



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Faculdade de Geologia

Fernanda Setta Duarte

**Avaliação do potencial volumétrico dos folhelhos betuminosos da  
Formação Tremembé, Bacia de Taubaté**

Rio de Janeiro

2017

Fernanda Setta Duarte

**Avaliação do potencial volumétrico dos folhelhos betuminosos da Formação  
Tremembé, Bacia de Taubaté**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora, ao Programa de Pós-Graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Bergamaschi

Coorientador: Prof. Dr. René Rodrigues

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS/ BIBLIOTECA CTC/C

D812 Duarte, Fernanda Setta  
Avaliação do potencial volumétrico dos folhelhos  
betuminosos da Formação Tremembé/Bacia de Taubaté  
/ Fernanda Setta Duarte– 2017.  
197 f.: il.

Orientador: Sérgio Bergamaschi  
Coorientador: René Rodrigues  
Tese (Doutorado)– Universidade do Estado do Rio  
de Janeiro, Faculdade de Geologia  
Bibliografia

1. Geologia estrutural– Teses. 2. Xistos oleoginosos-  
São Paulo(Estado)- Teses. 3. Taubaté, Bacia de(SP)-  
Teses. 4. Geologia econômica- São Paulo(Estado)-  
Teses. 5. Método de Monte Carlo– Teses.I.  
Bergamaschi Sérgio. II. Rodrigues René. III.  
Universidade do Estado do Rio de JaneiroFaculdade de  
Geologia IV. Título.

CDU 551.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
dissertação, desde que citada a fonte

---

Assinatura

---

Data

Fernanda Setta Duarte

**Avaliação do potencial volumétrico dos folhelhos betuminosos da Formação  
Tremembé, Bacia de Taubaté**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias.

Aprovada em 26 de junho de 2017.

Coorientador : Prof. Dr. René Rodrigues  
Faculdade de Geologia - UERJ

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Sergio Bergamaschi (Orientador)  
Faculdade de Geologia – UERJ

---

Dr. Luiz Carlos Veiga de Oliveira  
Petrobrás

---

Dr. Luiz Antônio Freitas Trindade  
Petrobrás

---

Dr. Marco Antônio Ruivo de Castro e Brito  
Instituto Nacional de Óleo e Gás

---

Dr. Cleveland Jones  
Instituto Nacional de Óleo e Gás

Rio de Janeiro

2017

## DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese aos meus pais Fernando e Ivana e aos meus irmãos Iviana e Fernando Jr. pelo apoio incondicional.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família e aos meus queridos amigos da UFRuralRJ, Gabriel Medeiros Marins e Aliane Silva de Castro pelo companheirismo e palavras de apoio e motivação.

Aos meus colegas e amigos da sala do petróleo do DEPA da UERJ: Loren, Fernanda Assis, Darlly, Anita, Priscila e Helena pelos momentos alegres e pelas palavras de conforto nos momentos de ansiedade. Agradeço aos colegas Marco Brito (Portuga) e Thiago Falcão pelo apoio e sugestões enriquecedoras.

Aos Professores Sérgio Bergamaschi, René Rodrigues, Egberto Pereira, Cleveland M. Jones e Hernani Chaves pelos debates que possibilitaram diversos questionamentos e que foram de grande importância para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos funcionários dos Laboratórios LGPA (Geológico de Preparação de Amostras) e LGQM (Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da Faculdade de Geologia da UERJ por todo apoio durante os processos metodológicos. Agradeço também a FAPERJ pelo apoio financeiro concedido ao INOG (Instituto Nacional de óleo e Gás) que custeou a perfuração dos poços e também pela concessão da bolsa de Doutorado. Agradeço ao BDEP/ANP pela cessão de dados exploratórios da Bacia de Taubaté.

Agradeço ao Professor Marcelo Salomão da UERJ pela gentileza e paciência ao orientar-me no manuseio do Geosoft.

De maneira especial agradeço à dona Tereza pelos momentos que estive em sua agradável companhia e aos meus queridos vizinhos de Vila Isabel Yovany, Ruka, Gabriel, Yan e Sheila pelos momentos que ajudaram a tornar essa caminhada mais leve.

Ao meu querido amigo e professor de Tai Chi Chuan Roberto Barboza de Melo pelas palavras de apoio que foram essenciais para eu me manter centrada ao longo da pesquisa.

Se você não nasceu sendo, só trabalhando muito você pode se tornar

*Autor desconhecido*

## RESUMO

DUARTE, Fernanda Setta. **Avaliação do potencial volumétrico dos folhelhos betuminosos da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté.** 2017.197f. Tese (Doutorado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017.

O estudo de avaliação do potencial volumétrico dos folhelhos da Formação Tremembé, aqui realizado, baseou-se no estudo sedimentológico e geoquímico de testemunhos de sondagens realizados na porção central da bacia de Taubaté. Com base na análise de fácies e de dados geoquímicos de COT e Pirólise Rock-Eval de 2.457 amostras de testemunhos de 9 poços realizados na porção central da bacia de Taubaté, foram definidas em um pacote de cerca de 240m de espessura na porção superior da Formação Tremembé treze unidades quimioestratigráficas, cujas espessuras variam de 10 a 35 m. O intervalo mais superior da Formação Tremembé (unidade L), com cerca de 30 m de espessura, foi aquele que apresentou o maior conteúdo orgânico e potencial gerador original, tendo sido, portanto, estudado com maior detalhe. A unidade L foi subdividida em sete subunidades (L1 a L7, a partir da base). Dentre estas, as subunidades L7 e L5 foram identificadas como as mais importantes em termos de quantidade e qualidade da matéria orgânica. Mapas de rendimento foram configurados com o objetivo de identificar as áreas mais atrativas para utilização industrial de folhelhos betuminosos, e cálculos volumétricos feitos através do método probabilístico Monte Carlo buscaram quantificar o volume de óleo potencialmente recuperável. A subunidade L7 apresentou a maior quantidade e melhor qualidade de matéria orgânica, podendo alcançar volumes significativos de óleos potencialmente recuperáveis. Três cenários exploratórios com base em valores de rendimento (S1+S2) foram considerados para o cálculo de volumes, visando oferecer panoramas exploratórios diferenciados para tomada de decisão. Para o cenário de rendimentos médios superiores a 100 mg HC/g Rocha, o volume de óleo obtido é de 483 milhões bbl (P90) a 803 milhões bbl (P10); para o cenário de 80 mg HC/g Rocha, o volume de óleo obtido é de 1,4 bilhões bbl (P90) a de 2,3 bilhões bbl (P10); e para o cenário de 60 mg HC/g Rocha, o volume de óleo obtido é de 3,2 bilhões bbl (P90) a 5,0 bilhões bbl (P10).

Palavras chave: Óleo Xistoso. Formação Tremembé. Geoquímica orgânica. Estratigrafia Química. Áreas de Rendimento. Método Monte Carlo. Cálculo de volume.

## ABSTRACT

DUARTE, Fernanda Setta. **Evaluation of the volumetric potential of bituminous shales of the Tremembé Formation, Taubaté Basin.** 2017. 197f. Tese (Doutorado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017.

The study of the volumetric potential of the shales of the Tremembé Formation, carried out herein, was based on the sedimentological and geochemical study of core samples taken from the central portion of the Taubaté basin. Based on analyses of facies, geochemical COT data and Rock Eval pyrolysis data of 2,457 core samples from nine wells from the central portion of the Taubaté basin, thirteen chemostratigraphic units were defined within a package approximately 240m thick, in the upper portion of the Tremembé formation, each with thickness from 10 to 35m. The uppermost interval (unit L), approximately 30m thick, exhibited the highest organic content and original generation potential, thus was studied in greater detail. Unit L was subdivided into seven subunits (L1 to L7, from the base upwards). Among these, subunits L5 and L7 were identified as the most important in terms of quantity and quality of organic matter. Yield maps were configured with the objective of identifying the most attractive areas for the industrial recovery of oil shale resources. Then, volumetric assessments with Monte Carlo probabilistic methods were carried out to quantify the potentially recoverable volumes of oil. Subunit L7 exhibited the highest quantity and quality of organic matter, reaching significant volumes of potentially recoverable oil. Three exploratory scenarios based on yield values (S1 + S2) were considered for volume calculations, seeking to present different exploratory decision-making situations. For the scenario of average yields above 100 mg HC/g rock, the recoverable oil volume was estimated to be 483 million bbl (P90) to 803 million bbl (P10). For the scenario of average yields of 80 mg HC/g rock, the recoverable oil volume was estimated to be 1.4 billion bbl (P90) to 2.3 billion bbl (P10). For the scenario of average yields of 60 mg HC/g rock, the recoverable oil volume was estimated to be 3.2 billion bbl (P90) to 5.0 billion bbl (P10).

Keywords: Oil Shale. Tremembé Formation. Organic Geochemistry. Chemical Stratigraphy. Volume calculation. Monte Carlo method. Area yields.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	A) Localização da Bacia de Taubaté no Estado de São Paulo. (B) Mapa geológico da bacia de Taubaté com a localização dos poços estudados.....	23
Figura 2	Arcabouço estrutural do embasamento da bacia de Taubaté apresenta.....	24
Figura 3	Evolução estratigráfica e tectônica da bacia de Taubaté.....	26
Figura 4	Distribuição global dos tipos de recursos não convencionais de óleo e gás.....	28
Figura 5	Tipos de recursos não convencionais de óleo e gás.....	28
Figura 6	Produção de folhelho betuminoso (oil shale) em milhões de toneladas de depósitos de 1880 a 2010.....	34
Figura 7	Classificação dos folhelhos betuminosos.....	36
Figura 8	Depósitos de folhelhos betuminosos (em milhões de barris). Top 5 dos países na escala mundial em 2011.....	37
Figura 9	Distribuição geográfica dos recursos de folhelho betuminoso (milhões de barris).....	38
Figura 10	Mapa de distribuição dos depósitos de folhelhos betuminosos da Formação Green River nos Estados Unidos.....	41
Figura 11	Contribuição dos diferentes recursos energéticos para a geração de eletricidade em 2007 na Estônia.....	43
Figura 12	Histórico de produção de folhelho betuminoso na China entre 1930 e 2010.....	45
Figura 13	Distribuição dos depósitos não convencionais na China.....	46
Figura 14	Mapa de distribuição dos recursos de folhelhos betuminosos no Brasil.....	50
Figura 15	Teores de óleo para os folhelhos betuminosos da Formação Irati no poço S-03, jazida de São Mateus do Sul, Paraná.....	52

Figura 16	Direitos minerários da Irati Energia no Norte de Santa Catarina e Sul do Rio Grande do Sul.....	53
Figura 17	Principais países com desenvolvimento de tecnologias para produção de óleo de folhelho betuminoso (Shale oil) .....	56
Figura 18	Etapas de desenvolvimento das tecnologias de exploração de Oil Shale. ....	57
Figura 19	Etapas de processamento de folhelho betuminoso. Observar que o resíduo do folhelho não tem destinação adequada.....	58
Figura 20	Exemplo de mineração em superfície.....	59
Figura 21	Técnica de mineração room and Pillar. ....	60
Figura 22	Passos referentes ao processo de retortagem .....	61
Figura 23	Processos de retortagem superficial. ....	63
Figura 24	Retorta do processo Petrosix. ....	66
Figura 25	Fluxograma do processo Kiviter. ....	68
Figura 26	Retorta Fushun.....	70
Figura 27-	Processo Galoter.....	72
Figura 28	Processo TIS de conversão de folhelhos betuminosos em produtos.....	76
Figura 29	Processo MIS de conversão de folhelhos betuminosos em produtos.....	76
Figura 30	Tecnologias relacionadas ao aproveitamento de folhelhos betuminosos.....	80
Figura 31	Leco SC-632, do LGQM-UERJ, utilizado para análise de COT...	84
Figura 32	Pirolisador Rock-Eval. 6 da marca Vinci Technologies, do LGQM-UERJ, utilizado nas análises de pirólise.....	87

Figura 33	Gráfico ilustrativo da relação entre densidade e o rendimento de óleo dos folhelhos das formações Green River e Irati.....	88
Figura 34	Relação entre teor de óleo e densidade para amostras da Formação Irati.....	89
Figura 35	Picnômetro de 25 ml.....	90
Figura 36	Procedimento para medição da densidade da rocha.....	90
Figura 37a	- Caracterização faciológica da formação Tremembé poço TMB-03-SP (parte I).....	98
Figura 37b	Caracterização faciológica da formação Tremembé poço TMB-03-SP (partell).....	99
Figura 38	Fácies descritas no poço TMB-03.....	102
Figura 39	Perfil geoquímico da formação Tremembé no poço TMB-03-SP	107
Figura 40	Correlação entre os teores de COT de amostra das subunidades L da formação Tremembé no local dos poços cortados do perfil A- A'.....	109
Figura 41	Correlação entre os teores de COT de amostra das subunidades L da formação Tremembé no local dos poços cortados do perfil B- B .....	110
Figura 42	Mapas de distribuição da espessura , teores médios de COT e rendimento da subunidade L1 .....	113
Figura 43	Relação entre índice de hidrogênio (IH) versus carbono orgânico total (COT) na subunidade L1.....	114
Figura 44	Mapas de distribuição da espessura, COT e rendimento da subunidade L3.....	119
Figura 45	Relação entre índice de hidrogênio (IH) versus carbono orgânico total (COT) na subunidade L3 .....	120

Figura 46	Mapas de distribuição da espessura, COT e rendimento da subunidade L5.....	124
Figura 47	Relação do índice de hidrogênio (IH) versus COT na subunidade L5.....	125
Figura 48	Mapas de distribuição da espessura, COT e rendimento da subunidade L6.....	128
Figura 49	Relação do índice de hidrogênio (IH) versus COT na subunidade L6.....	129
Figura 50	Mapas de distribuição da espessura, COT e rendimento da subunidade L7.....	132
Figura 51	Relação do índice de hidrogênio (IH) versus COT na subunidade L7.....	133
Figura 52	Gráficos comparativos entre teor de óleo e densidade e para as Formações Irati (gráfico à esquerda) e Tremembé (gráfico à direita).....	136
Figura 53	Mapas de rendimento por subunidade, usados para estimar a média das áreas e o desvio padrão.....	139
Figura 54	Mapas das áreas de rendimento por subunidade.....	140
Figura 55	Contribuição do total de óleo por subunidade para o cutoff de 100 mg HC/g rocha.....	143
Figura 56	Contribuição do total de óleo por unidade para o cutoff de 80 mg HC/g rocha .....	145
Figura 57	Contribuição do total de óleo por unidade para o cutoff de 60 mg HC/g rocha. ....	147
Figura 58	Perfil de referência de Campos (1952) exibindo os pacotes econômicos (A a I) e seus respectivos teores de óleo. ....	152
Figura 59	Correlação dos pacotes econômicos do perfil de referência do	

	trabalho de Campos (1952) com as subunidades L1 a L7 do poço TMB-03-SP.....	156
Figura 60	Comparação dos teores de óleo das camadas mais ricas das Formações Irati (esquerda) e Formação Tremembé (direita).....	156

## LISTA DE TABELAS147

Tabela 1 –	Avaliação de recursos na Formação Tremembé.....	53
Tabela 2 –	Classificação e etapas de desenvolvimento de algumas tecnologias de retortagem em superfícies (ex situ) .....	59
Tabela 3 –	Comparação entre as tecnologias dos países produtores de Oil Shale .....	70
Tabela 4 –	Classificação e etapas de desenvolvimento de algumas tecnologias de retortagem in situ .....	74
Tabela 5 –	Informações sobre os poços estudados.....	79
Tabela 6 –	Terminologia Recomendada pelo SPE-PRMS .....	93
Tabela 7 –	Associação de Fácies e Subambientes de deposição propostos neste estudo.....	101
Tabela 8 –	Tabela de espessura, valores médios de COT, S1, S2 e IH para a unidade L nos poços estudados.....	105
Tabela 9 –	Dados de densidade gerados na pesquisa, com os respectivos valores de COT e Teor de óleo para as unidades L7, L6, L5.....	131
Tabela 10 –	Parâmetros de entrada ( <i>inputs</i> ) utilizados na simulação Monte Carlo para o cenário de 100 mg HC / g Rocha.....	138
Tabela 11	Resultado probabilístico para um <i>cutoff</i> de rendimento de 100 mg HC/g rocha, considerando-se o somatório das subunidades L1, L3, L5, L6 e L7.....	138
Tabela 12 –	Parâmetros de entrada ( <i>inputs</i> ) utilizados na simulação Monte Carlo para o cenário de rendimento mínimo de 80 mg HC / g Rocha.....	140
Tabela 13 –	Resultado probabilístico para um <i>cutoff</i> de rendimento de 80 mg HC/g rocha, considerando-se o somatório das subunidades L1, L3, L5, L6 e L7.....	140
Tabela 14 –	Parâmetros de entrada ( <i>inputs</i> ) utilizados na simulação Monte Carlo para o cenário de rendimento mínimo de 80 mg HC / g Rocha.....	142

Tabela 15 – Resultado probabilístico para um <i>cutoff</i> de rendimento de 60 mg HC/g rocha, considerando-se o somatório das subunidades L1, L3, L5, L6 e L7.....	142
Tabela 16 – Volume total de óleo para cada unidade nos três cenários.....	144
Tabela 17 – Comparação entre a densidade e o teor de óleo entre as subunidadesL1, L3, L5, L6 e L7.....	145
Tabela 18 – Tabela de comparação da área e barris em Campos em 1952? e este trabalho.....	147
Tabela 19 – Comparação dos parâmetros das camadas mais enriquecidas das Formações Irati e Tremembé visando a avaliação da potencialidade econômica.....	152

## LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

Bbl	barril de petróleo
CNCIC	<i>China National Chemical Information Center</i>
COT	Carbono orgânico total
DEPA/FGEL	Departamento de Estratigrafia e Paleontologia/Faculdade de Geologia
DOE	<i>U.S.Department of Energy</i>
EASAC	<i>European Academic Science Advisor Council</i>
EIA	<i>US Energy Information Administration.</i>
EPC	<i>Energy Policy Act</i>
HC/Ton	Hidrocarbonetos/tonelada
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IH	Índice de hidrogênio
INOG:	Instituto Nacional de Óleo e Gás
IO	Índice de oxigênio
Ma	Milhões de anos
MO	Matéria orgânica
PROMINP/ CTMA	Programa de Mobilização da Indústria Nacional de Petróleo e Gás Natural / Comitê Temático de Meio Ambiente
RCSB	<i>Rift Continental do Sudeste do Brasil</i>
S1	Quantidade de hidrocarbonetos livres
S2	Potencial gerador de hidrocarbonetos
SIX	Unidade de Operações da Industrialização do Xisto
SPE	<i>Society of Petroleum Engineers</i>
T <sub>máx</sub>	Temperatura máxima de pirólise
Ton	toneladas
WEC	<i>World Energy Council</i>
WER	<i>World Energy Resources</i>

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
1	<b>OBJETIVO</b> .....	20
2	<b>MOTIVAÇÃO</b> .....	21
3	<b>ÁREA DE ESTUDO</b> .....	22
3.1	<b>Características Gerais</b> .....	22
3.2	<b>Arcabouço geotectônico</b> .....	23
3.3	<b>Evolução tectono-estratigráfica</b> .....	24
4	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	27
4.1	<b>Hidrocarbonetos não convencionais</b> .....	27
4.1.1	<u>Gás não convencional</u> .....	29
4.1.2	<u>Óleos não convencionais</u> .....	30
4.2	<b>Folhelhos Betuminosos (Oil Shale)</b> .....	31
4.2.1	<u>O termo Xisto betuminoso: histórico de sua utilização e os conceitos mais atuais</u> .....	32
4.3	<b>História da exploração</b> .....	32
4.4	<b>Classificação de folhelho betuminosos</b> .....	35
4.5	<b>Recursos de folhelhos betuminosos no mundo</b> .....	36
4.5.1	<u>Ocorrências mais relevantes</u> .....	38
4.5.1.1	Estados Unidos.....	38
4.5.1.2	Estônia.....	41
4.5.1.3	China.....	44
4.5.1.3.1	Fushun.....	46
4.5.1.3.2	Maoming.....	47
4.6	<b>Recursos de folhelhos betuminosos no Brasil</b> .....	
4.6.1	<u>Histórico de exploração</u> .....	47
4.6.2	<u>Principais depósitos</u> .....	49
4.6.2.1	Formação Irati.....	50
4.6.2.2	Formação Tremembé.....	53
5	<b>TECNOLOGIAS DE EXPLORAÇÃO</b> .....	56
5.1	<b>Depósitos próximos à superfície</b> .....	58

5.1.1	<u>Técnicas de mineração</u> .....	58
5.1.2	<u>Retortagem de folhelhos betuminosos em superfície (EX SITU)</u> .....	61
5.2	<b>Tecnologias em uso comercial</b> .....	65
5.2.1	<u>Processo Petrosix</u> . ....	65
5.2.2	<u>Processo Kiviter</u> .....	67
5.2.3	<u>Processo Fushun (China)</u> .....	69
5.3.4	<u>Processo Galoter</u> .....	71
5.3	<b>Depósitos em profundidade (in situ)</b> .....	74
5.3.1	<u>Aquecimento in situ</u> .....	74
5.4	<b>Perspectivas Futuras</b> .....	79
6	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	81
6.1	<b>Amostragem</b> .....	81
6.2	<b>Análises Geoquímicas</b> .....	83
6.2.1	<u>Carbono Orgânico Total</u> .....	83
6.2.2	<u>Pirólise Rock-Eval</u> .....	85
6.3	<b>Densidade</b> .....	88
6.4	<b>Cálculos de reservas</b> .....	92
6.4.1	<u>Simulação Monte Carlo</u> .....	93
7	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	97
7.1	<b>Fácies Sedimentares</b> .....	97
7.1.1	<u>Descrição das fácies</u> .....	100
7.2	<b>Associação de Fácies e Ciclos deposicionais</b> .....	103
7.3	<b>Caracterização das unidades quimioestratigráficas</b> .....	105
7.3.1	<u>Subunidade L1</u> .....	111
7.3.1.1	Caracterização Faciológica.....	111
7.3.1.2	Caracterização Geoquímica.....	111
	Carbono orgânico total.....	111
	Índice de hidrogênio.....	111
7.3.1.3	Interpretação paleoambiental. ....	112
7.3.2	<u>Subunidade L2</u> .....	115
7.3.2.1	Caracterização Faciológica.....	115
7.3.2.2	Caracterização Geoquímica.....	115
	Carbono orgânico total.....	115

	Índice de Hidrogênio.....	115
7.3.2.3	Interpretação paleoambiental.....	115
7.3.3	<u>Subunidade L3</u> .....	117
7.3.3.1	Caracterização Faciológica.....	117
7.3.3.2	Caracterização Geoquímica.....	117
	Carbono orgânico total.....	117
	Índice de hidrogênio.....	117
7.3.3.3	Interpretação paleoambiental.....	118
7.3.4	<u>Subunidade L4</u> .....	121
7.3.4.1	Caracterização Faciológica.....	121
7.3.4.2	Caracterização Geoquímica.....	121
	Carbono orgânico total.....	121
	Índice de Hidrogênio.....	121
7.3.4.3	Interpretação paleoambiental.....	122
7.3.5	<u>Subunidade L5</u> .....	122
7.3.5.1	Caracterização Faciológica.....	122
7.3.5.2	Caracterização Geoquímica.....	122
	Carbono orgânico total.....	122
	Índice de hidrogênio.....	122
7.3.5.3	Interpretação paleoambiental.....	123
7.3.6	<u>Subunidade L6</u> .....	126
7.3.6.1	Caracterização Faciológica.....	126
7.3.6.2	Caracterização Geoquímica.....	126
	Carbono orgânico total.....	126
	Índice de hidrogênio.....	126
7.3.6.3	Interpretação paleoambiental.....	127
7.3.7	<u>Subunidade L7</u> .....	130
7.3.7.1	Caracterização Faciológica.....	130
7.3.7.2	Caracterização Geoquímica.....	130
	Carbono orgânico total.....	130
	Índice de hidrogênio.....	130
7.3.7.3	Interpretação paleoambiental.....	131
7.4	<b>Densidade</b> .....	134

7.5	<b>Cálculos de volume</b> .....	137
7.5.1	<u>Cálculo volumétrico considerando cutoff de 100 mg HC/g rocha</u>	141
7.5.2	<u>Cálculo volumétrico considerando cutoff de 80 mg HC/g rocha</u>	143
7.5.3	<u>Cálculo volumétrico considerando cutoff de 60 mg HC/g rocha.</u>	145
7.5.4	<u>Discussão</u> .....	149
7.6	<b>Comparação com os dados de Campos (1952)</b> .....	150
7.7	<b>Comparação com o folhelho betuminoso da Formação Irati</b> .....	154
8	<b>CENÁRIOS TECNOLÓGICOS</b> .....	157
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	159
	CONCLUSÕES.....	163
	REFERÊNCIAS.....	166
	APÊNDICE.....	176

## INTRODUÇÃO

No atual contexto mundial, o petróleo é a base energética de nossa sociedade. Seu consumo crescente a nível global e sua disponibilidade limitada têm motivado muitos países ricos em recursos não convencionais a investigar meios para produzir e usar o petróleo oriundo dessas fontes.

