LEANDRO CARLOS DOS SANTOS

GESTÃO DE RECURSOS E RESERVAS PARA AUMENTO DO APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E AUMENTO DA RECUPERAÇÃO DE SUA MATÉRIA ORGÂNICA NA FORMA DOS DERIVADOS ÓLEO E GÁS

São Paulo

2009

LEANDRO CARLOS DOS SANTOS

GESTÃO DE RECURSOS E RESERVAS PARA AUMENTO DO APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E AUMENTO DA RECUPERAÇÃO DE SUA MATÉRIA ORGÂNICA NA FORMA DOS DERIVADOS ÓLEO E GÁS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

São Paulo

2009

LEANDRO CARLOS DOS SANTOS

GESTÃO DE RECURSOS E RESERVAS PARA AUMENTO DO APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E AUMENTO DA RECUPERAÇÃO DE SUA MATÉRIA ORGÂNICA NA FORMA DOS DERIVADOS ÓLEO E GÁS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Mineral

Orientador:
Prof. Dr. Giorgio de Tomi

São Paulo

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.
São Paulo, 25 de junho de 2009.
Assinatura do autor _____
Assinatura do orientador _____

Santos, Leandro Carlos dos
Gestão de recursos e reservas para aumento do aproveitamento do folhelho pirobetuminoso e aumento da recuperação de sua matéria orgânica na forma dos derivados óleo e gás/ L.C. dos Santos. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.
103 p.
Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.
1.Engenharia de minas 2.Processamento mineral 3.Petróleo 4.Mineração (Planejamento) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

AGRADECIMENTOS

Nossa existência é algo que por si só demanda agradecimento continuado e em alto grau de louvor. Além da existência humana, ainda há, em diversos casos, em diversas vidas, por diversas vezes, pessoas dispostas a se dedicar ao outro, sem preocupação alguma com recompensa, aliás, esperando como retorno que o outro tenha melhoras, tenha sucesso com aquele apoio prestado. Esta ajuda muitas vezes ocorre, advinda de pessoas que se superam, que as vezes não fazem idéia dos ótimos frutos que aquela contribuição dará. Graças a Deus tenho encontrado ao longo da vida diversas destas pessoas. Desde minha mãe, Luciene, que considero maior exemplo de amparo e motivação, até outras pessoas que o apoio não se conta em escala de tempo.

São estas pessoas especiais, passando também por minha vó Laura fonte de força, e minha esposa Poliana, que me fazem ter motivos para agradecer ainda mais. Meu orientador, Profº Drº. Giorgio de Tomi, singular engenheiro de minas e pessoa brilhante, agradeço por toda paciência e dedicação. O também amigo e Profº Drº Ricardo Azevedo pelas excelentes discussões, inclusive inspiração de grande parte deste trabalho. Agradeço então a todo pessoal da USP que convivi durante estes anos, em especial o pessoal do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, e pessoal do Laboratório de Planejamento e Otimização de Lavra.

Agradeço enormemente aos colegas de trabalho, pessoal da PETROBRAS, em especial meus amigos da lida diária da UN SIX, gerência de mineração, principalmente os amigos: Clodoaldo; Gianfrancesco; Aloísio; Sosinski; Rizental; Hélio Formaggio; J. Ilson; J. Cerqueira; Danuta; Suzana; Marcelino; Guilherme; Hécton ; Jaime; Julio; Gralak e; Zanon. Um muito obrigado reforçado ao amigo Valdecir por todo apoio e confiança; também aos amigos do grupo de trabalho da qualidade da carga de xisto; pessoal da gerência de otimização do processamento (Edér; Gustavo; Wagner; Yve e; Fernando), principalmente Daniela Muccilo pela dedicação e parceria; A todo pessoal do Laboratório da UN SIX, principalmente as

pessoas do Erasto, formidável e sempre presente, a Rosilda pela enorme dedicação, e Maurício por tanto talento. E ainda, o grande apoiador desta caminhada, exemplo de bom viver, Eng.º de Minas Casimiro Gabriel da Silva.

Aos mestres e amigos da UFBA, principalmente Profº Drº J. Baptista pelo incentivo e apoio incondicional; Prof.º MSc. Fausto, pela amizade e exemplo de profissionalismo e cidadania. Aos amigos Sandro Magalhães; Ricardo Moreira; Jeã; Marcos Paulo; Eduardo Cerqueira; Carlos Menem; Angeval e; Adriano.

À PETROBRAS, pelas importantes oportunidades de crescimento e desenvolvimento.

À minha esposa, Poliana, pela paciência, compreensão, todo companheirismo, amor e arte que dedica às nossas vidas. E à minha filha, Lorena, pela forte inspiração e paz que proporciona.

RESUMO

Este trabalho trata sobre o aproveitamento de reservas minerais através dos conceitos de completa extração e adequada utilização do minério, considerando estes conceitos como parte da gestão de recursos e reservas, e como elementos que poderão contribuir para o aumento da vida útil do empreendimento mineiro e para redução de custos unitários. A gestão de recursos e reservas, no universo da mineração, usualmente, tem foco na ativa descoberta, rigor na quantificação e caracterização do minério. A metodologia utilizada neste trabalho foca no aumento do aproveitamento das reservas minerais em função da identificação e redução de perdas na cadeia produtiva. Tais reduções deverão se aplicar para além da frente de extração do minério (frente de lavra), tratando em especial a questão da recuperação do bem de interesse presente no minério (bem mineral). Apontando no sentido da completa extração e adequada utilização do minério, as soluções propostas para redução das perdas se baseiam em ajustes de operações unitárias e na linearização e integração do aproveitamento do minério numa só cadeia de valor. Desta forma perdas de minério poderão ser transformadas em produto na mesma cadeia, ao invés de considerar aproveitamentos alternativos com diversificação de destinos e produtos. Como estudo de caso, se utilizou a industrialização do folhelho pirobetuminoso do Subgrupo Irati no estado do Paraná - Brasil, operado pela Petróleo Brasileiro S. A. - PETROBRAS. O folhelho pirobetuminoso, mas conhecido como xisto, é um minério cujo principal bem de interesse presente em sua composição é a matéria orgânica que quando decomposta termicamente produz óleo e gás. Para este aproveitamento do folhelho pirobetuminoso há uma cadeia produtiva com três grandes processos: mineração; tratamento de minérios e processamento. Sendo que, se tem associado a cada um destes processos, perdas de minério, que, se reduzidas, considerando o potencial energético e restrições para o processamento, implicam em maior aproveitamento das reservas minerais.

Palavras-chave: Folhelho pirobetuminoso. Xisto. Recuperação de óleo. Aproveitamento de finos. Gestão de recursos e reservas.

ABSTRACT

This work is about the use of mineral reserves through of the concepts of complete extraction and appropriate use of the ore, and considers these concepts as part of the management of resources and reserves, and also consider that these concepts help to increase the life of the venture mining and to reduce unit costs. The management of resources and reserves in the world of mining usually has focused on active discovery and accuracy in the quantification and characterization of the ore. The methodology used in this work focuses on increasing the use of mineral reserves according to the identification and reduction of losses in the productive chain of mining beyond the front of extraction of ore (front of mine), addressing in particular the question of the recovery of valuable mineral ore (mineral-ore). Pointing towards the complete extraction and appropriate use of the ore, the proposed solutions for reducing losses are based on adequacy of the unit operations and linearization and integration of the use of ore in a single value chain, so that losses of ore can be processed into product in the same chain instead of considering alternative uses with diversification of destinations and products. As a case study has the industrialization of the oil shale of the Subgroup Irati of the state Paraná - Brazil, operated by Petróleo Brasileiro S. A. - PETROBRAS. Oil shale is a ore whose mineral of interest in this composition is the organic matters that when thermally decomposed produces oil and gas. To achieve the production of oil and gas from the oil shale ore is subjected to three main processes within a supply chain: mining, ore processing and; processing. Since, it has been associated to each of these cases, loss of ore which reduced involve greater use of mineral reserves, considering the energy potential and limitations for the processing of oil shale.

.

Keywords: Oil Shale. Oil recovery. Exploitation of fine. Management of resources and reserves.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 10
1.1 APRESENTAÇÃO 10
1.2 MOTIVAÇÃO 12
1.3 OBJETIVOS 13
2 REVISÃO DA LITERATURA 15
2.1 GÊNESE DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO DO SUBGRUPO IRATI 15
2.2 COMPOSIÇÃO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO PETRÓLEO 17
2.3 APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO 20
2.4 RECUPERAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA 25
3 MATERIAIS E MÉTODOS 28
3.1 LOCAL PESQUISADO 28
3.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS PERDAS DE MINÉRIO 39
3.2.1 Identificação das perdas de minério 39
3.2.2 Quantificação das perdas de minério 42
3.3 DESENVOLVIMENTO DE ROTAS PARA REDUÇÃO DE PERDAS DE MINÉRIO 45
3.3.1 Rotas para redução de perdas de minério na mina 45
3.3.2 Rotas para redução de perdas no tratamento de minérios 46
3.3.3 Rotas para redução de perdas de minério no processamento 55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 58
4.1 AUMENTO DO APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO NA MINA 58
4.1.1 Camada superior de folhelho pirobetuminoso 59
4.1.2 Camada inferior de folhelho pirobetuminoso 62
4.2 AUMENTO DO APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO NO TRATAMENTO DE MINÉRIOS 64
4.2.1 Resultados: identificação das perdas de folhelho pirobetuminoso 64
4.2.2 Resultados: quantificação das perdas de folhelho pirobetuminoso 69
4.2.3 Aproveitamento dos finos no processamento: caracterização 71
4.2.4 Aproveitamento dos finos no processamento: ensaios de bancada 74
4.2.5 Aproveitamento dos finos no processamento: peneiramento 84
4.3 AUMENTO DO APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO NO PROCESSAMENTO 87
4.3.1 Recuperação de óleo do folhelho pirobetuminoso no processamento 88

4.3.2 Redução da umidade e aumento da recuperação de óleo 90
4.4 CARACTERIZAÇÃO PARA MODELAGEM TERMOQUÍMICA DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO 97
5 CONCLUSÕES 100
5.1 TRABALHOS FUTUROS 102
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS 103

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

No universo da mineração, a gestão de recursos e reservas minerais é imprescindível para a quantificação e qualificação das reservas, bem como, para vida útil e lucratividade do empreendimento mineiro. Esta gestão, que se baseia principalmente em transparência e rastreabilidade, tem foco na ativa descoberta e rigor na quantificação (cubagem) dos recursos e reservas, considerando sempre que a cubagem das reservas será passível de auditorias. Entretanto, além da precisão na quantificação dos recursos e reservas, o interesse pela maximização da recuperação do minério (rocha contendo um ou mais minerais valiosos possíveis de serem aproveitados economicamente) e do seu bem de interesse econômico contido no minério (bem mineral) também podem elencar esta gestão. Isto porque o efetivo interesse pela completa extração do corpo mineralizado e o adequado aproveitamento do minério e seu bem mineral impactam diretamente na vida útil do empreendimento, sua sustentabilidade e lucratividade.

Dentro da gestão de recursos e reservas minerais a atividade de planejamento de lavra tem visão privilegiada dos horizontes tanto da cadeia produtiva como das suas interfaces com clientes e fornecedores, externos e internos. Deste modo, é possível haver, de forma integrada, identificação de ganhos consistentes, atendendo interesses das múltiplas partes e primando pela qualidade do minério e a maximização do seu valor agregado.

Para obtenção de maior eficácia na gestão de recursos e reservas minerais para além da cubagem, as perdas de minério na cadeia produtiva têm de serem identificadas, classificadas e quantificadas e, se possível, minimizadas. Desta forma poderá se agregar maior valor ao minério, através da maximização do seu aproveitamento e conseqüente redução dos custos unitários. As tarefas de

identificar, classificar, quantificar e minimizar as perdas oferece um crescente grau de complexidade. Contudo, quando as perdas têm expressiva representatividade, sua minimização pode implicar em significativa mudança de patamar dentro da gestão de recursos e reservas.

O adequado aproveitamento do minério e do seu bem mineral deve ser parte do balanço de massa do ponto de vista de reserva mineral e vida útil da mina. Assim sendo, o planejamento de lavra pode protagonizar a busca por essa reconciliação para além da frente de lavra, ou seja, buscar o aumento da recuperação do minério na mina e no seu processamento. Para testar estas perspectivas será desenvolvido estudo de caso com o folhelho pirobetuminoso do Subgrupo Irati (HACHIRO *et al.*, 1993) em São Mateus do Sul – Paraná, cujo processamento para produção de óleo, gás, enxofre e alguns subprodutos é dado pelo processo PETROSIX® (método de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso desenvolvido pela Petrobras). O folhelho pirobetuminoso é mais conhecido como xisto, portanto, ao longo do texto, que está dividido em sete capítulos, eventualmente esta denominação será utilizada, bem como, a denominação minério, referindo-se ao folhelho pirobetuminoso.

Para o aproveitamento do folhelho pirobetuminoso pelo processo PETROSIX® o minério é submetido uma cadeia produtiva que tem três processos principais: mineração; tratamento de minérios e processamento. Sendo, inerente a cada processo a associação de alguma perda de minério, que, se reduzidas, considerando o potencial energético e restrições para o processamento, implicam em maior aproveitamento das reservas minerais. A Figura 1.1.1 ilustra esta cadeia produtiva, numa condição ideal, onde as perdas seriam transformadas em produto na mesma cadeia.

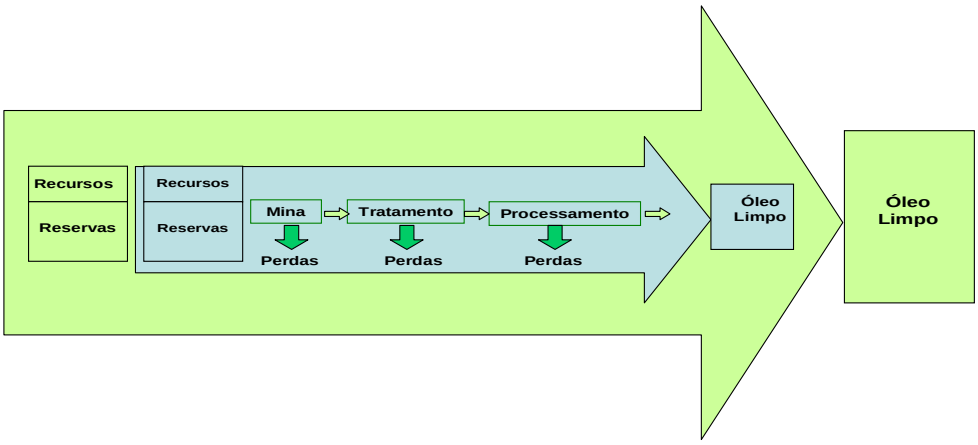

Figura 1.1.1 – Cadeia produtiva de valor mineral com aproveitamento das perdas.

1.2 MOTIVAÇÃO

O aproveitamento dos recursos naturais não renováveis deve sempre ser cercado de gestão racional e aplicação nobre. Estes recursos, via de regra, são algumas rochas e minerais e os combustíveis fósseis, mesmo os mais abundantes. As ciências da terra aliadas às engenharias de minas e de petróleo são os principais pilares para o conhecimento, exploração e racional utilização dos georrecursos.

Aprimorar o aproveitamento dos recursos naturais não renováveis é uma necessidade constante, haja vista, que é crescente, nas últimas décadas, a aplicação de reciclagens e aplicação de alguns recursos naturais renováveis como alternativa aos não renováveis, tudo isso atrelado ao contexto de sustentabilidade, e equilíbrio ambiental.

O folhelho pirobetuminoso é a maior reserva de combustível fóssil na Terra, porém, seu aproveitamento para produção de óleo e gás tem implicado, ainda, em custos/barril mais altos que o petróleo, por exemplo. Estes fatores atrelados, abundante reserva disponível e necessidade de custos mais competitivos para seu

aproveitamento, tem motivado diversos trabalhos sobre o assunto folhelho pirobetuminoso, ou xisto, como é comumente conhecido no Brasil. Mediante estas considerações, o aprimoramento no aproveitamento do folhelho pirobetuminoso é um assunto em pauta, no cenário energético mundial, e merece, de fato, esforços multidisciplinares para fortalecer sua sustentabilidade.

O aproveitamento do folhelho pirobetuminoso do Subgrupo Irati tem alguns aspetos que motivaram este trabalho:

- perdas de minério na cadeia produtiva da mineração (considerando mina e tratamento de minérios);
- necessidade de manutenção do atendimento às metas de reserva descoberta;
- períodos de baixa recuperação (rendimento) de óleo no processamento;
- necessidade de manutenção do atendimento às metas de recuperação de óleo no processamento;
- grau de incertezas quanto à influência das condições físicas e propriedades termoquímicas do minério na recuperação de óleo no processamento;
- usual restabelecimento da estabilidade do processamento a partir da adição de finos de minério (11mm > finos >1mm);
- interesse em redução de custos e aumento da vida útil dos empreendimentos mineiros;
- considerações quanto à granulometria do folhelho pirobetuminoso e a recuperação da sua matéria orgânica;
- contribuição para internacionalização do processo PETROSIX®.

1.3 OBJETIVOS

Promover ganhos de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso considerando seu potencial energético e restrições para o seu processamento são os objetivos gerais deste trabalho. Estes ganhos deverão se dar através de:

- aumento da recuperação do minério na mina;
- aumento do aproveitamento do minério no processamento;
- aumento da recuperação da matéria orgânica do folhelho pirobetuminoso que no processamento é convertida nos produtos óleo e gás.

Estes ganhos de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso baseados em utilizar mais o minério e com melhores rendimentos deverão propiciar um incremento na conservação das reservas. Inserido nestes objetivos gerais, também há o interesse em se apontar novos caminhos para reduzir a subjetividade, quanto ao grau de influência das condições físicas, e variabilidade das propriedades térmicas do folhelho pirobetuminoso na recuperação da matéria orgânica durante o seu processamento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 GÊNESE DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO DO SUBGRUPO IRATI

O Subgrupo Irati (HACHIRO *et al.,* 1993) é parte integrante da sequência do Grupo Passa Dois, que pertence ao conjunto de sedimentos paleozóicos de idade permiana da Bacia do Paraná (MUHLMANN, 1974).

O registro sedimentar da Bacia do Paraná pode ser subdividido em seis supersequências limitadas por discordâncias regionais: Supersequência Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Supersequência Paraná (Devoniano), Supersequência Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Supersequência Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Supersequência Bauru (Cretáceo). Estas supersequências constituem o registro preservado de sucessivas fases de subsidência e deposição, interrompidas por períodos de erosão em ampla escala. Cada seqüência tem sua evolução condicionada por fatores particulares em termos de clima e tectônica (MILANI, 1997).

No Eocarbonífero, a Bacia do Paraná sofreu um dos episódios de maior instabilidade em sua evolução. Uma conjunção de fatores climáticos e tectônicos atuantes sobre ampla área da parte meridional do Supercontinente Gondwana, inibiu a sedimentação desta área durante um longo período, dando origem ao maior hiato no registro litológico da bacia. A supersequência Gondwana I depositou-se sobre esta grande discordância regional. Possui o maior volume de rochas sedimentares da bacia, com uma espessura que chega a atingir 2.500 metros (MILANI, 1997), e compreende os grupos Itararé, Guatá e Passa Dois, este último composto pelo Subgrupo Irati (HACHIRO *et al*., 1993) e formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro / Sanga do Cabral.

A unidade litoestratigráfica Irati foi promovida à classe de subgrupo e, os membros Taquaral e Assistência foram elevados à categoria de formação, preservando-se a

unidade Passa Dois na categoria de grupo. Na formação Assistência foram definidos dois membros: Morro do Alto (inferior) contendo, a partir da base, camadas de folhelhos pirobetuminosos, camadas evaporíticas, ritmitos inferiores e camada Laje Azul e membro Ipeúna (superior) contendo, a partir da base, camadas Bairrinho, ritmitos delgados regulares e ritmitos superiores. Estas promoções foram possíveis devido ao aumento de conhecimento sobre a unidade e refinamento da litoestratigráfia com subdivisões a nível de camadas (HACHIRO et al., 1993).

O Subgrupo Irati ocupa uma área de 1 milhão de km², abrangendo, no Brasil, os estados de Mato Grosso, Goiás, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, provavelmente parte do Paraguai, além do Uruguai e Argentina (Bacia Chaco-Paraná). O subgrupo Irati é parte da sedimentação gondwânica do Grupo Passa Dois (HACHIRO, 1996).

O Subgrupo Irati constitui a unidade basal do Grupo Passa Dois e é caracterizado por deposição em um ambiente de mar epicontinental restrito. No Estado de São Paulo, essa unidade geológica abrange uma estreita faixa de orientação NNE-SSW desde Santa Rosa do Viterbo até Itapetininga e daí, com orientação aproximada E-W, se estende até Fartura, no limite com o Estado do Paraná. A deposição dos sedimentos dessa unidade ocorreu em condições de mar restrito no início de uma fase regressiva subscrita dentro do maior Ciclo Transgressivo experimentado na história geológica da Bacia do Paraná. As rochas que compõem essa unidade foram formadas sob a influência de um clima quente e seco, característico do final do Permiano (HACHIRO, 1996).

A expressão estratigráfica dos parâmetros geoquímicos nas seqüências Irati oscilou em função da magnitude da variação da taxa de criação do novo espaço de acomodação (variação relativa do nível do mar), da taxa de produtividade primária e do potencial redox ambiental. A interdependência destes fatores se materializou a partir do desenvolvimento da sedimentação mista, sendo traduzida pela alternância de ciclos de estagnação e de estratificação paleoambiental. Os ciclos de estagnação, decorrentes do aumento da concentração salina, derivaram das subidas lentas da variação relativa do nível do mar, patrocinando o desenvolvimento de

condição de fundo disóxida-anóxida, ocorrida sob moderada taxa de bioprodutividade, sendo relacionados à propensão de domínio do sistema deposicional carbonático (ARAÚJO, 2001).

No Subgrupo Irati, no sul do Brasil, houve ocorrência de freqüentes quedas de cinzas vulcânicas durante o Permiano entre 280 e 245 Ma. Minúsculas (ca. 0,1mm) lascas de vidro vulcânico (*glass shards*) alterado, encontram-se dispersas ou concentradas nos sedimentos permianos das formações Rio Bonito e Tatuí, na Bacia do Paraná. Explosões vulcânicas são responsáveis por queda de cinzas em extensas áreas, e por isso, um possível vulcanismo permiano gerador foi procurado na África do Sul, na Cordilheira Andina e margens da Bacia do Paraná. Os vulcões devem ter expelido cinzas que caminharam milhares de quilômetros antes de se depositarem e se preservarem em ambientes deltaicos ou marinhos rasos (HACHIRO *et al*., 2005).

Devido ao confinamento imposto ao mar do Neopermiano (“mar Irati”), o ambiente de sedimentação foi tomado por condições anóxicas. Onde o suprimento de terrígenos foi mais constante, como nas áreas ocidental e central, formaram folhelhos betuminosos (HACHIRO, 1997).

Na região de S. Mateus do Sul - PR, o Subgrupo Irati, é constituído por folhelhos pirobetuminosos, margas dolomíticas e siltitos micáceos dispostos em dois ciclos deposicionais com fases clásticas e químicas (GROSSI SAD *et al*., 1977 *apud* ALEGRE, 1986).

2.2 COMPOSIÇÃO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO PETRÓLEO

Os folhelhos são rochas sedimentares de granulação muito fina que se formaram pela consolidação de camadas de lama, argila ou silte. Os materiais que compõem o folhelho foram transportados mecanicamente por rios para dentro de massa de água, onde se depositaram em camadas. Usualmente tem uma estrutura laminada fina.

Suas cores são, comumente, algumas tonalidades de cinza e compõem-se principalmente de quartzo e mica. Os folhelhos passam a arenitos pela introdução de quartzo e aumento do tamanho do grânulo e a calcários com a presença de calcita (DANA, 1969).

Os folhelhos pirobetuminosos são rochas compactas de origem sedimentar, as quais contêm um complexo orgânico, denominado querogênio, que se transforma em óleo e gás quando é efetuado um tratamento em altas temperaturas. O querogênio, assim como o petróleo, tem formação a partir de vegetais e animais pré-históricos soterrados; essa afirmação é facilmente verificada a partir da visualização de esqueletos de fósseis incrustados no minério (PETROBRAS, 1976).

A principal estrutura sedimentar encontrada nos leitos pirobetuminosos da Formação Assistência é a laminação paralela. Os folhelhos argilosos comuns nesta formação são pelitos argilosos, pirobetuminosos e ricos em matéria orgânica, de coloração cinza escuros a pretos, sericíticos finamente laminados. A matriz é constituída principalmente de argilominerais e matéria orgânica; grãos de quartzo e feldspatos angulosos a subangulosos e mica fina, na fração silte, são também constituintes comuns nestes sedimentos. Os minerais autígenos mais comuns são sílica microcristalina, pirita e carbonato na forma de cimento (HACHIRO, 1991). Os minerais presentes no xisto cru são: quartzo; anortita; pirita; ilita e; caulinita (PETROBRAS, 1983).

A definição preconizada pela *American Society For Testing Materials* dos Estados Unidos para o xisto é a seguinte: rochas compactas de origem sedimentar, com mais de 33% de cinza e que contêm matéria orgânica capaz de produzir óleo quando destilada destrutivamente, mas não em quantidades apreciáveis quando extraído com os solventes ordinários do petróleo (COSTA NETO, 1980).

