grau de eficiência energética ao fim. Uma maneira de mensurar essa eficiência é o cálculo da taxa EROI - Energia retorno sobre o investimento, razão entre a energia produzida a energia consumida. Para a indústria de combustíveis líquidos derivados do folhelho oleígeno na Estônia essa taxa atinge 11,2, levando e conta toda a eletricidade gerada como coproducto do processo Enefit280 (Enefit).

O reaproveitamento dos finos do processo como clínquer para a indústria de cimento reduz consideravelmente as emissões de carbono para a atmosfera. De acordo com a empresa, a intensidade de emissão de CO₂, desde a mineração até o consumidor final, é de 128 gCO₂/MJ.

A etapa de retortagem é isenta de uso de água. Entretanto, outras etapas como tratamento do óleo, refino, lavagem das cinzas e produção de energia dependem do uso de água. O balanço global do processo consome, para cada barril de óleo produzido, 1,064 barril de água (Enefit).

Após a mineração da rocha-reservatório, a área explorada é limpa, reflorestada e reabilitada para realocar sua fauna.

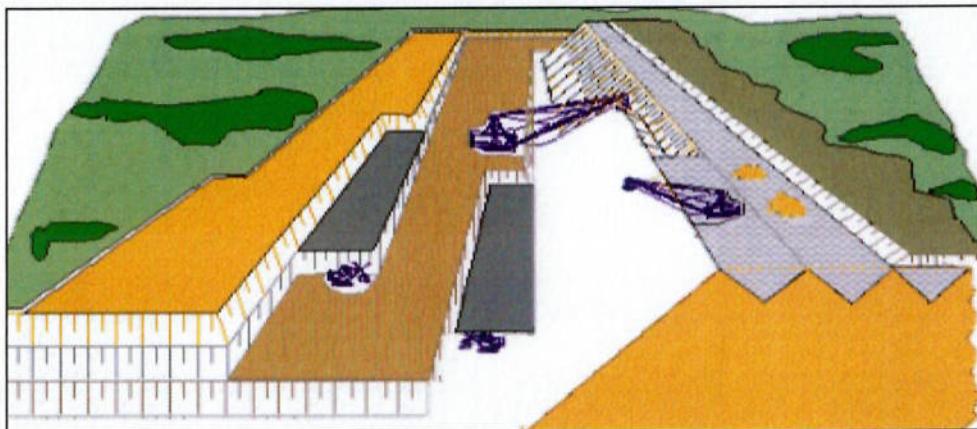
Dados sobre os custos da planta e operacionais não foram encontrados.

PETROSIX®: TECNOLOGIA NACIONAL

Uma das principais características e vantagens do processo desenvolvido pela Petrobras, o PETROSIX, é a simplicidade operacional. Após a mineração, o folhelho é tratado e processado para retirada de produtos e subprodutos, energéticos ou não.

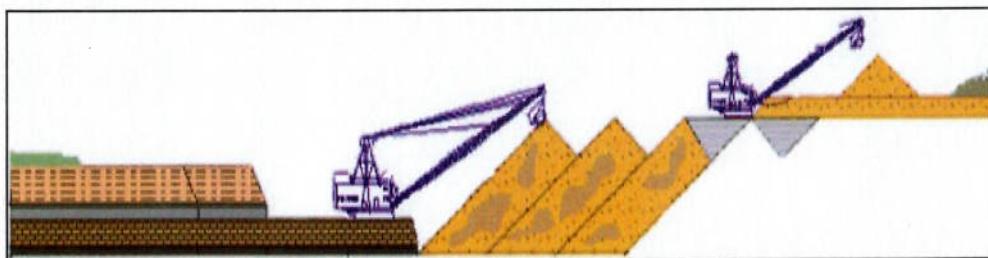
No Brasil a exploração do folhelho é feita por mineração a céu aberto e o método empregado é o do tipo *stripping mining* (mineração em tiras, Figura 43 e Figura 44), adequado para jazidas de pequenas profundidades, como o caso da Formação Iriti, cuja profundidade máxima da camada inferior pode atingir até 50 metros (SANTOS, 2010).