Pelo fato do petróleo não ser renovável, estudos que busquem uma alternativa para manter essa matriz energética produtiva são muito importantes. Uma alternativa é o folhelho betuminoso (*Oil Shale*). Tais recursos têm sido investigados por pesquisadores e empresas que nos últimos anos vêm buscando maneiras de tornar esses recursos economicamente viáveis.

Os óleos não convencionais podem ser divididos em *oil sands* (arenito impregnado com óleo), *tight oil* (óleo em reservatórios fechados) e *oil shale* (folhelho betuminoso). O gás não convencional, por sua vez, tem sido subdividido nas seguintes categorias: *tight gas* (gás em reservatórios fechados), *shale gas* (gás de folhelho), *coal-bed methane* (gás de carvão) e *gas hydrates* (hidratos de gás).

A indústria do folhelho betuminoso não é uma atividade recente, sendo seu surgimento anterior ao da indústria do petróleo. No entanto, devido às amplas vantagens comparativas do petróleo, tanto no plano econômico-tecnológico quanto nos aspectos ambientais associados ao seu aproveitamento, essa indústria não-convencional tem sido historicamente relegada a um plano secundário, só sendo efetivamente desenvolvida em situações de exceção, como em casos de guerra (BARROS e RAMOS, 1982).

Folhelhos betuminosos apresentam potencial de geração de hidrocarbonetos. São rochas com grande quantidade de matéria orgânica em sua matriz, e esta, pode ser convertida em óleo se for aquecida por processos industriais, o que constitui um processo de geração artificial. Na natureza a matéria orgânica é transformada em óleo por meio do soterramento ou pelo efeito das intrusões ígneas.

No cenário atual, onde são investidos recursos significativos em pesquisas com o objetivo de manter a indústria energética do petróleo produtiva, o estudo de

geração de óleo não convencional por meio do aquecimento industrial da matéria orgânica representa tema de interesse estratégico para pesquisadores e empresas.

O interesse pelos folhelhos betuminosos da Formação Tremembé data desde o final do século XIX, onde entre os anos de 1881 e 1897, a Cia. Óleos Minerais de Taubaté extraía óleo desses folhelhos para utilização na iluminação no município de Taubaté. Esta empresa, juntamente com a Companhia Industrial de Rochas Betuminosas (CIRB), estudou essa rocha com um viés exploratório para a produção de óleo devido à necessidade de outra fonte complementar ao petróleo.

Vários estudos foram feitos pelos técnicos da Petrosix e os resultados obtidos apontavam que as rochas da Formação Irati, localizada no estado do Paraná, eram mais adequados para dar início à industrialização do que a Formação Tremembé (Vale do Paraíba). Todavia, apesar de estudos desenvolvidos viabilizarem a exploração na Bacia do Paraná, ainda há carência de dados e informações precisas que permitam chegar ao potencial gerador original e, posteriormente, ao volume deste recurso na Formação Tremembé.

A existência de altíssimos valores de matéria orgânica, presença de pacotes contínuos e de espessuras e profundidades similares ou mesmo mais atrativas que as encontradas na formação irati indicam a necessidade de estudos para o conhecimento detalhado da extensão e volume deste recurso na bacia de Taubaté.

## 1 OBJETIVOS

Este trabalho tem os seguintes objetivos:

- a) Caracterização sedimentológica da Formação Tremembé.
- b) Detalhamento da Formação Tremembé utilizando a estratigrafia química e a integração dos dados dentro de um arcabouço de estratigrafia de sequências de alta resolução, buscando definir e rastrear ciclos deposicionais.
- c) Avaliar o conteúdo orgânico e o potencial gerador original da matéria orgânica da Formação Tremembé.
- d) Quantificar o volume de hidrocarbonetos que poderão ser gerados por procedimento industrial.
- e) Realizar a distribuição dos valores médios de rendimento de óleo para os intervalos de folhelhos betuminosos mais interessantes do ponto de vista volumétrico, visando contribuir para identificação de áreas que apresentem um bom potencial para exploração econômica.
- f) Verificar tendências e locais mais atrativos, em termos do potencial de geração e recuperação de hidrocarbonetos, através de simulações probabilísticas, visando assim, estimar a quantidade de óleo que pode ser obtido por meio do processamento industrial dos intervalos de folhelhos betuminosos mais ricos.
- g) Comparação geológica com os folhelhos betuminosos da Formação Irati.
- h) Apontar tecnologias de aquecimento que melhor se adequam as características geológicas dos folhelhos betuminosos da Formação Tremembé.

## 2 MOTIVAÇÃO

Por ser um grande consumidor de petróleo e gás natural, os Estados Unidos apresentaram, nos últimos anos, declínio de sua produção de petróleo a partir de jazidas convencionais. Desta maneira, a ampliação do aproveitamento dos recursos não convencionais nesse país se fez necessário. O avanço tecnológico das atividades de perfuração, como o fraturamento hidráulico, contribuiu para viabilizar o aproveitamento dos recursos petrolíferos não convencionais nos Estados Unidos o que levou ao fortalecimento da economia americana, impactando globalmente a indústria petrolífera, e aumentando a importância desse tipo de recurso no cenário mundial (PROMINP/CTMA, 2017.)

Com base no resultado positivo de empreendimentos em países como os Estados Unidos e o Canadá, o governo brasileiro vem implementando ações no sentido de quantificar os volumes de recursos petrolíferos não convencionais no País. O Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, do Ministério de Minas e Energia – MME, tem fomentado tanto a aquisição de dados geológicos, quanto a reavaliação das informações geológicas disponíveis nas bacias maduras e de novas fronteiras (PROMINP/CTMA, 2017)

A utilização do folhelho betuminoso (*oil shale*) como fonte de hidrocarbonetos já está difundida em alguns países. Estima-se que depósitos de *oil shale* ocorram em 33 países do globo, abrangendo todos os continentes. Dentre estes, três países se destacam (EUA, Rússia e Brasil), sendo responsáveis por 86% dos recursos mundiais (BRENDOW, 2003). Os Estados Unidos têm os maiores depósitos conhecidos de *oil shale* e isso representa cerca de 75% dos recursos conhecidos

Nesse contexto, o Brasil apresenta um enorme potencial de jazimentos não convencionais a serem exploradas nas mais diferentes bacias sedimentares de seu território, e em particular os folhelhos betuminosos. Dentre as jazidas para exploração não convencional de hidrocarbonetos no Brasil, aquelas relacionadas aos depósitos de folhelhos betuminosos (*oil shale*) da formação Tremembé na bacia de Taubaté, localizada no estado de São Paulo, merecem atenção em função de sua grande potencialidade e a carência de dados de geoquímica orgânica atualizados e sistematicamente integrados ao contexto estratigráfico e sedimentológico.

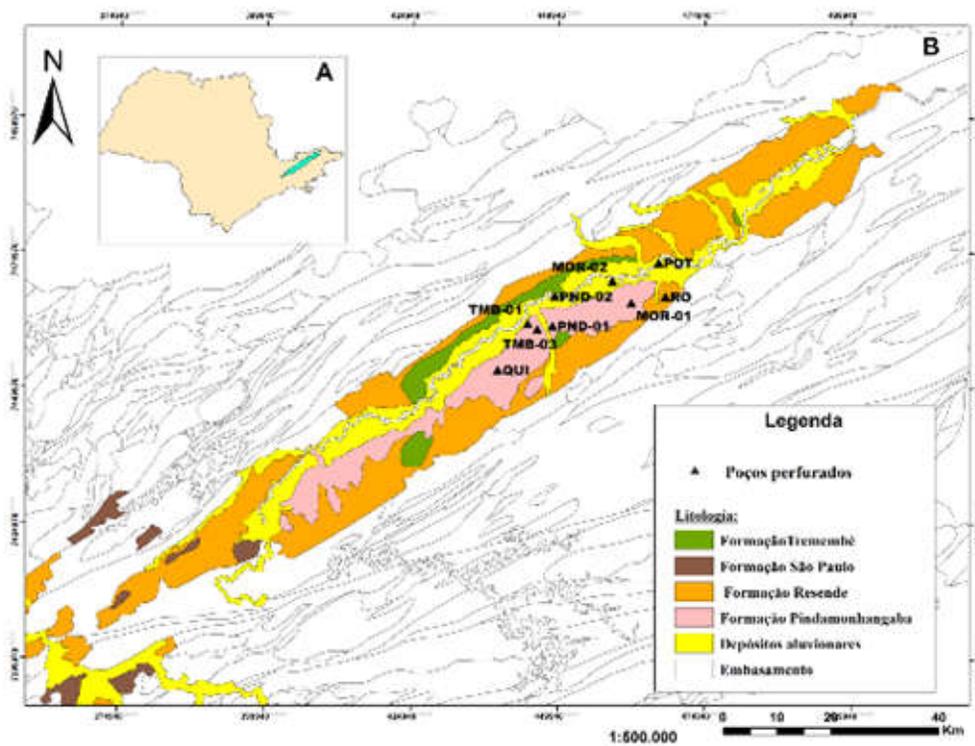
### 3 ÁREA DE ESTUDO

#### 3.1 Características Gerais

A área de estudo está localizada na Bacia de Taubaté, na região leste do Estado de São Paulo e inserida geograficamente no vale do rio Paraíba do Sul. A Bacia de Taubaté apresenta comprimento da ordem de 170 km e largura média de 20 km. A espessura sedimentar média é de 500 m, com máximos de 800 m (FERNANDES, 1993) (Figura 1).

A Bacia de Taubaté, juntamente com as bacias de São Paulo, Resende, Volta Redonda, Curitiba e Gráben da Guanabara, forma o Sistema de Riftes da Serra do Mar (SRSM) (ALMEIDA, 1976), expressão da evolução Terciária da região sul-sudeste do Brasil. Constitui-se numa Bacia do tipo rifte, apresentando uma sedimentação tipicamente continental. A sedimentação é sintectônica, com depósitos conglomeráticos associados a leques aluviais sedimentares de granulometria grossa nas bordas falhadas da bacia, além de depósitos arenosos e argilosos na sua parte central, ligados a ambientes de sedimentação fluvio-lacustres (APPI et. al., 1986; CHANG et al., 1989; RICCOMINI, 1989; RICCOMINI et. al., 2004).

Figura 1 – Localização da Bacia de Taubaté no Estado de São Paulo e Mapa geológico da bacia de Taubaté com a localização dos poços estudados.



Nota: O destaque (A) mostra a localização da Bacia de Taubaté no Estado de São Paulo. (B) é o mapa geológico da bacia de Taubaté com a localização dos poços estudados. Fonte: (A) A autora, 2017. (B) Modificado de CPRM-2004.

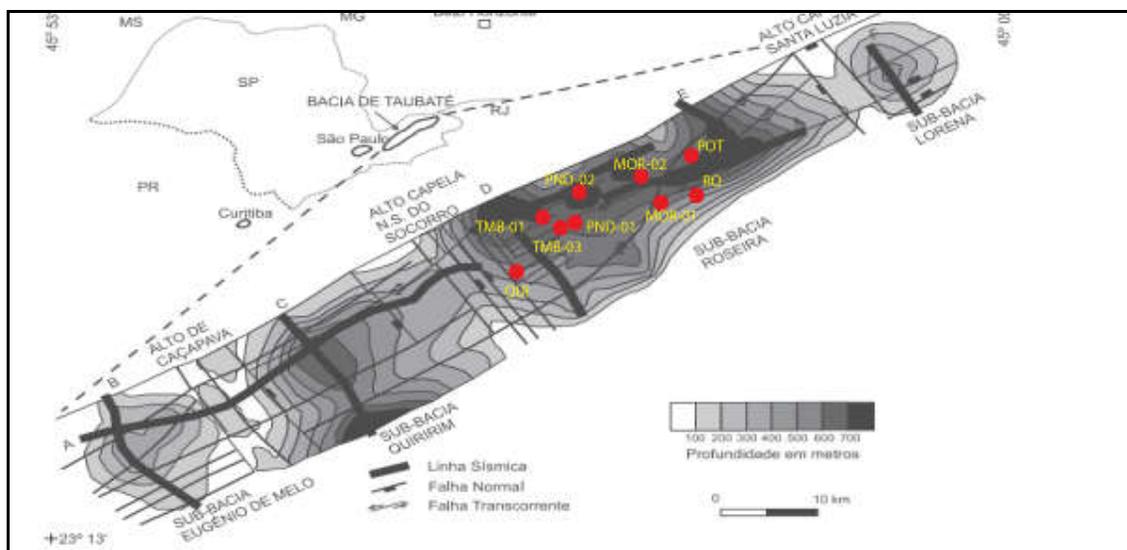
### 3.2 Arcabouço geotectônico

A feição geológica na qual a bacia se encaixa foi originalmente denominada Sistema de riftes da Serra do Mar por Almeida (1976), que procurou demonstrar o vínculo genético entre as depressões tectônicas - parcialmente ocupadas por bacias sedimentares - e regiões montanhosas soerguidas por falhas, com o notável acidente topográfico do Sudeste do Brasil representado pela Serra do Mar. Esta denominação foi posteriormente alterada por Riccomini (1989) para *Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB)* com o propósito de demonstrar que engloba uma região maior que a Serra do Mar, e o termo *rift* foi usado no singular por ele entender que a feição era contínua. Zalán e Oliveira (2005) propuseram a denominação

Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil (SRCSB), com a finalidade de enfatizar a idade geológica desse processo.

Estudos de sondagens (HASUI E PONÇANO, 1978), linhas sísmicas (MARQUES, 1990) e dados gravimétricos (FERNANDES E CHANG, 2001) indicam que a bacia possui altos estruturais internos. Esta estruturação interna da bacia é caracterizada por grábens assimétricos, limitados por falhas e que, ao longo da bacia, mudam a vergência formando um padrão alternado (FERNANDES E CHANG, 2001) (Figura 2). Os falhamentos principais constatados nas unidades inferiores (embasamento) ao Grupo Taubaté (Figura 2) propagam-se para o topo deste grupo, indicando que os mesmos falhamentos controlaram a deposição dos sedimentos do Grupo Taubaté (MARQUES, 1990).

Figura 2 - Arcabouço estrutural do embasamento da bacia de Taubaté



Fonte: MARQUES, 1990. Nota: Apresentado por Marques (1990) com base em linhas sísmicas de reflexão. Também está ilustrada a localização dos poços estudados.

### 3.3 Evolução tectono-estratigráfica

Segundo Riccomini (1989), o preenchimento da Bacia de Taubaté pode ser dividido em cinco fases tectônicas (Figura 3a e b). A primeira fase, objeto deste

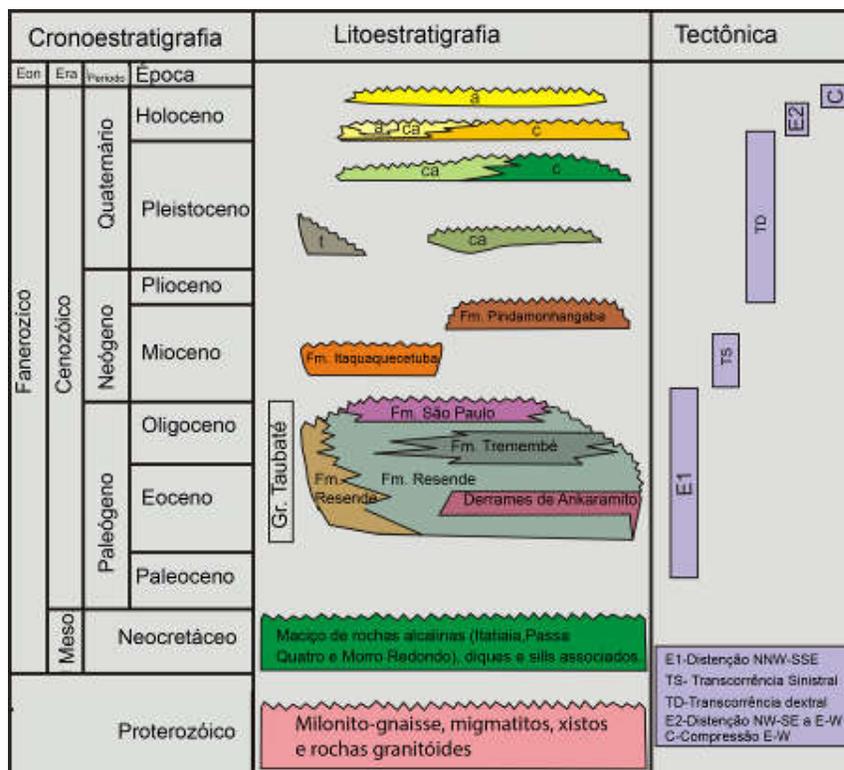
estudo, corresponde a uma fase distensiva, na qual ocorreu a deposição de sedimentos sintectônicos do Grupo Taubaté, no Eoceno-Oligoceno (Figura 3a).

De acordo com a concepção de Riccomini (1989), o Grupo Taubaté é composto pelas seguintes formações (Figura 3a): Resende, Tremembé e São Paulo. Neste contexto os depósitos da Formação Resende (Neo-Eoceno a Oligoceno), unidade basal e lateral do Grupo Taubaté (Figura 3a), são conglomerados nas áreas proximais e lamitos nas porções medianas e distais dos leques aluviais (Figura 3b). Já os depósitos sedimentares da Formação São Paulo (Oligoceno), unidade do topo do Grupo Taubaté (Figura 3a), estão relacionados a sistemas fluviais meandranes. (Figura 3b).

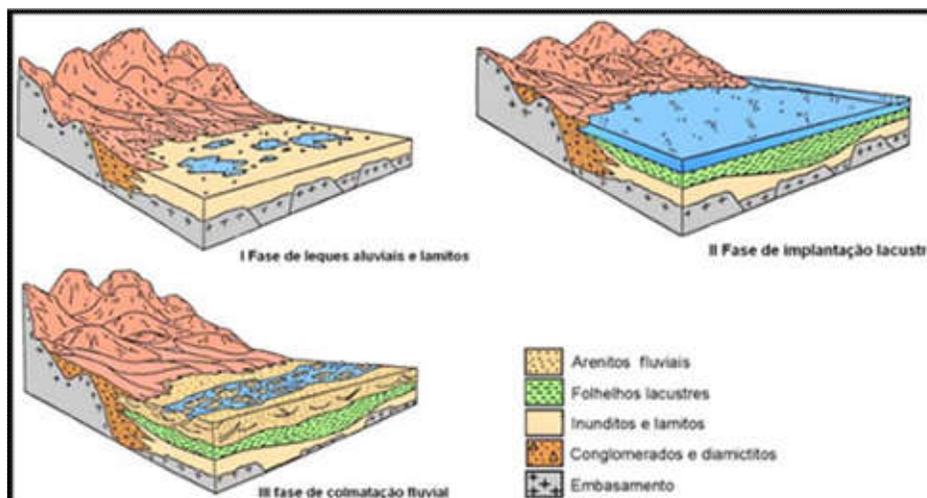
A Formação Tremembé localiza-se na porção intermediária do Grupo Taubaté (Figura 3a), sendo composta por sedimentos de sistema lacustre, representados por argilitos verdes maciços, ritmitos de folhelhos e margas, dolomitos e arenitos (Figura 3b). Riccomini (1989) interpreta a Formação Tremembé como um sistema lacustre do tipo playa-lake, de idade oligocênica, (34-23,5 Ma) desenvolvido na porção central da Bacia de Taubaté e de forma mais restrita, na Bacia de São Paulo, ambas integrantes do Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB). A espessura máxima registrada desta unidade na bacia foi de cerca de 400 m (SAMPOL, 2007).

Figura 3 – Evolução estratigráfica e tectônica da bacia de Taubaté.

(A)



(B)



Legenda: (A) Carta Cronolitoestratigráfica do segmento central do Rift Continental do Sudeste do Brasil, (B) Evolução sedimentar da bacia de Taubaté

Nota: (A) Também estão ilustradas suas fases tectônicas. Letras: depósitos de tálus; c - depósitos colúvies; ca - depósitos colúvio-aluviais; a - depósitos aluviais.

Fonte: RICCOMINI et al., 2004. (Riccomini et al., 1987)

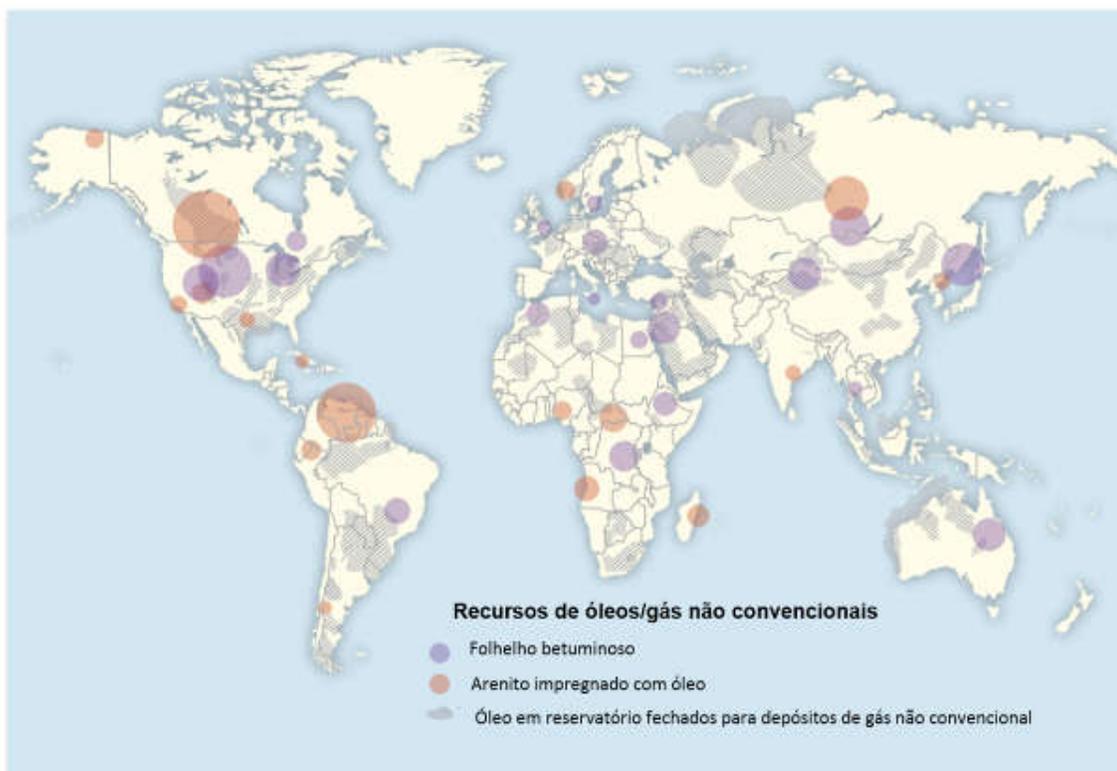
## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 Hidrocarbonetos não convencionais

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), embora novos suprimentos de hidrocarbonetos líquidos tenham sido reconhecidos, os óleos não convencionais ainda precisam ser rigorosamente definidos. De um modo geral, óleos não convencionais não podem ser produzidos, transportados e/ou refinados usando técnicas tradicionais. Eles exigem novas técnicas de produção que gastam mais energia e novos processos para lidar com seus posicionamentos inacessíveis ou composições incomuns. De maneira geral, não podem ser recuperados através do bombeamento em seu estado natural, precisam ser aquecidos ou diluídos. A figura 4 mostra a distribuição global dos hidrocarbonetos não convencionais (GORDON,2012)

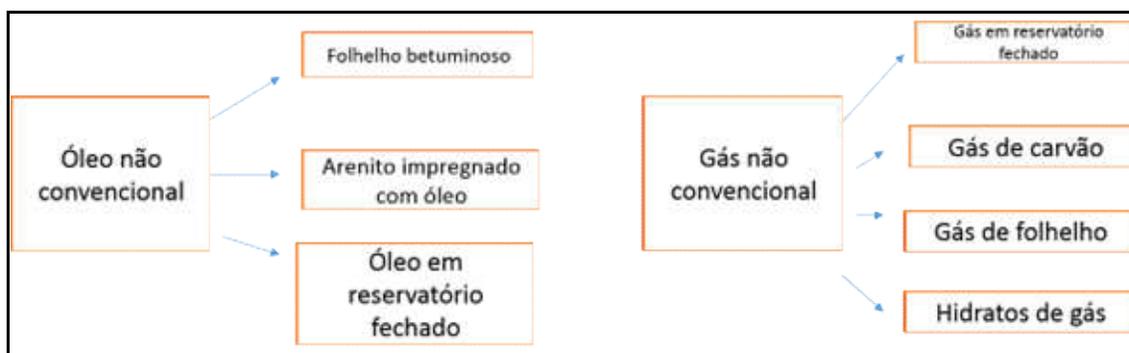
Os óleos não convencionais podem ser divididos em *oil sands* (arenito impregnado com óleo), *tight oil* (óleo em reservatórios fechados) e *oil shale* (folhelho betuminoso). O gás não convencional, por sua vez, tem sido subdividido nas seguintes categorias: *tight gas* (gás em reservatórios fechados), *shale gas* (gás de folhelho), *coal-bed methane* (gás de carvão) e *gas hydrates* (hidratos de gás) (ROGNER, 1997), (Figura 5).