O querogênio presente no folhelho pirobetuminoso é uma mistura complexa constituída de moléculas de carbono e hidrogênio com átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio – fórmula aproximada $C_{200}H_{300}SN_5O_{11}$ – distribuídos em uma matriz

mineral (PAN *et al*., 1985).

No folhelho pirobetuminoso duas fases orgânicas são reconhecidas: o betume e o querogênio. Os betumes raramente ultrapassam 10% da matéria orgânica dos folhelhos pirobetuminosos, e por serem solúveis seus componentes podem ser analisados pelos métodos de uso corrente (cromatografia *etc*.). O querogênio, ainda hoje, tem constituição química desconhecida, principalmente porque são originados de uma mistura de seres vivos de várias espécies, gêneros, famílias e até reinos diferentes – plantas e animais (muito mais plantas que animais), e toda esta mistura vem sofrendo processos de transformação ao longo de centenas de milhões de anos (COSTA NETO, 1980).

Tanto o petróleo como o óleo de xisto são formados basicamente de misturas de hidrocarbonetos. Nos petróleos naturais predominam geralmente compostos saturados, parafínicos ou hidrocarbonetos de cadeia fechada, mais ou menos estáveis. E ainda, segundo ABREU (1973), à matéria orgânica contida nos xistos pirobetuminosos foi dado o nome de querogênio porque era o produto de onde se obtinha o querosene.

O petróleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) é uma mistura de hidrocarbonetos, apresentando coloração variando de castanho escuro até o negro. Apresenta em sua composição fração sólida, líquida e gasosa. A fração líquida (óleo cru) é formada, basicamente, por moléculas constituídas por átomos de carbono e de hidrogênio (hidrocarbonetos). Além dos hidrocarbonetos, o óleo cru apresenta, em menor proporção, compostos oxigenados, compostos nitrogenados e compostos sulfurados, água e metais pesados (FONTANA, 2004).

2.3 APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO

O aproveitamento do folhelho pirobetuminoso já atravessou milênios. O folhelho pirobetuminoso foi fonte de óleo em 800 D.C. e depósitos britânicos foram explorados em tempos fenicianos. Seu uso foi ainda relatado na Austrália em 1350 (SPEIGHT, 1990).

Uma maior demanda por matérias primas e insumos energéticos tem sido notado no contexto mundial, principalmente a partir do ano de 2003, com o crescimento de algumas economias, como China e Índia. Esta maior demanda tem causado significativo aumento de preços nas matérias primas e insumos energéticos, entre eles destaque para o petróleo. Um dos insumos energéticos que voltou a ser considerado como uma opção para o fornecimento de petróleo foi o aproveitamento das reservas de folhelhos pirobetuminosos, mais conhecidos como xistos pirobetuminosos. As maiores reservas de rochas oleíferas no mundo são, em ordem decrescente: EUA, Brasil, Congo, Jordânia e Marrocos. O Brasil tem a 2ª maior reserva mundial de xisto e realiza sua industrialização - para geração de óleo, gás, enxofre e demais subprodutos - no estado do Paraná através do processo PETROSIX® (PETROBRAS a, 2009). Um esquema simplificado do PETROSIX® é apresentado na Figura 2.3.1.

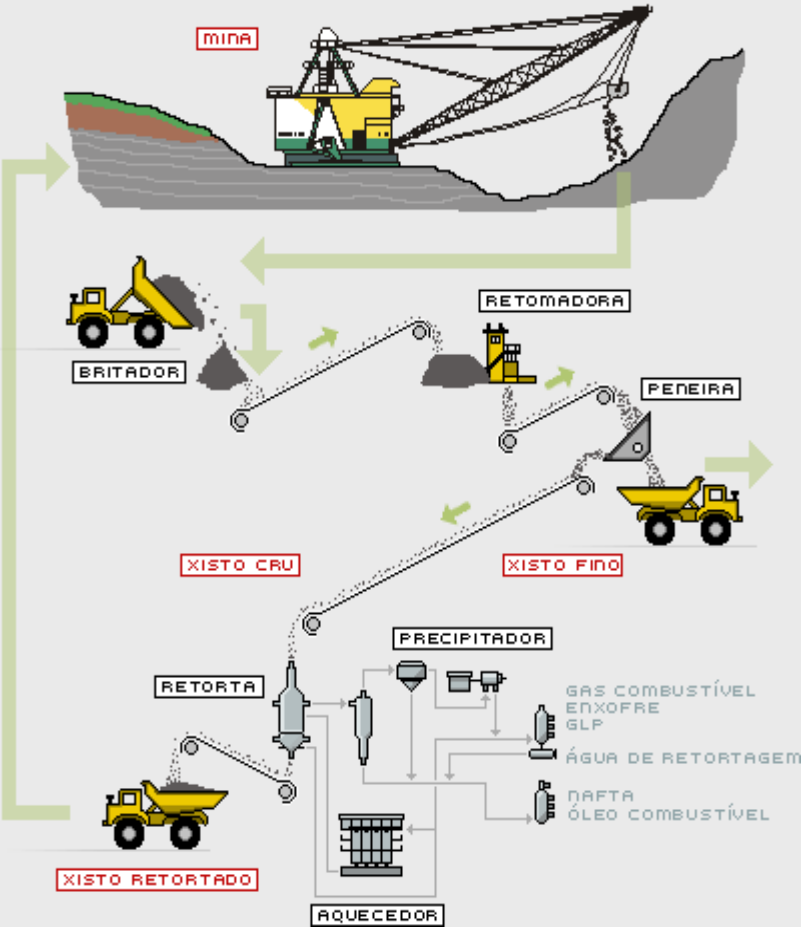

Figura 2.3.1 – Esquema simplificado do processo PETROSIX® (cortesia PETROBRAS).

> A exploração do xisto nos Estados Unidos já ocorria no final do século XVIII. Os produtos obtidos eram querosene e óleo. No Brasil, a primeira extração é datada de 1884, na Bahia. No ano de 1935, uma usina instalada em São Mateus do Sul (PR) chegou a produzir 318 litros de óleo de xisto por dia. Em 1949, o governo federal decidiu investigar a viabilidade econômica e as potencialidades do produto. No ano seguinte, a Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso foi criada com o objetivo de estudar a construção de uma usina, na cidade paulista de Tremembé, com capacidade de produção de 10 mil barris diários de óleo de xisto. Com a criação da Petrobras, os estudos da comissão foram incorporados à nova empresa. Em 1957 e 1958, os técnicos da Companhia desenvolveram o Petrosix, processo de transformação do xisto que, até hoje, é reconhecido como o mais avançado no aproveitamento industrial desse minério (PETROBRAS b, 2009).

No Brasil existem diversas e vastas áreas, contínuas ou intermitentes, de rochas oleígenas que apresentam diferentes aspectos geológicos e econômicos. Até o momento somente os xistos terciários do vale do Paraíba e os permianos do Subgrupo Irati (HACHIRO *et al.,* 1993) foram técnica e sistematicamente estudados pela PETROBRAS. Há outras ocorrências de xisto localizadas no norte e nordeste do país: Amazonas, Pará e Amapá (formação Curuá), Maranhão (formação Codó) e Bahia (formação Santa Brígida). Há também o xisto cretáceo dos estados do Ceará,

Alagoas e Bahia, totalizando oito áreas em todo o Brasil, conforme ilustrado na Figura 2.3.2 (PETROBRAS, 1976).

Figura 2.3.2 – Ocorrências de xisto no Brasil (ilustração sem escala).

Na figura 2.3.2 estão indicadas oito ocorrências de rochas oleígenas no Brasil conforme enumerado a seguir:

① XISTO PERMIANO DA FORMAÇÃO IRATI

② XISTO TERCIÁRIO DO VALE DO PARAÍBA – SP

③ XISTO CRETÁCEO DE MARAÚ – BA

④ XISTO PERMIANO DA FORMAÇÃO SANTA BRÍGIDA – BA
⑤ XISTO CRETÁCEO DE ALAGOAS
⑥ XISTO CRETÁCEO DO CEARÁ
⑦ XISTO CRETÁCEO DA FORMAÇÃO CODÓ MARANHÃO
⑧ XISTO DEVONIANO DA FORMAÇÃO CURUÁ NO PARÁ, AMAZONAS E AMAPÁ

Preocupações com o custo de energia devem estar presentes nos projetos que visem aproveitamento dos xistos, fazendo com que as novas tecnologias do xisto nasçam ajustadas às contingências da época atual (COSTA NETO, 1980).

Os folhelhos pirobetuminosos não apresentam a mesma distribuição e teores de óleo ao longo de toda faixa de ocorrência do Subgrupo Irati. As reservas de folhelhos do Subgrupo Irati foram avaliadas por vários autores que se referem a 800 bilhões de barris de óleo de xisto. Para que uma ocorrência de rochas pirobetuminosas possa traduzir-se em recursos de óleo, esta deve apresentar conteúdo de matéria orgânica que justifique o seu aproveitamento. Nos trabalhos desenvolvidos pela PETROBRAS utiliza-se o teor em óleo de 3,4% em peso (Ensaio Fischer), como o mínimo necessário para equilibrar o balanço energético de extração de óleo pelo processo PETROSIX® incluindo a demanda de energia com a lavra e tratamento de minério. De acordo com os conceitos de reserva medida adotados pelo *U. S. Geological Survey and Bureau Of Mines*, 1974, foi possível estabelecer um total de 2,8 bilhões de barris de óleo de xisto, recuperáveis, economicamente, pelo Processo PETROSIX®, através de mineração a céu aberto, e recursos que podem atingir até 63 bilhões de barris. (ALEGRE, 1986).

O Subgrupo Irati, em São Mateus do Sul - PR, representa uma reserva de 700 milhões de barris de óleo, 9 milhões de toneladas de gás liquefeito (GLP), 25 bilhões de metros cúbicos de gás de xisto e 18 milhões de toneladas de enxofre (PETROBRAS a, 2009).

O ensaio FISCHER ASTM D3904-80 - *Standard Test Method for Oil From Oil Shale (Resourse evaluation by the USBM Fischer assay procedure)* é aplicado para análise laboratorial principalmente do teor de óleo no minério. Este método abrange a

determinação da quantidade de óleo, água e xisto retortado obtidos sobre condições determinadas de aquecimento de uma amostra representativa de xisto moído a 2,36 mm (8 mesh). A quantidade de gás proveniente da pirólise da amostra poderá ser estimada e amostrada para ensaios específicos. O método prevê uma curva de aquecimento que determina as velocidades de aquecimento, patamar, temperatura máxima e o tempo total decorrido (GAETNER, 2008).

Dos conceitos estabelecidos pelo *U.S. Geological Survey e Bureau of Mines*, dois deles tem sido mais utilizados pela SIX:

- Recursos identificados indicados: depósitos ou corpos especificados de materiais sólidos, líquidos ou gasosos que ocorrem naturalmente no interior ou na superfície da crosta terrestre de tal forma que a extração econômica é usual ou potencialmente viável. Sua localização, a qualidade e quantidade foram computadas através de trabalhos geológicos detalhados e parcialmente através de projeções geológicas (extrapolação);
- Reserva medida: é a parte de um recurso identificado da qual um mineral útil ou uma utilidade energética pode ser econômica e legalmente extraída na época de sua determinação. A qualidade e quantidade foram computadas com uma margem de erro menor que 20%, através de trabalhos geológicos detalhados e amostragem e análises absolutamente sistemáticas e representativas.

Nota-se que a denominação “reserva” contém um aspecto econômico, correspondente a uma parte do recurso (ALEGRE, 1988).

Para estabelecimento dos volumes efetivamente recuperáveis é necessário conhecer o fator de recuperação das jazidas, que foi estimado levando-se em consideração as seguintes perdas por unidade: a) unidade de mineração: 5%; b) unidade de tratamento de minério: 5% (rejeitos escalpe) + 17% de finos = 22%; c) 10% (decorrentes do fator de rendimento do processo). Total das perdas: 37% (ALEGRE, 1989).

Escalpe é a eliminação de partículas finas antes de uma operação de britagem. Para

britagem primária usam-se como escalpe grelhas fixas ou vibratórias para separar os finos que serão desviados do britador (CHAVES *et al.*, 1999).

O xisto gera uma infinidade de subprodutos e rejeitos que podem ser aproveitados pelos mais diversos segmentos industriais. É utilizado na produção de vidros, cimento e cerâmicas vermelhas, além de ser ótima matéria-prima na produção de argila expandida, empregada em concretos estruturais e isolantes termoacústicos.
Os rejeitos economicamente aproveitáveis após a mineração do xisto são:
o calxisto (uma rocha carbonatada denominada marga dolomítica) que já tem comprovada sua aplicação na agricultura para corrigir a acidez do solo; cinzas de xisto, como insumo para a produção de cimento; torta oleosa, como combustível sólido alternativo à lenha e ao carvão mineral; finos de xisto, como combustível e em cerâmica; água de retortagem, para a produção de adubo e defensivos agrícolas (PETROBRAS b, 2009).

2.4 RECUPERAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Em S. Mateus do Sul - Paraná, o xisto (folhelho pirobetuminoso) é minerado a céu aberto, e transportado para britadores, que o reduz a fragmentos. Esses fragmentos são transportados por correia a um reator cilíndrico vertical - retorta -, para serem aquecidos por correntes gasosas em alta temperatura. A pirólise ocorre com temperatura em torno de 500℃, em atmosfera isenta de gás oxigênio. O betume e o querogênio se decompõem pela ação do calor, sendo que uma grande parte vaporiza na forma de hidrocarboneto gasoso (inclusive o gás hidrogênio). A matéria orgânica que permanece agregada é o carbono residual. Os gases provenientes da retortagem (gases de pirólise) contêm vapor d'água, hidrocarbonetos gasosos, gás sulfídrico e hidrogênio, entre outros gases. Após o resfriamento, os hidrocarbonetos gasosos se condensam e constituem o óleo e a fração que não se condensa constitui os gases da pirólise: sulfídrico (H2S), carbônico (CO_2), hidrogênio (H_2) etc. (PETROBRAS b, 2009).

A existência de umidade no xisto na entrada do reator gera uma zona de secagem influenciando na redução da temperatura dos gases e diminuição da eficiência da retorta (PORTO, 2005).

A transferência de calor e a transferência de massa são assuntos de elevada importância para o processo de pirólise do folhelho pirobetuminoso. A importância dada quanto à transferência de calor é devido à baixa condutividade térmica do minério e ao efeito do calor de reação no processo de pirolise, que causam significativos gradientes de temperatura quando o tamanho da partícula é grande. E quanto à transferência de massa do folhelho pirobetuminoso, no processo de pirolise, esta transferência deve se dar de forma muito rápida, ou seja, alta difusividade mássica; isto devido ao fato de que a maioria dos produtos da pirolise são vapores e o fluxo para fora das foliações do minério são por causa da ausência de resistência à transferência de massa. Estes fenômenos já foram alvos de várias investigações teóricas e experimentais por diversos autores: (CHEN e NUTALL, 1979; LISBOA, 1997).

Com relação ao tamanho da partícula do minério e a recuperação do mineral de interesse, tem-se o conceito do grau de liberação do mineral. Este é atingido quando os minerais, constituintes de um determinado minério, estão fisicamente liberados (separados), ou seja, após o minério sofrer redução de tamanho (cominuição), cada partícula, idealmente, apresenta uma única espécie mineralógica. Como as operações de redução de tamanho são caras deve-se fragmentar só o estritamente necessário para a operação seguinte. Para evitar uma cominuição excessiva, faz-se uso de operações de separação por tamanho ou classificação (peneiramento, ciclonagem etc.) nos circuitos de cominuição (LUZ *et al.*, 2004).

A desvolatilização do xisto ocorre de forma quase homogênea, com diferença do conteúdo de matéria volátil nas diferentes regiões internas, causada pelo grande gradiente de temperatura intrapartícula (principalmente entre o centro e a superfície) existente durante o processo de pirólise. Este gradiente de temperatura é conseqüência da baixa condutividade térmica do xisto (ALMEIDA, 2005).

Acredita-se que a condutividade térmica efetiva do xisto diminui durante o processo de retortagem. Esta alteração possivelmente ocorre devido ao aumento no número de poros no interior do sólido (ALMEIDA, 2005).

> O índice de permeabilidade de um material qualquer é definido como sendo o número de Nm^3/min de ar que passando através de um leito granulado de sólidos de altura 1,0m e área transversal de $0,5m^2$ apresenta uma perda de carga de 0,1 atmosferas (PETROBRAS, 1983, p A-2.6).

A porosidade (%), a permeabilidade (cm^2) e um fator adimensional (c) são os parâmetros que caracterizam a matriz porosa na percolação de um fluido homogêneo através deste meio. A porosidade pode ser determinada com auxílio da picnometria simples ou picnometria com vácuo. A permeabilidade e o fator adimensional são determinados experimentalmente por permeametria, através de um conjunto de medidas de vazão e queda de pressão efetuadas com a amostra. No escoamento unidirecional e incompressível a equação da perda de carga no meio poroso é expressa em termos da altura de coluna de fluido que escoa no meio. (MASSARANI, 1997).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada, no âmbito da gestão de recursos e reservas, foca no aumento do aproveitamento do minério ao longo da cadeia produtiva, se baseando nos conceitos de completa extração e adequada utilização do minério. Para se atingir este objetivo duas etapas foram fundamentais:

- identificação e quantificação das perdas de minério e;
- desenvolvimento de soluções para redução das perdas identificadas.

As soluções propostas para redução das perdas se baseiam em ajustes de operações unitárias e na linearização e integração do aproveitamento do minério numa só cadeia de valor. Desta forma as perdas de minério podem ser transformadas em produto na mesma cadeia, ao invés de considerar aproveitamentos alternativos com diversificação de destinos e produtos. Um estudo de caso foi desenvolvido na Unidade de Industrialização do Xisto (UN SIX) que é uma unidade de negócio da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., conforme será descrito em linhas gerais no item 3.1 e conteúdos constantes no capítulo 2.

3.1 LOCAL PESQUISADO

O local pesquisado fica no município de São Mateus do Sul, estado do Paraná, distante 140 km da capital Curitiba, onde é aproveitado industrialmente o folhelho pirobetuminoso (xisto), para produção de óleo combustível, gás combustível, gás liquefeito, nafta, enxofre e demais subprodutos que podem ser utilizados nas indústrias de asfalto, cimenteira, agrícola e de cerâmica. Este aproveitamento industrial do folhelho pirobetuminoso foi desenvolvido, e é operado, pela PETROBRAS desde 1954. Esta unidade da PETROBRAS (UN SIX) também funciona como centro avançado de pesquisa, onde a SIX, em parceria com o centro de pesquisa e desenvolvimento da Petrobras, o Cenpes, e universidades, desenvolvem projetos na área do refino.

Os folhelhos pirobetuminosos aproveitados pela UN SIX tem seus recursos e reservas minerais oriundos da Bacia Sedimentar do Paraná, mais precisamente, Subgrupo Irati (HACHIRO *et al.,* 1993), Formação Assistência. A Figura 3.1.1 ilustra a localização do município de São Mateus do Sul e a extensão das reservas de folhelho pirobetuminoso do Subgrupo Irati nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

Figura 3.1.1 – Localização de São Mateus do Sul (ilustração sem escala)

A maior parte do folhelho pirobetuminoso localizado em território nacional pertence ao Subgrupo Irati, que abrange os Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás.

Xisto é o termo que tem sido utilizado para designar rochas sedimentares com elevado conteúdo de matéria orgânica na forma de querogênio. Geologicamente o xisto é definido como folhelho pirobetuminoso. O querogênio é um complexo orgânico que, depois de submetido ao processo industrial, se decompõe

termicamente. Neste trabalho utilizar-se-á como padrão a terminologia geológica (folhelho pirobetuminoso) e eventualmente quando se precisar ilustrar alguma situação da UN SIX se utilizará o termo xisto.

A Formação Assistência é dominada por rochas sedimentares permianas contendo folhelhos cinza-escuros, nos quais existem intercalações de folhelhos pretos pirobetuminosos associados a horizontes de calcário creme a cinza-escuro, de natureza dolomítica, os quais freqüentemente apresentam-se muito silicificados, sendo comum a ocorrência de nódulos de sílex. Assim sendo o folhelho pirobetuminoso do Subgrupo Irati pode ser descrito como rocha sedimentar detrítica com estratificação plano paralela, matriz constituída de material argiloso apresentando contaminações ocasionais de calcário dolomítico e silicificado, sua composição inclui matéria orgânica (querogênio e betume natural) e, uma de suas camadas, a primeira, apresenta freqüentes contaminações de argila.

A cobertura do Subgrupo Irati, denominada camada de capeamento, é composta por siltitos e sedimentos alterados da Formação Serra Alta conforme ilustrado na Figura 3.1.2. Contudo, a configuração destas formações é denominada Grupo Passa Dois. Em São Mateus do Sul-PR, o folhelho pirobetuminoso é encontrado em duas camadas distintas: a camada superior, com até 6,5m de espessura e teor de óleo de 6 a 8%, e a camada inferior com 3,2m, porém usualmente lavrável até 2,4m, e teor de óleo de 10 a 12%, acumulado do topo até a base. O teor de óleo do folhelho pirobetuminoso, em cada uma das camadas, varia do topo para a base, sendo esta variação mais acentuada na camada inferior, chegando a ter teor de óleo, excepcionalmente, maior que 12% no topo da camada, e em sua base há caso de teor de óleo menor que 6%, além do agravante que na base da camada inferior do folhelho pirobetuminoso o teor de enxofre também se acentua, podendo chegar a impactar diretamente na especificação do óleo pra venda. Entre as duas camadas de folhelho pirobetuminoso há uma pacote, denominado camada intermediária, composto por marga dolomítica, siltito e xisto decomposto e semi-decomposto da camada inferior, a espessura total desta camada é pouco variável, situando-se em torno de 9,0m. A distribuição das litologias da Formação Assistência do Subgrupo

Irati configura à mesma um aspecto rítmico e a principal estrutura sedimentar é laminação paralela.

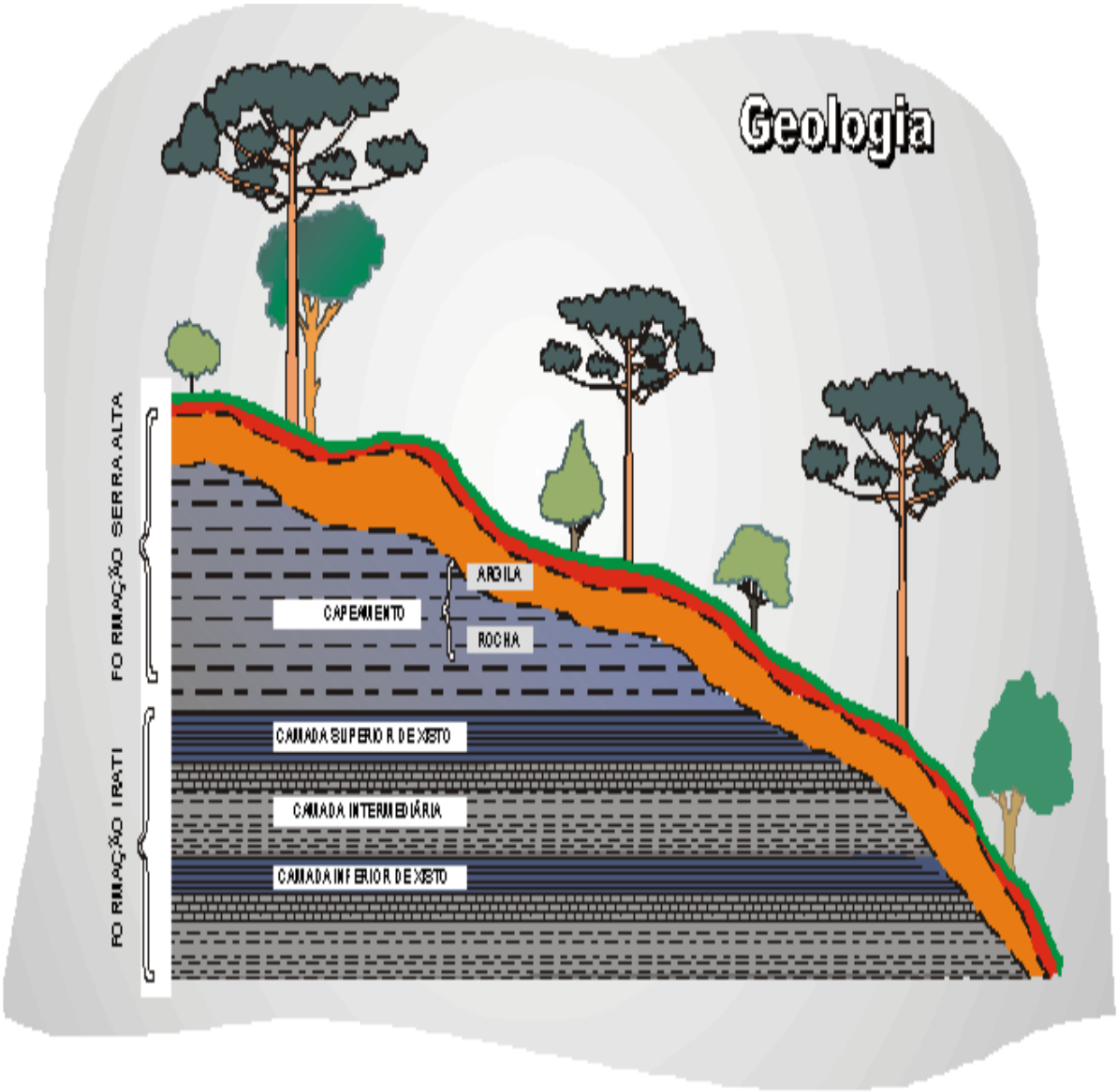

Figura 3.1.2 — Corte típico do grupo “Passa Dois” (ilustração sem escala).