Figura 43 - Perspectiva da lavra (método stripping minning).



Fonte: (PETROBRAS, 2016).

Figura 44 - Diagrama de corte da lavra.

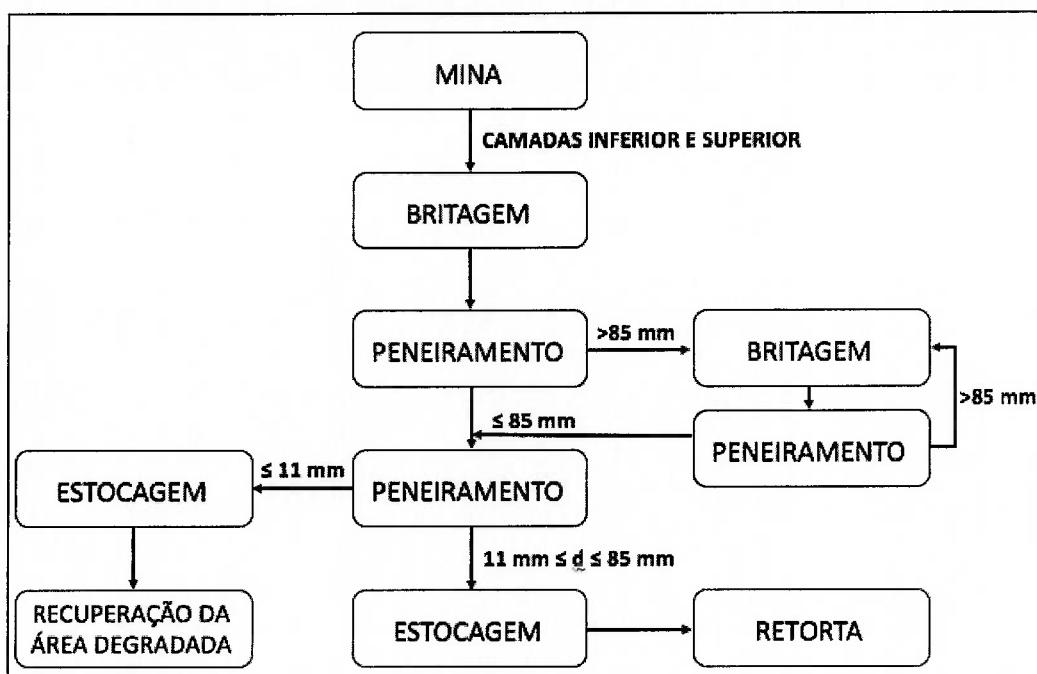


Fonte: (PETROBRAS, 2016).

O ciclo do processo inicia com o desmonte, por explosivos, do capeamento e da camada intermediária de folhelho, de modo a facilitar a escavação. O material estéril é removido, liberando as camadas com folhelho oleígeno para o desmonte e escavação.

A unidade de tratamento do minério, a partir da mina, é esquematizado na Figura 45.

Figura 45 - Diagrama de blocos para o tratamento do minério.



Fonte: (SANTOS, 2010).

Após a mineração, o material passa por um britador e segue para o peneiramento. Partículas com diâmetros maiores que 85 mm retornam ao britador e seguem novamente para a peneira. Partículas com diâmetros menores que 11 mm são estocadas para posterior despejo nas áreas já mineradas. As partículas com diâmetros entre 11 e 85 mm seguem para estoque e, então, para a alimentação da retorta vertical.