Figura 4 - Distribuição global dos tipos de recursos não convencionais de óleo e gás.



Fonte: GORDON, 2012.

Figura 5 - Tipos de recursos não convencionais de óleo e gás.



Fonte: A autora (2017)

#### 4.1.1 Gás não convencional.

A chamada revolução energética dos Estados Unidos ocorreu a partir da exploração de gás natural oriundo de fontes não convencionais, fazendo com que o mundo reconhecesse essa nova fronteira exploratória e iniciando a internacionalização desse mercado (YERGIN, 2011).

De modo geral, existem quatro tipos de acumulações não convencionais de gás natural (Figura 4). A mais conhecida é o chamado gás em folhelho (*shale gas*), conhecido também (apesar de erroneamente) como gás de xisto, popularizado pelo recente boom de produção nos EUA. Além deste, existem também o CBM (coal bed methane), que consiste em geração de metano a partir de estratos de carvão mineral, o gás em reservatório fechado ou *tight gas*, característicos de reservatórios de baixa permeabilidade, e o hidrato de gás, onde as moléculas de gás são encapsuladas pelas moléculas de água. O que define esses tipos de acumulações de gás natural como não convencionais, além da baixa permeabilidade, é uma taxa de recuperação média de 20%, que é inferior à média dos chamados reservatórios convencionais, que varia entre 35 a 60%. Portanto, necessita-se da implantação de diferentes técnicas exploratórias que favoreçam a viabilidade econômica dos depósitos não convencionais (DAS VIRGENS, 2011).

Os gases são considerados não convencionais devido às características geológicas da rocha reservatório e não por causa de sua composição, que a rigor, possui a mesma composição do dito gás “convencional” que é basicamente metano ( $\text{CH}_4$ ), com percentuais menores de propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) entre outros (ANP, 2013; EIA, 2013).

Desta forma, atualmente as principais modalidades de depósitos de gás não convencionais são assim definidas:

*Shale gas* (gás de folhelho): trata-se de gás natural aprisionado em rochas de granulometria fina (folhelho) e rica em matéria orgânica. Para que o gás seja recuperado é necessária a estimulação artificial que é feita através de tecnologias com fraturamento hidráulico (*fracking*) e poços horizontais.

*Coal-bed Methane* (CBM) (gás de carvão): gás natural contido no carvão. O componente principal é o gás metano. Por causa da baixa permeabilidade, o gás só

é produzido se houver a despressurização do reservatório, o que se dá geralmente por fraturamento.

*Tight gas* (gás em reservatório fechado): gás natural encontrado em rochas de baixa permeabilidade, incluindo arenitos, siltitos, carbonatos, bem como rochas metassedimentares. Este tipo de formação é encontrada em diversos países, porém, os EUA têm liderado a produção e exploração. A produção necessita de estimulação artificial como fraturamento hidráulico (*fracking*), que adiciona custos à produção.

*Gas Hydrates* (Hidratos de gás): O gás metano fica contido em locais formados pela rede cristalina de moléculas de água. Os hidratos preenchem os espaços vazios entre os sedimentos e dessa forma podem servir como selo impedindo que o gás natural livre abaixo dele se desloque. Podem ser encontrados solo submarino, sedimentos oceânicos, em sedimentos de lagos profundos.

#### 4.1.2 Óleos não convencionais

Os óleos não convencionais são tipicamente identificados por suas características, sejam eles depósitos de *oil sands* (betume) ou de *oil shale* (querogênio). Estes óleos são mais pesados que o óleo contido em reservatório convencional de menor qualidade (GORDON, 2012).

Os hidrocarbonetos sólidos, líquidos e gasosos não convencionais podem ser transformados em produtos petrolíferos. Mas estes óleos extrapesados e impuros requerem gastos de energia muito grandes em seu processamento. Alguns óleos são efetivamente sólidos e devem ser removidos através da mineração ou aquecidos no local (*in situ*) até que fluam. Estes óleos tendem a ser menos valiosos do que o óleo convencional, que é prontamente refinado nos produtos de petróleo mais comercializáveis pelos padrões de hoje (GORDON, 2012).

Atualmente as principais modalidades de depósitos de óleo não convencional são assim definidas:

*Oil sands* (arenitos impregnados com óleo): São arenitos parcialmente consolidados contendo argilas, água e betume. Pelo fato do óleo ser muito viscoso, ele flui de maneira muito lenta e sua produção envolve a aplicação de métodos que visem à melhoria das condições de ascensão do óleo, tais como aplicação de calor, vapor, solventes, etc. (ROGNER, 1997).

*Tight oil* (óleo em reservatório fechado): óleo encontrado em rochas de baixa permeabilidade, incluindo arenito, siltito, folhelho e carbonatos. A produção econômica ocorre por fraturamento hidráulico e usa com frequência a tecnologia de exploração através de poços horizontais - a mesma empregada na produção do gás de folhelho.

*Oil shale* (Folhelho betuminoso): São rochas que contêm matéria orgânica em sua matriz mineral que não foi transformada em óleo devido à pequena profundidade de soterramento. Em geral essas rochas são compostas por argilas, siltes, matéria orgânica insolúvel (querogênio) e, eventualmente, carbonatos.

#### 4.2 Folhelhos Betuminosos (*Oil Shale*)

Folhelhos betuminosos são assim denominados por apresentarem altas concentrações de matéria orgânica na sua composição, contendo em média 3-10% de carbono orgânico (em contraposição aos outros tipos de folhelhos que contêm em torno de 1%), geralmente na forma de querogênio ou betume (óleo). O betume é o óleo que pode ser extraído da rocha através de solventes de petróleo. O querogênio é a matéria orgânica presente na rocha, que não é solúvel em solventes e que, se for aquecida por processos industriais, transforma-se em óleo. Consequentemente são potenciais rochas-fonte de hidrocarbonetos, sendo comercialmente conhecido como folhelho betuminoso ou folhelho pirobetuminoso. Além da matéria orgânica, os folhelhos betuminosos contêm material inorgânico, principalmente quartzo detrítico, argilominerais, micas, sulfetos (pirita na forma de nódulos, grãos disseminados ou substituindo microfósseis) e concentrações anômalas de U, V, Ni e Cu. Ressalta-se que também podem ocorrer carbonatos associados em sua matriz mineral (folhelho betuminoso carbonático) (TUCKER, 1992).

#### 4.2.1 O termo Xisto betuminoso: histórico de sua utilização e os conceitos mais atuais

No Brasil, o termo xisto betuminoso é muito utilizado para fazer referência a folhelhos que contém querogênio disseminado em sua matriz mineral que, sob ação de calor, se decompõe em gás e óleo. Mas de acordo com Mesquita (1978), a designação xisto betuminoso é dada de maneira errada a essas rochas sedimentares.

O termo xisto é impróprio para essas rochas sedimentares que contém material carbonoso, por ser um termo que faz referência a rochas de médio grau metamórfico.

O termo xisto betuminoso já é bastante difundido, sendo que os próprios técnicos e pesquisadores continuam a chamar essas rochas de xisto betuminoso em vez de se referirem como folhelhos betuminosos, que é a o mais correto. Neste trabalho será usado o termo folhelho betuminoso. Em inglês folhelho betuminoso é denominado *Oil Shale*.

De acordo com a forma que se possa extrair este óleo, os folhelhos podem ser classificados em betuminosos e pirobetuminosos. Nos betuminosos, o óleo (betume) encontra-se apenas impregnado na parte inorgânica da rocha, podendo ser retirado através dos solventes normais de petróleo. Nos pirobetuminosos, a matéria orgânica, denominada querogênio, não é solúvel em solventes normais. No entanto, quando aquecida a temperaturas de 400°C a 500°C, em atmosfera sem oxigênio pode gerar óleo através de um processo conhecido por retortagem (RAMOS, 1981).

#### 4.3 **História da exploração**

A exploração de folhelho betuminoso teve início em 1694, na Escócia, com a produção de petróleo através do aquecimento destes folhelhos. Somente em 1837 na França, com a implementação da primeira planta para extração de óleo cru e

outros produtos, estes folhelhos foram explorados em escala industrial. Um melhorado processo industrial de larga escala foi desenvolvido na Escócia em 1850 (MACKLEY et al., 2012).

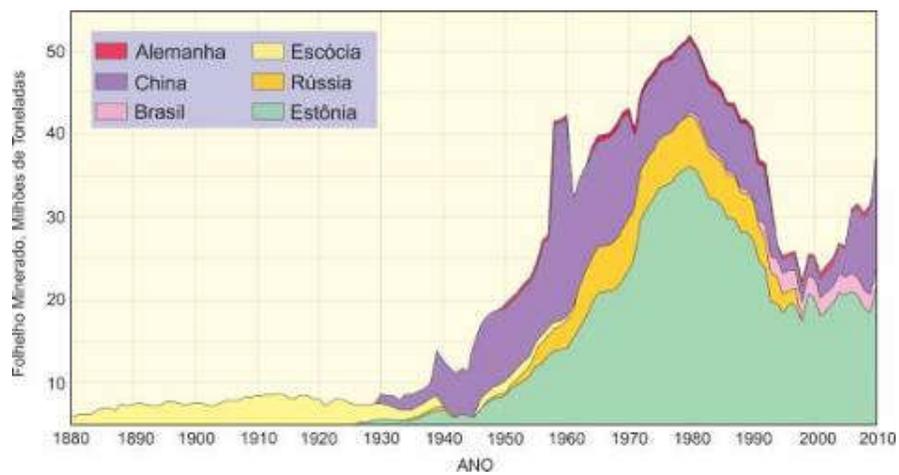
Em escala global, plantas de pequeno porte de extração de óleo foram construídas na Austrália, Brasil e Estados Unidos no final do século XIX, e no início de século XX, China, Estônia, Nova Zelândia, África do Sul, Espanha, Suécia e Suíça produziram óleo a partir de folhelho. A maioria das produções parou no meio do século XX por causa da descoberta de grandes suprimentos de óleo cru no Oriente Médio (EASAC, 2007).

Quantidades consideráveis de folhelho betuminoso são mineradas na Estônia, Rússia, China, Brasil, Austrália e Alemanha. A indústria do folhelho betuminoso na Estônia é a mais desenvolvida no mundo (EASAC, 2007).

Allix et al. (2011) compilam uma figura que ilustra a produção de folhelho betuminoso de vários países ao longo de 120 anos (Figura 6). A produção mundial atingiu o pico em 1980, quando 47 milhões de toneladas de folhelho betuminosos foram mineradas. Esse pico coincide com o início de extração dos folhelhos betuminosos no Brasil. Durante as últimas décadas, mais de 70% da produção mundial de folhelho betuminoso tem sido extraída na Estônia. Além disso, significativas quantidades de folhelhos betuminosos foram produzidas na China (depósitos Moaming e Fushun) e Brasil (Irati).

As operações iniciais na indústria dos folhelhos betuminosos resultavam em produtos como, cera de parafina, óleo combustível, óleo lubrificante e graxa, nafta, gás para iluminação e fertilizantes químicos. Com a introdução da produção em massa de automóveis e caminhões no início de 1900, a suposta escassez de gasolina incentivou a exploração de folhelhos betuminosos para a indústria de combustíveis para transportes (WEC, 2004).

Figura 6 - Produção de folhelho betuminoso (oil shale) em milhões de toneladas de depósitos de 1880 a 2010.



Fonte: Allix et al. 2011.

#### 4.4 Classificação de folhelho betuminosos

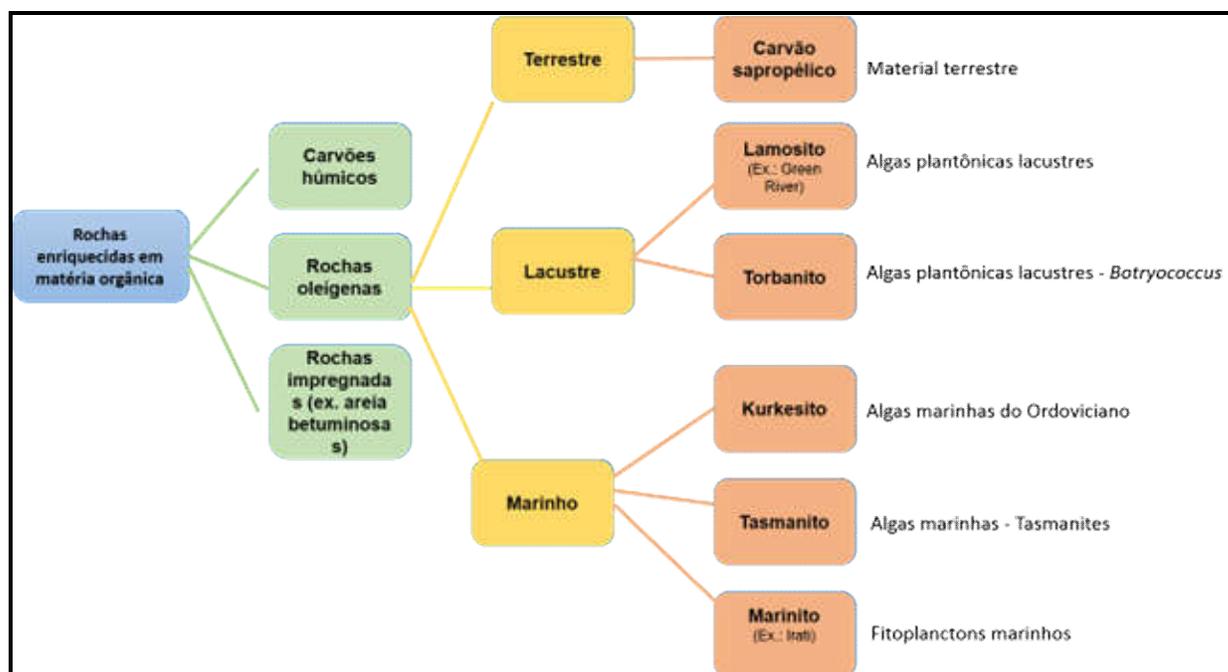
Uma classificação para folhelhos betuminosos foi desenvolvida por Hutton (1987, 1991). Este autor adaptou termos petrográficos de terminologia de carvão e desenvolveu uma classificação primariamente baseada na origem da matéria orgânica. Esta classificação foi útil para correlacionar os diferentes tipos de matéria orgânica em folhelhos betuminosos (DYNI, 2006).

Hutton (1987) dividiu os folhelhos em três grupos baseados em seus ambientes de deposição terrestre, lacustre e marinho. Após reconhecer os três grupos dividiu em seis tipos específicos: *cannel coal*, lamosito, marinito, torbanito, tasmanito e kurkesito (Figura 7).

- a) **Carvão Sapropélico** são folhelhos marrons a preto com matéria orgânica, compostas por resinas, esporos e materiais derivados de plantas vasculares terrestres.
- b) **Lamosito** são folhelhos que variam de marrom acinzentado e cinza escuro a folhelho preto. O principal constituinte orgânico é derivado de algas plantônicas lacustres. Os depósitos da Formação Green River, no Oeste dos EUA e certo número de depósitos lacustres terciários como no Leste de Queensland, na Austrália são desse tipo.
- c) **Marinito** são folhelhos cinza e cinza escuro a preto de origem marinha, cujos componentes orgânicos são derivados principalmente de fitoplânctons marinhos. São depositados em mares epicontinentais e plataformas marinhas rasas onde a ação das ondas é restrita e as correntes são mínimas. Folhelhos Devoniano-Mississipianos do leste do EUA são um exemplo.
- d) **Torbanito** são folhelhos pretos cuja matéria orgânica está relacionada a algas encontradas em água doce e lagos de água salobra.
- e) **Tasmanito** Folhelhos marrons a preto cuja matéria orgânica são algas unicelulares de origem marinha.
- f) **Kurkesito** são folhelhos marinhos castanho-claro. O principal componente orgânico é derivado de algas verdes. O nome está relacionado à região de Kukruse Manor na Estônia.

Os folhelhos Tremembé da Bacia de Taubaté são caracterizados por algas do tipo *Botryococcus* (CHAGAS et al 2009), e de acordo com a classificação de Hutton (1987) seriam classificadas como Torbanitos.

Figura 7 - Classificação dos folhelhos betuminosos.



Fonte: Tradução da autora a partir de original HUTTON (1987).

#### 4.5 Recursos de folhelhos betuminosos no mundo

Os depósitos de folhelho betuminoso encontram-se espalhados nos cinco continentes, e os países que se destacam em quantidade de recursos são: Estados Unidos, Rússia, Congo, Brasil, Itália, Marrocos, Jordânia, Austrália, Estônia, China e Canadá (DYNI, 2006).

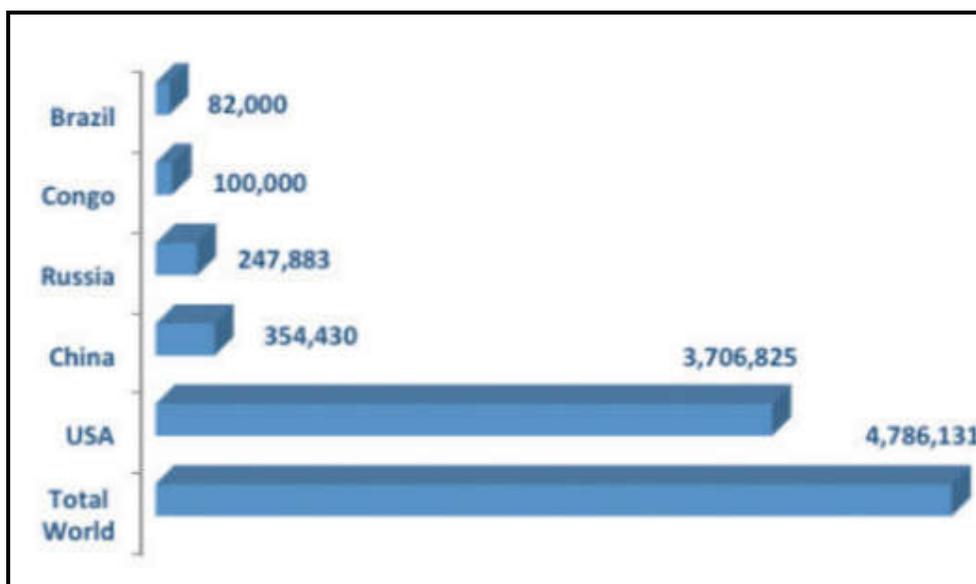
As dimensões desses depósitos abrangem desde pequenos acúmulos sem valor econômico até depósitos gigantes como o da Formação Green River no oeste dos Estados Unidos, cujas estimativas indicam a existência de 213 bilhões de

toneladas de óleo de folhelho betuminoso “*in place*”, cerca de 1,5 trilhão de barris (DYNI, 2006)

Dyni (2006) reportou que os recursos mundiais de folhelho betuminoso são da ordem de três trilhões de barris de óleo. Desses, aproximadamente 66% dos recursos de folhelho betuminoso estão localizados na América do Norte, 12% na Austrália, 12% na Europa, e os 10% restantes estão distribuídos entre África, Ásia e América do Sul.

A Figura 8 mostra a relação dos cinco países com maiores recursos de folhelhos betuminosos em milhões de barris de acordo com dados do relatório WEC (World Energy Council) WER (*World Energy Resources*, 2013). Quando esta é comparada a figura 9 é possível observar que a estimativa de quantidade de recursos dos Estados Unidos aumentou de aproximadamente dois milhões para 3,7 milhões e continua sendo o país com maior quantidade de recursos no mundo. Já a China aumentou seu número de reservas ultrapassando a Rússia. O Brasil ocupa a quinta colocação.

Figura 8 - Depósitos de folhelhos betuminosos (em milhões de barris). Top 5 dos países na escala mundial em 2011.



Fonte: WEC/WER, 2013.

Figura 9 – Distribuição geográfica dos recursos de folhelho betuminoso (milhões de barris).



Fonte: Allix et al., 2011 (dados retirados de Dyni, 2006).

#### 4.5.1 Ocorrências mais relevantes

##### 4.5.1.1 Estados Unidos

O primeiro grande interesse em folhelho betuminoso (*Oil shale*) ocorreu depois da Primeira Guerra Mundial, por volta de 1919, quando a gasolina apresentava alto preço (\$ 3,40 por galão em 1919) e havia a ausência de grandes campos de petróleo. Com a descoberta de grandes campos de petróleo ao longo da década de 1920, houve queda no preço do petróleo refletindo no término do interesse pelo folhelho betuminoso, pois este não poderia competir economicamente com o petróleo convencional e gás natural (YERGIN, 1991).

Após a Segunda Guerra Mundial não havia preocupação com o fornecimento de petróleo, sendo que a produção de petróleo nos EUA atingiu o pico em 1970, e a fração de petróleo importado para satisfazer as necessidades do país duplicou, passando de cerca de 20% no final de 1960 para cerca de 40% no final de 1970. Em 1974 os EUA sofreram um embargo da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) em resposta à guerra árabe-israelense, o preço do

petróleo aumentou consideravelmente e o governo dos EUA armou um grande impulso para desenvolver fontes não convencionais de petróleo e tornar-se independente de energia (MACKLEY et al., 2012).

Um segundo choque do petróleo começou em 1979, devido à guerra Irã-Iraque, o que levou a um aumento de cinco vezes no preço do petróleo em apenas 10 anos. Por volta de 1981 o preço do petróleo voltou a cair e muitas companhias abandonaram os projetos com folhelho betuminoso (MACKLEY et al., 2012). Em 2005 o EPC (Energy Policy Act), aprovado pelo Congresso do EUA em 29 de Julho de 2005, declarou que o folhelho betuminoso (*Oil shale*) é uma importante reserva estratégica doméstica que deve ser desenvolvida para reduzir a crescente dependência política e econômica que os EUA apresentavam com relação às instáveis fontes de importações de petróleo (MACKLEY et al., 2012). A partir desse momento pesquisas nessa área foram retomadas.

O depósito norte americano mais extenso tem idade Devoniana-Mississippiana e está localizado na região centro-leste do país (Ohio, Michigan, Texas), se estendendo até o Canadá, cobrindo no total uma área de cerca de 725.000 km<sup>2</sup>. Historicamente, esses depósitos e as rochas a eles associadas têm recebido denominações diversas, originárias de nomenclaturas locais, como por exemplo, Chattanooga, New Albany, Ohio, Sunbury, Antrim, entre outros. Essas sucessões foram depositadas durante uma série de ciclos deposicionais em um mar raso intercontinental. A composição mineral do folhelho é predominantemente de quartzo e illita, com quantidade substancial de pirita e marcassita (RUSSEL, 1990). Estes folhelhos têm sido explorados por muitos anos como um recurso de gás natural (*shale gas*), mas também têm sido considerados um recurso relativamente menos atrativo de óleo de folhelho (*shale oil*) e urânio (ROEN e KEPFERLE, 1993). A quantidade de hidrogênio é a principal diferença na composição orgânica com relação ao folhelho Green River. Embora a matéria orgânica deste folhelho tenha apenas 3% a menos de hidrogênio que o folhelho Green River, os efeitos na conversão para óleo são significativos. Nessas unidades, apenas 1/3 da matéria orgânica é convertida em óleo, o que contrasta bruscamente com os 2/3 convertidos pela formação Green River (SMITH, 1966).

Com base em critérios como espessura das camadas de folhelho, profundidade de soterramento e teor de carbono orgânico (>10%), Matthews et al. (1980 apud DYNI, 2006) estimaram reservas da ordem de 423 bilhões de barris (61

bilhões de toneladas) para os recursos de folhelhos betuminosos (*oil shale*) dos depósitos do Devoniano- Mississippiano do centro-leste dos Estados Unidos.