A mineração do folhelho pirobetuminoso na UN SIX tem lavra (extração do minério) a céu aberto e o método empregado é o de lavra em tiras paralelas (*strip mining*) ilustrado na Figura 3.1.3, cujas tiras são de 25 metros de largura e 2.500m de comprimento. Neste método, as duas camadas de minério (folhelho pirobetuminoso), superior e inferior, vão sendo descobertas, em forma de tiras, por uma escavadeira de arrasto (*dragline*) com capacidade de movimentar 900m³/h de material. A *dragline*

é uma escavadeira movida à eletricidade e é responsável por realizar mais de 96% do total da descobertura necessária para atender a produção diária da UN SIX.

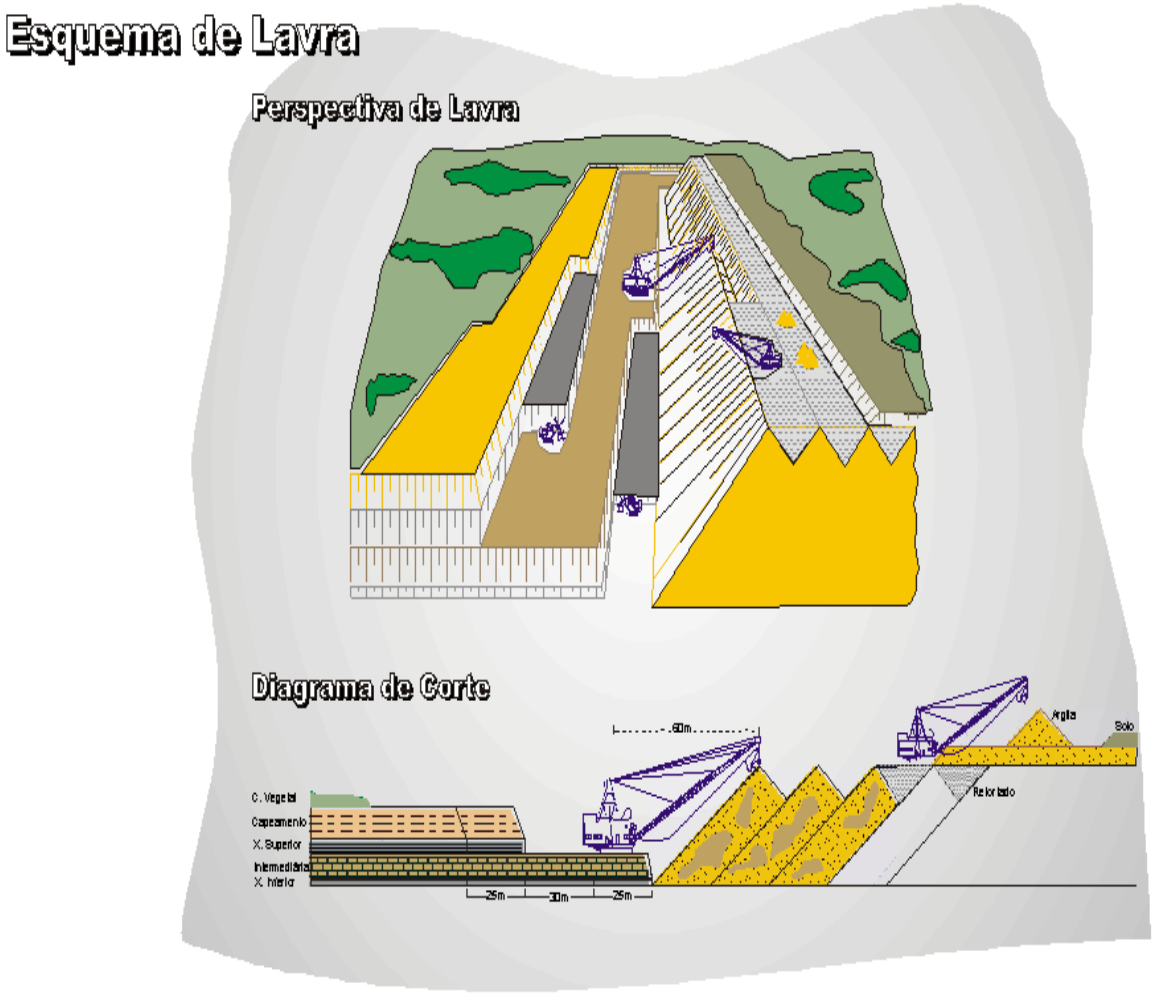

Figura 3.1.3 — Esquema da Mineração

Antes da operação de descobertura das camadas de minério ocorrem outras operações mineiras na camada de capeamento, tais como: remoção de solo vegetal e perfuração e detonação da camada por meio de explosivos. As operações de perfuração e detonação ocorrem também na camada intermediária.

A operação da *dragline* exige bastante controle principalmente durante a remoção da base das camadas de capeamento e intermediária que ficam no contato com o topo das camadas (superior e inferior, respectivamente) de minério. A operação de

descobertura das camadas de folhelho pirobetuminoso, consiste em remover as camadas de capeamento e intermediária e colocá-las na cava ao lado da tira que se está descobrindo, liberando assim as camadas de minério (frentes de lavra) para que outras escavadeiras, de menor porte, possam realizar a extração do minério e carregá-los em caminhões. A Figura 3.1.4 ilustra em detalhe as duas camadas de folhelho pirobetuminoso (em tom de azul e cinza) descobertas pela *dragline* e escavadeira e caminhão se posicionando para a lavra propriamente dita.

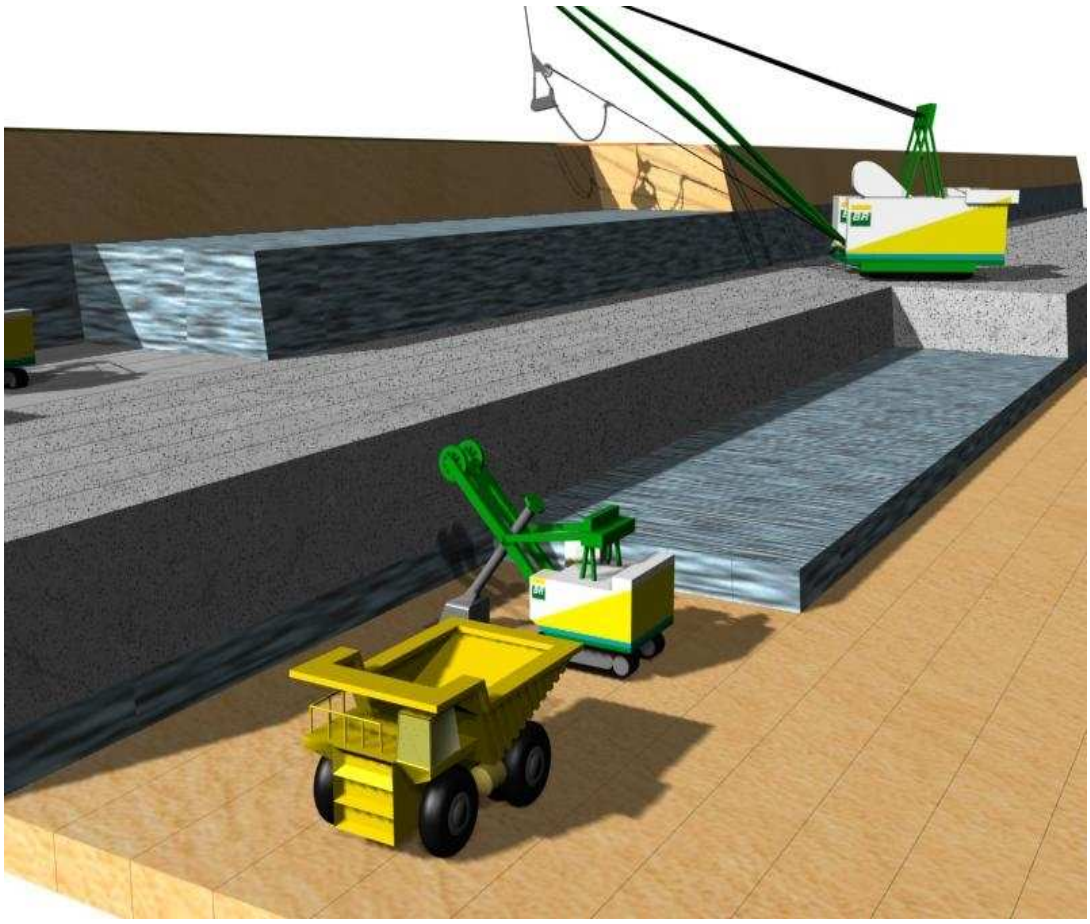

Figura 3.1.4 — Detalhe da cava da mina.

Antes de se iniciar a operação de lavra há ainda a operação de perfuração e detonação das camadas de minério para que as mesmas sejam desagregadas, desmontadas, e permitam sua escavação. Quando ocorre a detonação da rocha ela sofre uma expansão chamada de empolamento além de também haver lançamento e ultra lançamento (controlado) de fragmentos de minério.

As operações de lavra estão ocorrendo atualmente na Mina Rio das Pedras, que

deve entrar em fase acentuada de exaustão a partir de 2011 e, em fase de abertura, a Mina Dois Irmãos, que deve entrar em operação a partir de 2010.

Após o carregamento os caminhões transportam o folhelho pirobetuminoso até a britagem primária instalada na unidade de tratamento de minérios (Figura 3.1.5), que é responsável por fragmentar o minério e entregá-lo para o processamento (retortas) na granulometria desejada. Esta atualmente está na faixa entre 100 e 11 mm, o minério que fica com tamanho abaixo de 11 mm é considerado finos, estes são depositados em pilhas para uso futuro em projetos alternativos.

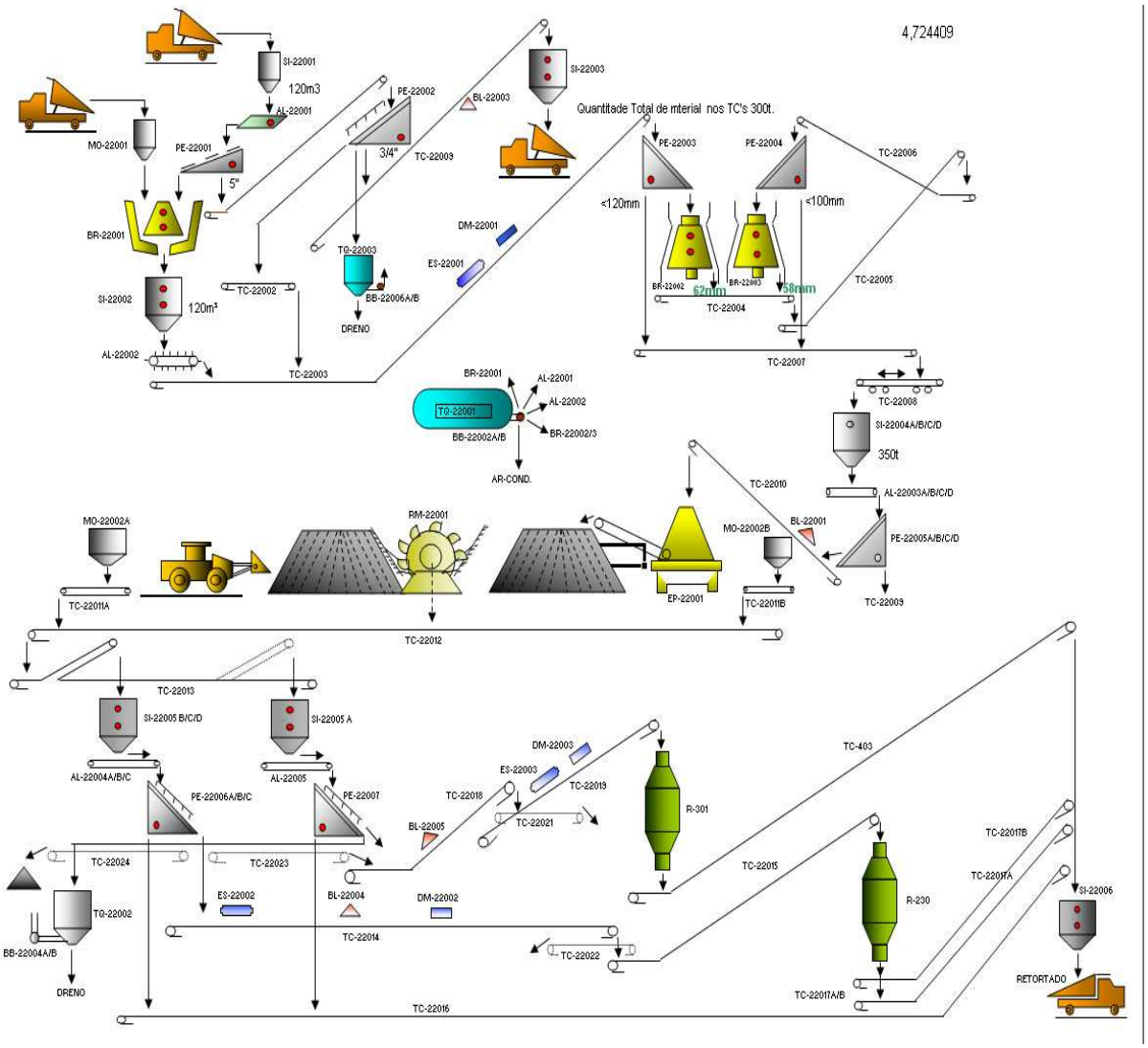

Figura 3.1.5 – Unidade de tratamento de minérios.

Na unidade de tratamento de minérios tem-se, essencialmente: 3 britadores, sendo 1

giratório (primário) e 2 cônicos (equivalentes a secundário e terciário), onde, o 3° britador trabalha em circuito fechado, de forma que uma fração do seu produto pode realimentá-lo caso não seja passante na abertura de peneira definida.

Há ainda 4 estágios de peneiramento, sendo que o peneiramento final, bem como o escalpe, são associados a lavagem do minério para remoção de finos agregados. O peneiramento escalpe não é utilizado para o minério da camada inferior, em função da sua baixa capacidade de alimentação. O escalpe atende apenas a 60% do minério da camada superior oriundo da mina. Este peneiramento denominado escalpe, no estudo de caso realizado, é alimentado pelo material passante da chamada peneira 1. A peneira 1, é a peneira (grelha de aço) onde o minério da camada superior (limitado a 60% deste) é descarregado por caminhões depois que sai da mina. Tem-se também um pátio de homogeneização de minério com capacidade para alimentar por sete dias o processamento. Neste pátio as pilhas de minério são formadas no tipo chevron modificado, que é uma forma de empilhamento longitudinal com diversas subpilhas (6) e a seguir são retomadas em seções transversais por retomadora de caçambas giratórias e enviadas para o estágio final de peneiramento. Após peneirado no estágio final, o folhelho pirobetuminoso é transportado por correias ao topo das retortas, e as alimenta com escoamento por gravidade. São duas retortas: MI (módulo industrial) e UPI (Unidade Protótipo Irati). A capacidade do MI é cerca de quatro vezes maior que a UPI.

A retorta é um vaso cilíndrico vertical que se subdivide em três regiões principais (ver Figura 3.1.6):

- Seção Superior: englobando as regiões de pirólise, aquecimento e secagem de xisto. É definida como sendo a distância entre o topo do injetor de gás quente e a saída dos gases;
- Injetor de Gás Quente: definida como sendo a região onde há a injeção de reciclo quente;
- Seção Inferior: é a região de resfriamento do xisto retortado. É definida como sendo a distância entre o topo do mecanismo de descarga e o topo do injetor de gás quente.

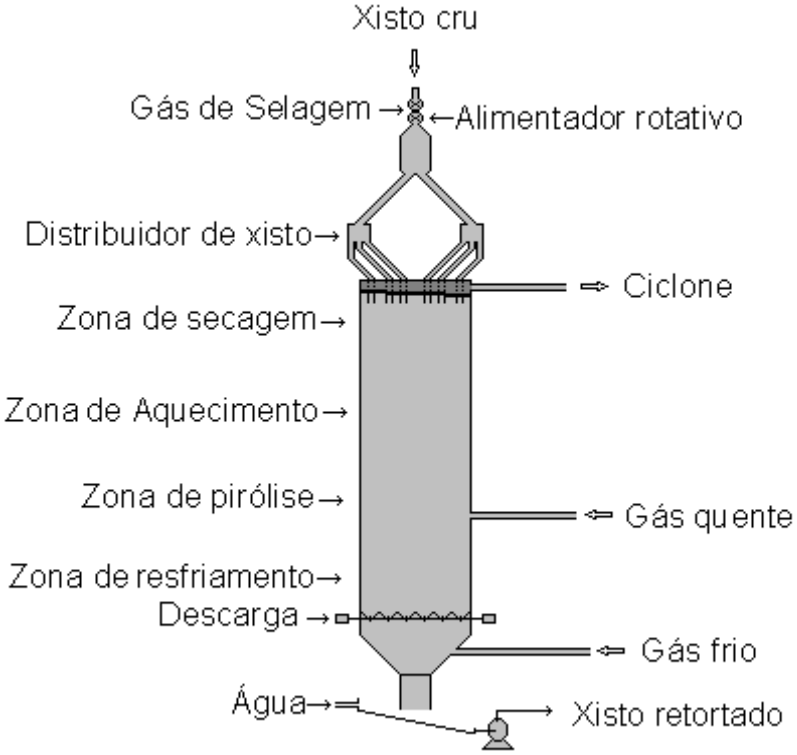

Figura 3.1.6 – Principais regiões da retorta.

Um esquema simplificado da cadeia produtiva da UN SIX, contendo mina, unidade de tratamento de minérios e processamento, é apresentado na Figura 3.1.7.

Figura 3.1.7 – Esquema da cadeia produtiva na SIX.

Na região (ou leito) de retortagem, o xisto sofre uma decomposição térmica, doravante denominada pirólise, liberando a matéria orgânica contida.

A matéria orgânica do folhelho pirobetuminoso quando decomposta termicamente, fornece óleo, gás e água. Depois da retirada destes produtos fica como resíduo um material constituído essencialmente de base mineral (xisto retortado), além de carbono, hidrogênio e enxofre, não decompostos nem extraídos com os produtos durante a retortagem. A capacidade de um folhelho pirobetuminoso de produzir óleo quando aquecido é determinada pelo ensaio em laboratório, segundo o Método Fischer, que é o ensaio tradicionalmente utilizado para verificação do teor de óleo do folhelho pirobetuminoso. Trata-se de uma retortagem em escala de laboratório, que permite a extração de óleo, água e gases. O método utilizado, denominado ensaio Fischer, foi descrito por K.E. Stanfield *et al.,* 1951. O folhelho pirobetuminoso após ser processado é considerado retortado e é devolvido às áreas mineradas em reabilitação ambiental. Destaca-se que há projetos de pesquisa sendo conduzidos para aproveitamento do folhelho pirobetuminoso retortado.

Hoje a SIX processa diariamente 7.800 toneladas de folhelho pirobetuminoso, que

geram 3.870 barris de óleo, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito e 75 toneladas de enxofre, além de água de processo comercializada como fertilizante. E está previsto para o segundo semestre de 2009 a comercialização de calcário para aplicação como corretivo agrícola.

A cadeia produtiva da UN SIX é bastante extensa e oferece diversas restrições quanto à qualidade do minério. O aproveitamento do folhelho pirobetuminoso através da pirolise tem taxa de recuperação de óleo que está atrelado às diversas variáveis do processo, bem como, de condições físicas e físico-químicas do minério que o alimenta. Tem-se como meta usual de recuperação de óleo do folhelho pirobetuminoso a faixa de 84 à 86%, sendo que, historicamente, há períodos em que esta meta é atingida e outros não, uma das hipóteses é a variação espacial de algumas propriedades térmicas da jazida. Das condições físicas do minério que alimenta o processo duas tem grande potencial de contribuir significativamente para a recuperação de óleo: a granulometria e a umidade.

A elevação destes patamares médios e superação da meta usual de recuperação de óleo da matéria orgânica do folhelho pirobetuminoso são de suma importância para incrementos na lucratividade do negócio e, quiçá, contribuir para alavancagem na internacionalização do negócio. Além da perda na recuperação de óleo durante o processamento do folhelho pirobetuminoso tem-se também perdas na recuperação do minério na mineração principalmente com a fração fina que não é aproveitada no processamento, e que equivale a cerca de 20% do total ROM (material que vem da mina).

A UN SIX tem sua cadeia produtiva dividida em três macro-processos:

- mina;
- tratamento de minérios;
- processamento.

3.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS PERDAS DE MINÉRIO

As etapas de identificação e quantificação das perdas de minério foram distintas, e para cada uma dessas duas etapas desenvolveu-se uma rotina.

Para identificação das prováveis perdas se utilizou:

- análises de campo;
- análises de relatórios de controle da produção.;
- análises de mapeamentos e fluxogramas da cadeia produtiva.

Para quantificação das perdas se utilizou:

- levantamentos topográficos;
- consultas a banco de dados de sondagem;
- consulta a banco de dados de controle de produção;
- desenvolvimento e análise de balanços de massa da planta de tratamento de minérios;
- levantamento de série histórica do rendimento do processamento.

3.2.1 **Identificação das perdas de minério**

As análises de campo realizadas foram focadas nas operações unitárias diretamente relacionadas com o aproveitamento do minério. Estas análises ocorreram em cada macro-processo da cadeia produtiva (mina + tratamento de minérios + processamento) e foram seguidas de anotações e registros fotográficos. Na mina e tratamento de minérios, devido a um maior grau de exposição das operações, a análise de campo foi mais intensa que no processamento. Às análises de campo foram associadas análises de características mecânicas do folhelho pirobetuminoso.

As análises de relatórios de controle da produção consistiram em avaliar o grau de reconciliação entre a produção planejada e produção realizada, bem como, as perdas já consideradas no controle de produção.

As análises de mapeamentos e fluxogramas da cadeia produtiva foram feitas com vistas a identificar gargalos, detalhar interfaces críticas entre operações unitárias e, locar pontos de perdas identificadas na análise de campo.

Um dos mapeamentos da cadeia produtiva utilizado como base, e posteriormente estendido para atender demais operações unitárias, foi o desenvolvido por Azevedo (2007) que se valeu da ferramenta IDEF (*Integrated Computer Aided Manufacturing Definition*), para modelar o gerenciamento de informações na cadeia de valor de mineração e de petróleo. Para aplicação da ferramenta IDEF na UN SIX houve preenchimento de *brown paper* (técnica interativa de descrição de processos e proposição de soluções para possíveis gargalos) expressando etapas da abordagem de um problema (ver Figura 3.2.1.1) e reescrevendo o sequenciamento das operações unitárias no geral e em detalhe (ver figuras 3.2.1.2 e 3.2.1.3), com a participação dos responsáveis por cada operação unitária. Ao final do preenchimento do *brown paper* foi feita transposição das informações para a modelagem IDEF0 (que é a primeira etapa do IDEF, mostra o processo e as suas atividades componentes numa representação estática) gerando modelo atual e modelo futuro.

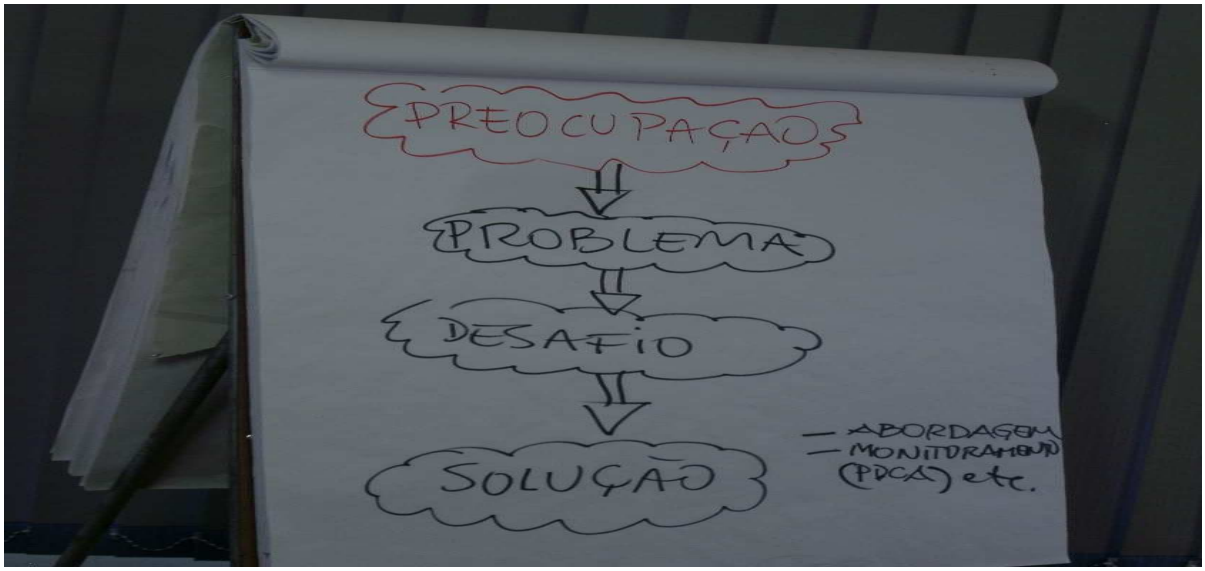

Figura 3.1.1.1 – Etapas para abordagem de problema.