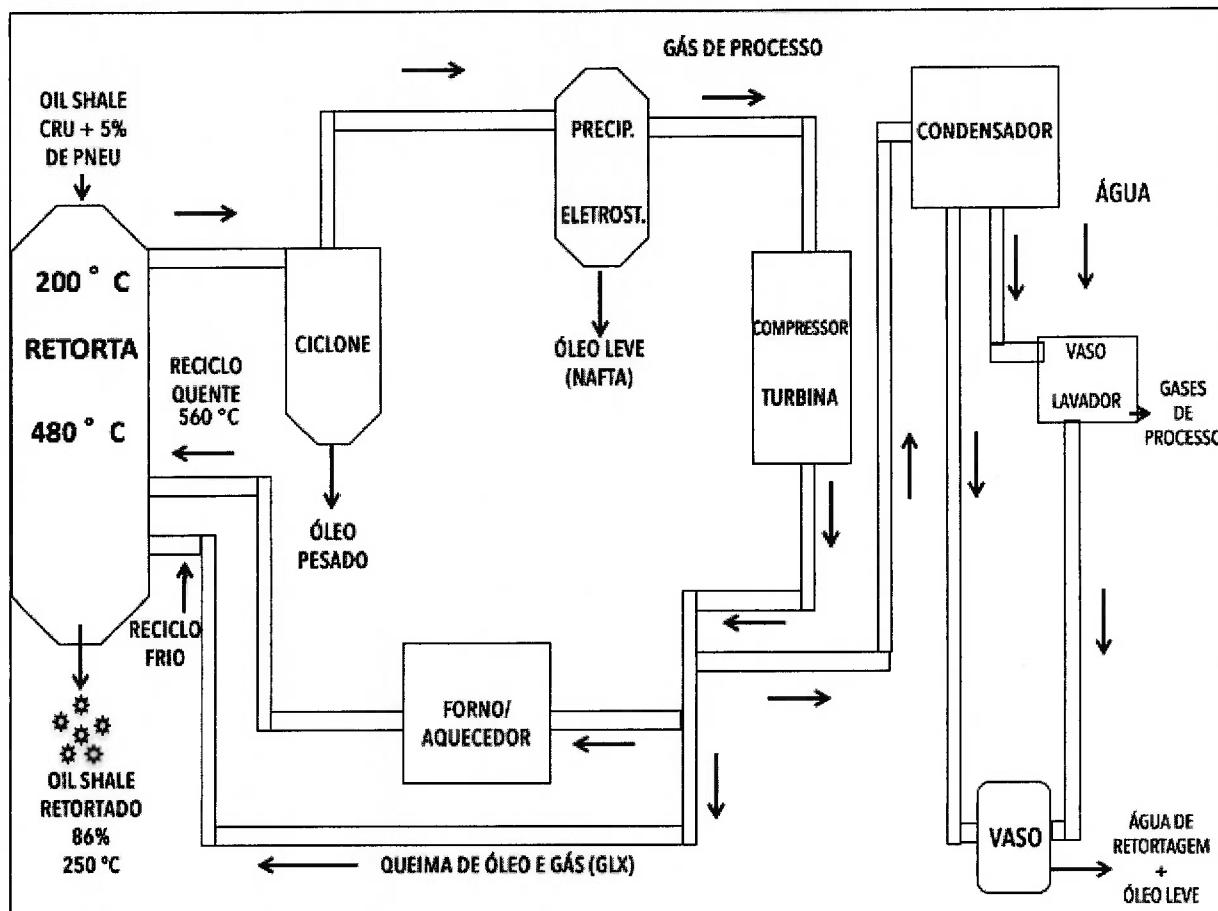
Quanto ao processo de retortagem, a tecnologia PETROSIX é extremamente simples e permite, hoje, a extração do óleo e gás com eficiência térmica global da ordem de 50% (SANTOS, 2010 apud TONEL, 2004).

Na retorta, há contínua alimentação de minério com adição de 5%, da carga desse minério, de pneu insersível picado. Para cada tonelada de pneu alimentada, consegue-se a produção de 520 kg de óleo, 24 kg de água, 36 kg de gás, 296 kg de negro de fumo, 4 kg de enxofre e 120 kg de arame (SANTOS, 2010).