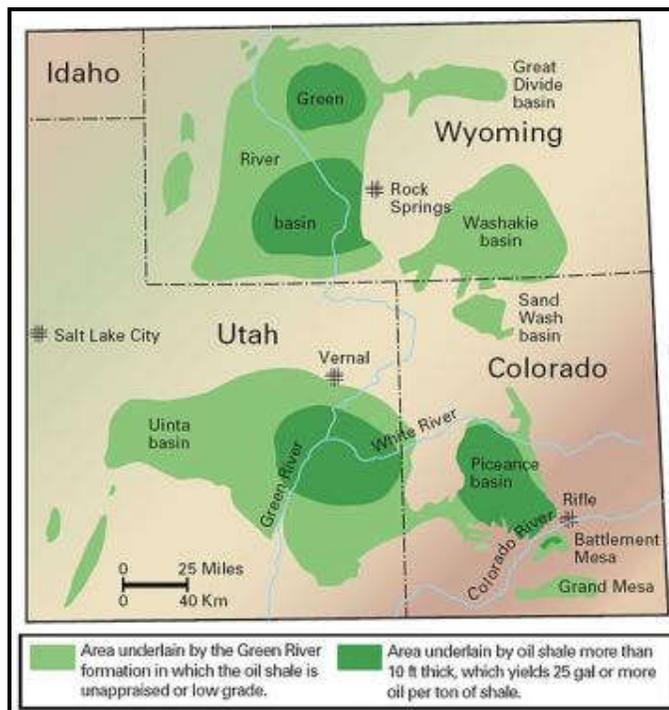
A Formação Green River do Eoceno contém sequências ricas e espessas, que formam o mais significativo depósito do mundo (RUSSEL, 1990). Representa o registro sedimentar lacustre onde a sedimentação mista é o reflexo da interação entre as forças climática e tectônica que influenciaram diretamente nas flutuações dos níveis d'água, provocando frequentes expansões e contrações nos lagos. Durante períodos de clima úmido, a sedimentação era essencialmente lacustre siliciclástica com grande quantidade de incremento fluvial, e em épocas de climas mais secos, áridos, o ambiente ficava restrito e concentrado, fazendo com que a água ficasse salina e alcalina, favorecendo a precipitação de sais e carbonato.

A Formação Green River está localizada nos estados do Colorado, Utah e Wyoming (figura 10) e foi depositada há cerca de 50 milhões de anos no Eoceno (Terciário), sendo resultado do acúmulo sedimentar em dois grandes lagos, Uinta e Gosiute, que durante a maior parte do tempo tiveram águas quentes e salinas favorecendo o desenvolvimento em grande quantidade de algas azuis e verdes (principais componentes da matéria orgânica). Apresentam grande quantidade de sais minerais que refletem um grande potencial mineral como suprimento (RUSSEL, 1990, ALLIX et al., 2011).

Esta formação apresenta aproximadamente 500 metros de espessura dentro dos quais existem diversos intervalos geradores. O intervalo considerado mais importante é a zona Mahogany, com 15 metros de espessura e grande distribuição areal (ALLIX et al., 2011). Porém, a proximidade desta zona a um aquífero de água doce dificulta o processo de geração de óleo *in situ* que se vem tentando implementar (DOAN et al., 2013).

Estimativas para essa Formação indicam a existência de 213 bilhões de toneladas de folhelho betuminoso "*in place*", cerca de 1,5 trilhão de barris (DYNI, 006). As zonas ricas em matéria orgânica da Formação Green River são praticamente todas imaturas termicamente exceto na Bacia de Uinta em Utah, lá a produção foi de 30 milhões de barris de óleo em 2014 (SMITH e CARROLL, 2015). Outro principal recurso da Formação Green River é o carbonato de sódio, extraído da trona (mineral de evaporito) como fonte primária. O depósito de trona em Wyoming, se destaca como o maior do mundo, com mais de 17 milhões de toneladas produzidas em 2013 (SMITH e CARROLL, 2015).

Figura 10 - Mapa de distribuição dos depósitos de folhelhos betuminosos da Formação Green River nos Estados Unidos



Fonte: Intek (2011).

#### 4.5.1.2 Estônia

O folhelho betuminoso vem sendo usado na Estônia há mais de 90 anos, principalmente para eletricidade e geração de óleo, com as cinzas aproveitadas para produção de cimento e tijolos (VÄLI et al., 2008).

Existem dois tipos de folhelhos betuminosos principais – *argilito Dictyonema* (Graptolítico) e *Kurkesito*.

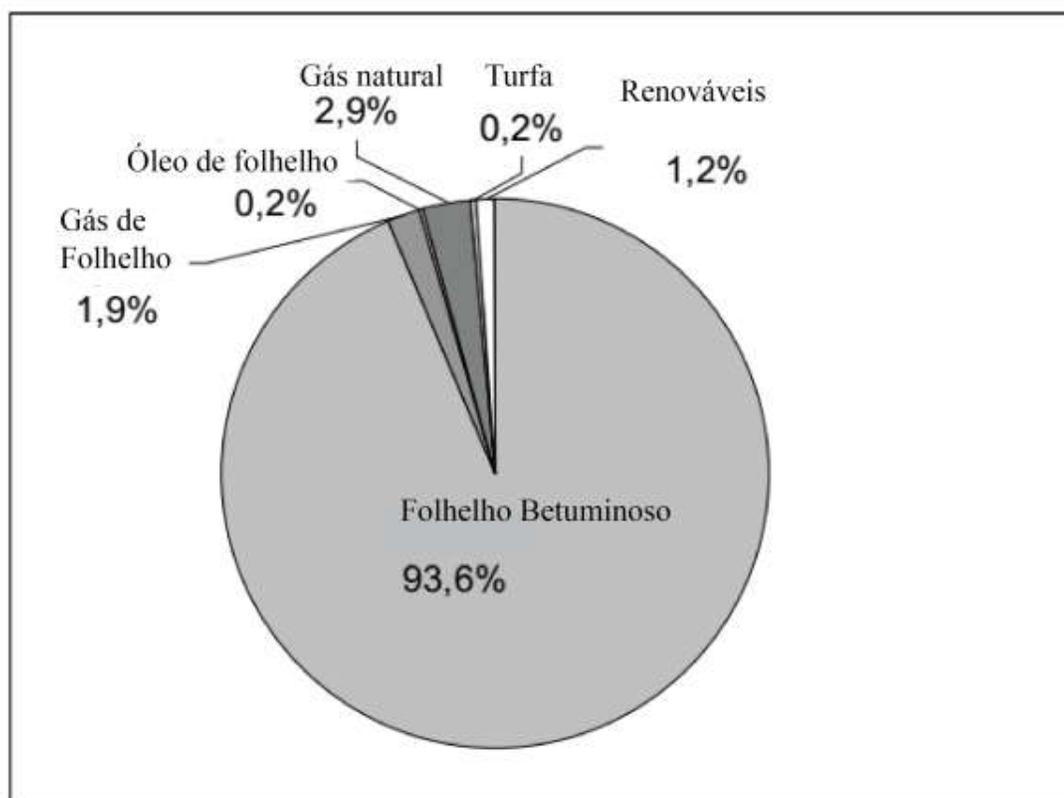
O argilito *Dictyonema* é de origem sapropélica. Pode ser encontrado na maior parte do norte da Estônia, espalhados por uma área de cerca de 11.000 km<sup>2</sup>. Embora suas reservas superem as dos *Kurkesito*, a sua qualidade é pobre como fonte de produção de energia com quantidade orgânica baixa, variando de 10 a 20%. (IEA, 2013). A deposição ocorreu no Eo-Ordoviciano e não é usado como combustível. Apresenta elevados teores de urânio, vanádio e molibdênio (AALOE et al., 2007)

Já o folhelho Kurkesito é a reserva de folhelho betuminoso mais importante deste país. É um folhelho do tipo marinho, sendo 20 milhões de anos mais novo que o folhelho citado anteriormente (AALOE et al., 2007.). Estão entre os depósitos de mais alto grau do mundo, com conteúdo orgânico superior a 40% e taxa de conversão de 66% em óleo e gás. O rendimento de óleo de ensaio Fischer é de 30% a 47% (IEA, 2013).

Mais de 90% do folhelho betuminoso minerado é usado para produção de eletricidade (Figura 11). A Estônia tem de 0,5 a 1 % das reservas mundiais de folhelho, pequena quando comparado ao estoque dos EUA, mas sua história de produção em larga escala ocorre desde 1921. Os campos de folhelhos cobrem aproximadamente 3.000 km<sup>2</sup> com o pico de produção acontecendo no início da década de 1980, atingindo produção de 31,3 milhões toneladas por ano, porém, a produção tem diminuído continuamente desde essa época (LEVINE, 1997). O decréscimo desta produção está relacionado à implementação da produção de energia nuclear.

Os folhelhos betuminosos são extraídos por mineração a céu aberto ou mineração subterrânea. Em ambos os casos, o folhelho betuminoso é escavado e transportado para uma fábrica de processamento onde é esmagado, às vezes enriquecido, e depois aquecido para produzir óleo de folhelho ou colocados em fornos para aquecimento ou geração de energia. Ambos os métodos de extração têm um impacto negativo sobre o meio ambiente, especialmente em reservatórios de águas subterrâneas (que tem de ser bombeada para fora para evitar inundações das minas). A mineração subterrânea é menos eficiente, já que cerca de um terço dos recursos são deixados para trás em pilares e/ou áreas não mineradas (IEA, 2013).

Figura 11 – Contribuição dos diferentes recursos energéticos para a geração de eletricidade em 2007 na Estônia.



Fonte: modificado de KUIH-THALFELDT et al.,2007

Atualmente, estão sendo utilizadas na Estônia duas tecnologias de processamento de óleo de folhelho betuminoso. A antiga maneira - processamento de fragmentos de folhelho betuminoso [*lump oil shale process* (processo LOS, da sigla em inglês) – requer fragmentos de folhelho betuminoso da classe de 25-125 mm de alto poder calorífico (12 MJ / kg). O processo relativamente novo com carregamento de calor sólido [*process with solid heat carrier* (processo SHC, da sigla em inglês) pode produzir óleo a partir de material não-enriquecido (folhelho betuminoso *run-of-mine*, ROM). As instalações de separação nas minas foram construídas para o processo LOS. De acordo com as necessidades dos consumidores, o ROM é separado em duas classes: material de granulometria fina (de 0 a 25-50 mm) e de granulometria grosseira (de 25 a 50-125 mm). O folhelho betuminoso de granulometria fina é vendido a usinas como combustível (folhelho betuminoso de óleo combustível, FOS) (REINSALU e VALGA, 2007).

#### 4.5.1.3 China

A oferta interna na China por petróleo não acompanhou o crescimento acelerado de sua economia. O país necessita cada vez mais de energia (petróleo) e com o passar dos anos tem cada vez menos reservas convencionais disponíveis. Esse cenário foi o responsável por aumentar o interesse nos estudos, investimentos e desenvolvimento de recursos não convencionais, que assim, passaram a ser vistos como a alternativa energética que mais rapidamente tem a possibilidade suprir a grande demanda por petróleo.

Atualmente, o maior produtor de petróleo a partir de folhelho betuminoso é a China, que tem construído retortas a um ritmo notável. O recurso é muito grande, e a pesquisa está sendo direcionada tanto para retortas superficiais quanto *in situ*. É pouco provável que o folhelho betuminoso atenda à crescente demanda por energia desse país em desenvolvimento, mas continuará a ser um contribuinte (WER, 2013).

Os depósitos de folhelho betuminoso da China contêm cerca de 328 bilhões de barris de óleo de folhelho. Há um total de 80 minas conhecidas na China, e duas das mais importantes são chamadas Fushun e Moaming. A retorta Fushun de combustão a gás é a tecnologia dominante, e o distrito de Fushun é responsável por cerca de metade da produção chinesa. Novas réplicas estão sendo construídas rapidamente na China - cerca de 130 em 2014. A maioria delas usa fragmentos grandes de folhelho betuminoso, mas algumas réplicas estão sendo construídas para processar finos (WER, 2016).

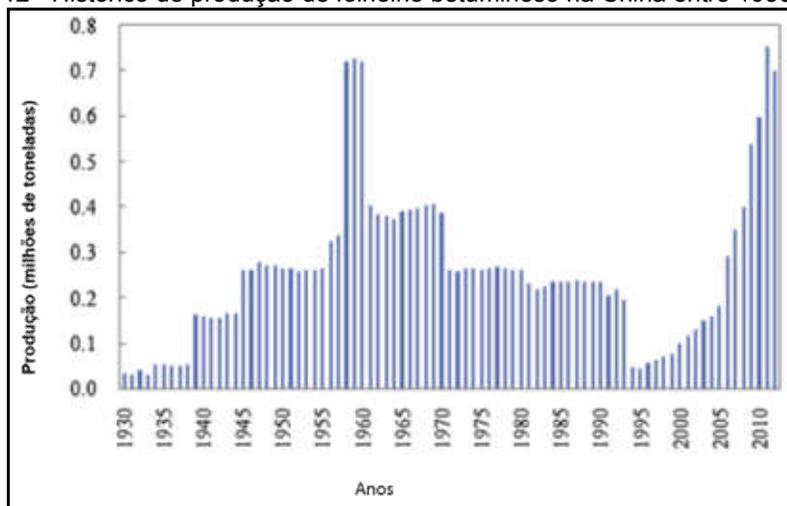
A primeira produção comercial de óleo de folhelho começou em Fushun em 1930 com a construção da "Refinaria No. 1"; o que foi seguido pela "Refinaria No. 2", que começou a produção em 1954, e uma terceira instalação começou a produzir em Maoming, em 1963. Posteriormente, as três plantas passaram a refinar petróleo bruto, que era mais barato. Em 1992 foi construída, em Fushun, uma nova planta de retortagem que começou a produzir óleo de folhelho. Sessenta retortas do tipo Fushun, cada uma com uma capacidade de 100 toneladas por dia, produzem 60.000 toneladas (cerca de 415.000 bbl) de óleo de folhelho por ano (CHILIN, 1995).

Depois de 1960, campos de petróleo convencional foram descobertos e o desenvolvimento da produção de óleo de folhelho foi decaindo até 1995 (QIAN et al., 2006 apud WANG, et al., 2015). A partir dessa data houve um rápido aumento na

demanda chinesa por óleo e aumento na dependência de óleo importado. Desse modo, a indústria não-convencional começou a voltar à vida e a produção aumentou novamente, embora de maneira lenta. No início de 2003, o preço do petróleo bruto teve aumento rápido refletindo na ativação de vários projetos de operação na indústria não-convencional (Che, 2008 apud WANG et al., 2015). Como resultado, a produção total de óleo de folhelho aumentou rapidamente a partir de 2005, alcançando 70 milhões de toneladas em 2012, com uma média de crescimento de 22,67% entre 2005 e 2012 (Figura 12). No final de 2012, o total de produção de óleo acumulada alcançou 21.57 gigatoneladas (WANG et al., 2015).

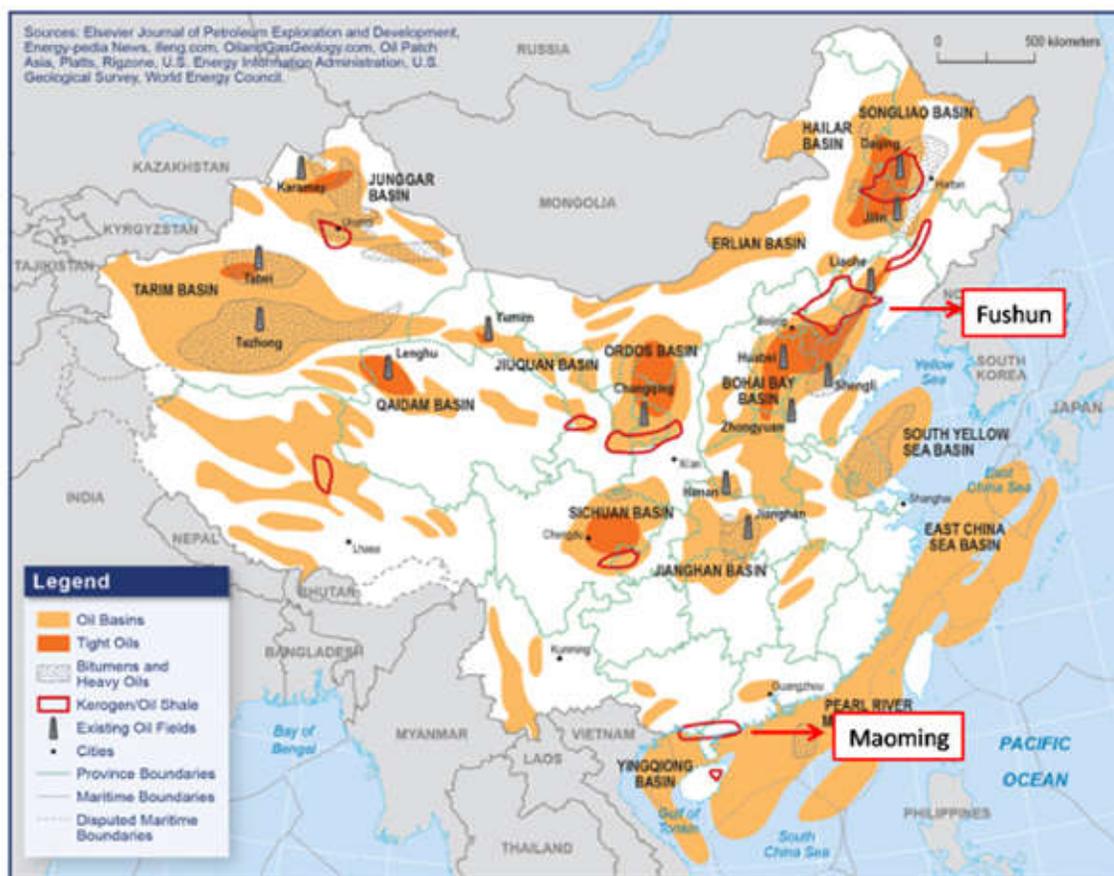
Há um total de 7 grandes instalações de retortagem na China: Fushun, Huadian, Wangqing, Baipião, Longkou, Yaojie e Dongning, localizado em cinco províncias diferentes (LY e QIAN, 2010). A figura 13 mostra a ampla distribuição de recursos não convencionais no país.

Figura 12 - Histórico de produção de folhelho betuminoso na China entre 1930 e 2010.



Fonte: Wang, 2015.

Figura 13 - Distribuição dos depósitos não convencionais na China.



Fonte: <http://carnegieendowment.org/2014/05/06/china-s-oil-future-pub-55437#my-overlay-content>

Nota: Os locais que apresentam mineração de folhelhos betuminosos são assinalados por um retângulo vermelho.

#### 4.5.1.3.1 Fushun

É um depósito de folhelho betuminoso e carvão de idade Eocênica que está localizado na Província de Liaoning (Nordeste). Trata-se de um depósito de origem lacustre com espessura entre 48 – 190 m. O contato gradacional entre o folhelho betuminoso e o carvão subjacente indica um ambiente deposicional de uma bacia paludal interior que diminuiu gradualmente e foi substituído por um lago no qual o folhelho betuminoso foi depositado (JOHNSON, 1990, p. 227). O total de recursos é

estimado em cerca de 3,6 bilhões de toneladas com rendimento médio em torno de 7-8% de óleo.

O folhelho da formação Jijuntun é dividido em duas partes, sendo parte inferior caracterizada por um folhelho pobre com quantidade de óleo inferior a 4,7% e espessura de 15 m. Já a parte superior é mais rica com quantidade de óleo superior a 4,7 % chegando a 16% e espessura de 100 m (JOHNSON, 1990)

#### 4.5.1.3.2 Maoming

O depósito de Maoming, é de idade Terciária, tem 50 km de comprimento, 10 km de largura e 20 a 25 m de espessura. As reservas totais são de 5 bilhões de toneladas, das quais 860 milhões de toneladas estão na mina Jintang. O rendimento de ensaio de Fischer do xisto betuminoso é de 4 a 12 por cento e média de 6,5 por cento. O minério é castanho-amarelado e a densidade aparente é de cerca de 1,85. O folhelho betuminoso contém 72,1 por cento de cinzas, 10,8 por cento de umidade, 1,2 por cento de enxofre, com um valor de aquecimento de 1.745 kcal / kg (base seca). Cerca de 3,5 milhões de toneladas de xisto betuminoso são extraídas anualmente (Guo-Quan, 1988). A fração de 8 mm tem um valor de aquecimento de 1.158 kcal / kg e um teor de umidade de 16,3 por cento. Não pode ser retornado, mas está sendo testado para a queima em uma caldeira de leito fluidizado. O cimento é fabricado com um teor de cerca de 15 a 25 por cento das cinzas de xisto betuminoso. (DYNI, 2006)

### 4.6 Recursos de folhelhos betuminosos no Brasil

#### 4.6.1 Histórico de exploração

Muito dos esforços iniciais relacionados à utilização de folhelhos betuminosos no Brasil estão ligados ao folhelho da bacia de Maraú na Bahia, de idade Paleógena.

Por volta de 1884, 52 retortas do tipo Henderson começaram a operar com capacidade de produção de 14.000 L/dia de óleo. Os produtos foram gás para iluminação, óleos, parafinas, velas e ácido sulfúrico. Entre 1918 e 1922 foram extraídos cerca de 15.300 bbl de óleo do folhelho Marauito. Em 1935 o Engenheiro Nero Passos definiu a média da densidade do folhelho depois de seco em 0.4. A exploração teve continuidade em 1936/37 quando 92 poços foram perfurados na camada João Branco. Apesar de o governo brasileiro ter concedido a autorização para a empresa alemã Julius Pintsch explorar o folhelho não teve continuidade pelo fato da Alemanha ter entrado na 2ª Guerra Mundial (RUSSEL, 1990).

No início da Era Vargas, quando, no ano de 1930, as atividades econômicas urbanas foram expandidas devido ao deslocamento do eixo econômico produtivo da agricultura para a indústria, é que estes recursos passaram a ter importância no cenário nacional. Esse fato acarretou um grande aumento na demanda por energia segundo Furtado (1998 *apud* SANTOS, 2010).

Em 1950, frente à baixa produção nacional de petróleo, às perspectivas do crescimento da demanda e às estimativas significativas dos recursos de folhelhos betuminosos nacionais, identificadas como próximas a 800 bilhões de barris de óleo, o governo federal criou a Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso (CIXB) com o objetivo principal de estudar as reservas e desenvolver uma tecnologia para processamento do folhelho nacional. O alvo dos estudos nessa época era o folhelho Tremembé (conhecido com xisto do Vale do Paraíba), cujos estudos feitos por relatórios internos mostraram como insatisfatória as análises dessa rocha devido à baixa produção de óleo (SANTOS, 2010).

Em 1953 a Petrobras foi criada motivada pelo sucesso exploratório na bacia do Recôncavo Baiano (BA) e o início da operação da Refinaria Landolfo Alves, em Mataripe (BA), que estimularam a definição política energética do governo, que privilegiou o petróleo (SANTOS, 2010).

Em 1954, a Petrobras criou a Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX), cujas metas eram as de desenvolver um processo com viabilidade técnica e econômica para processar o xisto nacional, visando à minimização da importação de combustíveis líquidos, necessários para dar continuidade ao processo de industrialização nacional. Vários estudos foram feitos pelos técnicos da Petrosix e os resultados obtidos apontavam que o folhelho da Formação Irati, localizado no estado

do Paraná, era mais adequado para dar início à industrialização do que o do Vale do Paraíba (SANTOS, 2010).

Após ser decidido que o alvo dos estudos seria o folhelho Irati, foi construída uma usina protótipo em 1983 com o objetivo de comprovar a viabilidade econômica do processo Petrosix. Em dezembro de 1991 o módulo industrial (MI) entrou em operação, concluindo a última etapa de consolidação da tecnologia Petrosix (SANTOS, 2010).

#### 4.6.2. Principais depósitos

No Brasil, são encontradas ocorrências de folhelhos betuminosos nos estados do Amazonas, Maranhão, Pará, Amapá, Ceará, Alagoas, Bahia, Goiás, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Figura 14). Tais depósitos podem totalizar 800 bilhões de barris de óleo *in situ* (KRAEMER, 1950, *apud* DUNCAN, 1966; YOUNGQUIST, 1998; RUSSELL, 1990). Trabalhos mais recentes, no entanto, reportam números significativamente menores, em torno de 80 bilhões de barris de óleo de recursos *in place*, valores que representam recursos existentes nas áreas da Formação Irati e do Vale do Paraíba (DYNI, 2006).