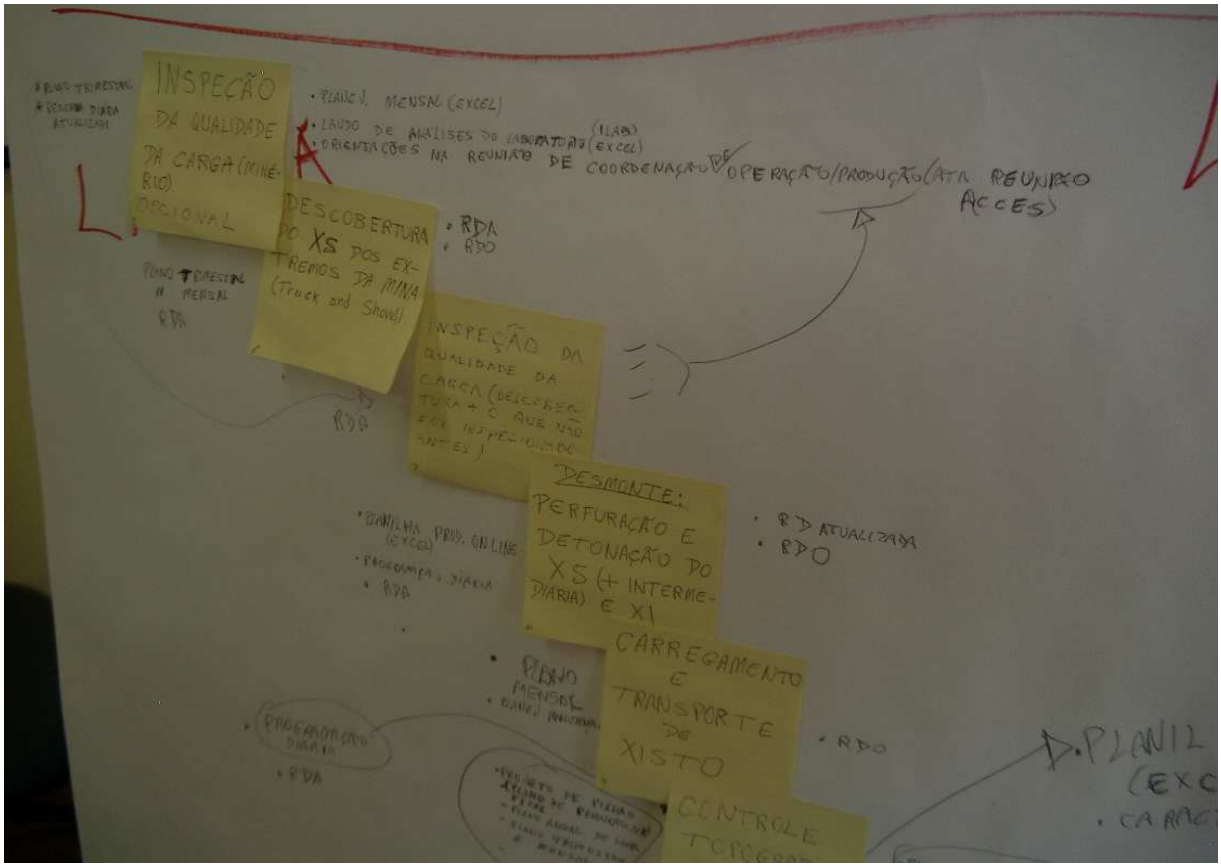

Figura 3.1.1.2 - Sequenciamento geral de operações unitárias na mina.

Figura 3.1.1.3 – Brown Paper com mapeamento do fluxo de informações na mina da UN SIX.

Para modelagem IDEF0 as atividades/processos foram relacionadas na forma de tabela contendo os seguintes itens:

- Atividade: processos envolvidos na cadeia produtiva
- Entrada: informações necessárias para que a atividade ocorra;
- Saída: produtos da atividade referente;
- Mecanismo: recursos necessários para que a atividade ocorra;
- Controle: restrições relacionadas a atividade.

A visualização do modelo resultante do preenchimento dos itens é melhor numa vista configurada para paisagem, invés de retrato, pois os dados que alimentam o IDEF0 tem aspecto descritivo, ocupando mais espaço lateral.

3.2.2 **Quantificação das perdas de minério**

Foi considerado, em linhas gerais, dois tipos de perdas:

- Perda de minério propriamente dita, na mina e tratamento de minérios: porções de minério uma vez presente na reserva *in situ* e que não chegaram até o final da cadeia produtiva, que no caso é o processamento;
- Perdas de minério devido ao rendimento do processamento em óleo: quantidade de minério equivalente à diferença entre a quantidade de óleo contida (determinada pelo ensaio Fischer) no minério na alimentação das retortas e a quantidade de óleo produzida após o processamento do minério, ou seja, considerou-se perda a percentagem de minério equivalente ao óleo contido na alimentação e não recuperado no processamento.

Na mina a quantificação das perdas foi realizada através de:

- Levantamentos topográficos em coordenadas locais:

levantamento das perdas do topo da 1ª camada (camada superior) de minério. Estes levantamentos consistiram em: levantamentos, com malha regular de 5m x 5m, das cotas do topo da camada *in situ* e cota do topo da camada do minério descoberto. Estes levantamentos foram realizados com equipamento de topografia de precisão (estação total), cujas informações foram descarregadas no *software topograph* que plota os pontos levantados e os projeta em 2D, os dados do *topograph* foram exportados para banco de dados no *software access* onde é efetuado, entre outros cálculos, o volume e a espessura perdida no topo da camada. A visualização em 3D da perda do topo da camada é dada através do *software flash animator.* A quantificação da perda foi dada pela subtração da cota do topo da camada do minério descoberto pela cota do minério do topo da camada *in situ* observada no talude.

- Consultas a banco de dados de sondagem:

consultas para aferir a espessura *in situ* das camadas de minério, principalmente minério da camada superior devido a este ter em seu topo minério com características mais friáveis, ou seja, menos resistente mecanicamente, sendo mais susceptível à remoção durante as operações de descobertura do minério e limpeza do topo da camada para entrada da operação de perfuração. .

- Consultas a banco de dados de controle de produção:

Estas consultas foram desenvolvidas para levantamento das produções realizadas em comparação com o planejado, bem como levantamento de perdas identificadas, tanto da mina como do tratamento de minérios;

No tratamento de minérios a quantificação das perdas foi feita através de:

- Levantamento de série histórica da perda com finos de folhelho pirobetuminoso;
- Desenvolvimento e análise de balanços de massa da planta de tratamento de minérios.

Foram quantificados os finos oriundos da mina e finos gerados durante o tratamento de minérios. Esta quantificação de finos recebeu o nome de “teste de finos” e para a quantificação considerada neste trabalho foi repetido o teste 21 vezes. Este “teste de finos” tem em linhas gerais os seguintes passos:

- a planta de tratamento de minérios/circuito de britagem é esvaziada (silos (armazenamento elevado) e correias transportadoras);
- a alimentação da britagem passa a ser com minério de apenas uma das camadas;
- a escavação do minério deve se dar da base para o topo da camada, e em toda sua extensão lateral da frente de lavra (25m);
- o minério é descarregado fazendo uso do escalpe, de forma que os finos (<11mm) advindos da mina serão passantes na peneira do escalpe e serão pesados (quantificados) na balança localizada na alimentação do silo de finos;
- o minério (ROM) é descarregado numa quantidade até completar o 1° silo (300t) que alimenta o peneiramento escalpe;
- a peneira vibratória 1, que alimenta o britador primário é desligada para que o minério retido nesta não seja britado, por enquanto;
- enquanto os finos (advindos da mina) não se esgotam na planta a britagem primária continua sem ser alimentada (cerca de 15 minutos);
- depois de quantificado os finos da mina, a peneira vibratória 1 é acionada e o circuito de britagem funciona já isento de finos da mina;
- o minério é britado nos 3 estágios e os finos gerados, pesados na balança que alimenta o silo de finos, são considerados finos da britagem, ou finos

do tratamento de minérios;

- após britagem de todo material, o minério enviado para pilha é quantificado, através de leitura de balança, e fechado o balanço de massa, revelando em percentagem a contribuição da mina e contribuição do tratamento de minérios para geração de finos;
- o tempo total envolvido nesta operação é de 45 minutos;
- este ensaio deverá ser feito em dias de parada de britagem. O silo, que antecede a britagem primária, deverá ser carregado no final do turno de produção anterior ao teste.

- Levantamento de série histórica do rendimento em óleo no processamento:

Para se identificar o comportamento desta variável ao longo do tempo e, a quantificação das perdas equivalentes de minério devido ao rendimento em óleo ser inferior a 100%.

3.3 DESENVOLVIMENTO DE ROTAS PARA REDUÇÃO DE PERDAS DE MINÉRIO

As soluções propostas, com o intuito de aumentar o aproveitamento do minério se valeram das perdas identificadas e quantificadas na mina, no tratamento de minérios e no seu processamento.

3.3.1 **Rotas para redução de perdas de minério na mina**

Na mina o interesse pela redução das perdas de minério, após análise das interfaces entre as diversas operações unitárias diretamente relacionadas com o aproveitamento do minério, se concentrou nas atividades de descobertura e lavra do minério. As soluções se referiram a ajustes operacionais com vistas aumentar a recuperação do minério na mina.

3.3.2 **Rotas para redução de perdas no tratamento de minérios**

No tratamento de minérios, a partir de análise do circuito de britagem e peneiramento quanto aos seus gargalos e geração de finos de minério, realizou-se análises granulométricas do minério (>11mm) e seus finos (<11mm) ao longo do circuito de britagem. A proposição de soluções se concentrou na busca por se reduzir a incidência de rebritagem do minério e caminhos para se aumentar o aproveitamento dos finos gerados. Desta forma foram propostos alguns ajustes operacionais quanto a britagem e peneiramento e foram desenvolvidas caracterização dos finos para avaliar suas possibilidades de aproveitamento no processamento.

As análises granulométricas com o minério grosseiro (>11mm) foram pontuais, realizadas na alimentação (exceto da britagem primária) e descarga de cada estágio de britagem para verificação da granulometria do produto e contribuição para formação de carga circulante e rebritagem. Tais análises também possibilitaram inferências quanto ao ajuste da abertura dos britadores, considerando que o objetivo da britagem era fragmentar o minério para que ele tivesse *top size* de 100mm.

3.3.2.1 Amostragem dos finos de folhelho pirobetuminoso

A amostragem e caracterização dos finos (<11mm) foi feita por camadas (superior e inferior) e por origem dos finos (mina e tratamento de minérios), conforme método descrito em 3.2.2.

Para amostragem dos finos do folhelho pirobetuminoso, a determinação da quantidade da amostra primária foi com vistas a assegurar representatividade amostral. Inicialmente considerou-se a condição em que se têm poucas informações sobre o material a ser amostrado, e se utilizou como referência a “Tabela de Richards” (TAGGART, 1945) que define a quantidade mínima a ser amostrada em

função do diâmetro da maior partícula e da provável distribuição de teor do mineral de interesse. Esta tabela é apresentada em Tabela 3.3.2.2, excluindo a coluna referente ao ouro.

De acordo com a “Tabela de Richards” os finos foram classificados em dois tipos: pobres ou uniformes (finos da camada superior) e médios (finos da camada inferior). Para cada camada de minério foram feitas quatro amostras primárias, conforme apresentado nas Tabelas 3.3.2.3 e 3.3.2.4. As coletas foram realizadas em correias transportadoras da unidade de tratamento de minérios com incrementos de 60kg. A massa mínima de amostra proposta de acordo a tabela de Richards, foi conferida segundo o método Pierre Gy (LUZ *et al*, 2004) para se verificar o erro e desvio padrão que se estaria assimilando para o tamanho de amostra indicado.

Tabela 3.3.2.2 – Tabela de Richards: determinação da massa mínima da amostra (kg).

	Caracterização do minério				
Diâmetro da Maior Partícula	Muito Pobre ou Muito Uniforme	Pobre ou Uniforme	Médios	Rico ou *Spotty*	Muito Rico ou Exclusivamente *Spotty*
8”	9.600	32.000	-	-	-
5”	3.800	12.500	-	-	-
4”	2.400	8.000	40.000	-	-
2”	600	2.000	10.000	26.000	-
1 1/2”	350	1.150	5.000	14.000	-
1”	150	500	2.500	6.500	-
¾”	85	300	1.400	3.600	-
½”	35	125	600	1.600	-
¼”	10	30	150	400	14.000
6 M	2,5	8,5	43	110	3.800
10 M	0,5	2,0	11	30	900
14 M	0,4	1,0	5	14	500

continua

conclusão

Tabela 3.3.2.2 – Tabela de Richards: determinação da massa mínima da amostra (kg).

	Caracterização do minério				
Diâmetro da Maior Partícula	Muito Pobre ou Muito Uniforme	Pobre ou Uniforme	Médios	Rico ou *Spotty*	Muito Rico ou Exclusivamente *Spotty*
20 M	0,2	0,5	3	7	250
28 M	0,08	0,3	1,5	3,5	120
35 M	0,04	0,2	0,7	1,7	60
48 M	0,02	0,1	0,3	0,9	30
65 M	0,01	0,03	0,2	0,4	15
100 M	0,005	0,02	0,1	0,2	7,5
150 M	0,003	0,01	0,05	0,1	4
200 M	0,002	0,005	0,02	0,05	-

Fonte: LUZ *et al*., 2004
Obs.: *Spotty* = grande concentração do mineral em pontos preferenciais no minério.
Muito Pobre, Pobre, Médio, Rico e Muito Rico = relativo ao teor do elemento ou do composto mineral.
Muito Uniforme e Uniforme = relativo à forma de concentração do mineral no minério.

Tabela 3.3.2.3 – Amostras primárias de finos do minério da camada superior.

Amostra	Origem da Amostra	Quantidade Amostrada
Amostra 1	Mina	180kg
Amostra 2	Tratamento de Minérios	180kg
Amostra 1	Mina	180kg
Amostra 2	Tratamento de Minérios	180 kg

Tabela 3.3.2.4 - Amostras primárias de finos do minério da camada inferior.

Amostra	Origem da Amostra	Quantidade Amostrada
Amostra 1	Mina	600kg
Amostra 2	Tratamento de Minérios	600kg
Amostra 1	Mina	600kg
Amostra 2	Tratamento de Minérios	600kg

Verificou-se através da fórmula de Pierre Gy qual o erro e desvio padrão associados ao tamanho de amostra indicada por Richards. Foi aplicada a equação de Pierre Gy para finos da primeira e da segunda camada. A equação proposta por Gy é:

$$w = (d^3 . Q . I . f. h) / S^2_a$$

Onde:

w = massa mínima da amostra (g);

d = diâmetro máximo das partículas no material a ser amostrado (cm);

Q = fator de composição mineralógica, g/cm^3;

I = fator de liberação do mineral, adimensional;

f = fator de forma das partículas, adimensional;

h = fator de distribuição de tamanho das partículas, adimensional;

S_a = estimativa do erro de amostragem expresso como desvio-padrão.

$$Q = x (100 – x) . [1/100 . ((x . \rho_A) + (100 – x) . \rho_B)]$$

Onde:

x = concentração do mineral (substância) de interesse no minério;

ρ_A = peso específico do mineral de interesse;

ρ_B = peso específico da ganga;

$$I = (d_0/d)^{1/2}$$

Onde:

d_0 = diâmetro de liberação do mineral de interesse (cm);
d = diâmetro máximo de partícula (cm).

$$S_a = (E_a \cdot (k)^{1/2}) / t$$

Onde:
E = erro de amostragem;
k = n° de amostras primárias retiradas do universo amostrado;
n = número de incrementos retirados para compor cada amostra primária.
t = t de student. Fator associado ao nível de confiança, ou precisão desejada.

Com a aplicação da equação de Pierre Gy, para verificação do erro e desvio padrão devido a quantidade de material amostrado, foram considerados dois casos distintos: finos da camada superior e finos da camada inferior. Os parâmetros utilizados serão para uma visão pessimista, ou seja, a indicação de um erro maior, e necessidade de maior amostra. Para os finos da camada inferior será considerado como teor médio de óleo 10,3%. Para os finos da camada superior será considerado como teor médio de óleo 7,0%.

1) Para os finos da camada inferior: cálculo dos diversos fatores e estimativa do erro, considerando valores mais críticos, ou seja, que requeiram maior amostra:

$$w = (d^3 . Q . I . f. h) / S^2_a$$

I = 1 (situação mais crítica, tende a maximizar o tamanho da amostra necessária)
f = 0,2 (indicado para partículas achatadas ou alongadas);
h = 0,25 (para minérios cominuídos e 95% passante na abertura considerada pra tamanho máximo (LUZ *et al*., 2004).

Cálculo de S_a (estimativa do erro de amostragem expresso como desvio-padrão).

$$Q = 10{,}3 \cdot (100 - 10{,}3) \cdot [1/100 \cdot ((10{,}3 \cdot 10{,}8) + (100 - 10{,}3) \cdot 2{,}1)] = 1.940 \text{ g/cm}^3$$

$$w = (1{,}1^3 \cdot 2.023 \cdot 1 \cdot 0{,}2 \cdot 0{,}25) / S^2_a$$

Para uma amostra de 600kg o erro seria de 0,91% e o desvio padrão para o teor de óleo 0,46.

2) Para os finos da camada superior (teor de óleo de 7,0%):

$$Q = 10{,}8 \cdot (100 - 10{,}8) \cdot [1/100 \cdot ((10{,}8 \cdot 2{,}1) + (100 - 10{,}8) \cdot 2{,}1)] = 1.367 \text{ g/cm}^3$$

$$w = (1{,}1^3 \cdot 2.023 \cdot 1 \cdot 0{,}2 \cdot 0{,}25) / S^2_a$$

Para uma amostra de finos da primeira camada de folhelho pirobetuminoso de 180kg o erro seria de 1,4% e o desvio padrão para o teor de óleo 0,51.

3.3.2.2 Caracterização dos finos de folhelho pirobetuminoso

No intuito de avaliar as possibilidades de aproveitamento dos finos do folhelho pirobetuminoso no processamento, considerando as restrições e parâmetros do processo, foi realizada caracterização destes finos para se obter informações sobre parâmetros de qualidade por faixa granulométrica, bem como sua própria distribuição de tamanhos. Os parâmetros de qualidade considerados foram: teor de óleo e, poder calorífico inferior (PCI). Foi feita repetição da amostragem e ensaios de teor de óleo e poder calorífico para todas as faixas de tamanho amostradas, totalizando 48 ensaios Fischer e 48 ensaios de poder calorífico inferior (PCI).

Para caracterização granulométrica o peneiras utilizadas seguiram malhas de acordo a escala Richards onde 1,00mm = 18 malhas, a conversão de algumas aberturas de malhas para mm é apresentada na Tabela 3.3.2.2.1. O método utilizado para as

análises granulométricas foi o peneiramento a seco, em coluna de peneiras vibratórias. Os resultados são apresentados no próximo capítulo.

Tabela 3.3.2.2.1 – Conversão de malhas para mm na escala Richards.

Malhas	mm
3	6,35
4	4,77
6	6,36
16	1,19
18	1,00

Fonte: LUZ *et al.,* (2004*).*

3.3.2.3 **Ensaios de bancada com aproveitamento de finos**

Após a caracterização do minério foram desenvolvidas consultas bibliográficas e ensaios de bancada para verificação preliminar dos impactos que poderiam haver no processamento em caso de aproveitamento dos finos de folhelho pirobetuminoso (<11mm). Antecedendo os ensaios em laboratório foram feitas consultas e discussões com pessoal da equipe de otimização do processamento da UN SIX quanto ao aproveitamento dos finos. A equipe de otimização é composta por engenheiros de processamento (6) e estagiários de matemática industrial. Os ensaios em bancada foram desenvolvidos também em conjunto com o pessoal da otimização e pessoal do laboratório da UN SIX. Os ensaios preliminares de bancada realizados foram: vaso de pirolise; perda de carga do leito. Estes ensaios serão descritos a seguir.

O ensaio em vaso de pirolise foi para avaliar preliminarmente o comportamento do leito de pirólise devido adição de finos do folhelho pirobetuminoso. Para simulação do processo com adição dos finos de folhelho pirobetuminoso desenvolveu-se plano de experimento, considerando simulações de alimentação do atual processo

industrial, onde foi feito um total de 12 simulações distribuídas de acordo com a Tabela 3.3.2.3.1 onde para cada simulação de retortagem tem-se uma percentagem de fino do folhelho pirobetuminoso, exceto nos ensaio chamados de “branco” onde não se adicionou finos. Foram feitos quatro ensaios de “branco”, sendo que destes apenas 2 foram aproveitados, pois os outros dois foram para efeito de calibração dos instrumentos. Nas simulações variou-se também o tamanho mínimo de partícula e com isso, toda distribuição granulométrica do minério. O tamanho mínimo de partícula utilizado foi 3,36mm devido a limitação da abertura da tela do fundo usado no ensaio do permeâmetro, uma vez que os resultados de ambos ensaios seriam analisados em conjunto. Eram realizados apenas dois ensaios de bancada por semana, devido ao tempo necessário para montagem e resfriamento do sistema. Admitiram-se os seguintes critérios para se realizar as simulações:

- Distribuição granulométrica e disponibilidade real dos finos do minério;
- Teor de óleo de finos em cada faixa granulométrica.

Tabela 3.3.2.3.1 - Ensaio de retortagem em vaso de pirólise com folhelho pirobetuminoso e finos.

SIMULAÇÃO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% DE FINOS	0,0	0,0	9,4	14,2	18,4	25,0	25,0	0,0	0,0	10,3	12,3	14,4

Os ensaios foram desenvolvidos em vaso de pirólise de bancada com leito imóvel fazendo-se tomadas de temperatura do topo, meio e base do vaso a cada 4 minutos, sendo 1,5h o tempo total para cada ensaio. A Figura 3.3.2.3.1 apresenta o sistema do vaso de pirólise de bancada utilizado nas simulações.

Figura 3.3.2.3.1 – Vaso de Pirólise de Bancada.

O ensaio para verificação preliminar da perda de cargo no leito foi realizado no equipamento chamado de permeâmetro a frio. Para esta avaliação utilizou-se o permeâmetro a frio, esquematizado na Figura 3.3.2.3.2, que é um aparelho para medir a variação de pressão do leito para diferentes granulometrias mantendo fixa a vazão do fluido além de poder, também, testar a variação da pressão no leito mantendo fixa a granulometria e variando a vazão do fluido. Para cada distribuição granulométrica obtém-se uma queda de pressão.

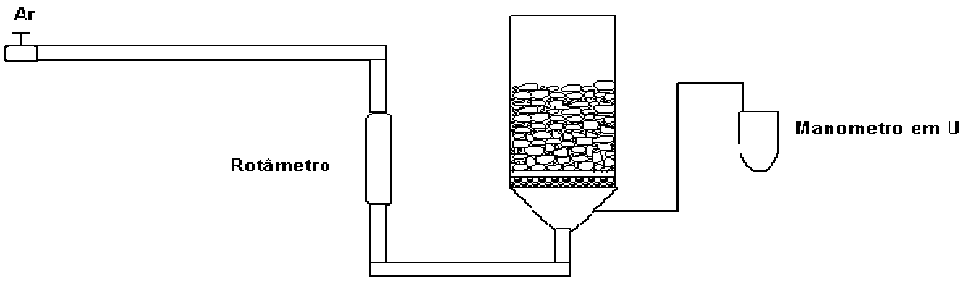

Figura 3.3.2.3.2 – Esquema do PERMEÂMETRO a frio.

O permeâmetro a frio é composto dos seguintes compartimentos:

- Medidor de vazão: rotâmetro
- Leito: Para a realização dos experimentos foi utilizado um vaso cilíndrico de PVC contendo as seguintes dimensões: 10 cm de diâmetro e 40 cm

de altura. A perda de carga no leito foi acompanhada, utilizando-se 1 ponto de tomada de pressão a jusante do distribuidor de ar.

Para as análises se realizou sete ensaios (incluindo o “branco”), variando-se a adição de finos e conseqüentemente a distribuição granulométrica no leito. Os fragmentos maiores foram adicionadas no leito primeiro, e depois se adicionou os finos, para houvesse maior eficiência na distribuição do minério no permeâmetro. A quantidade total de amostra foi de 2,5kg, para cada ensaio. A perda de carga do fluxo gasoso alimentado no leito foi acompanhada, utilizando-se um manômetro em U, a diferença de pressão foi medida em mm de coluna d’água.

Além dos ensaios de bancada realizou-se também análise granulométrica dos finos arrastados no processo para as lonas de filtragem do óleo. O arraste de finos para as lonas da filtragem de óleo ocasiona obstrução de poros do filtro, reduzindo sua eficiência e fazendo reter óleo que é rejeitado na forma de borra oleosa.