Ao entrar na retorta, o shale britado passa por uma zona de pré-aquecimento (aproximadamente 200 °C) e segue para a região de pirólise (por volta de 480 °C) para, então, ser eliminado com, aproximadamente, 86% em massa do material inserido. Os vapores e gases combustíveis são coletados pela região superior da

retorta e seguem para um ciclone. Ali, faz-se a separação do óleo que condensa (óleo pesado) e gases aquecidos. A próxima etapa é a passagem pelo precipitador eletrostático que, por sua vez, retira todo o óleo leve (nafta) produzido da corrente gasosa do ciclo. Essa corrente gasosa segue para uma turbina compressor e, a partir daí, divide-se em três: o primeiro ramo segue para queima e subsequente injeção na zona de reciclo frio da retorta, o segundo ramo é destinado a um forno aquecedor para posterior injeção na zona de reciclo quente da retorta e, por fim, o terceiro ramo é ligado a um condensador. Esta última corrente, após o condensador, é tratada em vasos lavadores e dela retiram-se os gases remanescentes do processo, água de retortagem e uma parcela de óleo leve. O processo descrito até aqui é esquematizado na Figura 46.

Figura 46 - Esquema do processo Petrosix.



Fonte: (SANTOS, 2010) Adaptado.

A tecnologia PETROSIX tem as vantagens de grande capacidade (2200 t/d), alta produção diária (110t/d), alta utilização do minério e rendimento na produção de

óleo acima de 90%, mais ecológica (entre as tecnologias de retortagem em superfície apresentadas no presente trabalho) e autossuficiente em termos de calor. Entretanto, esta tecnologia não faz pleno uso do folhelho, uma vez que as partículas de tamanhos inferiores a 11 mm são subutilizadas, o forno de retorta tem proporções muito grandes e é de difícil manutenção. Assim a tecnologia de Petrosix é adequada para a planta de grande escala (Pan *et al.*, 2012).

Estudos de viabilidade técnico-econômica apontam que a utilização do folhelho retortado em caldeiras de leito fluidizado auxiliará a melhorar o balanço energético do processo, que hoje é de 65% (SANTOS, 2010 apud TONEL, 2004), visto que as cinzas do processo podem ser utilizadas na fabricação de cimento Portland e, o resíduo do óleo contido no semicoque, para a produção de vapor.

Atualmente, do óleo combustível produzido, parte é utilizada na planta, parte é vendida diretamente para as indústrias e parte é enviada à Refinaria de Araucária (REPAR). A nafta produzida é processada na REPAR. Já o gás de folhelho e o enxofre são comercializados diretamente para terceiros (SANTOS, 2010).

Além dos produtos acima descritos, a Petrobras comercializa subprodutos resultantes do reaproveitamento dos rejeitos, tais como:

- Agente anti-pó: aplicação em vias não pavimentadas com o objetivo de eliminar a poeira e lama;
- Emulsão de óleo de folhelho: preenche e impermeabiliza vazios de trincas, dificultando o acesso da água para o interior da pavimentação;
- Agente rejuvenescedor de asfalto: regenera integralmente o asfalto envelhecido e oxidado, reforçando suas propriedades (SANTOS, 2010).