Figura 14 - Mapa de distribuição dos recursos de folhelhos betuminosos no Brasil.



Fonte: modificado de Padula (1969).

Relatórios internos da SIX reportam estudos sistemáticos nas ocorrências da Formação Irati nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, da Formação Tremembé (Xisto do Vale do Paraíba) e da Maraú na Bahia com o objetivo de dimensionar os recursos existentes.

#### 4.6.2.1 Formação Irati

A Formação Irati da Bacia do Paraná, está presente nos Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Goiás e Rio Grande do Sul. Os afloramentos de folhelhos betuminosos cobrem uma área de cerca de 2.000 km de Goiás até a fronteira com o Uruguai.

A jazida de São Mateus do Sul está situada na borda leste da Bacia do Paraná, que é uma extensa depressão deposicional, constituída por sedimentos

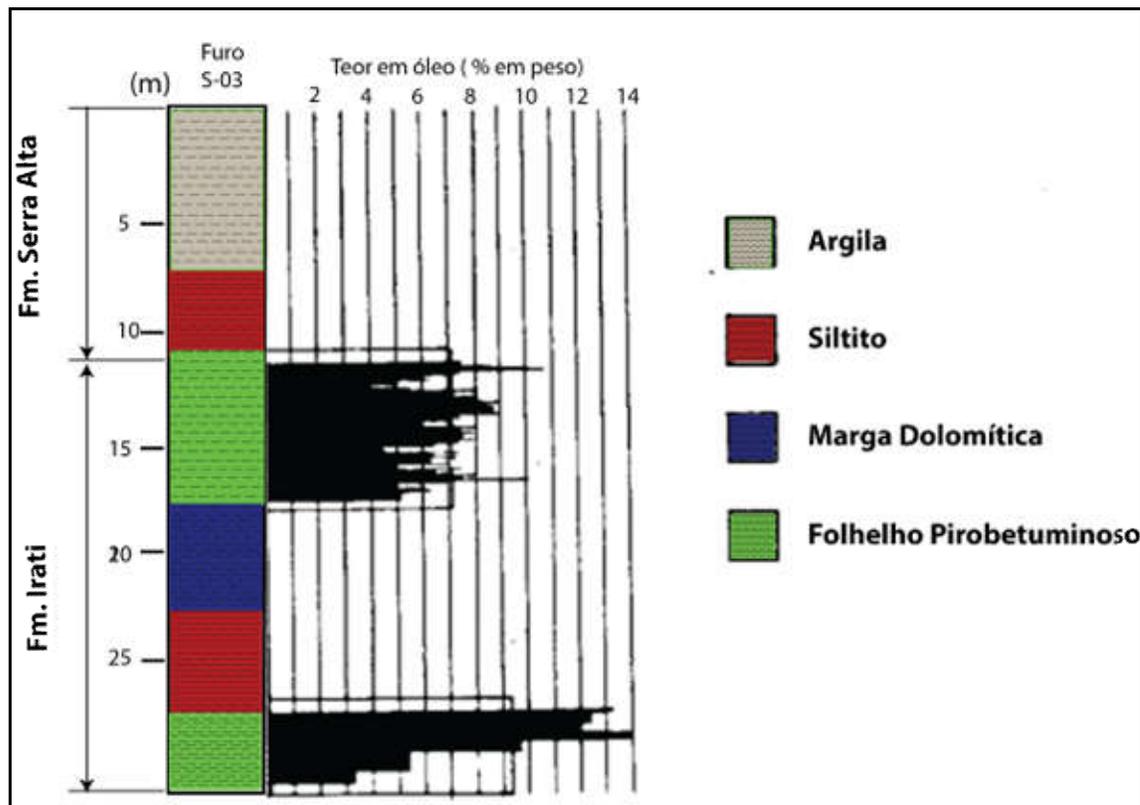
paleozoicos, mesozoicos e cenozoicos associados com rochas vulcânicas. A seção geológica de interesse para os estudos da PETROBRAS/SIX pertence à sequência paleozoica da bacia. A Formação Irati é constituída na região por dois ciclos deposicionais que culminam com a sedimentação de camadas de folhelho betuminoso de coloração negra, bem laminados, ricos em matéria orgânica, que produzem óleo e gás sob aquecimento (CHAVES et al., 1988).

Os dados da sondagem da Figura 15 representam o modo de ocorrência da Formação Irati na jazida, com duas camadas de folhelho pirobotuminoso separadas por uma intermediária estéril, constituída por margas e siltitos. Ainda nessa figura, observa-se uma tendência geral de decréscimo dos teores de óleo do topo para a base das camadas (CHAVES et al., 1988).

Dentre os locais de abrangência da formação Irati, São Mateus do Sul foi escolhida como local de instalação da usina protótipo da Petrobras em virtude de sua pequena espessura de capeamento, ausência de intrusão de rochas ígneas, continuidade lateral das camadas, boa relação xisto/material estéril, razoável teor de óleo e baixo teor de umidade (5 a 7%), que mostravam-se, assim, bastante favoráveis ao tratamento pelo processo Petrosix (RAMOS, 1981).

Na planta industrial de São Mateus são produzidos além de óleo e gás, uma série de outros subprodutos (enxofre, cinzas, água de retortagem, e outros) que também agregam valor econômico ao processo de extração de óleo e gás. De acordo com Milani (2007), atualmente, esta planta processa 7.800 t/dia de folhelho betuminoso, o que resulta em 3.870 barris de óleo, 120 t de gás combustível, 45 t de gás líquido e 75 t de enxofre. Embora não sejam divulgados dados sobre o custo de produção por barril de HC na planta industrial de São Mateus, dados internacionais apontam para custos mínimos da ordem de US\$ 40 o barril em plantas de extração industrial de óleo, o que condiciona a economicidade do processo a preços mínimos do barril no mercado internacional

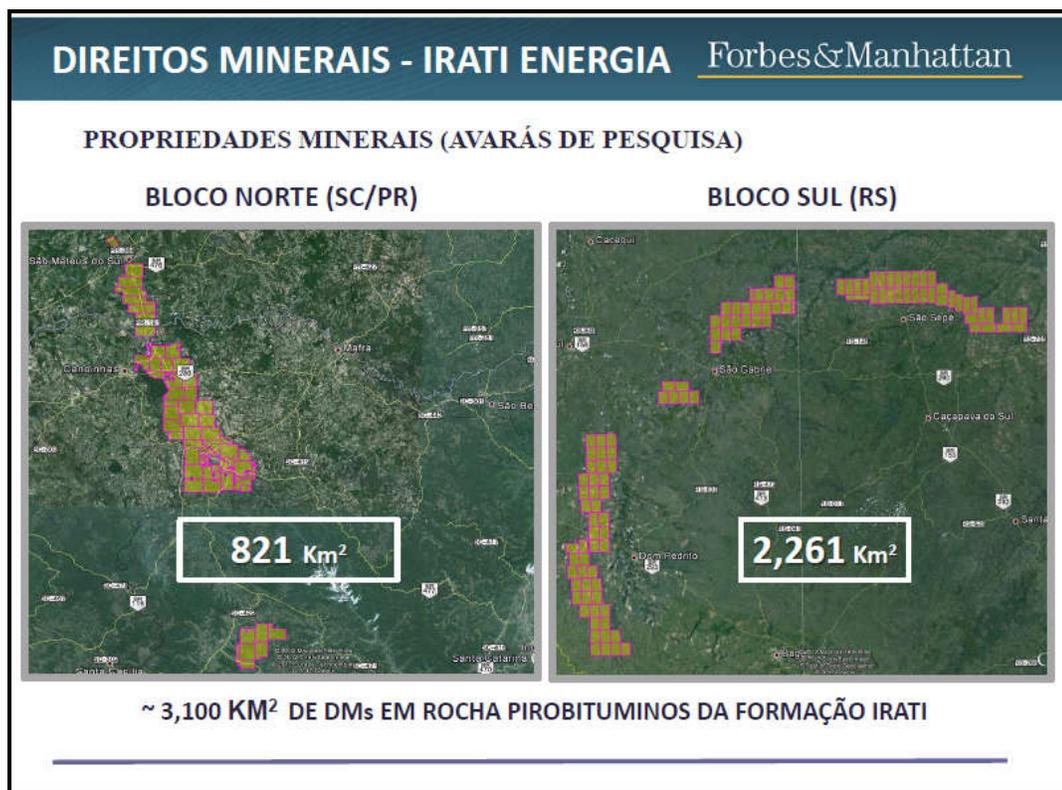
Figura 15 – Teores de óleo para os folhelhos betuminosos da Formação Irati no poço S-03, jazida de São Mateus do Sul, Paraná.



Fonte: Adaptado de Chaves, 1988.

Recentemente, o grupo canadense Forbes e Manhattan anunciou, através de sua subsidiária Irati Energia, sediada em Curitiba, um ambicioso investimento para a instalação de planta industrial para produção de óleo por retortagem do folhelho Irati na região norte do Estado de Santa Catarina, no município de Papanduva. Segundo notícias veiculadas na imprensa (por exemplo, Rádio Comunitária de Itápolis, SC), a empresa pretende ultrapassar a produção da Petrosix (atualmente da ordem de 8 mil barris/dia), com previsão de instalação de oito retortas com capacidade para produção de até 25.000 barris/dia. A empresa tem também planos para investimento na porção sul do Rio Grande do Sul. Na região norte de Santa Catarina, a empresa detém direitos de exploração sobre área de 821 km<sup>2</sup>, enquanto que no Rio Grande do Sul, esses direitos se estendem por área de 2.261 km<sup>2</sup> (Figura 16).

Figura 16 - Direitos minerários da Irati Energia no Norte de Santa Catarina e Sul do Rio Grande do Sul.



Fonte: Diniz, 2014.

Caso de fato implementada, esta nova planta industrial, com tecnologia moderna, pode alavancar novos interesses privados em investimentos futuros na produção de óleo por retortagem na Formação Irati e mesmo em outras unidades, como a Formação Tremembé, unidade que também apresenta um excelente potencial para produção industrial de óleo.

#### 4.6.2.2 Formação Tremembé

Os folhelhos betuminosos da Formação Tremembé na Bacia de Taubaté são reportados e explorados desde o final do século XIX, onde entre os anos de 1881 e 1897, a Cia. Óleos Minerais de Taubaté já extraía, através de galerias subterrâneas na região de Tremembé, os tais folhelhos para produção de óleo na utilização para iluminação do município de Taubaté (CASTRO e SILVA, 1952).

Empresas como a Cia. Óleos Minerais de Taubaté e a Companhia Industrial de Rochas Betuminosas (CIRB) estudaram tais folhelhos com um viés exploratório para a produção de óleo devido à necessidade de outra fonte complementar de petróleo, já que o cenário na época era de grande déficit na produção, pois somente 5% do consumo nacional eram produzidos no país Fonseca (1952, *apud* PIMENTEL, 2012)

Em meados de 1949, o Conselho Nacional do Petróleo (CNP), hoje extinto, iniciou uma campanha exploratória com a perfuração de sondagens ao longo da Bacia de Taubaté buscando a compreensão detalhada dos folhelhos betuminosos na Formação Tremembé junto com o seu potencial para produção de óleo através de retortagem (CAMPOS, 1952).

Contudo, a apresentação de resultados econômicos insatisfatórios através dos testes realizados em folhelhos betuminosos, unido ao sucesso exploratório, de maneira convencional, na Bacia do Recôncavo foi definida a política energética do governo, que privilegiou a exploração convencional do hidrocarboneto, fato que culminou com a criação da Petrobras em 1953 (SANTOS e MATAI, 2010).

No final de 1957 a SIX realizou na sua Usina Piloto de Tremembé, SP, os primeiros testes com os folhelhos betuminosos deste município, e apurou resultados altamente animadores (PADULA, 1969).

Moreira (1981) avalia os recursos identificados no depósito da Formação Tremembé, cujos dados são apresentados na tabela 1. Do total da área de 200 km<sup>2</sup>, que abrange a ocorrência dos folhelhos betuminosos, a Petrobras avaliou a rocha contida em 10km<sup>2</sup> onde pôde medir um recurso identificado de óleo de 119 milhões de barris e, numa área de 46 Km<sup>2</sup>, um recurso de 476 milhões de barris. Ainda na área principal do depósito, inferiu um recurso de 1,3 bilhão de barris na coluna integral de 30 metros com um teor médio de 4% em óleo "*in natura*" ou 6% em base seca.

Vários estudos foram realizados pelos técnicos da SIX que mostraram um alto teor de umidade da ordem de 33% e baixo teor de óleo "*in natura*" que foram os responsáveis por aumentar as estimativas do custo de produção a valores mais elevados que os da Formação Irati.

Em 1967 Petrobrás aprovou a construção de uma usina protótipo (Unidade Protótipo do Irati - UPI), para industrializar o folhelho da Formação Irati, no município de São Mateus do Sul. Os resultados positivos no desenvolvimento do processo

Petrosix e a primeira crise do petróleo, em 1973, levaram a Petrobras, a elaborar, em 1977, um projeto, através do qual seriam construídas vinte retortas para produzir 50.000 barris diários de óleo de folhelho betuminosos a partir dos folhelhos da Formação Irati em São Mateus do Sul (SANTOS e MATAI, 2010).

Desde então, os projetos para exploração e pesquisas na região da Bacia de Taubaté foram abandonados, não permitindo um conhecimento mais detalhado de seu potencial.

Tabela 1- Avaliação de recursos na Formação Tremembé.

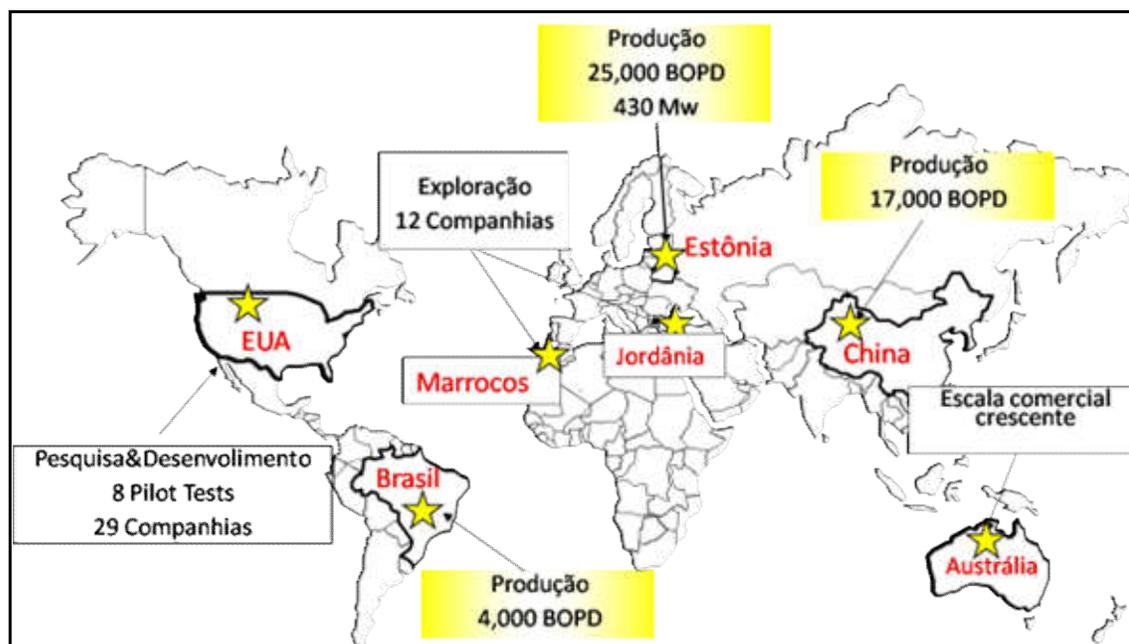
Classificação do recurso	Área (km <sup>2</sup> )	Capeamento Médio (m)	Espessura Útil do folhelho betuminoso (m)	Teor médio de óleo em base úmida (%)	Relação folhelho /estéril (m)	Ensaio Fischer (Milhões bbl)
Medido	10	20,4	30	4	1:0,9	119
Indicado	26	26,2	30	4	1:1,7	309
	40		30	4		473
Inferido	115		30	4		1.300

Fonte: Relatórios internos da SIX apud Moreira (1981)

## 5 TECNOLOGIAS DE EXPLORAÇÃO

Diversas tecnologias de extração de óleo de folhelho têm sido desenvolvidas nos últimos 100 anos. Atualmente, algumas são obsoletas. Várias destas tecnologias foram testadas em plantas piloto, sendo que, provavelmente, menos de dez tenham sido testadas em escala de demonstração e apenas algumas estão em uso comercial, tais como: Fushun (China), Kiviter e Galoter (Estônia) e Petrosix (Brasil) (ELLIS, 2011), como pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 - Principais países com desenvolvimento de tecnologias para produção de óleo de folhelho betuminoso (Shale oil)



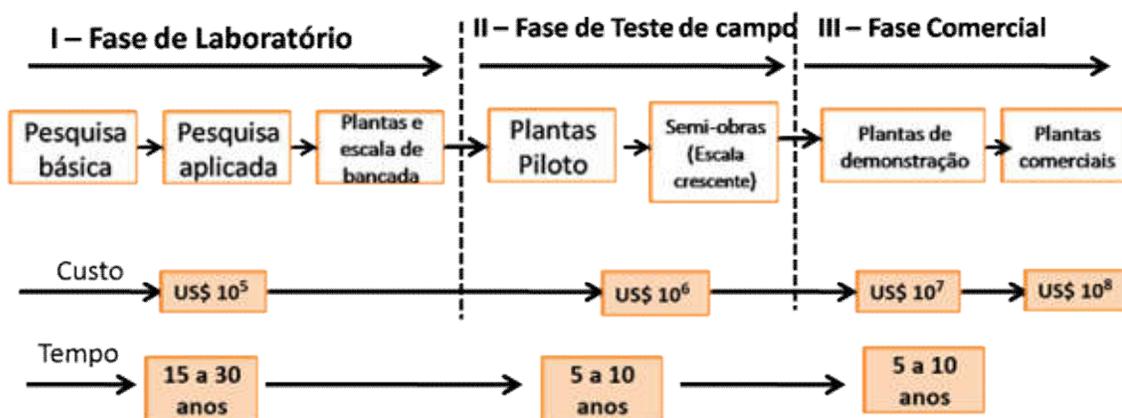
Nota: Apenas Estônia, China e Brasil produzem oil shale. BOPD – barris de óleo por dia.  
Fonte: WER, 2017.

Atividades de pesquisa e desenvolvimento na indústria privada, academia e laboratórios patrocinados pelo governo continuam a mover o estudo e o aprimoramento de tecnologias de folhelho betuminoso (*oil shale*) para plantas de demonstração e de escala comercial (CRAWFORD e KILLEN, 2010).

Os critérios de escolha da tecnologia a ser usada estão relacionados às seguintes características da rocha: litologia, composição, ambiente deposicional e riqueza de querogênio.

As fases de desenvolvimento das tecnologias de retortagem envolvem milhares de horas, esforço de pessoas, bilhões de dólares em investimento num período de décadas para render uma demonstração de sucesso e chegar a escalas comerciais. O desenvolvimento ocorre em três fases: laboratório, teste de campo e comercial. Conforme essas fases vão evoluindo maior o nível de confiança, assim como, o nível de risco e investimento de capital. A Figura 18 mostra as fases de desenvolvimento das tecnologias (CRAWFORD e KILLEN, 2010).

Figura 18 - Etapas de desenvolvimento das tecnologias de exploração de Oil Shale.



Fonte: Adaptado de Crawford e Killen (2010), pela autora.

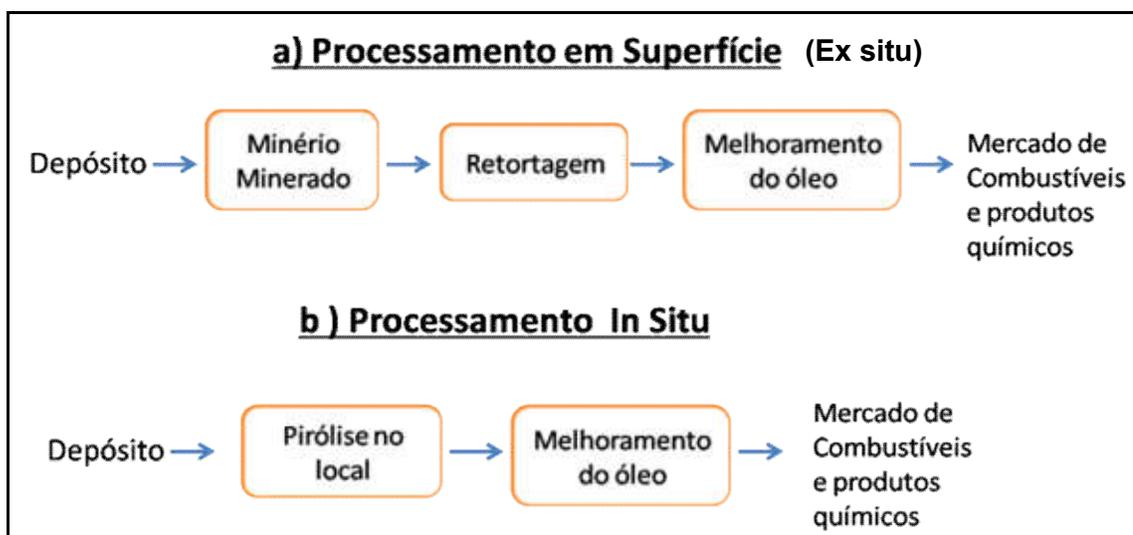
Várias tecnologias têm sido desenvolvidas e são divididas em duas categorias em função da profundidade em que se encontram os depósitos de folhelhos betuminosos (figura 19):

- Depósitos próximos à superfície (*ex situ*)
- Depósitos em subsuperfície (*in situ*)

## 5.1 Depósitos próximos à superfície

Recursos próximos à superfície, com retirada economicamente viável do capeamento, são favoráveis às técnicas de mineração de superfície (céu aberto), ou mineração subterrânea, que são técnicas utilizadas para extração da rocha. Após a extração o folhelho será enviado para processos de retortagem (*ex situ*).

Figura 19 - Etapas de processamento de folhelho betuminoso.



Fonte: Adaptado de Crawford e Killen (2010), pela autora.

Nota: Observar que o resíduo do folhelho não tem destinação adequada.

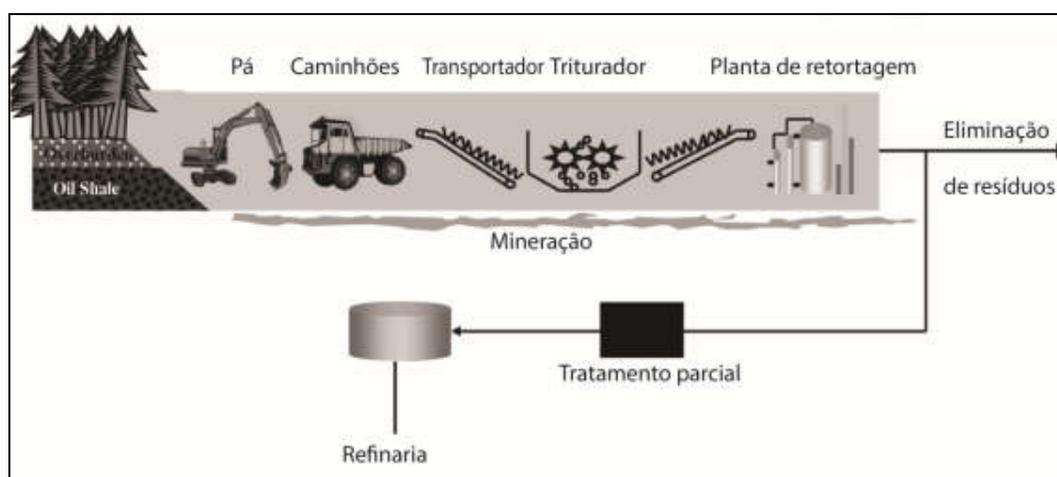
### 5.1.1 Técnicas de mineração

A mineração de superfície é indicada para depósitos relativamente rasos (< 45 m de capeamento) ou depósitos profundos com taxas aceitáveis de material estéril. Apresentam boa eficiência, maximizando a recuperação econômica do folhelho no depósito. Pode ser dividida em mineração a céu aberto ou em tiras. Nesta última, a área escavada pode ser usada para armazenar o rejeito, facilitando temporariamente a recuperação da mina e a superfície de restauração. Já as minas

a céu aberto, normalmente, não têm lugar adequado para se colocar o resíduo da rocha e, por isso, têm sido julgadas inapropriadas (Figura 20).