A amostragem foi realizada na unidade denominada 251 (limpeza de óleo) removendo-se 203,25g de borra oleosa, também conhecida por torta. Amostra da borra oleosa foi submetida a analise de extração para lavagem da amostra e extração de óleo por 7h. Em seguida foi levada para estufa para secagem por 10h, só então, foi levada a fazer analise granulometrica por peneiramento a seco.

3.3.3 **Rotas para redução de perdas de minério no processamento**

Para o processamento do folhelho pirobetuminoso, a proposição de soluções para redução de perdas de minério foi desenvolvida considerando possibilidades de se trabalhar parâmetros físicos e/ou propriedades do minério para favorecer uma maior recuperação de óleo no seu processamento. Desta forma os principais parâmetros considerados foram os descritos abaixo:

- Granulometria;

- Friabilidade;
- Umidade;
- Propriedades termoquímicas do minério.

Os parâmetros priorizados foram com base em resultados de parâmetros avaliados para performance do processamento de acordo com PETROBRAS (1983) e de acordo com a correlação com as demais rotas propostas para redução de perdas de minério. Os parâmetros priorizados foram: umidade, propriedades termoquímicas do minério e granulometria.

Para o parâmetro umidade foi desenvolvido um plano de melhorias no tratamento de minérios visando aumentar a eficiência do peneiramento, de forma que se pudesse dispensar a lavagem do minério antes da sua entrada nas retortas. O plano de melhorias foi desenvolvido com base nas análises do circuito de tratamento de minérios, incluindo análises granulométricas do minério (>11mm) para identificação de gargalos e identificação de principais contribuintes para geração de finos de folhelho pirobetuminoso.

Para o parâmetro umidade foi também realizado teste operacional por 45 dias na unidade protótipo Irati (UPI). Este teste foi intitulado de “carga seca”, pois foi suspensa, por período previamente determinado, a lavagem do minério no estágio final de peneiramento. A equipe de operação da retorta foi previamente informada e parâmetros de controle do processo revisados para atender esta condição de operação. Para se realizar este teste, amostras do minério foram coletadas antes e depois do peneiramento final para se quantificar os finos agregados aos fragmentos de minério. Quando a lavagem do minério foi suspensa realizaram-se novas amostragens para se quantificar estes finos agregados e comparar os resultados com o do minério lavado.

A remoção dos finos agregados de cada amostra foi feita no laboratório da UN SIX / sala de preparação de amostras. Para remoção dos finos utilizou-se aplicação de ar comprimido, por seca de 2 minutos, sobre amostra confinada em saco plástico. Os finos desagregados eram separados para pesagem em balança de precisão e os

fragmentos de minério, um a um, submetidos a limpeza com pincel. No final as duas frações de finos, já desagregadas, e os fragmentos de minério eram pesados para estimativa de percentagem.

Para o parâmetro propriedades termoquímicas, foi avaliado junto ao pessoal de otimização do processamento quais seriam as propriedades térmicas mais importantes pra se caracterizar no minério. Para verificar a relevância desta informação prévia foram realizadas consultas bibliográficas quanto a gênese do folhelho pirobetuminoso da formação Irati. As propriedades recomendadas foram inseridas no plano de experimento das amostras de testemunho de sondagem da mina Dois Irmãos (em fase de abertura).

O parâmetro friabilidade não foi priorizado como uma das rotas para redução das perdas no processamento, por estar menos associado ao contexto de aumento do aproveitamento do folhelho pirobetuminoso. Já a granulometria considera-se que está sendo tratada na rota referente ao aproveitamento de finos para o processamento e será também indicada como trabalho futuro a questão do tamanho máximo das partículas de alimentação do processamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo constarão discussões e resultados de atividades descritas no capítulo anterior. Alguns resultados são conclusivos e outros apenas preliminares, requerendo maiores investigações. Este capítulo será dividido em 3 subitens:

- Aumento de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso na mina;
- Aumento de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso no tratamento de minérios;
- Aumento de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso no processamento.

Para cada subitem se terá as principais perdas identificadas, a quantificação destas perdas e proposição de soluções, ou rotas, para reduzi-las.

As discussões e resultados referentes a aumento de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso são baseadas em levantamentos de campo, consultas bibliográficas, entrevistas, caracterizações do minério e ensaios de bancada.

4.1 AUMENTO DO APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO NA MINA

Na mina as principais perdas de folhelho pirobetuminoso identificadas foram:

- Perda do topo da camada superior;
- Perda em finos de folhelho pirobetuminoso das camadas superior e inferior;
- Perda de folhelho pirobetuminoso em contato com a pilha de estéril;
- Perdas eventuais da base das camadas de minério durante a lavra.

Para cada uma dessas perdas, têm-se, a seguir, discriminado por camadas, causas identificadas e soluções propostas para aumento do aproveitamento (recuperação) do folhelho pirobetuminoso na mina. Das soluções propostas algumas já foram

adotadas e demonstraram resultados favoráveis.

4.1.1 **Camada superior de folhelho pirobetuminoso**

Identificadas duas fontes principais de perdas: topo da camada e perda em finos. As perdas da base da camada superior durante a lavra, por serem eventuais, serão aqui ignoradas.

1. Perda do topo da camada

- Causas:
    - o limitação no controle da escavação no contato entre as camadas de capeamento e superior de minério;
    - o o topo da camada superior tem baixa resistência mecânica, em relação a base da camada, bem como, em relação à camada inferior. Uma das medidas de resistência da rocha é resistência a compressão, de acordo com PETROBRAS (1983) o topo da camada superior tem resistência a compressão de apenas 227kgf/cm², já sua base tem resistência de 310kgf/cm², e a camada inferior 440kgf/cm²;
    - o limpeza do topo da camada com trator de esteiras para evitar diluição do minério e preparação de praça sobre a camada para execução da atividade de desmonte de rochas.
- Quantificação da perda:
    - o através de acompanhamento topográfico de espessura *in situ versus* espessura lavrada esta perda equivale à 0,4m em média, ou seja, mais de 6,5%, em massa, de perda do minério.
- Soluções propostas/adotadas:
    - o eliminação da subfuração da camada de capeamento. Com a subfuração se perfura integralmente a camada de capeamento e ainda 0,5m da camada superior de minério;
    - o adoção de sobre-furação (Figura 4.1.1.1) para camada de capeamento, evitando fragmentação do topo da camada do minério;

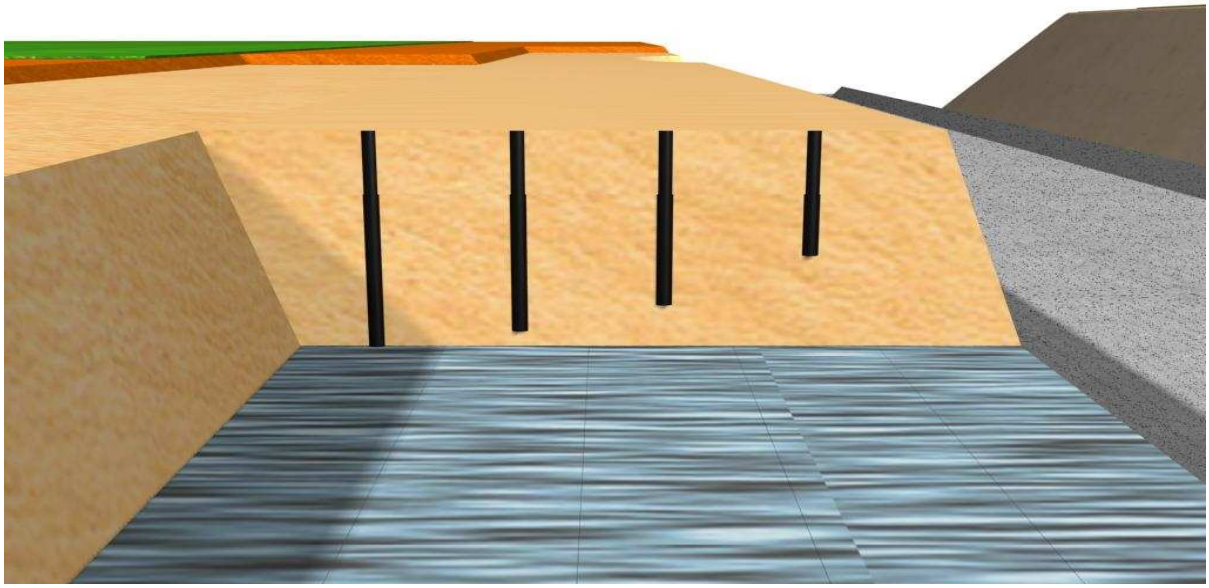

Figura 4.1.1.1 – Sobre-furação para evitar fragmentação do topo da 1ª camada de folhelho pirobetuminoso.

- aproveitamento integral do minério removido por trator durante a limpeza do topo da camada, deslocando-o para o sentido da frente de lavra;
- substituição de tratores por pás carregadeiras para execução da limpeza de topo de camada;
- inspeção da preservação do topo da camada por operadores da *dragline,* sendo duas inspeções/turno de trabalho;
- adoção de decapeamento com *dragline* em duas etapas: de forma que os últimos 4m da camada de estéril sejam removidos isoladamente (ver Figura 4.1.1.2);

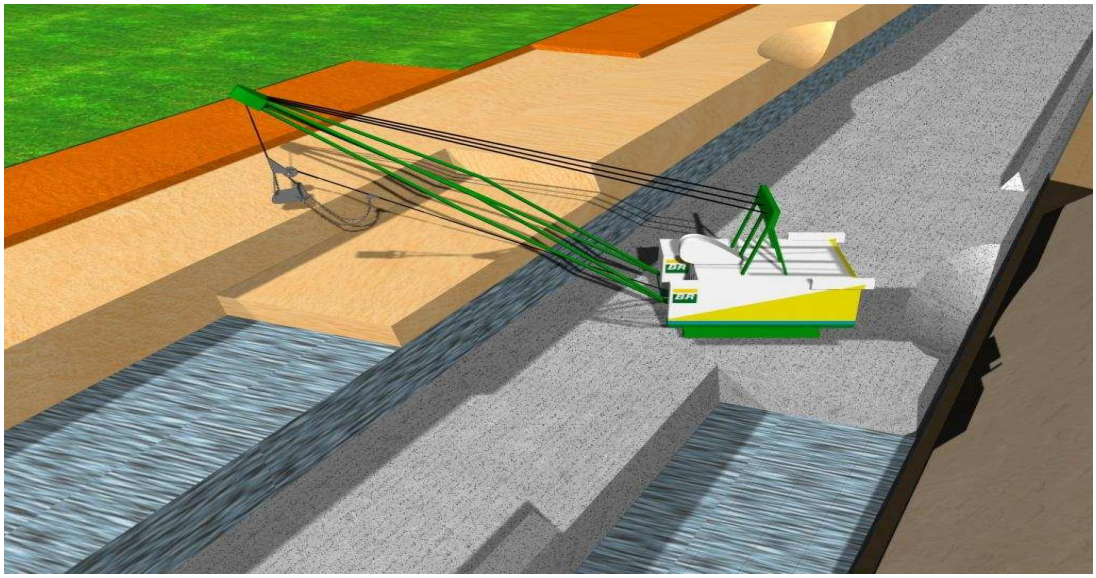

Figura 4.1.1.2 – Remoção do capeamento por *dragline* em duas etapas para melhorar o controle da operação no topo da camada de minério.

- Redução das perdas:
    - Com as soluções já adotadas as perdas no topo da camada estão em 0,15m, é uma perda menor que 2,5%, em massa, do total da camada de minério.

2. Perda de minério na forma de finos
    - Causas:
        - baixa resistência mecânica do minério;
        - necessidade de fragmentação adequada às limitações de esforço das escavadeiras empregadas no carregamento do minério;
    - Quantificação da perda:
        - através das balanças do tratamento de minérios foi desenvolvido um procedimento (apresentado em 3.2.2) para se quantificar, por amostragem, a percentagem de finos de cada uma das camadas de minério. Para a camada superior esta perda equivale a 7,8% da sua massa.
    - Solução proposta/adotada:
        - viabilizar a manutenção do desmonte conjugado entre as camadas superior do minério e a camada intermediária, reduzindo assim a

razão de carga explosiva para camada superior;

- considerando que os finos (<11mm) são indesejáveis para o processamento, a fragmentação do minério deverá tender a ser mais grosseira, tendo como limite de tamanho para os fragmentos o *top size* para alimentação da britagem primária.

- Redução das perdas:
  - esta redução ficará por conta da solução proposta quanto a adoção de fragmentação mais grosseira.

4.1.2 **Camada inferior de folhelho pirobetuminoso**

Para a camada inferior do folhelho pirobetuminoso (xisto inferior) identificou-se três fontes de perdas consideradas como principais: perda na forma de finos de minério, perda de minério em contato com a pilha de estéril e perdas eventuais na base da camada referente à espessura de lavra. Estas perdas estão relacionadas a seguir:

1. Perdas de minério na forma de finos

- Causas:
  - baixa resistência mecânica do minério. O minério da camada inferior tem baixa resistência, embora sua resistência à compressão seja maior que o da camada superior. De acordo com PETROBRAS (1983) este minério tem resistência 32% menor que a resistência do calcário (655kgf/cm²), que é também uma rocha sedimentar;
  - necessidade de fragmentação adequada às limitações de esforço das escavadeiras empregadas no carregamento do minério.
- Quantificação da perda:
  - assim como para os finos da camada superior foi desenvolvido através das balanças do tratamento de minérios um procedimento para se quantificar, por amostragem, a percentagem de finos de cada uma das camadas de minério. Para a camada inferior esta perda equivale a 6,9% da massa da

camada.

- Solução proposta/adotada:
    - viabilizar a redução do diâmetro de perfuração de 3 ½” para 2”;
    - considerando que os finos (<11mm) são indesejáveis para o processamento, a fragmentação do minério deverá tender a ser mais grosseira, tendo como limite de tamanho para os fragmentos o tamanho máximo aceito para alimentação da britagem primária.
- Redução das perdas:
    - esta redução ficará por conta da solução proposta quanto a adoção de fragmentação mais grosseira.

2. Perda de minério em contato com a pilha de estéril

- Causas:
    - excessiva seletividade na lavra com vistas à não diluir o minério.
- Quantificação da perda:
    - Esta perda se estendia por toda a cava do minério da 2ª camada com espessura média de 0,35m e altura média de 2,5m sobre a pilha de estéril, equivalendo a 0,8% do total de minério.
- Solução proposta/adotada:
    - adoção da prática de recuperação total do minério na pilha de estéril, utilizando inclusive remonte do minério e segregação natural, quando necessário.
- Redução das perdas:
    - esta perda foi reduzida consideravelmente a índice próximo de zero, e está estimada em 0,01% do minério da camada inferior.

3. Perdas eventuais na base da camada referente à espessura de lavra
    - Causa:
        - limitações no controle de espessura de lavra.
    - Quantificação da perda:
        - esta perda quantitativamente não era tão representativa contudo tem impacto direto no controle de qualidade do minério.

- Solução proposta/adotada:
    - controle topográfico com nivelador a laser com uso continuado na frente de lavra.

Conforme descrito neste subitem e apresentados métodos em 3.2.2 as perdas de folhelho pirobetuminoso contabilizadas na mina somavam antes dos ajustes operacionais 12% do minério *in situ,* após os ajustes adotados as perdas na mina totalizam 9%. Esta redução de 25% nas perdas da mina não parece muito significativa.

As perdas em finos de minério são bastantes significativas, somam 7,4% do total minerado, considerando a ponderação pelas duas camadas, com blendagem (mistura) na proporção de 2/3 da camada superior para 1/3 da camada inferior. Ações no sentido de se reduzir as perdas em finos tendem a representar resultados mais satisfatórios. Esta redução das perdas pode se dar através da combinação de duas formas: redução da geração de finos na mina e aumento do aproveitamento dos finos no processamento.

4.2 AUMENTO DO APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO NO TRATAMENTO DE MINÉRIOS

No tratamento de minérios as perdas de folhelho pirobetuminoso identificadas dizem respeito à geração de finos. Os finos considerados são as partículas do minério com tamanho inferior a 11mm, que, atualmente, não atendem à especificação de granulometria para o processamento.

4.2.1 **Resultados: identificação das perdas de folhelho pirobetuminoso**

No circuito de britagem do estudo de caso realizado o principal mecanismo de

quebra é a compressão, já que os britadores dos três estágios de fragmentação (primária, secundária e terciária) são da família dos giratórios: britador giratório (primário) e britadores cônicos (secundário e terciário). De acordo com Chaves *et a*l. (1999) nos britadores da família dos giratórios a energia é aplicada às partículas por compressão entre manto e cone e, a fratura se dá ao longo do plano principal de cisalhamento (plano de descontinuidade das partículas). Segundo Hachiro (1991) os folhelhos pirobetuminosos do Subgrupo Irati são finamente e paralelamente laminados. De acordo com Petrobras (1993) o folhelho pirobetuminoso do Subgrupo Irati (HACHIRO, 1993) tem resistência à compressão entre 227 e 440 kgf/cm² (ver Tabela 4.2.1.1). De acordo com o DNER (2009) para esta faixa de resistência à compressão a classificação da rocha é de branda a pouco resistente (ver Tabela 4.2.1.2).

Tabela 4.2.1.1 – Resistência à compressão do xisto cru – São Mateus do Sul

Material	Resistência à Compressão (kgf / cm²)
Topo do Xisto Superior	227
Base do Xisto Superior	310
Nódulo de Calcário na Base do Xisto Superior	478
Xisto da Camada Inferior	440
Calcário da Camada Intermediária	655

Fonte: PETROBRAS (1983).

Tabela 4.2.1.2 – Grau de resistência à compressão simples.

Rocha	kgf / cm²
Muito Resistente	1.200
Resistente	1.200 – 600
Pouco Resistente	600 – 300
Branda	300 – 100
Muito Branda	< 100

Fonte: DNER (2009).

A reunião das características destes aspectos abordados (mecanismo de quebra, resistência à compressão e estrutura sedimentar do folhelho pirobetuminoso) favorecem a geração de partículas finas. Uma alternativa para redução da geração de finos na britagem, segundo Luz *et al.* (2004), é a aplicação de britador de rolo dentado que possui alta tolerância à umidade da alimentação, sendo na britagem primária o equipamento que produz menos finos, sendo aconselhável para rochas de fácil fragmentação.

Das avaliações realizadas na unidade de tratamento de minério da UN SIX, os estágios de britagem e os tamanhos desejados de produtos também é assunto de relevância. De acordo com a classificação dos estágios de britagem proposta por Luz *et al.* (2004) apresentada na Tabela 4.2.1.3, bastaria apenas a britagem primária para se obter os produtos atualmente desejados (*top size* de 100 mm) para alimentação das retortas.

Tabela 4.2.1.3 – Classificação de estágios de britagem.

Estágio de Britagem	Tamanho Máximo de Alimentação (mm)	Tamanho Máximo de Produção (mm)
Britagem Primária	1000	100,0
Britagem Secundária	100	10,0
Britagem Terciária	10	1,0
Britagem Quaternária	5	0,8

Fonte: LUZ *et al* (2004).

Ainda de acordo com Luz *et al*. (2004) a britagem secundária se aplica para produto com tamanho máximo de 10 mm, ou seja, para o estudo de caso realizado, o tamanho mínimo de produto desejado atualmente é 11 mm, assim sendo, o estágio de britagem secundária não seria necessário, pois seu produto tem tamanho máximo (10 mm) menor do que o tamanho mínimo desejado, 11 mm. Amostragens do produto da britagem primária foram realizadas para verificação da distribuição granulométrica, conforme apresentado na tabela 4.2.1.4. Para esta análise granulométrica tem-se que 35,8% do produto da britagem primária é retida em 4” (101,6mm), ou seja, de acordo com a classificação da Tabela 4.2.1.3 o produto desta britagem ainda está grosseiro.

Tabela 4.2.1.4 – Distribuição granulométrica do produto da britagem primária.

Abertura da Peneira (mm)	Retido (%)	Desvio Padrão	Passante Acumulado (%)
4”	35,8%	5,8	64,2%
3”	15,1%	4,7	49,1%
2”	15,2%	3,1	33,9%
1”	14,1%	3,5	19,8%
½”	9,5%	1,4	10,3%
Fundo	10,3%	1,9	0,0%

Para adequar este resultado do produto da britagem primária ao proposto por Luz *et al.* (2004) as opções mais imediatas são:

1. Trabalhar as regulagens de abertura do britador giratório para fornecer produto com granulometria máxima de 100 mm;
2. Ter em série com a britagem primária uma britagem secundária, alimentada por escalpe, que forneça produto de tamanho máximo 100 mm.
3. Ter em série com a britagem primária e secundária, uma britagem terciária, onde o produto da britagem terciária seja menor que 100 mm, e todos os estágios de britagem sejam alimentados por escalpe.

A terceira opção é a mais próxima do que ocorre na unidade de tratamento de minérios, com exceção da alimentação da britagem primária que não é completamente com escalpe. Isto porque apenas 60% do minério da camada superior, ou seja, em média, apenas 40% de todo minério oriundo da mina (ROM: do inglês *run of mine*) passa por peneiramento escalpe na britagem primária para desvio de fragmentos que estejam abaixo do tamanho máximo, atualmente desejado para o processamento (100 mm).

O não dimensionamento de escalpe para atender todo ROM, acarreta em rebritagem de minério que já estaria atendendo ao tamanho máximo desejado (100 mm) e esta

rebritagem pode contribuir também para geração de finos de minério (<11 mm). Os apenas 43% do ROM que são submetidos a escalpe, tem seus fragmentos menores que 6” (152,4mm) enviados direto para a britagem secundária e no entanto, de acordo com Luz *et al.* (2004), a fração de minério na faixa granulométrica >100mm deveria ser submetida à britagem primária, ou seja, a abertura da peneira que alimenta a britagem primária deveria ser para reter o minério acima de 100 mm. Uma solução proposta para este caso foi a adoção, em fase de teste, por seis meses, foi de 50% da área de peneiramento ter abertura de 4” e o restante ser mantido com a abertura de 6”. A alteração apresentou resultados favoráveis em relação a geração de finos, principalmente. A desvantagem observada foi que a parte da peneira com abertura de 4” ficou menor área aberta, que o original, pois as aberturas de 4” em chapa de aço foram feitas, numa área equivalente, concêntricas em relação às aberturas de 6”. Uma nova grelha será confeccionada com vistas a ter o máximo de área aberta.

4.2.2 Resultados: quantificação das perdas de folhelho pirobetuminoso

A quantificação dos finos (<11mm) totais já faz parte da rotina da gerência de mineração da UN SIX, contudo, não havia discriminação dos finos oriundos da mina e os gerados na unidade de tratamento de minérios. Para tal foi necessário o desenvolvimento de método (descrito em 3.2.2) para quantificar, por amostragem, as perdas com finos oriundos da mina (ROM), e as perdas, em massa, no tratamento de minérios (britagem), apresentados na tabela 4.2.2.1. Os resultados da quantificação destes finos, somando um total de 20,9%, ficaram assim distribuídos :

- 7,4% do ROM são finos;
- na operação de britagem 9,5% do total do ROM são transformados em finos e, ainda mais 4% do ROM são também contabilizados como finos que são descartados no peneiramento final. Desta forma, a quantidade total considerada como finos do tratamento de minérios é = 9,5% + 4,0% = 13,5% do ROM.

Tabela: 4.2.2.1 - Quantificação dos finos da mina e da britagem.

	Finos ROM	Desvio Padrão	Finos da Britagem	Desvio Padrão
Camada Superior	7,9%	0,8	9,6%	0,6
Camada Inferior	6,8%	0,6	9,6%	0,4
Total*	7,4%		9,5%	

*O total dos finos ROM e britagem são obtidos a partir da ponderação da blendagem (mistura) entre as duas camadas, sendo: 2/3 para camada superior e 1/3 para camada inferior.

Na Tabela 4.2.2.1 não estão representados os 4,0% de finos descartados no peneiramento final, pois o método utilizado para quantificação dos finos ROM e britagem fecha o balanço de massa com o minério (>11mm) enviado para pilha de homogeneização, ou seja, não se inclui os finos do peneiramento final. Estes finos tem origem em:

- finos da britagem retido no peneiramento terciário e, em função da eficiência do peneiramento, enviado para pilha de homogeneização do minério;
- finos gerados durante o empilhamento do minério devido ao impacto entre as partículas no ato da descarga de minério pela empilhadeira;
- finos agregados ao minério e que não foram removidos pelo peneiramento a seco.

Os resultados da contribuição da geração de finos discriminados entre mina e tratamento de minérios são também ilustrados na Figura 4.2.2.1., incluindo os finos do peneiramento final e, a percentagem final do ROM que chega até a alimentação das retortas.