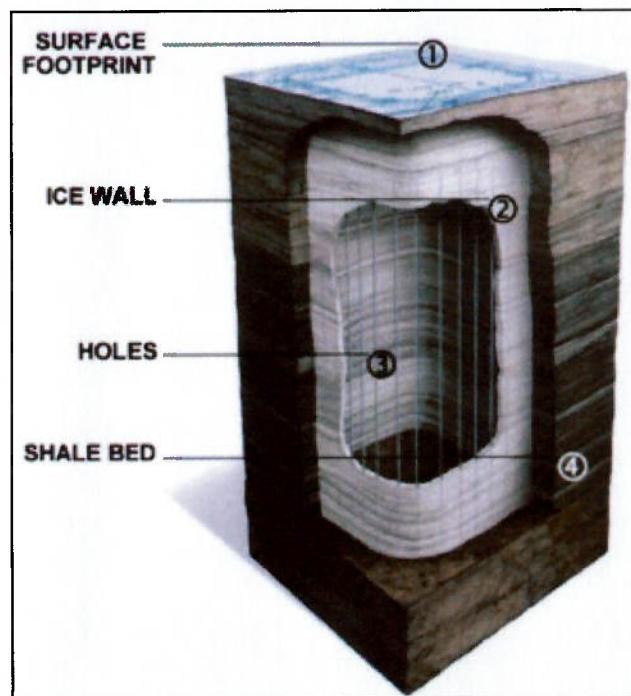
ANEXO B – TECNOLOGIAS *IN SITU*

SHELL *IN SITU* CONVERSION PROCESS (ICP): FREEZE WALL

O Processo de Conversão *In situ* da Shell (Shell ICP), representado na Figura 47, utiliza elementos elétricos para o aquecimento da camada de folhelho oleígeno a temperaturas entre 340 e 370 °C durante um período de aproximadamente quatro anos. A área de processamento é isolada das águas subterrâneas ao redor por uma parede congelada formada por poços cheios de um fluido circulante super refrigerado.

Ainda em fase de testes, as desvantagens deste processo são grandes consumos de energia, uso de grandes volumes de água e o risco de poluição das águas subterrâneas. O processo de testes teve início nos anos 80, na bacia de Piceance, no Estado do Colorado (EUA). Em 2004, 1700 barris (270 m³) de óleo foram extraídos em uma área de teste de 30 por 40 pés (9,1 por 12 m).

Figura 47 - Freeze Wall: Processo de conversão *in situ* da Shell

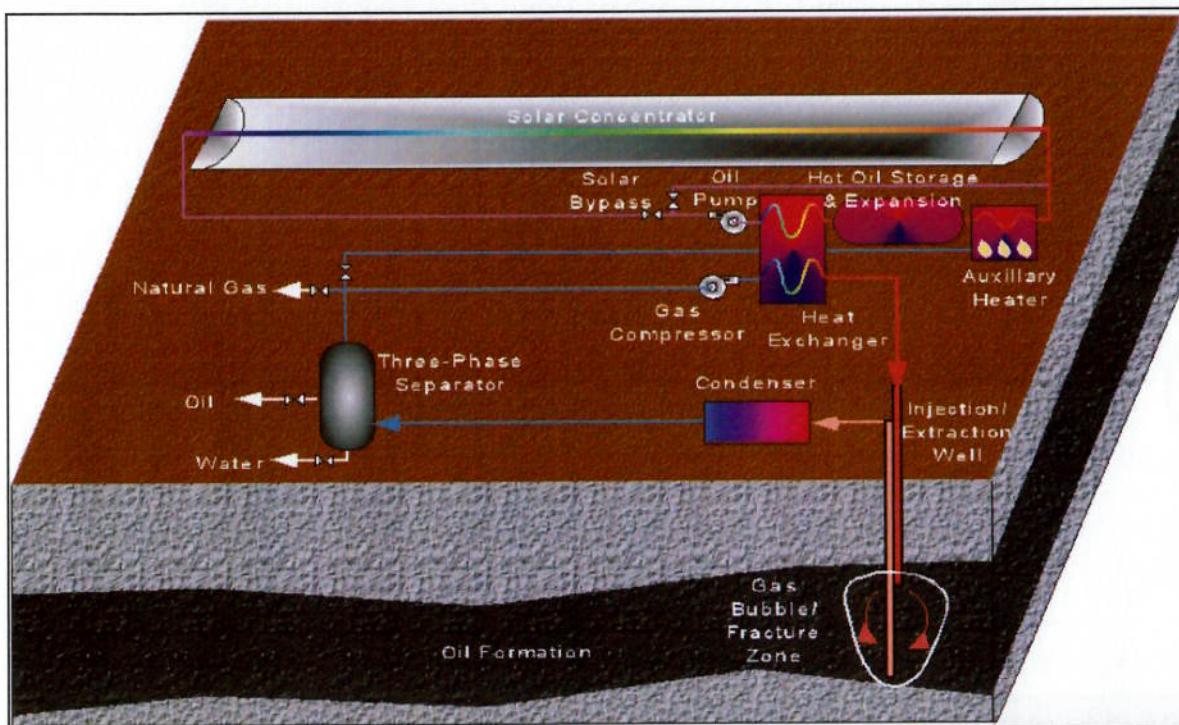


Fonte: (Bolonkin, Friedlander e Neumann, 2014).