Entretanto, apesar de oferecer baixo custo, alta produtividade e boa eficiência de recuperação, as técnicas de mineração em superfície têm sido consideradas ruins como forma de extração de folhelhos betuminosos (*Oil Shale*) devido a impactos ambientais como: degradação da região minerada, contaminação de águas subterrâneas, impactos na qualidade do ar.

Figura 20 - Exemplo de mineração em superfície

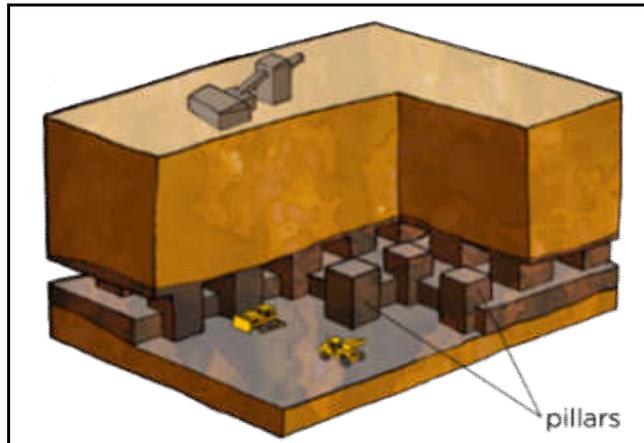


Nota: Observar que o resíduo do folhelho não tem destinação adequada.

Fonte: Adaptado de Crawford e Killen (2010), pela autora.

A mineração subterrânea é aplicada para recursos em grande profundidade. A técnica *room and Pillar* usa os pilares como sustentação vertical (Figura 21), sendo aplicada até 30 m de espessura. Uma vez escavada, as câmaras podem fornecer armazenamento para uma parte da rocha usada, mas a baixa recuperação do recurso (folhelho) é considerada uma desvantagem. O grau de fraturamento e outras propriedades do folhelho podem limitar a aplicabilidade desse tipo de mineração a apenas algumas configurações posicionais. Outro fator limitante é o extenso custo inicial para as instalações.

Figura 21 - Técnica de mineração *room and Pillar*.



Fonte: <http://www.mstworkbooks.co.za/natural-sciences/gr9/gr9-eb-03.html>

Acesso em: 25/01/2017.

### 5.1.2 Retortagem de folhelhos betuminosos em superfície (EX SITU)

Para transformar o querogênio do folhelho em hidrocarbonetos sólidos, líquidos e gasosos é necessário aquecer a rocha, cujo processo é chamado de retortagem. Processos de retortagem em superfície são essencialmente operações de manuseio de materiais, que requerem grandes volumes de rocha minerada que será colocada em grandes retortas, onde será efetuado o processo de pirólise (aquecimento em atmosfera inerte). As retortas mais eficientes processam a rocha em ambientes livres de oxigênio (pirólise) para maximizar a produção de óleos de alta qualidade.

Em resumo, o processo consiste em três passos: (1) preparação da área e mineração da rocha, (2) pirólise da rocha para produzir óleo (retortagem), (3) melhoramento do óleo para produzir matéria-prima refinada (Figura 22).

Figura 22 - Passos referentes ao processo de retortagem



Fonte: Adaptado de Crawford e Killen (2010).

A maioria das tecnologias procura aquecer o folhelho na retorta o mais rápido possível. Isso pode ser alcançado reduzindo os tamanhos das partículas, através de tecnologias de fragmentação – que aumentam os custos de preparação – ou pelo aumento da temperatura nos recipientes de retortagem – aumentando os custos de energia. Os principais objetivos desse processo são:

- Alto rendimento em produtos (volume de produção, eficiência de recuperação e qualidade dos produtos).
- Alta eficiência termal.
- Curto tempo de residência na retorta – menos de uma hora.

A viabilidade é determinada pela combinação de fatores, incluindo a eficiência termal; eficiência de recuperação; taxa de produção; pureza; qualidade do produto e confiabilidade mecânica. Fatores ambientais como: conservação e uso da água, fontes de energia, critérios de emissão de poluentes e eliminação dos rejeitos também são avaliados na determinação da viabilidade. A tabela 2 e a figura 23 mostram a classificação e a visão geral dos processos *ex situ*, aqueles de retortagem superficial.

Tabela 2 - Classificação e etapas de desenvolvimento de algumas tecnologias de retortagem em superfície (*ex situ*). Os processos em negrito são os que estão em escala comercial.

<b>Método de aquecimento</b>	<b>Processo</b>	<b>Etapas do desenvolvimento</b>
Aquecimento indireto		
	EcoShale Incapsule	Campo
Aquecimento direto		
Calor transportado por gás	Bureau of Mines GCR (USA)	Demonstração
	Paraho I e II (USA)	Semi-escala de trabalho
	<b>Petrosix (Brasil)</b>	<b>Comercial</b>
	Union B (USA)	Demonstração
	<b>Kiviter (Estônia)</b>	<b>Comercial</b>
	<b>Fushun ( China)</b>	<b>Comercial</b>
	Chattanooga-PFBC (USA)	Piloto
	Rotary Kiln w/sweep gas	Laboratório
Calor transportado por sólido	TOSCO II – ceramic Ball (USA)	Semi-obras
	Lurgi-Ruhrgas (Multiple)	Piloto
	<b>Galoter (Estônia)</b>	<b>Comercial</b>
	ATP (Canadá, Austrália)	Semi-obras

Fonte: Adaptado de Crawford e Killen (2010)

Figura 23 - Processos de retortagem superficial.



Fonte: Modificado de Crawford e Killen (2010).

### 5.1.2.1 Métodos de Aquecimento

Após a rocha ser minerada é preciso que ela seja aquecida para que então o querogênio seja transformado em óleo. A seguir serão apresentados os tipos de aquecimento utilizados.

#### 5.1.2.1.1 Aquecimento indireto

Materiais externos à retorta são queimados para aquecer outro material e só então, aquecer a rocha. Ocorre transferência de calor da parede do recipiente de retortagem para a rocha minerada. O baixo coeficiente de condutividade térmica limita a absorção de calor, exigindo várias horas para atingir temperatura de retorta. Essa característica limita o tamanho do folhelho que pode ser eficientemente aquecido, limita a capacidade de aquecimento do recipiente e limita também a taxa de produção e o volume de retortagem. Apresenta altos custos de aquecimento e baixa eficiência energética, sendo assim, inapropriada para escala comercial.

#### 5.1.2.1.2 Aquecimento direto

Permite que os produtos de combustão entrem em contato com a rocha. Muitas abordagens contemporâneas usam ambos tipos de aquecimento direto: o gás quente como transportador de calor para partículas grandes (10 a 100 mm) ou

transporte de calor por sólido para partículas pequenas (<25 mm). A maioria desses processos obtém a energia para o aquecimento do folhelho a partir da combustão ou aproveitando a circulação de hidrocarbonetos gasosos produzidos no processo de retortagem, e usando o calor residual do folhelho usado para pré-aquecer o folhelho fresco que entra na retorta.

Desde 1940, intensas pesquisas e testes têm sido conduzidos com tecnologias de transporte de calor por gás e por sólido. As retortas que transportam calor por gás são verticais, alimentadas a partir do topo com duas câmaras. A câmara superior aquece o folhelho, depois o vapor do óleo de folhelho e gases de hidrocarbonetos são recuperados. Alguns dos gases resfriados são queimados para fornecer calor para câmara de retortagem. A câmara inferior, por sua vez, resfria o resíduo do folhelho transferindo o calor da rocha para os gases circulantes que, então, é usado para aquecer a rocha fresca.

As tecnologias de transporte de calor por sólido foram concebidas para processar folhelhos mais finos, fazendo uso dos finos produzidos nas operações de mineração. Nos anos de 1970, a tecnologia TOSCO II utilizou bolas de cerâmica aquecidas para capturar e transferir calor residual dos folhelhos já retortados para ajudar a secar e pré-aquecer o folhelho fresco que entra na retorta. A tecnologia LURGI usa areias aquecidas, e as mais recentes, como ATP, utilizam fornos de rotação horizontal que recirculam as cinzas quentes do folhelho.

## 5.2 Tecnologias em uso comercial

Dentre as tecnologias desenvolvidas, foi priorizado neste item a descrição breve daquelas que encontram-se em uso comercial na atualidade.

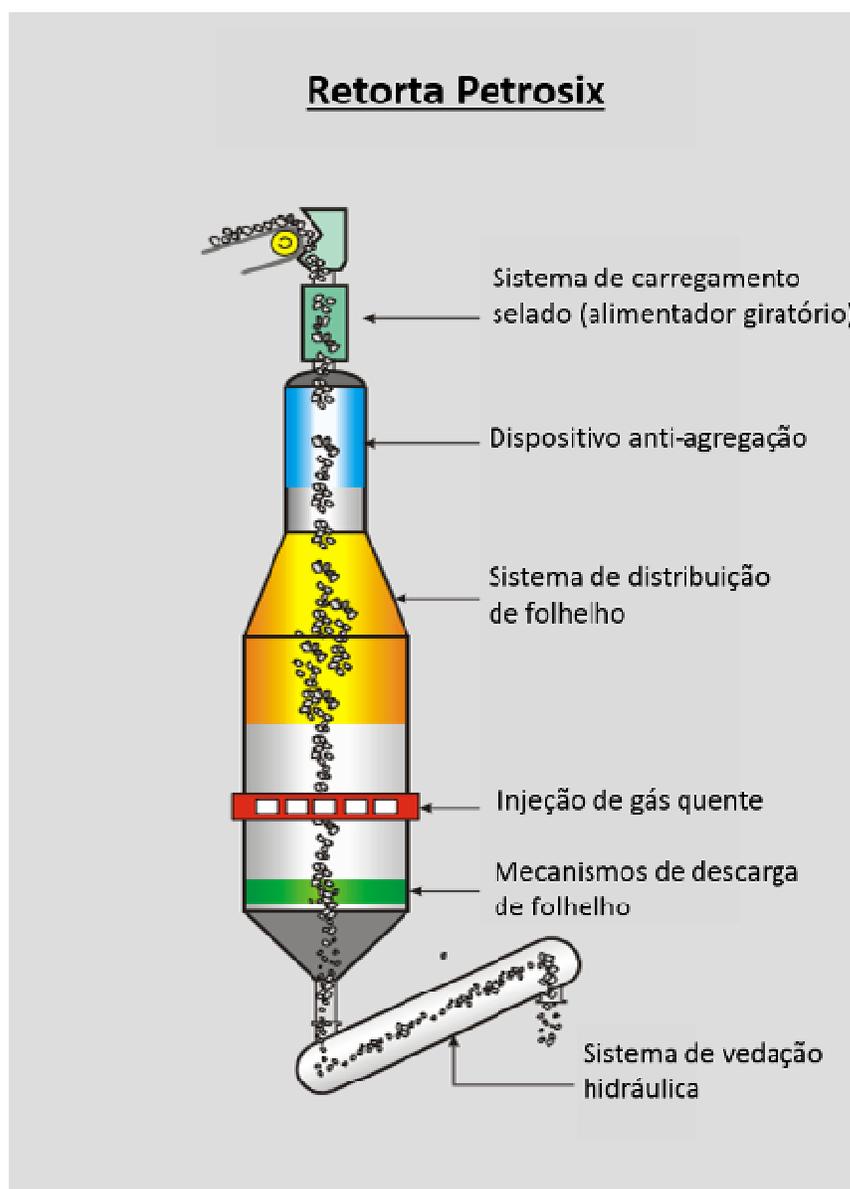
### 5.2.1 Processo Petrosix

A tecnologia desenvolvida pela Petrobras tem como principal característica a simplicidade operacional e é composta pelas etapas de mineração, tratamento do minério e processamento industrial da rocha para produção de combustíveis. A rocha, depois de minerada a céu aberto, passa por um britador que reduz a rocha a tamanhos que variam de 6 a 70 mm. Elas são levadas a uma retorta (Figura 24), onde são aquecidas a uma temperatura de 500°C, liberando a matéria orgânica nelas contida sob a forma de óleo e gás. Usa gás quente gerado externamente para a pirólise do folhelho betuminoso, com o calor sendo fornecido por uma corrente gasosa de elevada temperatura, que entra na zona de retortagem e se mistura com uma segunda corrente, injetada pela base da retorta, para recuperar o calor do folhelho já retortado (ELLIS, 2011).

A viabilidade técnica do Petrosix foi comprovada com a entrada em operação da Usina Protótipo do Irati (UPI), em 1972; enquanto que o início da produção do Módulo Industrial em plena escala, em dezembro de 1991, marcou a consolidação da tecnologia.

A retorta tem um diâmetro de 11 metros e o processo tem como vantagens: capacidade elevada da retorta, alta eficiência termal, alta eficiência de recuperação (85-90%), sendo, um processo apropriado para plantas de médio a grande porte (QIAN e WANG, 2006).

Figura 24 - Retorta do processo Petrosix.



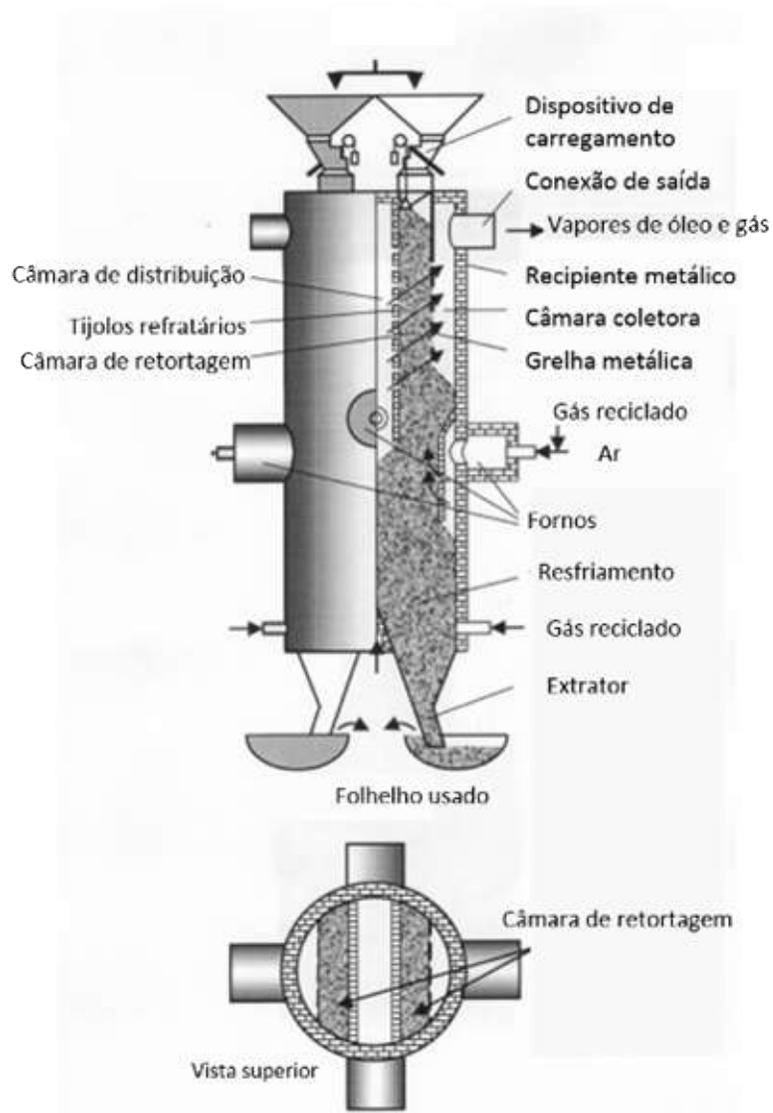
Fonte: Adaptado de Silva (2010).

### 5.2.2 Processo Kiviter

Essas retortas são operadas para produzir óleo em Yarve na Estônia (CROWFORD e KILLEN, 2010).

É um tipo de retorta vertical, com câmaras de combustão interna no meio e na parte superior da retorta, assim como nos dois lados na parte intermediária da retorta (Figura 25). Essa retorta aquece as rochas de granulometria grossa (10 – 125 mm) com gases reciclados. Para fornecer calor, os gases (incluindo o gás de folhelho produzido) e resíduos usados (carvão) são reaproveitados e queimados dentro da retorta. A pirólise é completada na seção interior onde a rocha recebe mais gás quente, vapor e ar aquecido em torno de 900°C para gaseificar e queimar o carbono residual. Os gases não condensados são alimentados de volta para retorta (QIAN, 2002; ELLIS, 2011). É adequado para retortar rochas com alto poder calorífico ( $> 11 \text{ MJ/m}^3$ ), e como desvantagem apresenta: a) baixa eficiência energética; rendimento de óleo por Ensaio Fischer não é alto (75–80%), devido ao fato da entrada de oxigênio queimar o óleo produzido; e b) os resíduos formados são prejudiciais ao meio-ambiente (semi-coque) (MÖTLEP, 2010; QIAN, 2002).

Figura 25 - Fluxograma do processo Kiviter.



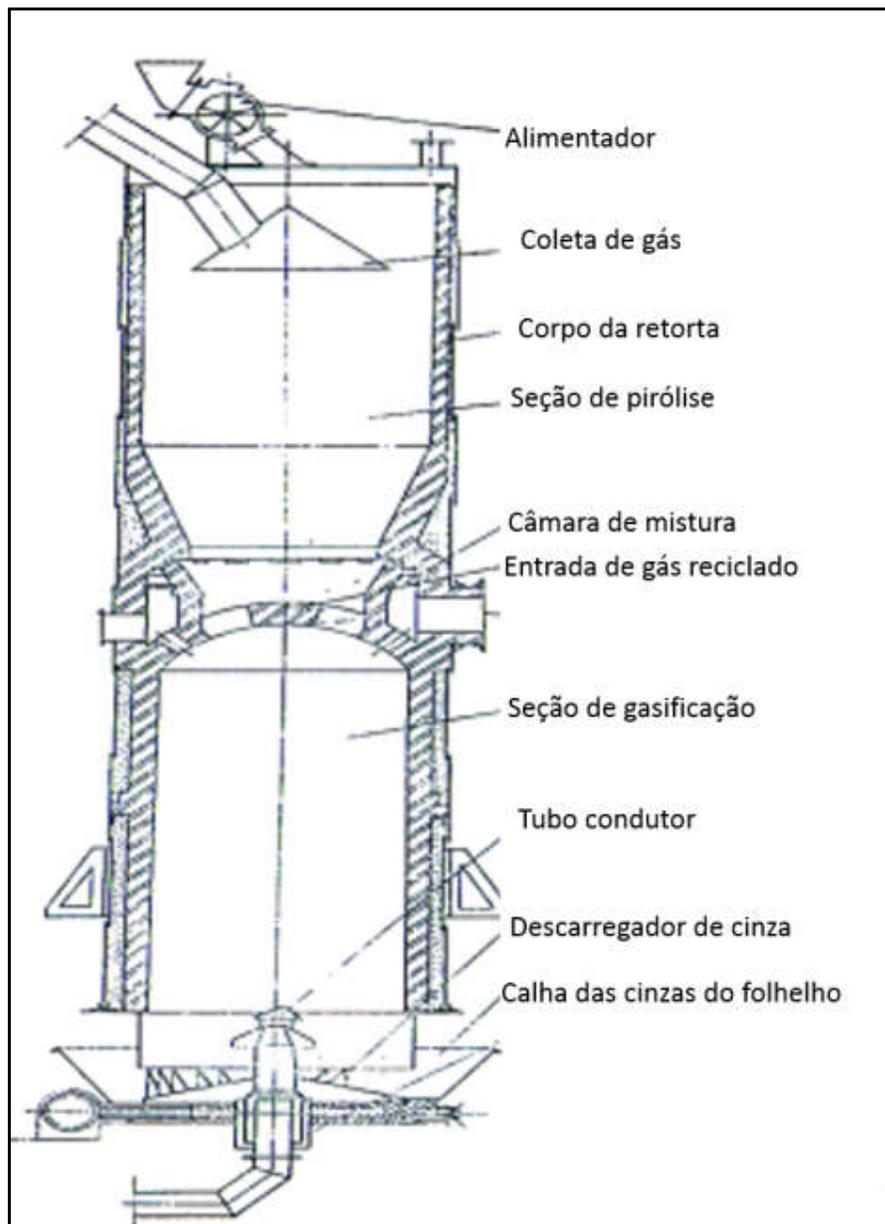
Fonte: Adaptado de SOONE e DOILOV (2003).

### 5.2.3 Processo Fushun (China)

Utiliza forno rotativo vertical (Figura 26), com revestimento externo de aço, forrado internamente com tijolos refratários. Cada retorta excede 10 m de altura e diâmetro interno de 3 m. Rochas com partículas de tamanho 10-75 mm alimentam o topo da retorta, onde são aquecidas pelos gases quentes ascendentes. O aquecimento ocorre a 500°C e gera produtos como coque (carvão), vapores e gases. Estes últimos saem pelo topo da retorta, enquanto o coque é queimado na parte inferior, a fim de gerar calor para aquecer as rochas que são colocadas na retorta (ELLIS, 2011).

Esta tecnologia é vantajosa por ser simples de operar durante longos períodos. Contudo, o fluxo do único forno é pequeno, e processa 100 ton/dia, a taxa de aproveitamento do recurso é de 80%, com rendimento de 65%. É adequada a pequenas plantas de processamento de folhelhos com baixo teor de óleo (PAN et al., 2012). A desvantagem deste processo é um alto consumo de água que equivale a 6-7 barris de água por barril de óleo de folhelho produzido e grandes quantidades de resíduos. Não é adequada para minérios com tamanho pequeno e teor de óleo inferior a 5%(CNCIC, 2008).

Figura 26 - Retorta Fushun



Fonte: Adaptado de QIAN e WANG (2006).

#### 5.2.4 Processo Galoter

Também conhecido como TSK, UTT ou SHC; suas mais recentes modificações são chamadas Enefit e Petroter.

É uma retorta horizontal de leito fluidizado (Figura 27) com capacidade de produção de cerca de 3.000 toneladas por dia (cerca de metade da capacidade da retorta Petrosix de 11 metros, e três vezes a capacidade da Kiviter). Usa as cinzas do folhelho como transporte de calor por sólido. O processo baseia-se na introdução de folhelhos betuminosos (<25 mm) em um secador onde são misturados com cinzas quentes de folhelho (590°C - 650°C). As cinzas são produzidas pela combustão do semi-coque (740°C-810°C). O processo não gasta muita energia e alcança alto rendimento, da ordem de 85 a 90%. Apresenta como vantagens o fato do seu resíduo sólido (cinza) ser menos nocivo ao meio ambiente, concentrando uma quantidade pequena de substâncias orgânicas (inferior a 1%); além de possibilitar o uso de rochas de baixa qualidade (poder calorífico de 9.0 MJ/kg) para obtenção de óleo (*shale oil*) (CRAWFORD e KILLEN, 2010; MÖTLEP, 2010).

Na Estônia, existem atualmente seis fábricas em funcionamento baseadas no Processo Galoter. A nova geração de retortas baseada no princípio da mistura de sólidos quentes é denominada de Enefit280. Este processo é uma melhoria do processo Galoter que incorpora a tecnologia de camadas de fluido circulante (CFB). As partículas do folhelho, assim como as cinzas quentes do semi-coque, são misturadas num tambor rotativo, tal como no processo Galoter. A principal modificação é a substituição do forno de semi-coque por um CFB.

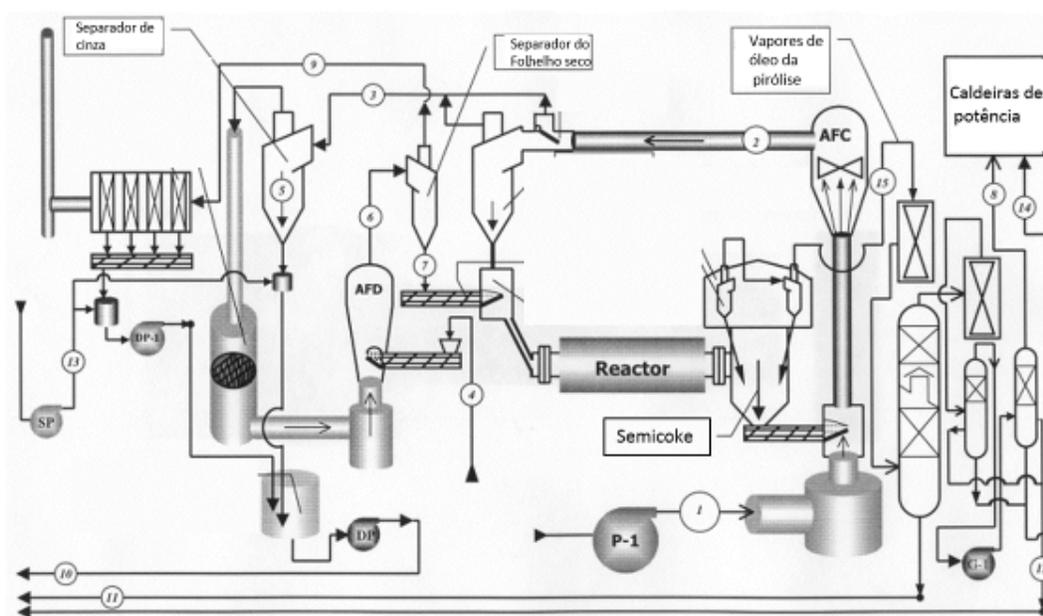
Comparado ao processo Galoter tradicional, o processo Enefit apresenta melhor eficiência e melhora nas questões ambientais. Com relação à eficiência apresenta melhores resultados pelo fato de 100% do folhelho minerado ser utilizado no processo, o calor residual que é gerado pelos gases da combustão, é aproveitado na produção de eletricidade e uso das cinzas na indústria de cimento. Em termos ambientais, permite a combustão completa dos resíduos de carbono, baixas emissões de CO<sub>2</sub>, as cinzas do processo são menos prejudiciais por conter cerca de 0,1% de conteúdo orgânico e menor uso de água, cerca de 1-3 barris de água por barril de petróleo produzido (SPEIGHT, 2012; INTEK, 2011).