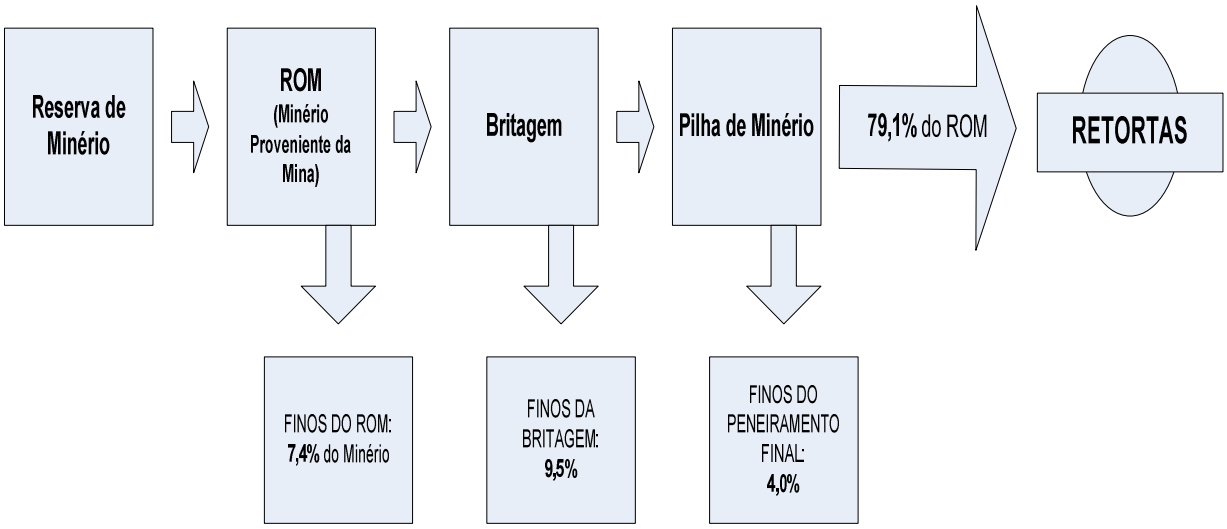

Figura 4.2.2.1 – Fluxograma da geração de finos de folhelho pirobetuminoso.

4.2.3 **Aproveitamento dos finos no processamento: caracterização**

Os resultados da caracterização dos finos de folhelho pirobetuminoso, bem como resultados dos ensaios de bancada são apresentados a seguir. A caracterização e os ensaios de bancada foram feitos com vistas a avaliar as possibilidades de seu aproveitamento no processamento.

A caracterização dos finos foi dividida por camadas do folhelho pirobetuminoso, superior e inferior, e por origem, se da mina (ROM), ou se do tratamento de minérios (britagem). As Tabelas 4.2.3.1, 4.2.3.2, 4.2.3.3 e 4.2.3.4 apresentam os resultados.

Tabela 4.2.3.1- Caracterização dos finos de folhelho pirobetuminoso ROM da camada superior.

FINOS ROM DA CAMADA SUPERIOR POR FAIXA GRANULOMETRICA						
Abertura (mm)	Retido (%)	Desvio Padrão	Teor de Óleo (%)	Desvio Padrão	PCI (cal/g)	Desvio Padrão
9,52	13,2	3,0	5,78	0,21	835	21
6,36	19,5	3,2	5,32	0,29	648	128
4,75	10,2	2,7	5,09	0,14	524	220
3,36	12,2	3,7	4,70	0,06	509	86
1,19	25,7	3,3	4,95	0,11	441	139
Fundo	19,2	4,1	3,79	0,71	465	23

Tabela 4.2.3.2- Caracterização dos finos de folhelho pirobetuminoso ROM da camada superior.

FINOS DA BRITAGEM DA CAMADA SUPERIOR POR FAIXA GRANULOMETRICA						
Abertura (mm)	Retido (%)	Desvio Padrão	Teor de Óleo (%)	Desvio Padrão	PCI (cal/g)	Desvio Padrão
9,52	1,4	0,4	7,29	0,36	1079	56
6,36	18,3	5,8	7,63	0,64	1002	16
4,75	11,7	0,3	7,35	0,90	914	83
3,36	16,2	1,7	7,26	0,98	885	140
1,19	30,7	7,8	6,93	1,04	802	151
Fundo	21,7	3,7	6,41	0,83	896	206

Tabela 4.2.3.3 - Caracterização dos finos de folhelho pirobetuminoso ROM da camada inferior.

FINOS ROM DA CAMADA INFERIOR POR FAIXA GRANULOMETRICA						
Abertura (mm)	Retido (%)	Desvio Padrão	Teor de Óleo (%)	Desvio Padrão	PCI (cal/g)	Desvio Padrão
9,52	27,2	8,8	11,50	1,11	1.570	175
6,36	22,2	7,8	11,00	1,39	1.506	248
4,75	8,2	6,6	10,38	0,91	1.083	58
3,36	10,4	4,6	10,95	1,76	1.091	10
1,19	18,7	2,7	9,56	0,76	852	144
Fundo	13,3	7,5	8,19	0,22	1.131	93

Tabela 4.2.3.4 – Caracterização dos finos de folhelho pirobetuminoso da britagem da camada inferior

FINOS DA BRITAGEM DA CAMADA INFERIOR POR FAIXA GRANULOMETRICA						
Abertura (mm)	Retido (%)	Desvio Padrão	Teor de Óleo (%)	Desvio Padrão	PCI (cal/g)	Desvio Padrão
9,52	0,70	0,1	10,94	0,86	1.602	45
6,36	16,4	0,0	10,73	1,24	1.439	69
4,75	12,0	0,4	10,61	0,99	1.340	88
3,36	15,6	0,4	10,58	1,66	1.321	148
1,19	28,1	4,2	10,04	1,21	1.210	247
Fundo	27,2	4,3	9,34	0,38	1.195	95

De acordo com a distribuição granulométrica dos diversos finos, pode se observar que:

- Há diferença no perfil granulométrico entre os finos da mina e os finos da britagem;
- Para os finos da mina, a quantidade acumulada retida em 3,36mm é maior que 55% (sendo 55,1% para os finos da camada superior e 67,8% para a camada inferior), enquanto que, para os finos da britagem, o acumulado retido

em 3,36mm não chega a 48% (sendo 47,6% para finos da camada superior e 44,8% para finos da camada inferior), ou seja, os finos da mina estão se concentrando numa faixa ligeiramente mais grosseira que os finos da britagem;

- Os teores de óleo revelados pelos finos nas diversas faixas granulométricas, de acordo com Alegre (1986), são aceitávés, pois o teor em óleo de 3,4% em peso (Ensaio Fischer) é o mínimo necessário para equilibrar o balanço energético de extração de óleo pelo processo PETROSIX®;
- O aproveitamento dos finos ROM da camada superior tem o agravante da contaminação de argila que interlamina a própria camada. Para o pessoal do processamento esta argila junto aos finos é material inerte e no leito de pirólise rouba calor do processo;
- Para maior aproveitamento dos finos ROM da camada superior, faz-se necessário, então, uma melhor eficiência do peneiramento (escalpe) para que os finos ROM da camada superior sejam menos contaminados de argila e possam ser aproveitados, em pelo menos algumas faixas granulométricas;
- Os resultados do poder calorífico inferior dos finos da camada superior estão abaixo da média utilizada como referencia pela Petrobras (1983), 1.166 kcal / kg, para combustão de finos da britagem. O poder calorífico é uma propriedade térmica muito importante para combustão direta de determinado material. Esta propriedade foi utilizada na caracterização dos finos pois há o interesse paralelo, em outros trabalhos, em utilizar os finos como insumo de termoelétrica.

4.2.4 Aproveitamento dos finos no processamento: ensaios de bancada

Os ensaios realizados em bancada, vislumbrando o aproveitamento dos finos no processamento, tem um caráter apenas preliminar, devido, principalmente, à quantidade limitada de ensaios que foram realizados.

De acordo com os parâmetros utilizados para estabilidade do processo, havendo aproveitamento de finos, os seguintes parâmetros merecem ser observados:

- Pressão de pirólise;
- Perda de carga do leito de pirólise;
- Eficiência da troca térmica entre a corrente gasosa da retortagem e o folhelho pirobetuminoso;
- Arraste de partículas junto as correntes de óleo produzidas no processo.

Mediante estas considerações foram desenvolvidos, preliminarmente, em conjunto com o pessoal da otimização do processo, dois ensaios de bancada: vaso de pirólise e perda de carga no leito. Foi também realizada amostragem e análise granulométrica da borra oleosa.

Os resultados dos ensaios preliminares em vaso de pirólise contendo folhelho pirobetuminosos e seus finos são apresentados a seguir. Foram realizados doze ensaios, dos quais apenas dez foram considerados. Dois destes ensaios foram de “branco” apenas fazendo calibração dos instrumentos. Para cada ensaio realizado tem-se uma percentagem, em massa, de finos no leito de pirólise, exceto para os ensaios de “branco”. Os finos utilizados foram com tamanho mínimo de até 3,36mm devido a limitações do aparelho permeâmetro a frio, cujos resultados, seriam, e foram, comparados com os resultados do vaso de pirólise.

As Figuras 4.2.4.1, 4.2.4.2 e, 4.2.4.3, apresentadas a seguir, contêm os perfis térmicos de três das doze simulações realizadas em vaso de pirólise, com os perfis destas simulações tem-se o comportamento de três situações distintas:

- Leito de pirólise em condições normais de permeabilidade, ou seja, sem adição de finos do folhelho pirobetuminoso;
- Leito de pirólise com finos de folhelho pirobetuminoso na proporção que gerou maior rendimento em óleo entre os ensaios realizados;
- Leito de pirólise com adição de finos de folhelho pirobetuminoso na proporção que gerou menor rendimento entre os ensaios realizados.

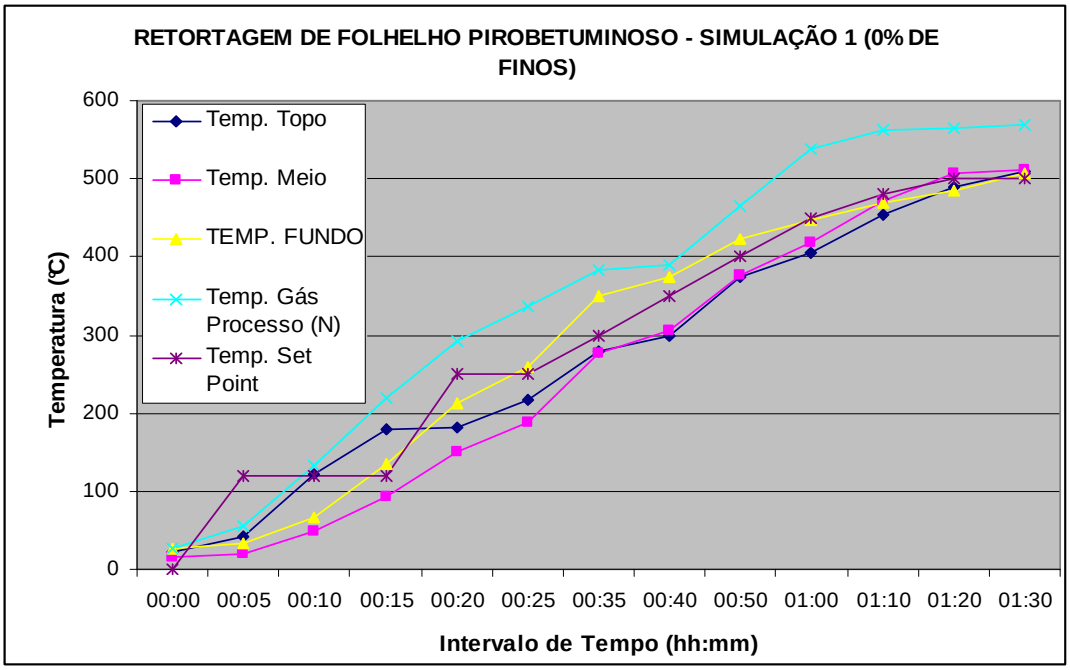

Figura 4.2.4.1 – Perfil térmico do folhelho pirobetuminoso cru sem adição de finos (3,36mm).

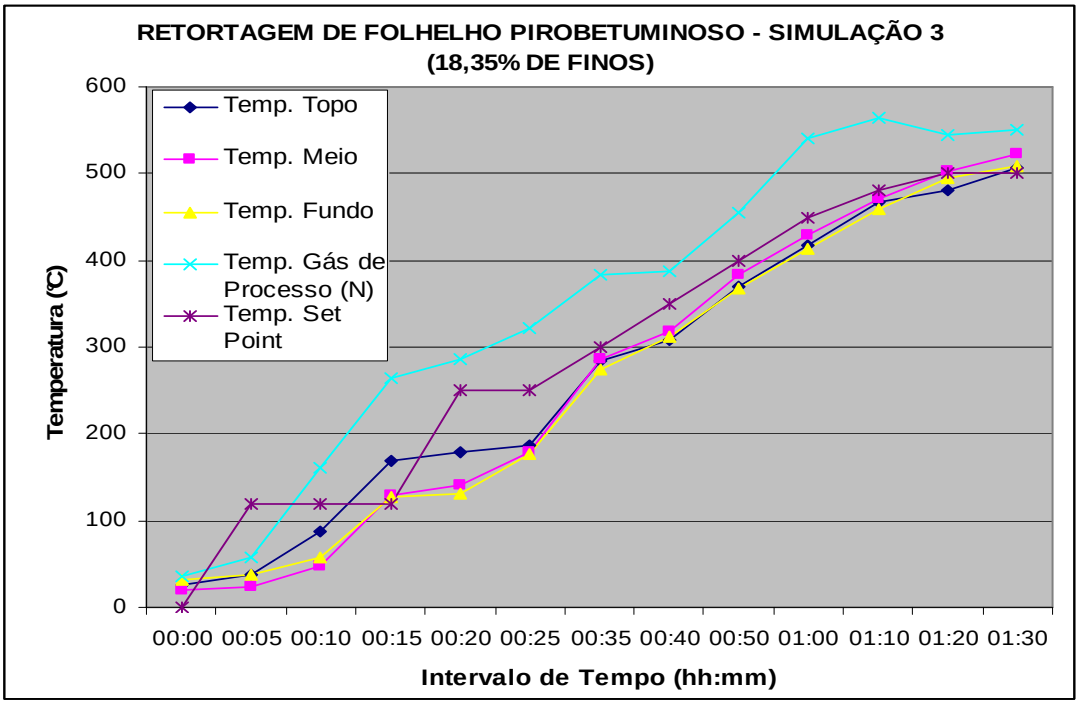

Figura 4.2.4.2 – Perfil térmico do folhelho pirobetuminoso cru com 18,35% de finos (>3,3,6mm).

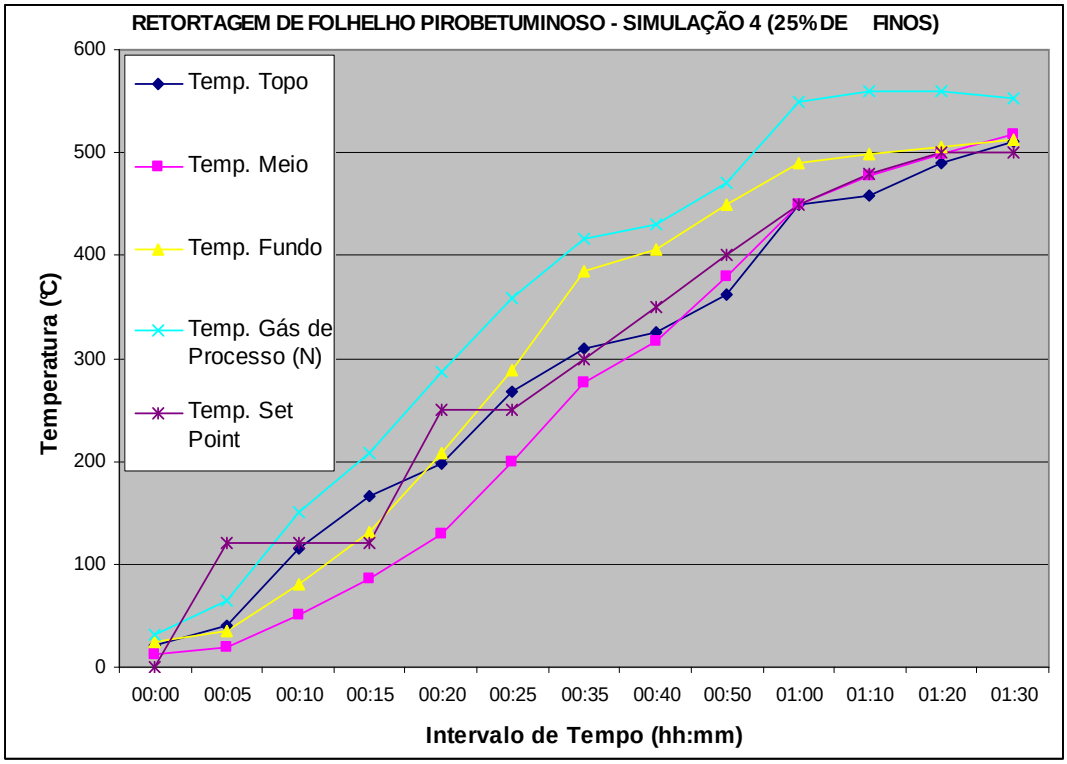

Figura 4.2.4.3 – Perfil térmico do folhelho pirobetuminoso cru com 25,0% de finos (>3,36mm).

Os perfis representam a diferença de dispersão entre o comportamento das temperaturas nas regiões de topo, meio e fundo do vaso de pirólise onde, em condições ideais, estas três regiões do vaso deveriam ter a mesma temperatura durante o processo. A corrente gasosa injetada no vaso para realização da pirólise tende, em função da distribuição granulométrica no leito, a criar caminhos preferenciais o que impacta diretamente na qualidade da troca térmica com o minério durante o processo de pirólise, conseqüentemente, impacta também na recuperação em óleo. Para os perfis térmicos das simulações representadas pelas Figuras 4.2.4.1 e 4.2.4.3, percebe-se maior dispersão entre as temperaturas de topo, meio e fundo, de formo que, a temperatura de fundo permanece 42% e 75% do tempo, respectivamente, acima das demais temperaturas.

Para a simulação representada na Figura 4.2.4.2 as temperaturas de topo, meio e fundo, permanecem alinhadas durante mais de 72% do tempo da pirólise.

A temperatura do gás de processo foi obtida através do aquecimento do gás nitrogênio tendo como fonte de calor uma resistência elétrica. O controle da temperatura do gás de processo teve controle manual, e não proporcionou

exatamente todos valores iguais para todos os intervalos de tempo medidos. Uma medida da dispersão entre estes valores é o desvio padrão entre as temperaturas médias obtida em cada uma destas simulações. A Tabela 4.2.4.1 apresenta a temperatura média do gás de processo obtida em cada uma dessas três simulações.

Tabela 4.2.4.1 temperatura média do gás de processo obtida em cada simulação

Temperatura Média do Gás de Processo (º C)		
0,0% de Finos	18,4% de Finos	25,0% de Finos
349	350	357

O desvio padrão entre estes três resultados foi de 4 º C.

A Figura 4.2.4.4 apresenta o perfil destas temperaturas ao longo do tempo de cada umas destas três simulações.

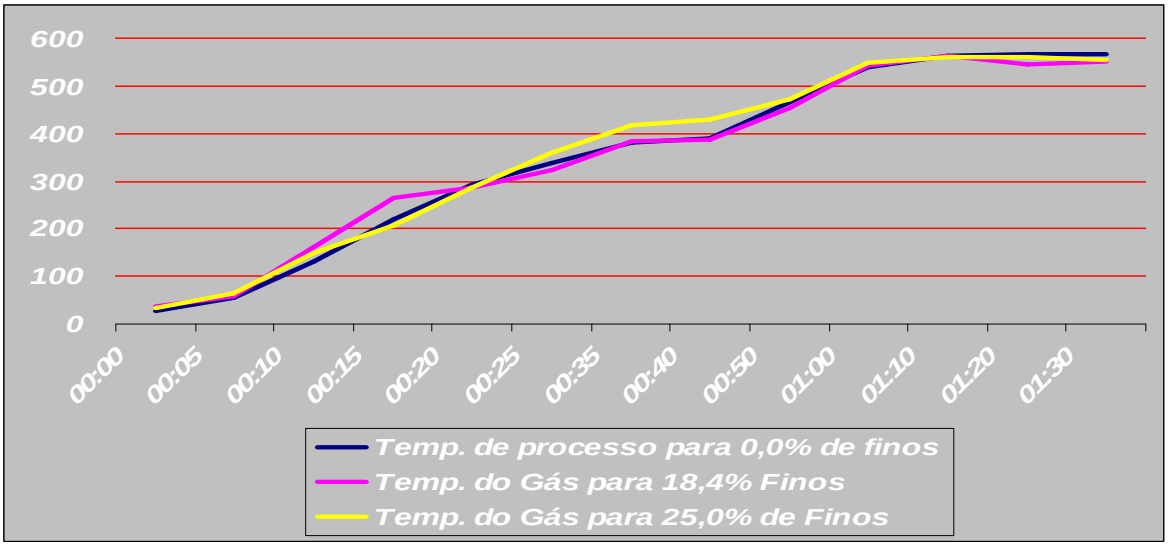

Figura 4.2.4.4 - Perfil das temperaturas do gás de processo para determinadas proporções de finos.

Os resultados das 12 simulações estão representados na Figura 4.2.4.5, onde com as análises percebeu-se que houve variações na recuperação de óleo em função da adição de finos de folhelho pirobetuminoso. De acordo com Lisboa (1997), quanto à transferência de calor na pirólise do folhelho pirobetuminoso, a baixa condutividade térmica do minério e o efeito do calor de reação no processo de pirolise, causam significativos gradientes de temperatura quando o tamanho da partícula é grande. Segundo Almeida (2003) acredita-se que a condutividade térmica efetiva do folhelho pirobetuminoso diminui durante o processo de retortagem, e esta alteração

possivelmente ocorre devido ao aumento no número de poros no interior do sólido. Pode-se supor que a presença de finos no leito de pirólise, causou uma melhora nas condições de retortagem, pelo menos para as partículas finas, pois, por serem partículas menores, a temperatura de pirólise chega mais rápido ao núcleo das partículas reduzindo assim o gradiente de temperatura entre a superfície e o núcleo, reduzindo também os impactos da baixa condutividade térmica do folhelho pirobetuminoso (>11mm).

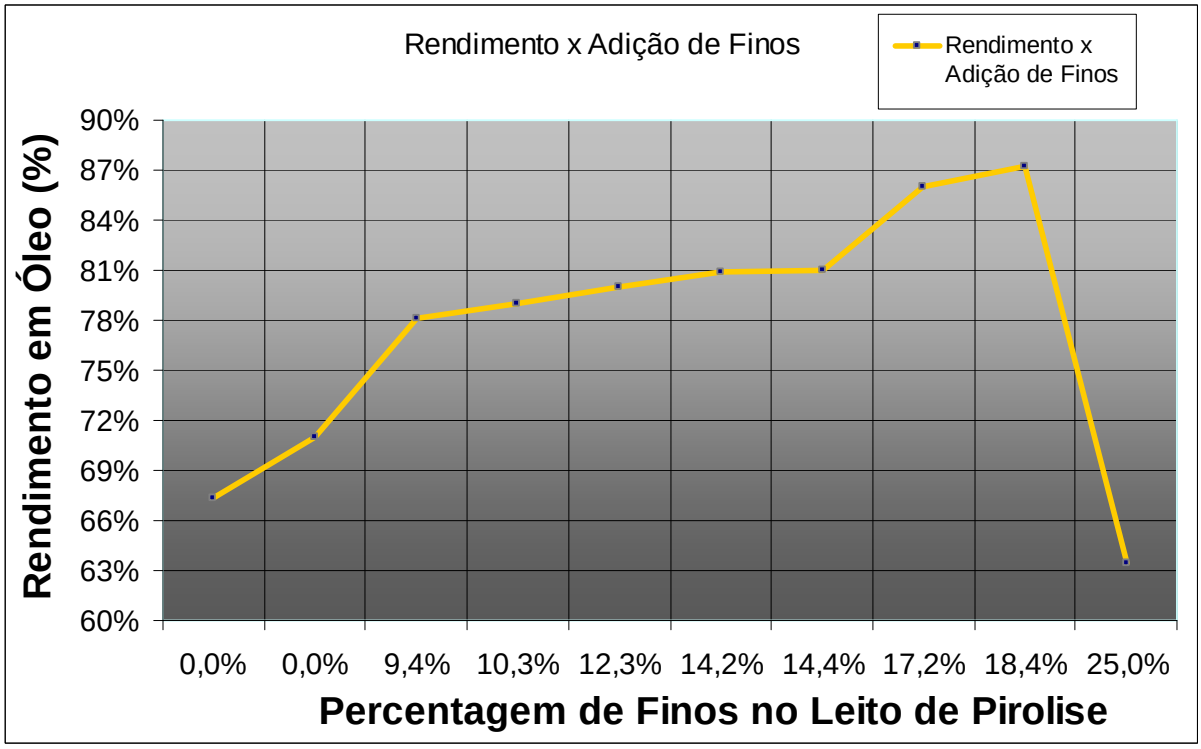

Figura 4.2.4.5 – Gráfico da recuperação de óleo do folhelho pirobetuminoso versus proporção de finos no leito de pirólise.

Eventualmente, com freqüência inferior à 800h/ano, no processo industrial há solicitação de adição temporária de minério de granulométrica considerada fina (>1mm e <11mm) ao processo para auxiliar na troca térmica quando há queda de pressão de pirólise, ou seja, há condição em que os finos no processo (inferior a 3,36mm inclusive) são bastante desejáveis. O aproveitamento de finos no processamento deverá favorecer a conservação das reservas minerais devido ao aumento do aproveitamento do minério.

A deflexão na recuperação de óleo observada no gráfico a partir de 18,4% de finos

no leito, possivelmente, está associada à perda de carga no leito de pirólise, devido à proporção de finos no leito.