IN SITU VAPOR EXTRACTION

A Mountain West Energy (MWE) desenvolveu a extração de vapor *in situ* (IVE), um processo de recuperação de baixo custo, possível de reproduzir e de baixo impacto, para produzir óleo de folhelho, óleo de areias oleígenas e óleo pesado. O MWE demonstrou o IVE em laboratório, completou a simulação do reservatório de computador da Fase 1 e finalizou os testes de campo da Fase 1 no Centro de Testes de Campo Petrolífero das Montanhas Rochosas do DOE (RMOTC). A tecnologia da MWE é inovadora, uma vez que, depois de atingir a temperatura de quebra para a produção de gás quente no poço de produção, o óleo vaporizado é varrido para a superfície como um gás, em vez de um líquido. A Figura 48 apresenta o esquema do processo.

Figura 48 - Representação da tecnologia IVE.



Fonte: (INC, 2011).

A MWE está envolvida no desenvolvimento dos vastos recursos não convencionais de petróleo dos Estados Unidos e do mundo através da implementação do seu processo IVE. A MWE, em colaboração com parceiros da indústria, está trabalhando para atingir mais de 1 milhão de barris de óleo por dia

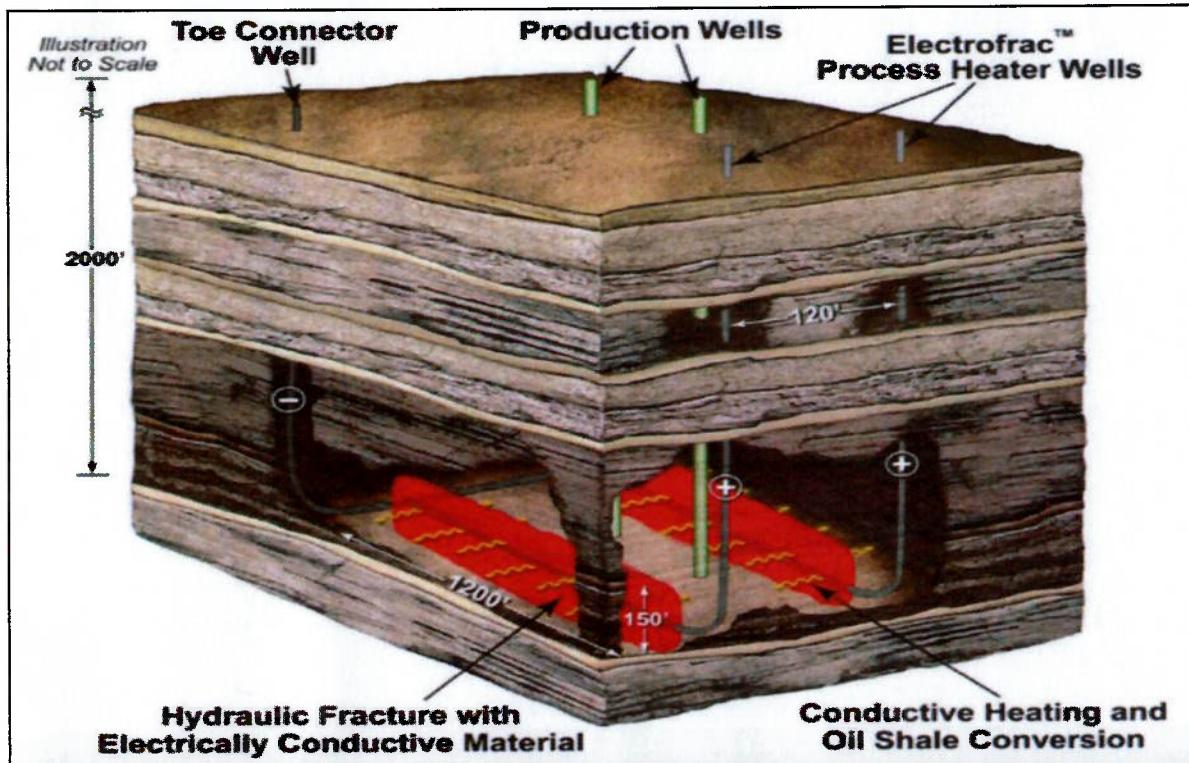
através de folhelho oleígeno, areias oleígenas e/ou óleo pesado até 2020 (INC, 2011)