O processo Enefit incorpora resfriadores de caldeira ao processo com o objetivo de converter o calor residual em vapor para geração de energia, da mesma maneira que ocorre no processamento do carvão. Este processo apresenta como vantagem combustão completa dos resíduos carbonáceos (SIIRDE, 2009).

O processo Enefit280 produz, além de óleo de folhelho (*shale oil*), gases e eletricidade a partir do calor residual. A nova tecnologia também melhorou a qualidade do óleo e do gás produzido (WER, 2016).

A queima dos folhelhos betuminosos (*Oil Shale*) em fornos de leito fluidizado circulantes (CFB) produz boa eficiência de combustão, baixas emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) e óxidos de enxofre (SOx), além de utilizar combustíveis com baixo poder de queima. Esses fornos foram desenvolvidos para combustão do carvão com o objetivo de reduzir a emissão de poluentes. Jatos de ar são jogados em direção às partículas de rocha com o objetivo de misturá-las de maneira turbulenta e assim ter maior eficiência na transferência de calor e nas reações químicas. O combustível é queimado a temperaturas entre 850 a 950°C, evitando a formação de óxido de nitrogênio. O dióxido de enxofre é liberado durante a combustão, porém calcário e dolomita são misturados ao processo com o objetivo de reduzir a emissão desses poluentes (JIANG et al., 2007).

Figura 27–Processo Galoter



Fonte: Adaptado de Golubev (2003).

Os desafios técnicos que dizem respeito às tecnologias de superfície incluem manuseio de materiais mais eficientes e operacionais, melhorias na eficiência energética, e eliminação dos finos resultantes dos resíduos de folhelho betuminoso, entre outros (DOE et al., 2004).

A tabela 3 mostra a comparação entre as tecnologias de retorta de folhelho em escala comercial no mundo. É possível notar que a tecnologia Petrosix apresenta os melhores valores em termos de rendimento de óleo, além de ser a tecnologia que processa a maior quantidade de rocha por dia.

Tabela 3 - Comparação entre as tecnologias dos países produtores de oil shale.

<b>País</b>	<b>Retorta</b>	<b>Companhia</b>	<b>Localização</b>	<b>Ton rocha /dia</b>	<b>Tamanho das partículas (mm)</b>	<b>Configuração</b>	<b>Transporte de calor</b>	<b>Rendimento de óleo % (E. Fischer)</b>
China	Chinesa	Fushun Shale Oil	Fushun	100	10 a 75	Cilindro Vertical	Gás	65
Estônia	Kiviter	ViruKeemia	Kohtla Jarve	1000	10 a 125	Cilindro Vertical	Gás	75-80
	Galoter	Narva Power	Narva	3000	0 a 25	Cilindro Horizontal	Cinza (sólido)	85-90
Brasil	Petrosix	Petrobras	São Mateus do Sul	6200	12 a 75	Cilindro Vertical	Gás	90

Fonte: Qian et al, 2002.

### 5.3 Depósitos em profundidade (*in situ*)

As técnicas baseadas na retortagem *in situ* são aplicadas a depósitos espessos e em grande profundidade. Considerando-se que os depósitos da Formação Tremembé encontram-se a pequenas profundidades de soterramento, da ordem de dezenas de metros, tais técnicas não são aplicáveis a esses depósitos. Desta forma, essas técnicas serão tratadas aqui de maneira mais sucinta.

#### 5.3.1 Aquecimento *in situ*

Estas tecnologias aquecem o folhelho betuminoso em subsuperfície pela injeção de fluidos quentes na formação rochosa, utilizando fontes de aquecimento planares por condução térmica ou convecção, para distribuir calor na área alvo ([http://www.wikiwand.com/en/Oil\\_shale](http://www.wikiwand.com/en/Oil_shale)).

Essa técnica é recomendada para depósitos espessos e em grande profundidade. Dentre as vantagens desse processo, vale ressaltar que menos material é manipulado, sendo que não há capeamento a ser minerado. Não há também necessidade do uso de água para mineração e recuperação, além de não haver necessidade de descarte de resíduos. Impactos sobre a vida selvagem na superfície, e barulho são minimizados (CRAWFORD e KILLEN, 2010).

As desvantagens estão ligadas à eficiência térmica, pois esse tipo de técnica requer um tempo de aquecimento muito maior do que as técnicas de superfície, resultando em períodos de tempo e investimento de energia mais longos antes da produção de hidrocarbonetos; assim como menor rendimento de óleo e impactos nas águas subterrâneas (CRAWFORD e KILLEN, 2010; QIAN, 2006).

Duas técnicas gerais são caracterizadas:

- True *in situ* (TIS), em que há mínima ou nenhuma perturbação do leito do minério. Não é um método bem-sucedido, porque o folhelho carece de permeabilidade, dificultando, assim, o influxo de ar e a saída de óleo e gases

produzidos, e reduzindo, também, a transferência de calor para o folhelho (Figura 28) (QIAN e WANG,2006).

- Modified *in situ* (MIS) (Figura 29), em que o leito do minério é fragmentado através de jateamento direto ou após a mineração parcial, para criar espaço vazio. Trata-se de uma abordagem melhor que a TIS, já que resolve o problema da permeabilidade, pois uma porção superior da camada de folhelho é minerada de maneira convencional, para proporcionar o volume de vazios desejado. Estes espaços vazios irão facilitar a entrada de ar quente, proporcionando melhor transformação das camadas *in situ* (QIAN, 2006).

Tanto o método TIS quanto o MIS utilizam a combustão da rocha em subsuperfície para gerar o calor necessário, e, então, converter o querogênio remanescente em hidrocarbonetos. Ambas as abordagens têm sofrido mudanças relacionadas ao controle da combustão *in situ*, e tem-se priorizado o aquecimento sem combustão. A maioria das operações *in situ* tem buscado empregar a conversão térmica-condutiva (CRAWFORD e KILLEN,2010).

As novas técnicas *in situ* podem ser classificadas em três tipos: a) aquecedores dentro do poço, b) aquecimento de corrente contínua e c) injeção de gás quente.

Na técnica de aquecedores dentro do poço, aquecedores de fundo – ao invés de mineração ou combustão *in situ* – são usados para aquecer o corpo minerado.

Na técnica de aquecimento de corrente contínua, a rocha é fraturada e uma corrente elétrica contínua é aplicada para aquecer a formação

Na técnica de injeção de gás quente, a rocha é aquecida para gerar vapores de hidrocarbonetos que posteriormente serão recuperados.

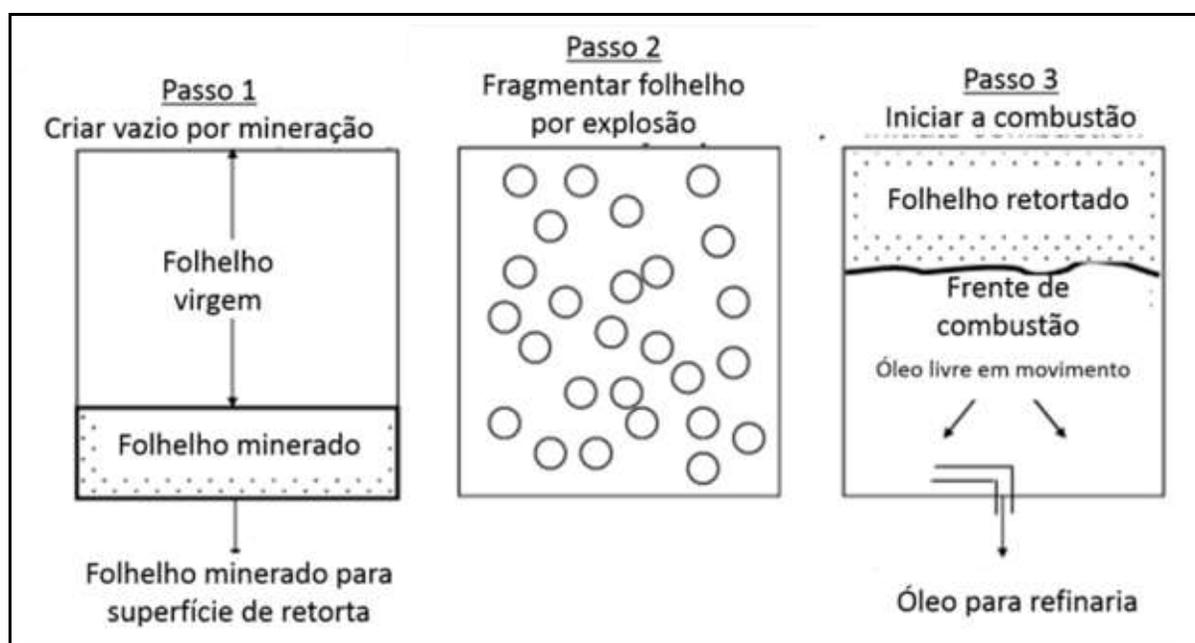
A tabela 4 mostra a classificação e a situação de algumas tecnologias de retortagem *in situ* desenvolvidas a partir dos métodos acima referidos.

Figura 28 - Processo TIS de conversão de folhelhos betuminosos em produtos.



Fonte: Biglarbigi (2007).

Figura 29 - Processo MIS de conversão de folhelhos betuminosos em produtos.



Fonte: Crawford et al. (2008).

Tabela 4 - Classificação e situação de desenvolvimento de algumas tecnologias de retortagem *in situ*.

<b>Método de aquecimento</b>	<b>Processo</b>		<b>Etapa de desenvolvimento</b>	
Combustão True <i>in-situ</i>	Sinclair High Pressure Air		Piloto	
	Laramie Energy Tech. Center		Piloto	
Combustão Modified <i>in-situ</i>	Geo kinetics Horizontal		Piloto	
	Occidental Surface Combination		Demonstração	
<i>Aquecimento in-situ</i>				
<b>Método de aquecimento</b>	<b>Processo</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Etapa de desenvolvimento</b>
	Shell Electric Resistance Heating	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aquecimento uniforme</li> <li>• Baixa temperatura de aquecimento</li> <li>• Proteção de água subterrânea               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pode ser desenvolvida em grandes profundidades com folhelhos de baixo teor de óleo*</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Complexo, tecnologia com muitas falhas</li> <li>• Custos altos</li> <li>• Baixa eficiência de recuperação</li> </ul>	Demonstração*
	IEP Geothermic Fuel Cell	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aquecimento uniforme</li> <li>• Autos suficiente em energia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Complexo, tecnologia com muitas falhas</li> <li>• Custos altos</li> <li>• Baixa eficiência de recuperação</li> </ul>	Laboratório*
Rádio Frequência	Radio-Frequency /Critical Fluids	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aquecimento rápido.</li> <li>• Alta eficiência de recuperação.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnologia complexa e com muitas falhas.</li> <li>• Polui água subterrânea.</li> </ul>	Laboratório*
	P-W Borehole Microwave	-	-	Planejamento*
Corrente Direta	Electro-Frac TM	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Melhora a porosidade</li> <li>• Aquecimento rápido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto consumo de energia</li> <li>• Polui água subterrânea.</li> </ul>	Planta Piloto*
Injeção de guente	Petro-Probe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Autos suficiente em energia</li> <li>• Desenvolvido para folhelhos em grande profundidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difícil de controlar o fluxo de ar.</li> </ul>	Piloto*

	<b>Processo</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Etapa de desenvolvimento</b>
Injeção de quente	AMSO DeepIillite	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada eficiência energética</li> <li>• Autossuficiente em energia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnologia complexa <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo</li> </ul> </li> </ul>	Laboratório*
	MWE <i>in-situ</i> Vapor Extraction	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixo custo</li> <li>• Polui pouco</li> <li>• Desenvolvido para folhelhos em grande profundidade</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnologia complexa</li> </ul>	Piloto*
	Chevron CRUSH	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Melhora a porosidade</li> <li>• Custos baixos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• As fraturas fecham com facilidade</li> </ul>	Laboratório*
Água subterrânea	Shell Freeze wall Technology	-	-	Piloto*

\*Atualmente em desenvolvimento

Fonte: FANG et al (2008); CRAWFORD e KILLEN (2010)

Basicamente, o que diferencia as tecnologias *in situ* é o método de aquecimento.

El Harfi et al. (2000) fizeram um estudo da tecnologia de micro-ondas no folhelho Marroquino Tarfaya. Os autores realizaram experimentos laboratoriais em amostras pré-secas a 100°C e amostras com alto grau de umidade (14,5%). Os resultados dos experimentos confirmam que o fato das micro-ondas interagirem com as moléculas de água favorece uma melhor qualidade do óleo de folhelhos e menor quantidade de enxofre, e contribuiu para um menor tempo de retortagem a uma potência constante.

Belanger et al. (2008) destacam como vantagens da tecnologia de micro-ondas o fato de minimizar os períodos de aquecimento e os gradientes geotérmicos, assim como reduzir a energia perdida para o ambiente.

Já Mutyala et al. (2010) relatam que apesar dos significativos investimentos em pesquisa e desenvolvimento, a aplicação da tecnologia micro-ondas não foi estendida para casos reais. Demonstrou, em escala de laboratório, ser eficaz em áreas de produção de petróleo, porém não apresentam, no momento, utilização comercial devido às despesas de instalação inicial, e a incerteza na avaliação da efetividade de sua aplicação industrial.

#### **5.4 Perspectivas Futuras**

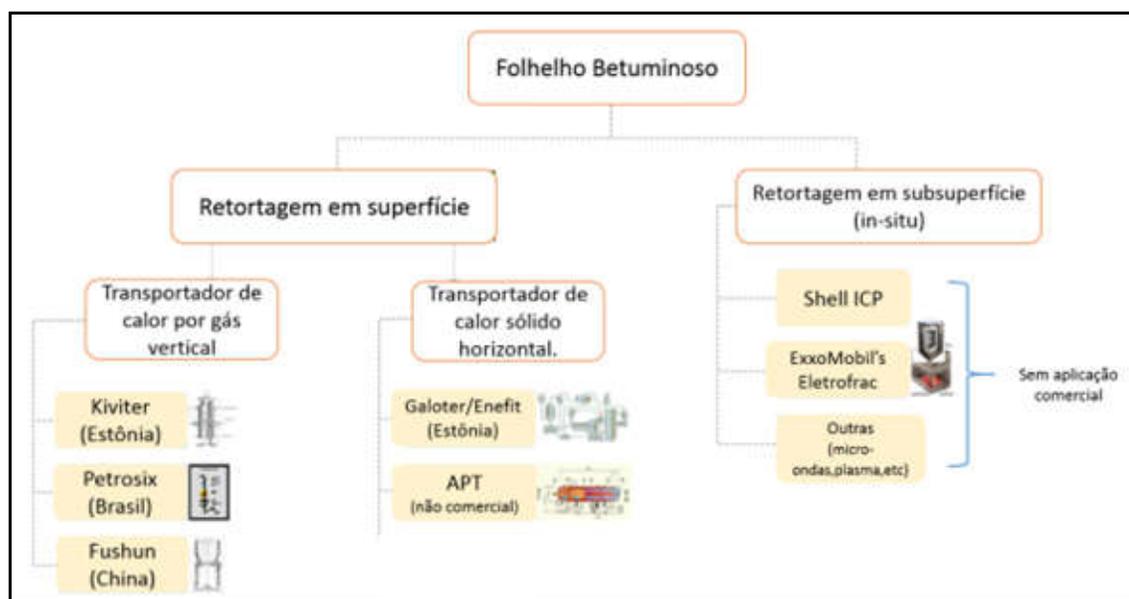
As tecnologias de extração de óleo de folhelhos betuminosos continuam melhorando e sendo aprimoradas. Com base nas lições dos esforços de desenvolvimento passados, os desenvolvedores das tecnologias para folhelhos betuminosos estão definindo, testando e demonstrando novas abordagens e técnicas que superam as questões desafiadoras do passado – como o uso de energia, a eficiência térmica, o rendimento de óleo, a quantidade de frações ricas no gás, o uso da água, a gestão dos resíduos do folhelho, o controle de emissões e a proteção de águas subterrâneas (CRAWFORD e BIGLARBIGI, 2008).

Essas novas tecnologias também estão respondendo aos novos desafios relacionados às mudanças climáticas globais. Tecnologias com maior eficiência

térmica necessitam de menos energia, produzem elevados rendimentos, melhoram a qualidade do óleo e dos gases gerados, reduzem as emissões de carbono e os impactos sobre o meio-ambiente. Estas e outras inovações prometem melhorar o funcionamento e a confiabilidade, enquanto mantém os custos de capital e operacionais competitivos com os de óleo e gás convencionais (CRAWFORD e BIGLARBIGI, 2008).

A figura 30 mostra os tipos de tecnologias existentes tanto em escala de superfície como em subsuperfície.

Figura 30 - Tecnologias relacionadas ao aproveitamento de folhelhos betuminosos.



Fonte: WEC/WER (2016).

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 Amostragem

Visando a obtenção de uma amostragem sistemática, com representatividade em termos estratigráfico e geográfico, foram executadas nove sondagens junto à parte central da bacia de Taubaté (Figura 1), onde os dados de literatura e os trabalhos de campo indicaram tratar-se da zona mais favorável da bacia para ocorrência dos intervalos mais ricos em termos de quantidade e qualidade de matéria orgânica nos folhelhos da Formação Tremembé. A distribuição das amostras nesses nove poços perfurados nos últimos oito anos pelo grupo de pesquisa do INOG (INCT Instituto Nacional de Óleo – Jazidas Não Convencionais – UERJ/CNPq/FAPERJ) é apresentada na Tabela 5.

Os poços foram perfurados com as sondas rotativas da Faculdade de Geologia da UERJ, modelos Maquesonda Mach 700 (poços TMB-03-SP, POT-01-SP, PND-02-SP e MOR-02-SP) e Maquesonda Mach 920 (poços TMB-01-SP, PND-01-SP, MOR-01-SP, RO-01-SP e QUI-01-SP). Os poços TMB-03-SP, PND-02-SP, MOR-02-SP e POT-01-SP foram perfurados para esse trabalho. Já os dados dos poços TMB-01-SP, PND-01-SP, MOR-01-SP, RO-01-SP e QUI-01-SP foram previamente abordados nas pesquisas acadêmicas de Freitas (2007), Pimentel (2009), Duarte (2012), Santiago (2012) e Gomes (2011), respectivamente. Em geral, a amostragem seguiu um espaçamento médio de cerca de 20 cm nas fácies de folhelhos, enquanto que nas fácies de argilitos esmectítico, de menor atratividade em termos de preservação de matéria orgânica, o espaçamento na amostragem variou entre 30 e 50 cm, sendo maior nos corpos mais espessos dessas fácies.

Neste sentido, nos cerca de 700 m de testemunhos de sondagem recuperados nos nove poços analisados, foram coletadas no total 2.457 amostras para determinação de teores de COT, S e RI. Em função dos resultados de COT, foram selecionadas 1.007 amostras para a análise de pirólise Rock-Eval. A distribuição do total de amostras pelos poços pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5 - Informações sobre os poços estudados.

<b>Poços</b>	<b>Elevação da Boca do Poço (m)</b>	<b>Profundidade Final (m)</b>	<b>Total de amostras para COT (por poço)</b>	<b>Total de amostras para Pirólise Rock-Eval (por poço)</b>
TMB-03-SP	565	240	627	362
POT-01-SP	532	100	394	80
PND-02-SP	537	80	230	139
MOR-02-SP	531	80	288	153
TMB-01-SP	549	55	207	86
PND-01 - SP	567	53	162	57
MOR-01- SP	561	55	180	79
RO-01-SP	558	55	194	0
QUI-01-SP	573	55	175	51
TOTAL			2.457	1.007

## 6.2 Análises Geoquímicas

As análises de COT e Pirólise Rock – Eval e densidade foram realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM), na Faculdade de Geologia da UERJ.

### 6.2.1. Carbono Orgânico Total

O teor de carbono orgânico total (COT) reflete a quantidade de matéria orgânica presente na rocha sedimentar. Esta, por sua vez, é o resultado final da interação entre fatores como a quantidade de biomassa disponível para acumulação, a taxa de sedimentação no sítio deposicional, e o grau de preservação da biomassa durante a deposição e a diagênese precoce (TISSOT e WELTE, 1984). Posteriormente, o valor de COT é ainda influenciado pelo soterramento sedimentar e as reações responsáveis pela transformação da matéria orgânica em petróleo, diminuindo progressivamente ao longo da metagênese e catagênese (TISSOT e WELTE, 1984).

De modo geral, é aceito que as rochas sedimentares devem apresentar valores de COT maiores que 1% para serem consideradas como rochas potencialmente geradoras de petróleo, no caso de geração convencional (PETERS e CASSA, 1994).

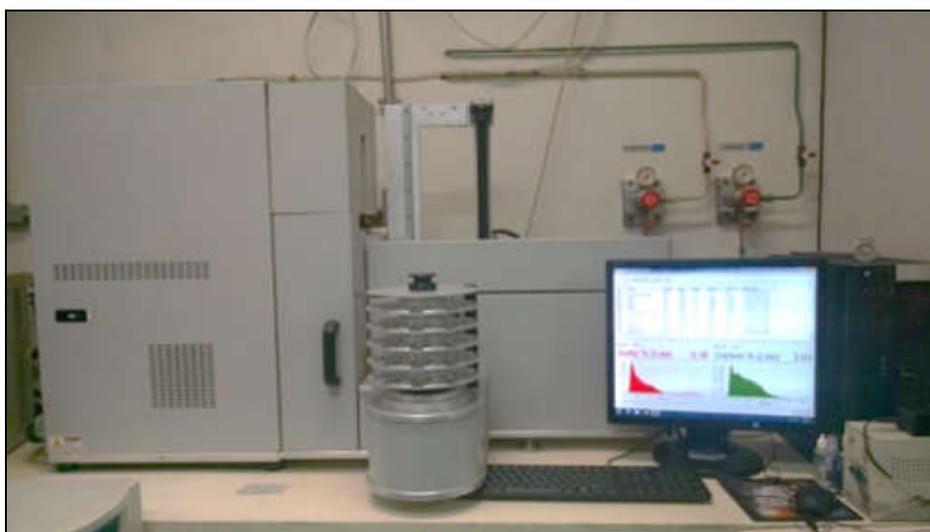
Assim, no sentido de obter a determinação dos teores de COT, as amostras coletadas passaram primeiramente por processos de fragmentação e secagem em banho de luz (base seca). Posteriormente, foram maceradas (pulverizadas) em graal de porcelana. Em seguida, o material foi passado por uma peneira de 80 mesh. Cerca de 0,25g de amostra de rocha pulverizada (< 80 mesh) foi colocada em barquinhas de cerâmica porosa (filtrante). Logo após a pesagem, as amostras foram levadas à capela para poderem ser acidificadas com ácido clorídrico (HCl) a 50%. Este procedimento é realizado a frio, por um período de 24 horas, para que sejam eliminados os carbonatos presentes nas amostras. Em seguida as amostras foram lavadas no mínimo quatro a cinco vezes: a primeira com água destilada à quente

(100°C) e mais três a quatro vezes com água fria, para que todos os cloretos presentes, formados durante a acidificação com HCl, fossem eliminados das amostras e posteriormente foi realizada a secagem em um banho de luz com temperatura ao redor de 80° C. Por fim, as amostras são levadas para uma nova pesagem, para que sejam calculadas as quantidades de carbonatos eliminados e de resíduo insolúvel (RI).