Para verificação preliminar das condições de perda de carga do leito poroso com adição de finos foram realizados ensaios em permeâmetro a frio, descrito em 3.3.2.3. Deve-se ressaltar que os ensaios realizados quanto a perda de carga no leito tiveram um número limitado de simulações o que dificulta interpretações mais concretas e generalizações. Foram feitos sete ensaios (incluindo o branco) e os resultados são apresentados na Figura 4.2.4.6. O comportamento da curva resultante dos ensaios realizados demonstra que:

- Com o aumento da adição de finos houve também aumento da perda de carga no leito;
- A partir de 14,2% de finos no leito houve perda de carga acentuada;
- Entre 14,2% e 30,0% de finos no leito a variação da perda de carga tendeu a se estabilizar no mesmo patamar;
- Hipoteticamente, comparando com os ensaios em vaso de pirólise, este impacto acentuado da perda de carga no leito ocorreu depois de mais de 18,4% de finos no leito;
- No processamento do folhelho pirobetuminoso quando eventualmente se adiciona finos (>1mm) esta adição chega a até 10,0% no leito, em massa;

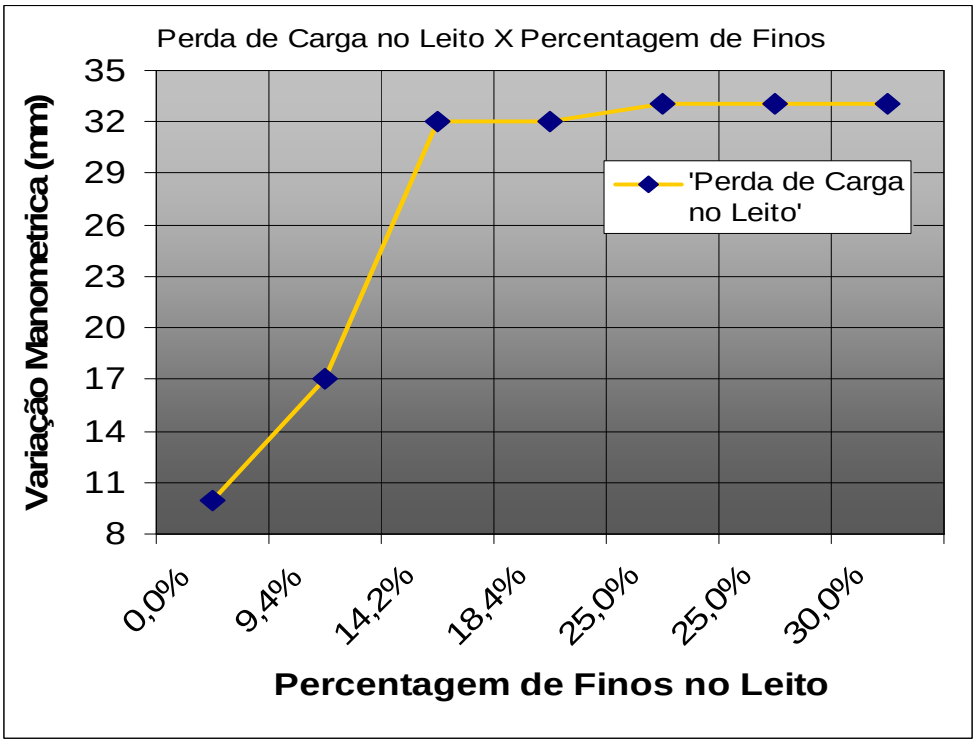

Figura 4.2.4.6 – Gráfico dos ensaios preliminares de perda de carga no leito em função da adição de finos de folhelho pirobetuminoso.

- Considerando estes ensaios preliminares em vaso de pirólise e perda de carga no leito poroso, poderia-se supor, guardadas as proporções das dimensões entre o permeâmetro e as retortas, que a proporção de finos no leito de pirólise deve ser inferior a 14,2%, em massa;
- Os resultados obtidos guardam similaridades com os realizados por Petrobras (1983), conforme apresentado na Tabela 4.2.4.2.

Tabela 4.2.4.2 – Índice de permeabilidade em função da distribuição granulométrica do xisto.

DISPOSIÇÃO DO MATERIAL NO CILINDRO	FAIXA GRANULOMÉTRICA (POL)	COMPOSIÇÃO EM PESO (%)	ALTURA DO CARREGAMENTO (cm)	ÍNDICE DE PERMEABILIDADE
Homogêneo	-2 +1.1/2	63,8	100	144,3
	-1.1/2 +1	36,2		
Homogêneo	-3/4 +1/2	25,1	100	83,4
	-1/2 +1/4	22,8		
Carregamento em camadas	-1 +3/4	52,1	18,2	83,4
	-3/4 +1/2	25,1		
	-1/2 +1/4	22,8		
	-2 +1.1/2	63,8	31,4	
	-1.1/2 +1	36,2		
	-1 +3/4	52,1	18,2	
	-3/4 +1/2	25,1		
	-1/2 +1/4	22,8		
	-2 + 1.1/2	63,8	31,4	
	-1.1/2 +1	36,2		
Homogêneo	-2 +1.1/2	22,7	100	83,4
	-1.1/2 +1	12,9		
	-1 +3/4	33,6		
	-3/4 +1/2	16,2		
	-1/2 +1/4	14,7		
Carregamento em camadas	-1 +3/4	52,1	52,1	83,4
	-3/4 +1/2	25,1	25,1	
	-1/2 +1/4	22,8	22,8	
Homogêneo	-1 +3/4	100	100	113,1
Homogêneo	-3/4 +1/2	100	100	92,1
Homogêneo	-1/2 +1/4	100	100	60,9

Fonte: Petrobras (1983).

Dos resultados da Tabela 4.2.4.1, tem-se que para as distribuições granulométricas com menores dimensões de fragmentos de folhelho pirobetuminoso o índice de permeabilidade foi menor. O maior índice de permeabilidade apresentado é para a

granulometria maior que 1”, ao passo que, o menor índice apresentado ocorreu na menor faixa granulométrica apresentada, <1/2” e >1/4”.

Para verificação preliminar dos impactos com o aproveitamento dos finos de folhelho priobetuminoso, verificou-se também a granulometria das partículas arrastadas para lonas de filtragem do óleo durante o processamento do minério, para se ter um grau de quantificação dos riscos de arraste a partir do aproveitamento de finos (<11mm) no processamento. Verificou-se que mais de 97% do material é passante em 0,17mm, que é aproximadamente 20 vezes menor do que finos de 3,36mm. Os resultados da distribuição granulométrica são apresentados na Figura 4.2.4.7.

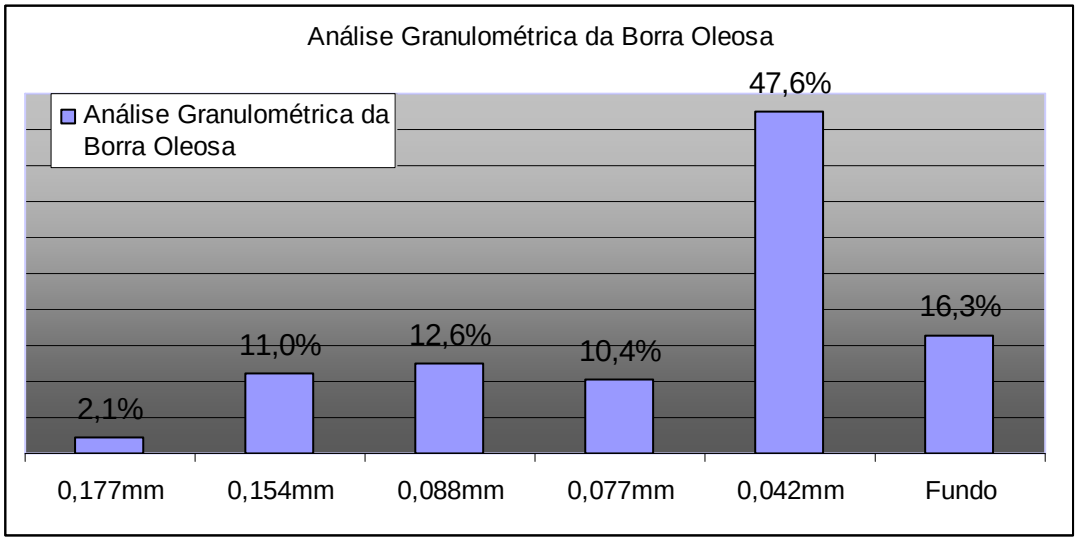

Figura 4.2.4.7 – Análise granulométrica dos finos arrastados no processamento.

De acordo com Petrobras (1983), a análise granulométrica do folhelho pirobetuminoso revela que a quantidade de partículas grosseiras (>1) depois da retortagem é menor do que 40% da quantidade presente na alimentação do processamento. Isto supões que o desgaste das partículas grosseiras durante a retortagem contribui sobremaneira para geração de partículas finas, inclusive, com dimensões dentro da faixa das partículas que são arrastadas.

4.2.5 Aproveitamento dos finos no processamento: peneiramento

Os ensaios preliminares de bancada foram realizados com finos >3,36mm. Considerando que os ensaios realizados por si só não são conclusivos, uma alternativa para dar continuidade a este trabalho é realizar uma fase de testes, graduais, em escala industrial para se avaliar os resultados provenientes do aproveitamento dos finos no processamento. Para estes testes na planta industrial, ou mesmo para o aproveitamento definitivo de finos (>3,36mm) será necessário rever a abertura das peneiras, bem como, o dimensionamento da área de peneiramento para que a eficiência do peneiramento esteja dentro de padrões satisfatórios. Para estas considerações se utilizará a abertura de 4mm, invés de 3,36mm, por ser comercialmente mais convencional utilizar valores inteiros em mm ou frações de polegadas.

Atualmente as peneiras do peneiramento final (Figura 4.2.5.1) que separam o minério pelo tamanho mínimo (*down size*), utilizam apenas um dos seus dois deques (um nível) para separar o material, ficando o segundo apenas como desaguador, usado para separar os finos da água de lavagem. Uma alternativa para se aumentar a área de peneiramento usando as mesmas peneiras é fazer uso do primeiro e segundo deque destas peneiras (Figura 4.2.5.2).

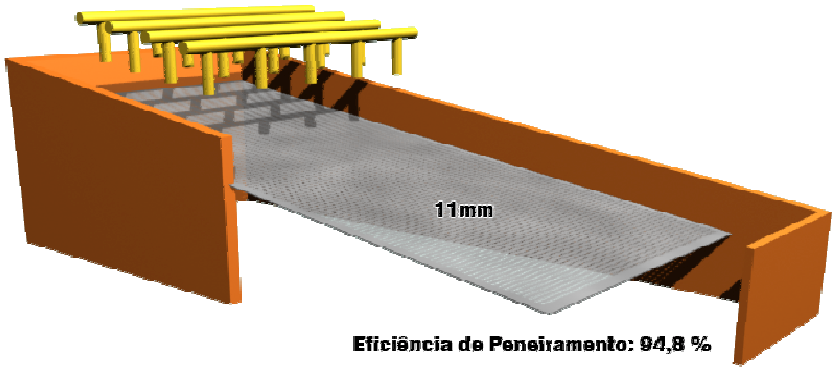

Figura 4.2.5.1 – Peneira final antes da mudança de *down size.*

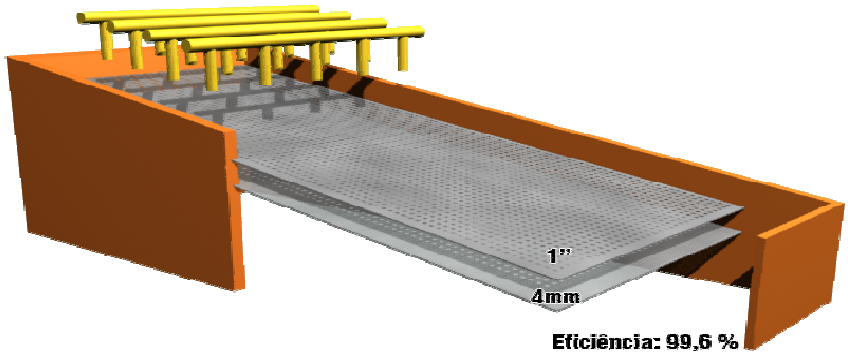

Figura 4.2.5.2: Peneira final para *down size* de 4mm.

Bem como as peneiras do peneiramento terciário, também separam o minério pelo tamanho mínimo, terão que ser modificadas, a configuração atual está representada na figura 4.2.5.3, e a configuração para *down size* de 3,36mm (considerando 4mm) está representada na Figura 4.2.5.4. O peneiramento terciário é responsável por separar o minério, e enviá-lo para as pilhas de homogeneização.

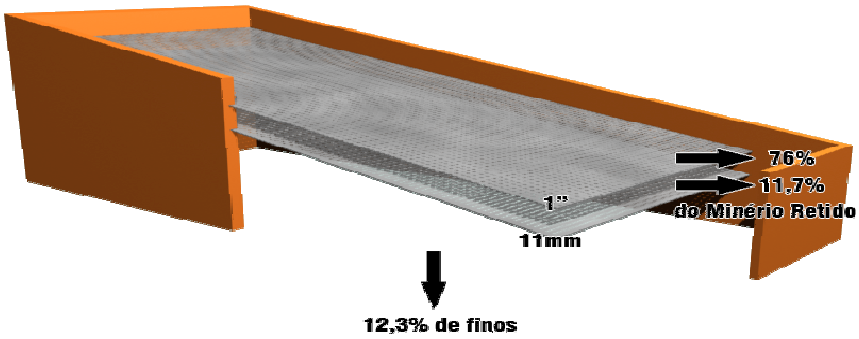

Figura 4.2.5.3 – Peneira terciária antes da mudança de *down size.*

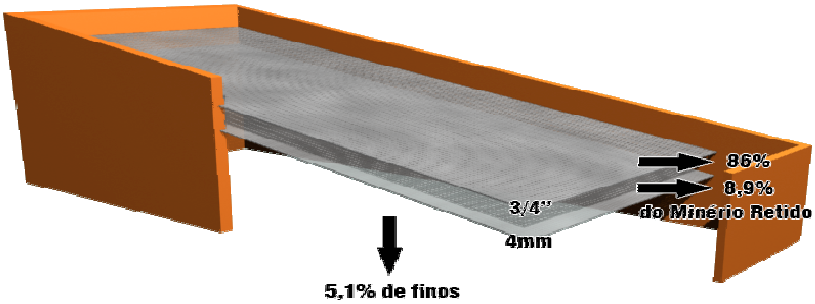

Figura 4.2.5.4 – Peneira terciária depois da mudança de *down size.*

Considerando o aproveitamento dos finos (>3,36mm) no processamento, exceto os finos ROM da camada superior devido a sua contaminação por argila, as perdas com finos cairia pela metade, deixaria de ser 20,9% do ROM e passaria a 9,5%, ou seja, haveria um aumento de 14% no aproveitamento do folhelho pirobetuminoso; este aumento de aproveitamento se refletem diretamente nas reservas do minério e está representado na Figura 4.2.5.5.

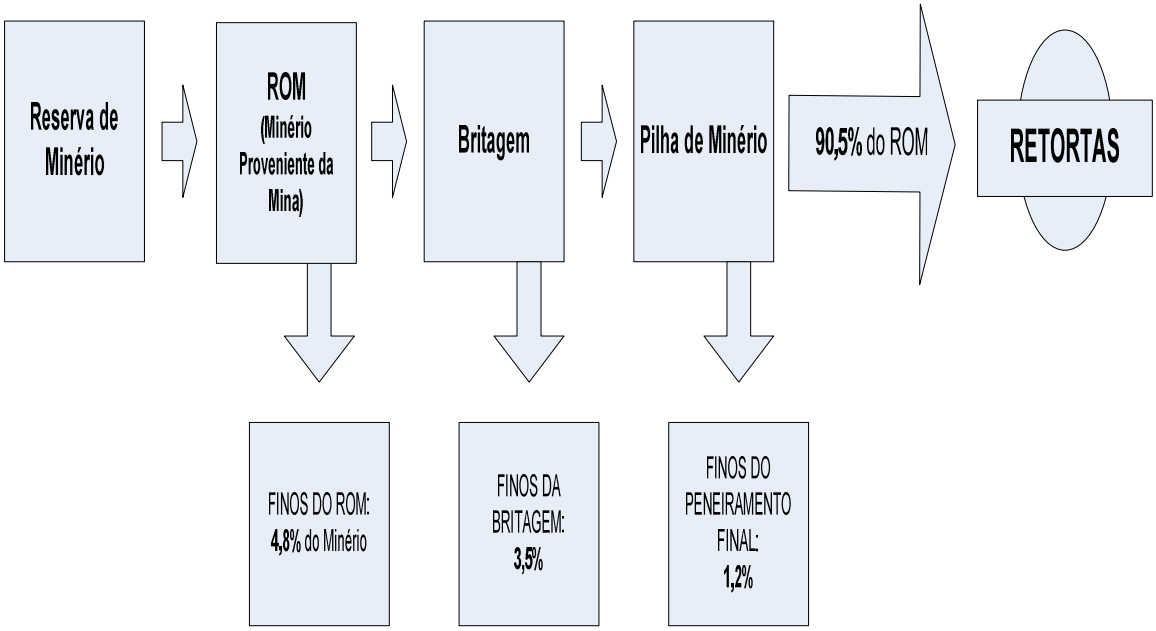

Figura 4.2.5.5 – Fluxograma do aproveitamento do minério após redução *down size* para 4mm.

Com a doção do down sizem 3,36mm as perdas em relação as reservas *in situ*,

seriam as seguintes:

- As perdas de minério na mina representam 12% (sendo 7,1% em finos de minério) em relação as reservas *in situ*, com as soluções propostas/adotadas estas perdas podem ser reduzidas para 6,3% (4,6% de perdas em finos) das reservas *in situ*, ou seja, 47,5% de redução das perdas identificadas;
- As perdas de minério na etapa de tratamento de minérios são de 12,9% em relação as reservas *in situ*, devido a geração de finos de minério na britagem e empilhamento, com as soluções propostas/adotadas estas perdas podem chegar a 4,5% das reservas *in situ*.

4.3 AUMENTO DO APROVEITAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO NO PROCESSAMENTO

Existe uma série de variáveis que podem afetar diretamente o índice de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso no processamento. Destas variáveis algumas estão diretamente relacionadas com as condições do processamento, e outras relacionadas com as propriedades e condições físicas do minério a ser processado. Das variáveis relacionadas com o condicionamento físico do minério, a granulometria e a umidade estão, neste trabalho, sendo envolvidas em rotas para se obter ganhos na etapa de processamento do folhelho pirobetuminoso. Nesse subitem do trabalho atenção especial será dada a abordagem sobre umidade do folhelho pirobetuminoso e suas implicações no índice de recuperação de óleo no processamento. Para efeito de aproveitamento de folhelho pirobetuminoso no processamento será considerado o seu rendimento médio em óleo, e convertido este rendimento médio em percentual de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso. O rendimento do processamento em óleo é calculado da seguinte forma.

Rendimento em óleo = Produção de óleo medida nos tanques / t_a x m_x

Onde:

t = teor de óleo contido no folhelho pirobetuminoso na alimentação das retortas;

m = massa de folhelho pirobetuminoso na alimentação da retorta em dado período.

Desta forma pode-se considerar que o a percentagem mássica aproveitada no processamento é diretamente proporcional ao rendimento.

4.3.1 **Recuperação de óleo do folhelho pirobetuminoso no processamento**

A recuperação do bem mineral (bem de interesse presente no minério) no processamento do folhelho pirobetuminoso é usualmente representada pela recuperação de óleo, também chamada de rendimento do processo em óleo. A meta adotada geralmente esta na faixa entre 84 a 86%, contudo os resultados das médias dos últimos 10 anos, de acordo com a figura 4.3.1, implicam que se conseguiu apenas por cerca de 40% deste tempo atender a meta. A média histórica considerada para o rendimento do processamento em óleo é de 82%.

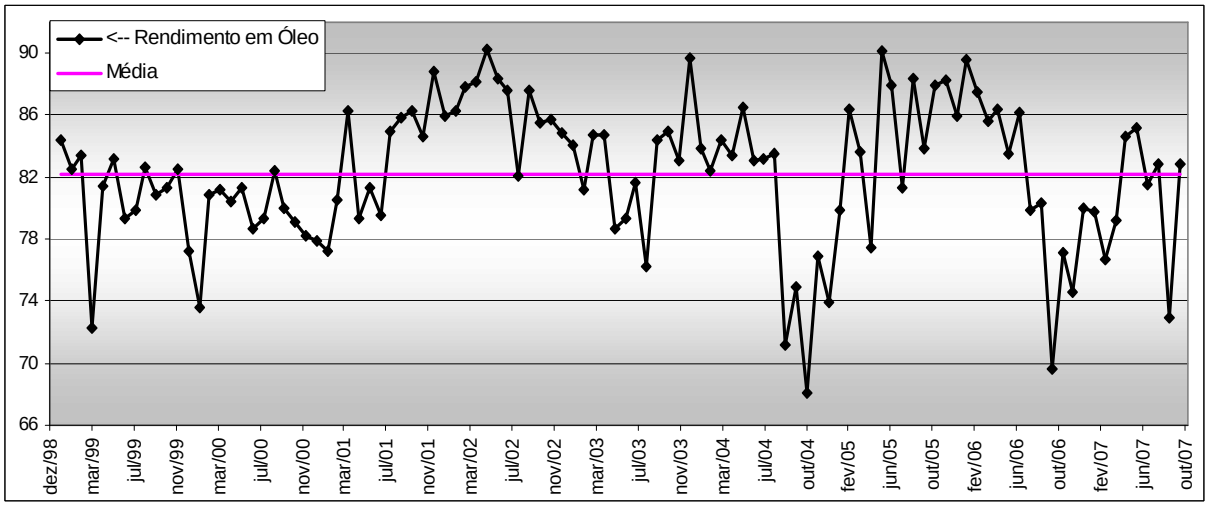

Figura 4.3.1 – Série histórica da recuperação em óleo do folhelho pirobetuminoso.

Dados mais recentes do ano de 2008, conforme figura 4.3.2, não diferem, em termos de comportamento, da série histórica apresentada na figura 4.3.1.

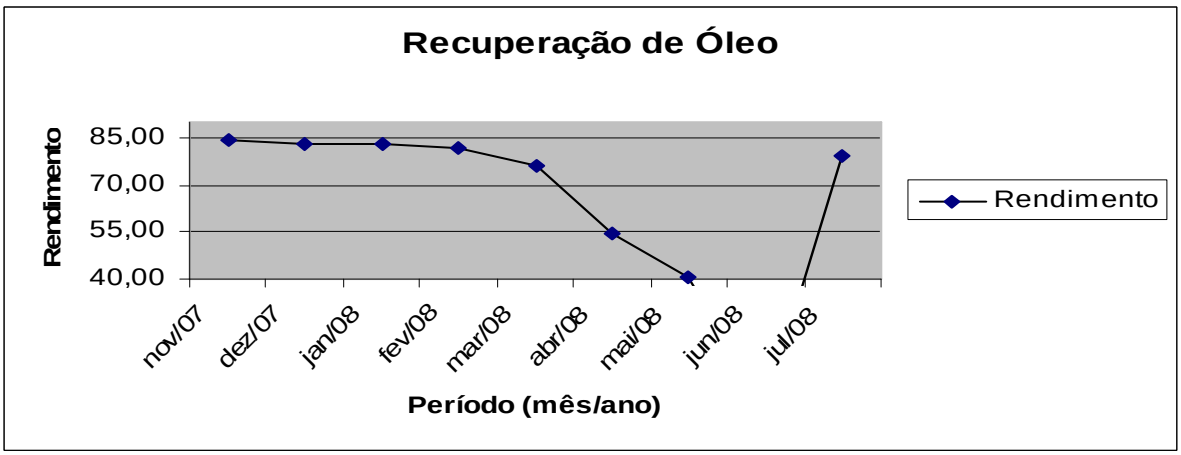

Figura 4.3.2 – Recuperação em óleo do folhelho pirobetuminoso 1º semestre 2008.

As principais justificativas utilizadas para interpretar os resultados extremos (picos de alta e baixa) de rendimento em óleo no processamento são:

- Final de campanha das retortas, ou seja, período próximo à necessidade de uma parada para manutenção geral;
- Variação acentuada em propriedades termoquímicas e/ou variações mineralógica do folhelho pirobetuminoso.

Partindo destas duas hipótese gerais, para interpretar dois mínimos da Figura 4.3.1, (out. de 2004 e out. 2006) no 1º semestres de 2003 a atual mina Rio das Pedras estava em fase de conclusão da sua abertura, sendo que no 2° semestre o minério processado passou a ser exclusivamente desta nova mina. Já o caso de outubro de 2006 nenhuma das duas principais hipóteses estavam ocorrendo evidentemente. Já na Figura 4.3.2 a queda de rendimento em óleo acompanhou o final de campanha do Módulo Industrial, que teve parada iniciada em meados de maio de 2008.

A investigação quanto às variações do rendimento em óleo do processo é um assunto de suma importância, portanto, minimizar o impacto negativo das variáveis conhecidas sobre o rendimento em óleo é uma rota que merece atenção continuada, além, de se atentar também para investigação de outras variáveis possivelmente correlacionáveis.