EXXONMOBIL ELECTROFRAC

O processo Electrofrac (Figura 49) é projetado para aquecer o folhelho oleígeno *in situ* através da condução de eletricidade por meio de fraturas induzidas na formação. Tais fraturas são preenchidas com material condutor para formar um elemento de aquecimento resistivo e permitir a transferência do calor fluído da formaçao, convertendo gradualmente a matéria orgânica sólida em óleo e gás que, por sua vez, podem ser produzidos por métodos convencionais.

Experiências de campo recentes demonstraram que uma fratura eletricamente condutora pode ser construída e operada por vários meses a baixa temperatura. Muitos anos de pesquisa e desenvolvimento serão necessários para demonstrar a viabilidade técnica, ambiental e econômica desta tecnologia revolucionária.

Figura 49 - Representação do processo Electrofrac.

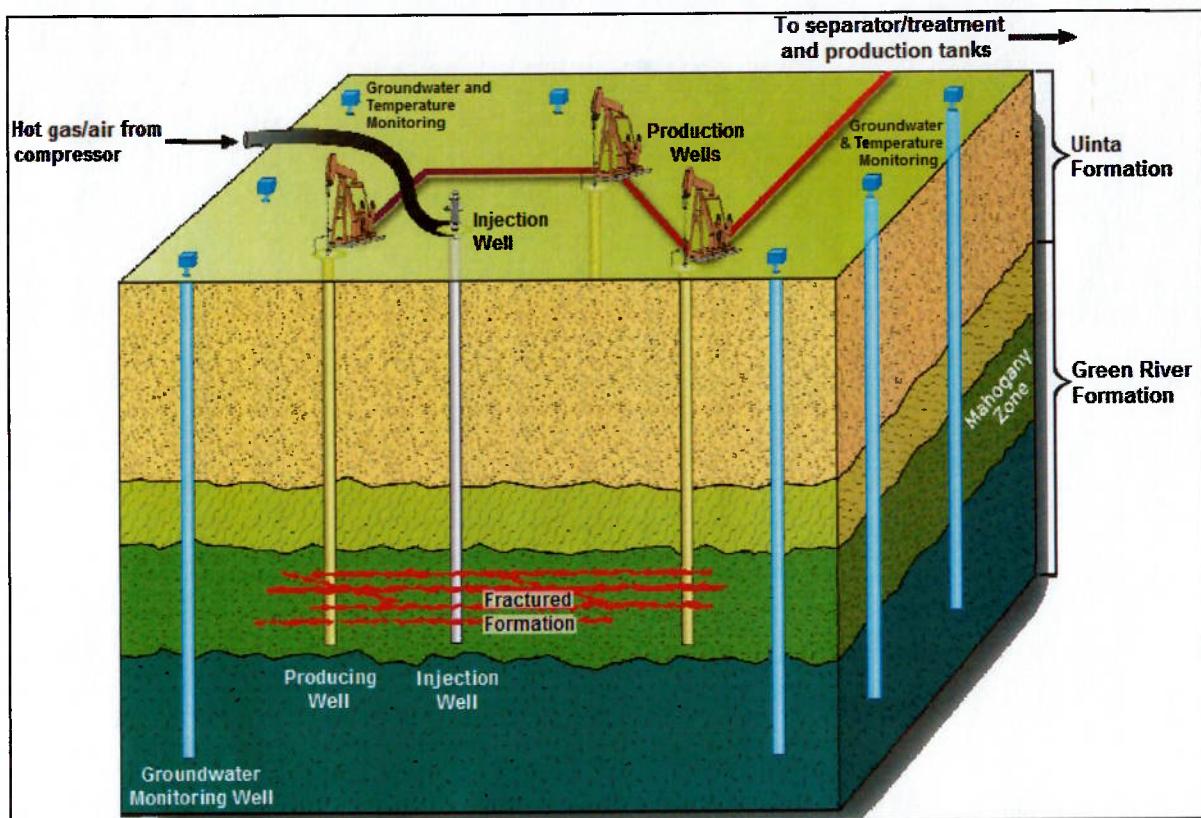


Fonte: (INC, 2010).

CHEVRON CRUSH

O processo Chevron CRUSH (Figura 50), pesquisado pela Chevron Corporation em parceria com o Los Alamos National Laboratory, injeta dióxido de carbono aquecido na formação através de poços perfurados e aquece a formação através de uma série de fraturas horizontais pelas quais o gás é circulado.

Figura 50 - Representação da tecnologia Chevron Crush.



Fonte: (Bolonkin, Friedlander e Neumann, 2014).