Para as análises de COT e enxofre total utilizou-se o analisador LECO SC-632 (Figura 31). Este equipamento não-dispersivo foi projetado para medir carbono e enxofre total simultaneamente em uma grande variedade de materiais orgânicos e inorgânicos. O equipamento citado é constituído de um introdutor automático de amostras no forno de combustão, com capacidade para 50 amostras; um forno para combustão das amostras e uma unidade de medida de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) liberados na combustão.

Os volumes de CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>+ 2O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>+ 2H<sub>2</sub>O) e SO<sub>2</sub> liberados na combustão são diretamente proporcionais à quantidade de matéria orgânica e enxofre presentes nas amostras, e são medidos por um detector de infravermelho. O conteúdo de carbono orgânico total e enxofre são expressos em percentagem de peso relativo à amostra original.

Figura 31 - Leco SC-632, do LGQM-UERJ, utilizado para análise de COT.



Fonte : A autora, 2017.

### 6.2.2 Pirólise Rock–Eval

Este método simula em laboratório o processo natural de cata/ metagênese da matéria orgânica e a geração do petróleo.

A partir dos resultados de carbono orgânico total (COT), selecionou-se para essa análise amostras que registraram as tendências de aumento e diminuição dos valores de COT nos intervalos amostrados em cada poço. Sendo assim, no total foram analisadas 1.007 amostras para pirólise nos nove poços em estudo (tabela 5), sendo que 734 amostras foram originadas na presente pesquisa, e que 273 correspondem à análises pré-existentes na base dados do INOG-UERJ.

Cerca de 100 mg de cada amostra pulverizada foi enviada para análise no LGQM-UERJ no pirolisador Rock-Eval 6 da marca Vinci Technologies (Figura 32). No equipamento, a amostra é aquecida em atmosfera inerte (Gás Hélio ou Nitrogênio) de 300°C a 500°C in situ, utilizando o hélio como gás carreador. Os hidrocarbonetos e o CO<sub>2</sub> liberados são medidos, respectivamente, por detectores de ionização de chama e de condutividade térmica. Os resultados são expressos em mg HC (hidrocarboneto) /g de rocha ou mg CO<sub>2</sub>/ g de rocha.

A liberação de voláteis ocorre em três etapas, a temperaturas crescentes. Os resultados oferecem os seguintes parâmetros: hidrocarbonetos até 350°C, correspondendo ao **pico S<sub>1</sub>** e representando os hidrocarbonetos livres na rocha, ou seja, aqueles que já foram gerados, mas ainda se encontram nos poros da rocha geradora; - hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico do querogênio entre 350°C e 550°C, saindo como **pico S<sub>2</sub>** e significando os hidrocarbonetos ainda não gerados, ou seja, quantidade de petróleo que a rocha teria condições de produzir, caso submetido às condições de soterramento adequadas; - valores de **T<sub>máx</sub>**, representando a temperatura em que ocorre a altura máxima do pico S<sub>2</sub> e máxima geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio que reflete o grau de evolução térmica da matéria orgânica; - dióxido de carbono liberado entre 250°C e 390°C, representando a quantidade de oxigênio presente no querogênio (pico S<sub>3</sub>). Os dados obtidos pela análise de pirólise Rock-Eval permitem a obtenção de informações básicas sobre o tipo e a evolução térmica da matéria orgânica.

Os dados de pirólise com aqueles de carbono orgânico total (COT) permitem calcular os valores dos índices de hidrogênio (**IH** = S<sub>2</sub> /COT x 100) e de oxigênio (**IO**

=  $S_3/COT \times 100$ ), que correspondem, aproximadamente, às relações H/C e O/C da análise elementar do querogênio. Colocando estes dados no diagrama tipo “Van Krevelen”, considerando o caso de amostras termicamente pouco evoluídas, é possível diferenciar quatro tipos básicos de querogênio: **querogênio tipo I** (origem lacustre), **querogênio tipo II** (predominantemente marinha), **querogênio tipo III** (origem terrestre) e **querogênio tipo IV** (matéria orgânica oxidada).

Também é possível fazer uma avaliação semiquantitativa do potencial gerador da matéria orgânica presente em cada amostra de rocha. Para tanto, utiliza-se os valores do pico  $S_2$  (mg HC/g rocha) e de IH (mg HC/g COT).

No caso da geração convencional, as escalas sugeridas são as seguintes (ESPITALIÉ et al., 1985).

$S_2 < 2,0$	= baixo potencial gerador
$2,0 < S_2 < 5,0$	= moderado potencial gerador
$5,0 < S_2 < 10$	= bom potencial gerador
$S_2 > 10$	= excelente potencial gerador

$IH < 200$	= potencial para gás
$200 < IH < 300$	= potencial para gás e condensado
$IH > 300$	= potencial para óleo

A Pirólise Rock-Eval também possibilita caracterizar o estágio de evolução térmica da matéria orgânica pela temperatura correspondente ao máximo de evolução do pico  $S_2$ . Esta temperatura, designada  $T_{máx}$ , aumenta com o avanço do estágio de evolução térmica a que a matéria orgânica foi submetida. A escala de  $T_{máx}$  e o estágio correspondente é o seguinte (ESPITALIÉ et al., 1985):

$T_{máx} < 440^\circ C$	= imaturo
$T_{máx} 440 - 470^\circ C$	= maturo
$T_{máx} > 470^\circ C$	= senil

Figura 32 - Pirolisador Rock-Eval. 6 da marca Vinci Technologies, do LGQM-UERJ, utilizado nas análises de pirólise.



Fonte: A autora, 2017.

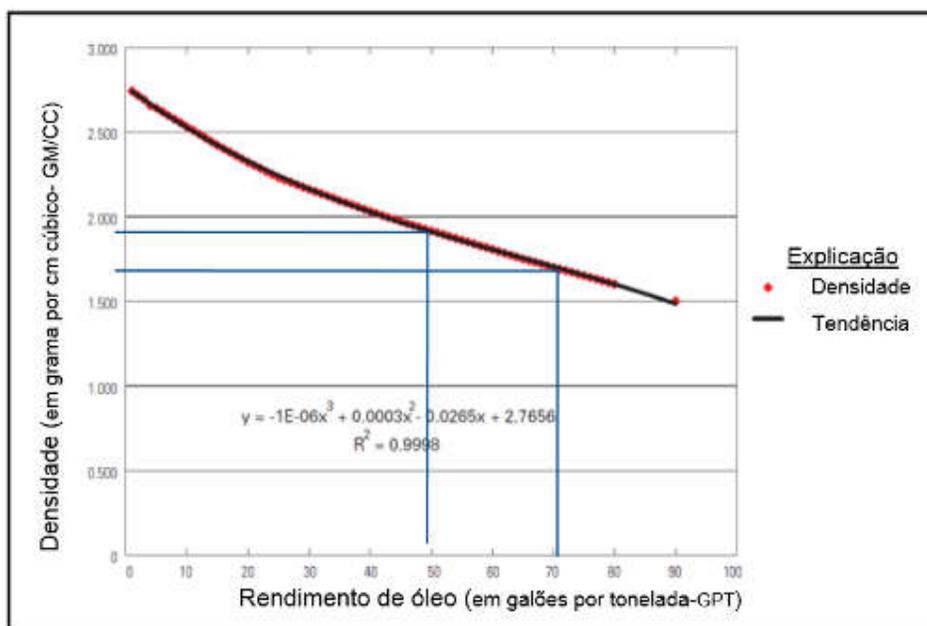
### 6.3 Densidade

O conhecimento da densidade do folhelho betuminoso a ser retornado é de grande importância por ser um fator que afeta diretamente o cálculo do volume de rocha e, conseqüentemente, o volume de óleo (PIMENTEL, 2012).

A relação entre densidade e o rendimento de óleo variam de acordo com a concentração da matéria orgânica. O aumento da concentração de matéria orgânica irá causar uma diminuição nos valores de densidade, ou seja, a rocha é mais leve quanto maior sua quantidade de matéria orgânica. Pelo fato das partículas de argilas e matéria orgânica serem muito leves, elas se acumulam no mesmo ambiente.

O trabalho de Johnson et al. (2010) ressalta a relação entre densidade da rocha e o rendimento de óleo (em galões por tonelada), onde os autores avaliam os folhelhos da Formação Green River no Colorado, EUA. No gráfico da Figura 33, o eixo das ordenadas e abscissas indicam as densidades amostradas e seu rendimento em galão de óleo por tonelada, respectivamente. É possível notar uma relação inversamente proporcional entre os parâmetros citados.

Figura 33 - Gráfico ilustrativo da relação entre densidade e o rendimento de óleo dos folhelhos das formações Green River e Irati (em azul).

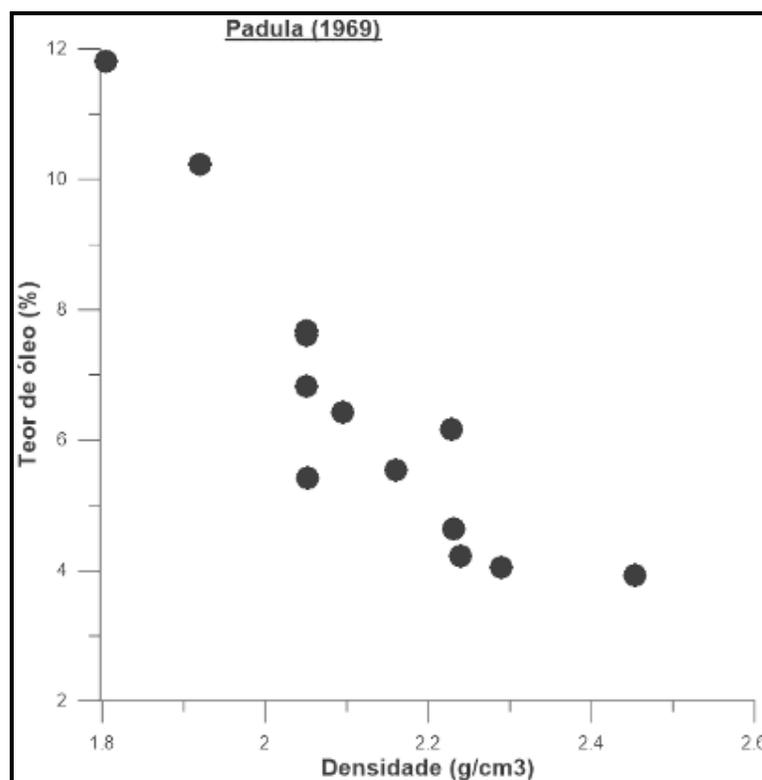


Fonte: JOHNSON et al. (2010).

Padula (1969) já havia descrito essa relação na análise de amostras dos folhelhos da Formação Irati (Figura 34). O autor descreve uma relação “não muito precisa”, mas ressalta o perceptível decréscimo de densidade em amostras com maior rendimento de produção oleígena.

Castro e Silva (1952), baseando-se em Abreu (1936), cita três densidades médias diferentes: 1.521, 1.414 e 1.400 kg/m<sup>3</sup>, para os folhelhos da Formação Tremembé, cujos valores divergem do utilizado por Campos (1952) para a mesma formação: 1.600 kg/m<sup>3</sup>. A bibliografia demonstra que os valores podem variar de acordo com local de amostragem da Fm. Tremembé, o que pode estar relacionado a locais mais ricos em querogênio. Para efeito de cálculo volumétrico Abreu (1936) e Castro e Silva (1952) utilizaram o valor de 1,4 como valor de referência para densidade média.

Figura 34 - Relação entre teor de óleo e densidade para amostras da Formação Irati.



Fonte: Padula (1969).

Nota: Observar a relação inversa entre a densidade e o teor de óleo.

Para realizar o cálculo da densidade de folhelhos da Formação Tremembé durante a pesquisa, vários métodos foram testados: cálculo de volume por paquímetro, picnometria, deslocamento de fluido e picnômetro a gás. Tendo em vista os custos mais baixos envolvidos em sua realização, maior praticidade e rapidez, optou-se por realizar estes ensaios de densidade através da picnometria.

O método do picnômetro consiste, basicamente, num balão de vidro com fundo chato, equipado com uma rolha também de vidro, através da qual passa um canal capilar. O volume dos picnômetros varia de 25 a 250 mL, dependendo da sua aplicação. Os mais usados possuem capacidades entre 25 e 100 mL (SAMPAIO, 2007). Para este trabalho foi utilizado o picnômetro de 25 mL (Figura 35).

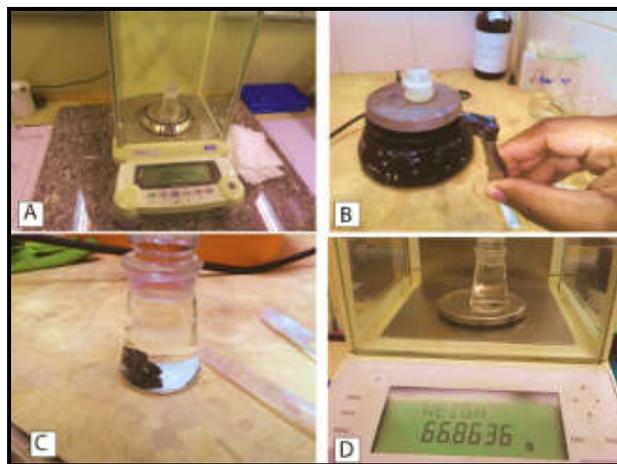
Pelo fato dos folhelhos betuminosos serem rochas com capacidade para agregar partículas de água ao sistema, foi necessário imergir as amostras em resina para selar o material (Figura 36 B). As densidades das amostras foram calculadas com base na Equação [1].

Figura 35 - Picnômetro de 25 ml.



Fonte: A autora ,2017.

Figura 36 - Procedimento para medição da densidade da rocha.



Legenda: A) Pesagem do picnômetro, B) revestimento das amostras com resina, C) Imersão da amostra no picnômetro com água, D) pesagem do picnômetro+amostra+água.

Fonte: a autora, 2017.

$$ds = \frac{(A2)-(A1)}{(A4+A2)-(A1+A3)} \quad [1]$$

Onde:

ds = densidade dos sólidos;

A1 = massa do picnômetro (obtida no procedimento (i), abaixo);

A2 = massa do picnômetro+ amostra;

A3 = massa do picnômetro+ amostra + água;

A4 = massa do picnômetro+ água.

O procedimento a seguir, usado na quantificação da densidade de uma rocha, minério ou mineral, descreve, passo a passo, a determinação da densidade relativa (ds) (Silva, 2007).

- (i) Pesar o picnômetro vazio, previamente limpo e seco, em estufa, a 100°C e resfriado em dessecador. (Figura 36 A)
- (ii) Encher o picnômetro com água até transbordar, secar a água que molha a superfície externa do mesmo e, em seguida, pesar o picnômetro com água. (Figura36D)
- (iii) A diferença entre os pesos do picnômetro com água e sem água é a massa de água utilizada. Sabendo o volume de água colocada no picnômetro pode-se determinar a densidade da água ou de outro líquido utilizado.
- (iv) Adiciona-se a amostra no picnômetro e, em seguida, pesa-se todo o conjunto, obtendo-se o valor de A2. A massa da amostra é determinada pela diferença entre a massa do picnômetro com amostra e sem amostra (vazio), informação obtida no item (i).
- (v) A massa de água adicionada ao picnômetro com amostra é determinada pela diferença entre a massa do picnômetro com amostra e água (A3) e a massa do picnômetro com amostra (A2).
- (vi) O volume de água adicionado é obtido pela relação entre a densidade da água (obtida em iii) e a massa de água adicionada no picnômetro (obtida em v).
- (vii) O volume da amostra é determinado pela diferença entre o volume total do picnômetro e o volume de água adicionada (obtida em vi). (viii) A densidade da amostra é obtida pela relação entre a massa da amostra (obtida em iv) e o volume da amostra (obtido em vi).

## 6.4 Cálculos de reservas

O conhecimento da quantidade de fluido (hidrocarboneto) que pode ser extraído de uma jazida é fundamental para a tomada de decisão de se implantar ou não um projeto de produção (MELO, 2004). E para se ter conhecimento dessa quantidade de óleo ou gás é preciso estimar as reservas através do cálculo do volume da jazida e dos fluidos nela contidos.

A estimativa de reservas de petróleo e gás natural envolve incertezas quanto às informações geológicas, de engenharia e às condições econômicas. Tais incertezas incluem as estimativas relacionadas aos estudos geológicos iniciais, como o tipo de fluido, as rochas e o reservatório, estimativas estas só conhecidas por métodos indiretos que fornecem informações imprecisas e, dessa forma, o grau de certeza é reduzido. Devido à presença dessas incertezas, decisões de investimentos de exploração têm que ser tomadas sob risco, motivando, assim, o desenvolvimento de métodos para a avaliação econômica probabilística (FUENTES et al., 2004).

A simulação é um instrumento de análise quantitativa utilizado para gerar e analisar alternativas antes da implementação de um projeto. De acordo com Andrade (1989): “A simulação pode ser usada para experiências com novas situações, sobre as quais se tem pouca ou mesmo nenhuma informação, com o intuito de preparar a administração para o que possa acontecer”. Assim, a simulação pode representar um fator positivo na tomada de decisões.

Existem dois tipos de modelos de simulação: o determinístico e o probabilístico. Nos modelos determinísticos, segundo Reis e Martins (2001), “pressupõe-se que os dados são obtidos com certeza”, ou seja, não incorpora as probabilidades de que o valor escolhido para a simulação não seja exatamente conhecido ou que sofra alterações futuras. Já o segundo modelo incorpora o comportamento probabilístico no relacionamento interno do sistema, na tentativa de capturar a natureza probabilística envolvida nas variáveis que cercam o sistema, por meio da utilização da técnica estatística e do uso de computadores (GARCIA et al., 2010). Leva em consideração informações sobre a incerteza de cada parâmetro envolvido no cálculo dos volumes *in situ* ou das reservas. Quando se tratar de

volumes não descobertos, recomenda-se o emprego de métodos probabilísticos (ANP, 2000).

A indústria mundial do petróleo utiliza métodos determinísticos para estimar suas reservas, nos quais apenas um único valor da quantidade das reservas é apurado, não levando em consideração as incertezas dos dados. Entretanto, com o avanço dos métodos e sistemas computacionais, a indústria do petróleo começou a adquirir os conhecimentos necessários para aplicar os métodos de estimativas probabilísticas de suas reservas. Nestes métodos, o resultado passa a incorporar uma distribuição de probabilidades que reflete a incerteza inerente ao processo de estimação (BASSIL e HAMACHER, 2005).

Segundo a SPE - WPC (*World Petroleum Congress*) (1997), “o modo de estimar reservas é chamado determinístico se uma única estimação das reservas é feita baseada nos conhecimentos geológicos, de engenharia e dos dados econômicos”. “Já no probabilístico os dados de geologia, engenharia e econômicos são usados para gerar faixas de estimativas e suas probabilidades associadas”.

Os resultados da análise probabilística dependem da distribuição dos parâmetros de entrada. Tais distribuições são estabelecidas subjetivamente pelos técnicos responsáveis (geologia e/ou engenharia).

#### 6.4.1 Simulação Monte Carlo

Os modelos de simulação probabilísticos tiveram sua origem no método de Monte Carlo e têm como foco simulações de fenômenos aleatórios, introduzindo a análise de riscos, incorporando as variáveis ambientais e, conseqüentemente, os elementos de incerteza inerentes (NASCIMENTO e ZUCCHI, 1997).

A simulação de Monte Carlo é, em geral, um procedimento computacional que nos permite simular sistemas físicos, matemáticos, químicos, biológicos ou de outras áreas da ciência que tenham leis capazes de serem expressas numa linguagem matemática (GAVANCHO, 2002 apud TEIXEIRA, 2011).

Hammersley e Handscomb (1964, p. 3), definem o Método de Monte Carlo como sendo “a parte da matemática experimental que está preocupada em experiências com números aleatórios”. O Método de Monte Carlo é uma expressão

muito geral, onde as formas de investigação estão baseadas no uso de números aleatórios e estatística de probabilidade.

Tal simulação é utilizada para descrever qualquer técnica que se aproxima de soluções de problemas quantitativos, através da amostragem aleatória de um universo de possíveis soluções. A simulação de Monte Carlo representa explicitamente as incertezas de um problema, especificando variáveis de entrada com uma distribuição probabilística, e depois calculando inúmeras soluções determinísticas com base em amostragens aleatórias desses valores (JONES, 2009).

A solução de um problema é obtida através da simulação de modelos com base em variáveis aleatórias, geradas por criadores de números aleatórios, para criar um grande conjunto de resultados estocásticos. A principal intenção da simulação de Monte Carlo é a de que, havendo uma equação descritiva que determine o comportamento do sistema para o qual se busca uma solução, os possíveis caminhos que esse sistema pode percorrer são simulados diversas vezes, cada simulação sendo igualmente provável, utilizando dados aleatórios para as variáveis de entrada. Para cada realização, um único valor é retirado e usado como amostra aleatória dos possíveis valores que o resultado pode assumir, para criar um conjunto de resultados independentes. Ao repetir esse procedimento um grande número de vezes, as simulações obtidas representam a distribuição dos valores do resultado, a partir da qual a média e outras medidas estatísticas sugerem o comportamento probabilístico do resultado (JONES, 2009).

Para solução do problema em estudo, foi construída uma planilha, na qual foram carregados todos os parâmetros de entrada e configuradas as devidas distribuições estatísticas, aplicando-se, então, a simulação Monte Carlo com 2.000 iterações (apêndice). Foram considerados como parâmetros de entrada (*inputs*): média da área ( $\text{Km}^2$ ), espessura (m), média da densidade da rocha ( $\text{g/cm}^3$ ), média de rendimento ( $S_1+S_2$ ) e média do fator de conversão da rocha em óleo (%), assim como os respectivos valores de desvio padrão para cada parâmetro.

A área estimada foi calculada de acordo com a extensão que compreende valores de rendimento ( $S_1 + S_2$ ) de 60, 80 e 100 mg HC/ g rocha. Mapas com os valores de rendimento foram feitos através de software Geosoft e a partir da obtenção desses três valores selecionados, foi utilizado o software ArcGIS para calcular a área referente a cada valor de rendimento.

A espessura está relacionada a cada unidade quimioestratigráfica interpretada (temática apresentada no item 7.2), que utilizou os teores de COT como base para subdivisão.

A média da densidade da rocha teve como base dados obtidos a partir da metodologia descrita no tópico 4.1.3. Um total de 33 amostras referentes às unidades quimioestratigráficas mais enriquecidas em COT do poço TMB-03-SP foram selecionadas e a partir desses resultados foi obtida a média da densidade para cada uma dessas subunidades.

A média de rendimento foi calculada a partir da soma dos valores de S1 + S2 para cada unidade quimioestratigráfica identificada.

A estimativa da média do fator de conversão (%) foi obtida dos parâmetros operacionais informados pela unidade de extração da Petrosix (PORTO ALEGRE, 2012), e o mesmo valor foi considerado para todas as unidades.

As reservas são classificadas probabilisticamente como: **reserva provada (P90 ou 1P)**, isto é, existe 90% de chance que a reserva atual recuperável seja igual ou maior que a quantidade calculada; **reserva provada mais provável (P50 ou 2P)**, isto é, existe 50% de chance que a reserva atual recuperável seja igual ou maior que a quantidade calculada; **reserva provada mais provável mais possível (P10 ou 3P)**, isto é, existe 10% de chance que a reserva atual recuperável seja igual ou maior que a quantidade calculada. (BASSIL e HAMACHER, 2005). A tabela 6 mostra a terminologia recomendada pelo SPE-PRMS (Society of Petroleum Engineers).

Em síntese, a simulação fornece ao tomador de decisão os resultados possíveis e as probabilidades de ocorrência desses resultados. Mostra as possibilidades extremas, ou seja, o resultado das decisões mais ousadas (P10) e as mais conservadoras (P90).

Tabela 6 - Terminologia Recomendada pelo SPE-PRMS na classificação probabilística de reservas e recursos contingentes.

TERMINOLOGIA RECOMENDADA PELO PRMS					
Estimativa	Probabilidade da quantidade real ser maior ou igual à estimativa	Terminologia Probabilística	Para Reservas		Para Recursos Contingentes
Inferior	90%	P90	1P	Reserva Provada	1C
Melhor	50%	P50	2P	Reserva Provada + Provável	2C
Superior	10%	P10	3P	Reserva Provada + Provável + Possível	3C

Fonte: Teixeira (2011).

Como resultados (*outputs*) são apresentados: o volume do minério (folhelho oleífero) estimado em toneladas e o volume recuperável de óleo em barris estimado (milhões de barris).