O óleo gerado no interior da formação pode ser retirado por métodos convencionais de produção.

ANEXO C – COMPARAÇÃO ENTRE TECNOLOGIAS EX SITU

Tabela 8 - Comparação entre tecnologias ex situ.

TECNOLOGIA	PAÍS	RETORTA	TAMANHO DE PARTÍCULAS (mm)	TRANSFERÊNCIA DE CALOR	REJEITOS (t/d)	RENDIMENTO	ESTRUTURA, OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO	CUSTOS DE INVESTIMENTO E OPERAÇÃO
FUSHUM	CHINA	CILINDRO VERTICAL	10 a 75	CICLO DE GÁS DE CARVÃO	100	70 - 75	ESTRUTURA E OPERAÇÃO SIMPLES. MANUTENÇÃO CONVENIENTE	BAIXO
KIVITER	ESTÔNIA	CILINDRO VERTICAL	25 a 125	CICLO DE GÁS DE CARVÃO	1000 - 3000	75 - 80	ESTRUTURA SIMPLES. MANUTENÇÃO CONVENIENTE	MÉDIO
PETROSIX	BRASIL	TUBO RETO	11 a 85	CICLO DE GÁS DE CARVÃO	2200 - 8000	90	ESTRUTURA COMPLEXA, OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO DIFÍCEIS.	RELATIVAMENTE ALTO
LR	ALEMANHA	TAMBOR DUPLO	< 6	CINZAS DE SHALE	24	Aprox.100	SIMPLES ESTRUTURA	BAIXO
TOSCO-II	EUA	TAMBOR ROTATIVO	< 12.7	ESFERAS DE CERÂMICA ESPECIAL	900	Aprox.100	ESTRUTURA COMPLEXA, OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO DIFÍCEIS	RELATIVAMENTE ALTO
ATP	CANADÁ	CILINDRO ROTATIVO	< 25	CINZAS DE SHALE	6000	95	ESTRUTURA E OPERAÇÃO SIMPLES. REPAROS CONVENIENTES	MÉDIO
ENEFIT280	ESTÔNIA	CILINDRO HORIZONTAL	< 6	CINZAS DE SHALE	6700	90	ESTRUTURA COMPLEXA, MANUTENÇÃO E OPERAÇÃO DIFÍCEIS	RELATIVAMENTE ALTO

Fonte: (Pan et al., 2012).