4.3.2 **Redução da umidade e aumento da recuperação de óleo**

A umidade é uma das variáveis físicas do folhelho pirobetuminoso que podem impactar diretamente a recuperação de óleo na etapa de processamento. Segundo Rajagopal *et al.* (1986), em trabalho sobre o PETROSIX®, através da pré-secagem e/ou pré-aquecimento da matriz mineral a eficiência termodinâmica do processamento poderia ser melhorada.

O folhelho pirobetuminoso tem água em sua composição, em média equivale a 1,5% em massa. O teor de umidade do minério é de 2 a 4%, em massa. E ainda há a adição de água livre que ocorre por conseqüência da lavagem do minério no peneiramento final (peneiramento a úmido), na unidade de tratamento de minérios. Esta lavagem é feita para auxiliar a eficiência do peneiramento na remoção de finos (<11mm), principalmente os finos agregados à superfície do minério que alimenta o processo. Segundo Luz *et al.*(2004) os peneiramentos industriais a seco são realizados, normalmente, em frações granulométricas de até 6 mm, entretanto, é possível peneirar a seco com eficiência razoável em frações de até 1,7mm. A lavagem do minério na UN SIX acarreta em aumento de umidade do minério que, por sua vez, gera perdas térmicas no processo exigindo maior consumo de energia específica para um dado grau de recuperação de óleo. De acordo com Jaber *et al.* (2001) a secagem do xisto antes da pirólise é indispensável, para evitar que a água absorva na retorta o calor destinado às reações de retortagem.

A proposta aqui neste trabalho não é necessariamente a secagem do minério, que é uma proposta mais audaciosa, e sim a substituição do peneiramento a úmido, por peneiramento a seco.

No leito de pirolise tem-se de 2,5 a 3,0% em massa de água livre em função desta lavagem do minério. A água livre no leito de pirolise, em função da umidade do minério, equivale em massa a mais de 6.000 t/mês, esta umidade, além de perdas térmicas, gera também processo de corrosão nas peneiras e no revestimento interno do topo das retortas.

A água tem calor latente muito elevado, ou seja, a quantidade de calor que cada grama de água precisa para ser vapoprizada é de 540cal/g. Já para a volatilização do querogênio o calor de reação é cerca de três vezes menor que o da vaporização da água (aproximadamente 180 cal/g), assim a vaporização da água no processamento equivale a cerca de 1% do custo total e, 8% do custo energético.

Uma estimativa simples para os ganhos de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso no processamento, em caso de eliminação da água livre, e substituição da massa horária de água por massa de folhelho pirobetuminoso, seria o seguinte:

- considerando que por dia são processados 7.800 t de folhelho pirobetuminoso (PETROBRAS a, 2009), por mês esta produção equivale a 234.000 t de folhelho pirobetuminoso;
- aplicando o rendimento médio do processamento sobre esta quantidade mensal de folhelho pirobetuminoso processado, ter-se-a 191.880 t de folhelho pirobetuminoso aproveitado, ou seja, removido todo o óleo;
- substituindo a massa mensal de água livre por folhelho pirobetuminoso e aplicando o rendimento médio do processamento, ter-se-ia 82% de 6.000 t/mês, que é igual a 4.920 t / mês a mais de minério processado e aproveitado;
- este aumento de aproveitamento do folhelho pirobetuminoso equivale a 2,6 %, em massa;
- quer dizer que, o aproveitamento do folhelho pirobetuminoso que era de 82% passa a ter um incremento de 2,6%, somando 84,6% de aproveitamento no processamento. Para uma estimativa conservadora se considerará 84% de aproveitamento do minério no processamento.

Para viabilizar a eliminação da água sem prejuízos quanto à eficiência do peneiramento para remoção dos finos, faz-se necessário rever o sistema de peneiramento da unidade de tratamento de minérios, na busca por melhorias a partir

dos parâmetros envolvidos no peneiramento a seco. A premissa básica que o sistema de peneiramento a seco deverá atender é obter uma eficiência de remoção de finos pelo menos igual ao praticado com o peneiramento a úmido.

O cálculo para eficiência de peneiramento, para remoção de finos, de acordo com a Metso (2005) é a eficiência de remoção dos passantes, que é quando o produto esperado é o material retido na tela da peneira, neste caso deseja-se o mínimo de material que deveria ser passante junto com o produto retido.

Ainda de acordo com Metso (2005) a eficiência de remoção dos passantes é dada por E_1 ou E_2:

$$E_1 = 100 - b$$

Onde: b = % de passantes no retido como % do retido.

$$E_2 = \frac{\text{\% (ou t/h) de retido na alimentação}}{\text{\% (ou t/h) da alimentação que é realmente retida}} \times 100$$

No dimensionamento de peneiras, para Metso (2005), cada deque deve ser considerado, para efeito de cálculo, como se fosse uma peneira isolada de um deque.

De acordo com Luz *et al.* (2004) dimensionar peneiras significa calcular as dimensões das suas superfícies em função da capacidade requerida, onde, duas condições independentes devem ser atendidas: área da tela e espessura do leito. A área total A pode ser definida por:

$$A = \frac{S}{C \times d \times F_M}$$

Onde:

S = quantidade de material passante na alimentação que atravessa a peneira por hora (t/h);

C = capacidade básica de peneiramento (t/h x 0,0929m²);
d = peso específico do material alimentado / 1.602;
F_M = fatores modificadores.

Baseando-se na expressão para cálculo da área de peneiramento, pode-se dizer que, quanto maior a quantidade de material que precisa ser separado (ser passante na abertura da peneira) maior a necessidade de área de peneiramento. Da mesma forma, quanto maior a área de peneiramento, maior será a chance de partículas, que tenham dimensão inferior a abertura da peneira, passarem, ou seja, maior será a eficiência de remoção dos passantes. E já que, cada deque de uma peneira, para efeito de cálculo, deve ser considerado uma peneira isolada, pode-se concluir que:

- para uma mesma quantidade de material passante na alimentação de uma determinada peneira, se para esta mesma peneira forem disponibilizados mais deques, então a área disponível para peneiramento será aumentada, e a eficiência de peneiramento (de remoção de passantes) também.

Para a planta de tratamento de minérios do estudo de caso realizado, as peneiras do peneiramento final e do escalpe principal, que operam no regime a úmido, são peneiras de dois deques, contudo, utilizam apenas um dos deques para separar o material, ficando o segundo deque para desaguar os finos passantes. A utilização do segundo deque destas peneiras para auxiliar na remoção dos finos, no regime a seco, será de suma importância. As figuras da configuração atual e proposta para o peneiramento final são equivalentes às Figuras 4.2.5.1, 4.2.5.2 apresentadas em 4.2.5 (aproveitamento dos finos no processamento: peneiramento). O segundo deque destas peneiras, bem como as do peneiramento terciário, deverá ter sua alimentação reduzida e área aberta maximizada para que a eficiência não seja prejudicada.

> As malhas retangulares são mais eficientes que as malhas quadradas, porque as laterais da malha vibram e desta forma libertam partículas presas, entupindo menos. Elas também tem maior facilidade de fazer passar as partículas placóides (chapinha). Entretanto, a análise granulométrica do passante mostrará a presença de material maior que a malha, até 1,5 vezes CHAVES *et al.* (1999).

No regime de peneiramento a seco, a eficiência de remoção de finos do peneiramento terciário será preponderante para garantir a não necessidade de lavagem no peneiramento final para remoção, principalmente, de finos agregados ao minério. Uma configuração da peneira com distribuição de material reduzindo a alimentação do segundo deque, cuja distribuição está baseada no mapeamento granulométrico do circuito de britagem, está representada na Figura 4.3.2.1.

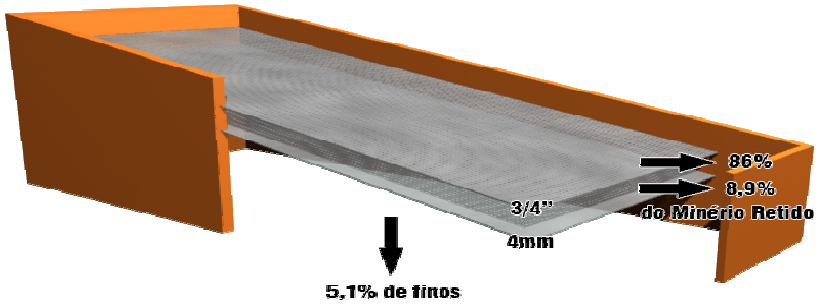

Figura 4.3.2.1 – Peneira terciária para para *down size* de 4mm.

Ainda no peneiramento final, tem-se a disposição para atender ao processamento no módulo industrial, três peneiras, sendo que usualmente apenas 2 operam, e uma terceira peneira fica em aguardo (*stand by*). A utilização da terceira peneira forneceria um aumento de 1/3 na área do peneiramento final. Esta disponibilidade de operação das três peneiras, de acordo com a equipe de manutenção do tratamento de minérios, poderia ser de 70% do tempo efetivo, de forma que cada peneira teria assegurado para manutenção três dias por mês.

Para o peneiramento escalpe, apesar da vantagem de se utilizar o 2º deque para aumento da eficiência do peneiramento, esta solução pode ter um caráter apenas provisório, pois, ainda há a questão da sua capacidade que precisa ser aumentada para pelo menos atender tranquilamente a 100% do minério da camada superior

oriundo da mina. O prédio onde é instalada a peneira escalpe tem área bastante limitada, não caberia, por exemplo, mais uma peneira do porte da atual. Uma alternativa para se resolver a questão da necessidade de capacidade para atendimento pleno, de pelo menos, o folhelho pirobetuminoso da camada superior, é adotar uma peneira de três deques. A Figura 4.3.2.2 apresenta como seria esta configuração com a devida distribuição do minério ao longo dos deques, em função da granulometria de alimentação.

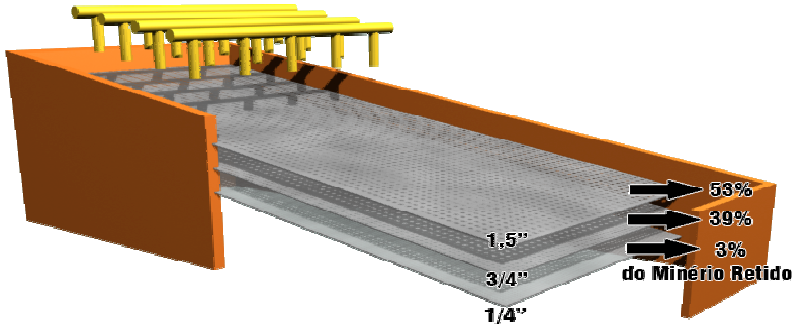

Figura 4.3.2.2 – Peneira com três deques para escalpe.

Ainda para minimizar os problemas de capacidade de alimentação do peneiramento escalpe, uma alternativa proposta em 4.2.1 diz respeito diretamente a este assunto, referindo à adequação da abertura da peneira 1 (grelha da britagem primária), reduzindo sua abertura de 6” para 4”, onde seria feita uma adequação do tamanho máximo de alimentação da britagem secundária, de acordo com Luz *et al.* (2004).

O peneiramento escalpe em regime a seco ainda agrega mais uma vantagem para o sistema de peneiramento, pois o peneiramento terciário, e até mesmo o peneiramento final, é prejudicado com a umidade do peneiramento escalpe, já que, a alimentação, do peneiramento terciário e final, tem também o material retido a úmido no peneiramento escalpe. Segundo Chaves *et al.* (1999) o efeito da umidade é especialmente sensível quando há grande quantidade de partículas finas, pois a área específica destas partículas é muito grande. A água na superfície promove um

efeito capilar aproximando as partículas e mantendo-as juntas e fazendo as partículas mais finas aderirem-se às partículas maiores, e também, faz com que as partículas aglomeradas prejudiquem a eficiência do peneiramento.

Entre os parâmetros do peneiramento para se trabalhar a eficiência, estão também:

- Amplitude e freqüência da vibração das peneiras;
- Tempo de residência do minério nos deques das peneiras;
- Sentido da rotação do motor de vibração da peneira (avaliar sentidos pró-fluxo e contra-fluxo);

Segundo Metso (2005) para se obter uma boa qualidade de separação é necessário ter-se uma relação certa entre amplitude e a freqüência. Sendo que:

- para malha maior: a amplitude deve ser maior e a frequência menor;
- para malha menor: a amplitude deve ser menor e a frequência maior.

Desta forma, como está se tratando de redução de malha, redução de tamanho de abertura de peneira, deve-se optar por trabalhar para redução da amplitude e aumento da frequência das peneiras. Uma proposta encaminhada foi a adoção de inversor de frequência para se realizar simulações nas peneiras para se avaliar qual seria a freqüência e amplitude ideal para cada peneira

Sobre o sentido de rotação, para aumento do tempo de residência do minério na peneira, o sentido adotado convencionalmente na unidade de tratamento de minérios é o de pró-fluxo, ou seja, no sentido da descarga das peneiras. Realizou-se testes de inversão de fluxo, invertendo a rotação dos motores das peneiras, a partir da inversão de fases, nas peneiras que alimentam a britagem secundária (peneira 3) e a britagem terciária (peneira 4), bem como, nas peneiras terciárias (peneiras 5 A, B, C, D) e peneiramento final. O resultado em todas as peneiras foi que o acumulo de material retido sobre a peneira foi crescente, de forma que, não se conseguiu funcionar nenhuma das peneiras por tempo superior a 30 minutos. Este resultado para as peneiras, principalmente as que alimentam as britagens secundária e

terciária, que não suportaram mais que dez minutos operando em sentido contra-fluxo, levanta a hipótese de que estas peneiras estão dimensionadas no limite de capacidade de operação.

A redução da umidade do minério, principalmente com a extinção da lavagem no peneiramento, podem gerar ainda os seguintes benefícios:

- Redução de custos com manutenção de barragem para decantação de finos;
- Aquisição de conhecimento agregado sobre processamento de xisto em regiões cuja lavagem do xisto seja inviável devido à escassez de água.

As perdas de minério na etapa de processamento, devido ao índice de recuperação em óleo, representam 14,4% das reservas *in situ* e, com a extinção da lavagem do minério estas perdas podem ser reduzidas para 12,4% das reservas *in situ*. As perdas de minério na cadeia produtiva (mina + tratamento de minérios + processamento) somam 39,3% de perdas da reserva *in situ e,* estas perdas podem chegar a 23,2% com as soluções propostas adotadas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO PARA MODELAGEM TERMOQUÍMICA DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO

O planejamento de lavra tem duas orientações principais: de um lado a produção e do outro o cliente, que geralmente é o processamento mineral. Na orientação para a produção visa-se a quantificação de reservas e seqüenciamento das operações mineiras, no tempo e no espaço, baseada em viabilidade técnica e econômica. Na orientação para o cliente visa-se a compreensão das restrições quanto à qualidade do minério e aplicação de ferramentas de controle para atendê-las. No caso do aproveitamento do folhelho pirobetuminoso no processo PETROSIX® existem propriedades que podem ser consideradas na caracterização e modelagem da jazida e que podem implicar em maior controle da lavra e maior previsibilidade para o

cliente.

Na gênese do Subgrupo Irati houve diversos ciclos deposicionais com variação nas taxas de bioprodutividade, o que pode corroborar com a hipótese de variação siginificativa das propriedades termoquímicas do minério na jazida. Considerando esta hipótese um plano de experimento contendo propriedades térmicas foi desenvolvido para ser realizado com amostras de sondagem do minério ao longo da jazida, para se modelar este comportamento e concluir se há ou não variação significativa ao longo do espaço.

Na Figura 4.4.1 é apresentado, em planta, a malha de sondagem executada na mina Dois Irmãos que entrará em operação a partir de 2010, e tem prevista uma vida útil de 10 anos. Para os furos de sondagem executados e amostras geradas, tem-se inserido nos ensaios de caracterização das reservas desta mina, análises de propriedades termoquímicas do folhelho pirobetuminoso.

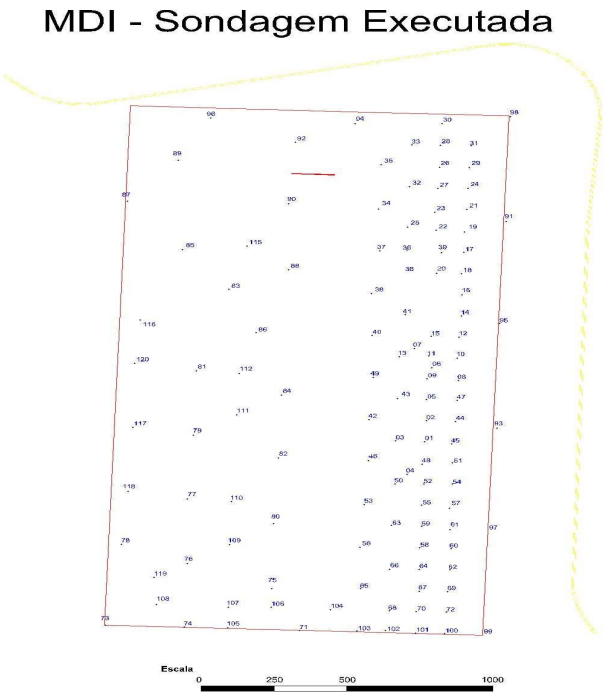

Figura 4.4.1 – Malha de sondagem da Mina Dois Irmãos

As propriedades térmicas a serem analisadas, em função de algumas propriedades já conhecidas do folhelho pirobetuminoso, e por interesse da equipe de otimização do processamento com apoio da geologia dedicada à internacionalização do PETROSIX®, serão as seguintes:

- Poder calorífico superior;
- Poder calorífico inferior;
- Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio;
- Carbono Mineral;
- Análise Termogravimétrica (TGA)
- TG/DTA (Velocidade de Retortagem)
- Vaso de Pirolise
- Gás Fischer
- Condutividade Térmica
- Calor Específico (cp)
- Difusividade (α)

De posse dos resultados destas análises será necessário realizar modelagem da jazida e posterior análise multivariável, para identificação de possíveis variações que justifiquem perdas na recuperação de óleo. Este banco de dados irá gerar subsídios para uma maior previsibilidade quanto às condições de processamento do minério.

5 CONCLUSÕES

De todo trabalho realizado em prol de se obter ganhos através do maior aproveitamento do folhelho pirobetuminoso e, consequentemente, aumento da recuperação das reservas. Os resultados atingidos e soluções encaminhadas reforçam a importância de se desenvolver análises diretas da cadeia produtiva, principalmente no que diz respeito à interface entre os processos de uma mesma cadeia.

Quando há perdas significativas de minério na cadeia produtiva a redução destas perdas contribui substancialmente para a conservação e materialidade das reservas.

Os ganhos para gestão de recursos e reservas através do aumento do aproveitamento do folhelho pirobetuminoso no estudo de caso realizado, apresentou como relevante os seguintes aspectos:

- Em relação às reservas *in situ* as perdas de minério na cadeia produtiva (mina + tratamento de minérios + processamento) estão assim distribuídas:
    - mina: 12,0%;
    - tratamento de minérios: 12,9% ;
    - processamento: 14,4%;
    - total das perdas de minério: 39,3%.
- As perdas de minério na cadeia produtiva podem ser reduzidas em 41%, ou seja, ter-se-á perdas de 23,2% invés de 39,3% do minério *in situ* se as seguintes condições forem atendidas:
    - perda do topo do minério da 1ª camada limitada a espessura de 0,15m;
    - perda de minério da 2ª camada em contato com a pilha de estéril limitada, em massa, a 0,01% da 2ª camada;
    - aproveitamento, no processamento, dos finos do minério menor que 11 e maior que 4mm, exceto, por hora, os finos oriundos da mina do minério da 1ª camada por serem mais pobres em teor de óleo (<6%) e terem contaminação de argila da própria camada;
    - extinção da lavagem do minério no peneiramento final.

- Considerando a redução de 41% das perdas de minério na cadeia produtiva a distribuição em cada processo da cadeia fica da seguinte forma:
    - mina: 6,3%;
    - tratamento de minérios: 4,5%;
    - processamento: 12,4%;
    - total das perdas de minério: 23,2%.
- O aproveitamento dos finos (<11mm) do folhelho pirobetuminoso no processamento é limitado pela perda de carga no leito de pirólise, sua proporção no leito tem que ser controlada;
- Considerando a disponibilidade real de finos (>4mm e <11m) do folhelho pirobetuminoso ter-se-á no processamento, em seu leito de pirólise, uma proporção, em massa, de no máximo 11% de finos em relação à quantidade total de minério;
- O grau de aproveitamento do minério no processamento, devido ao índice de recuperação de óleo, é o menor dentro da cadeia produtiva, desta forma esforços no sentido de aumentar esta recuperação podem representar ganhos significativos quanto ao aproveitamento do folhelho pirobetuminoso, pois para perdas totais de minério *in situ* em 23,2%, as perdas no processamento representam 53% destas. Uma alternativa para se reduzir estas perdas é reduzir o *top size* do minério, considerando, principalmente, que o mesmo tem baixa condutividade térmica, o que causa grande gradiente de temperatura intrapartícula durante o processo de pirólise;
- Experiências referentes ao peneiramento sem lavagem podem agregar valor para projetos de processamento de folhelho pirobetuminoso em regiões que haja escassez de água;
- A redução do *top size* do minério e a extinção da lavagem no peneiramento final poderão auxiliar a reduzir o desvio entre a recuperação de óleo projetada e realizada;
- A caracterização do corpo mineralizado de folhelho pirobetuminoso, quanto às propriedades termoquímicas, é um caminho para se reduzir as incertezas relativas à influência da qualidade do minério no índice de recuperação de óleo

no processamento.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros sugere-se os seguintes estudos de viabilidade técnica e econômica para aumento do aproveitamento do folhelho pirobetuminoso:

- aglomeração com os finos (<4mm), exceto finos gerados na mina na 1ª camada de minério, ou seja, 54% do total de finos <4mm poderão ser sujeitos à aglomeração com novos materiais ligantes;
- redução do *top size* do minério para 2,5”;
- substituição da malha da peneira 1 da unidade de tratamento de minérios por abertura equivalente ao *top size* adotado para o processo, de forma que, todo material passante nesta peneira e retido na peneira 2 (escalpe) seja transportado direto para a pilha de homogeneização evitando rebritagem desnecessária e impactos à eficiência do peneiramento terciário.

Avaliar a viabilidade técnica e econômica de se aproveitar o siltito da Formação Serra Alta e do Subgrupo Irati como substituto da areia para construção civil, em algumas aplicações.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ABREU, S.F. **Recursos minerais do Brasil.** 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

2. ALEGRE, H. K. P.; PADULA, V. T. Xisto: recursos e reservas da Formação Irati. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO: óleo e gás cruzando novas fronteiras, 3º, 1986, Rio de Janeiro: 1986. **Resumos.** Rio de Janeiro: IBP, 1986.

3. ALEGRE, H. K. P. **Adequação das reservas e recursos de xisto da Formação Irati com o novo código de reservas da Petrobras.** São Mateus do Sul: PETROBRAS/SIX, 1988.

4. ALEGRE, H. K. P. Critérios para a estimativa das reservas de xisto. In: SEMINÁRIO DE AVALIAÇÃO DAS FORMAÇÕES, 1989, Aracaju. **Resumos.** Aracaju: Petrobras, 1989.

5. ALMEIDA, A. R. F. **Investigação do mecanismo de desvolatização de partículas de xisto.** 2005. 122 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

6. ARAÚJO, L.M.; RODRIGUES, R.; SCHERER, C.M.S.S. Expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequencias deposicionais Irati. In: SIMPÓSIO DE INTERPRETAÇÃO EXPLORATÓRIA, 3º, 2001, Rio de Janeiro. **Resumos.** Rio de Janeiro: Petrobras, 2001.

7. AZEVEDO, R. B. **Modelo de gerenciamento de informações na cadeia de valor de mineração e de petróleo.** 2007. 207 p.Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

8. CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. **Teoria e prática do tratamento de minérios:** britagem, peneiramento e moagem. São Paulo: Signus Editora, 1999. v. 3.

9. CHEN, W.J.; NUTTALL, H. E. TGA study of colorado shale and new model for pyrolysis. In: AICHE NATIONAL MEETING, 86th**,** 1979, Huston, USA. **Proceedings.** 1979.

10. CHEUNG, Y.; BAL, J. Process analysis techniques and tools for business improvements. **Business Process Management Journal**, v. 4, No. 4, p. 274-290, 1998.

11. COSTA NETO, C. Xistos oleígenos**:** matéria prima que o Brasil tem. **Química Nova**, Rio de Janeiro, p. 64 - 103, abril 1980.

12. DANA, J. D. **Manual de mineralogia.** Rio de Janeiro: EDUSP, 1969. 2v.

13. DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODOVIAS. **Sondagem de reconhecimento pelo método rotativo.** http://www1.dnit.gov.br/arquivos_internet/ipr/ipr_new/normas/DNER-PRO102-97.pdf.
Acesso em 14 junho 2009.

14. FONTANA, L.F. **Biodegradação do óleo árabe leve em sedimento marinho.** 2004**.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Rio Janeiro-RJ, 2004.

15. GAETNER, E.; PACHECO, R. A carta de controle como ferramenta metrológica na comparabilidade entre a área operacional e a laboratorial na indústria do xisto. In: CONGRESSO DA QUALIDADE EM METROLOGIA, 2008, São Paulo. **Resumos.** São Paulo: Rede Metrológica do Estado de São Paulo, 2008.

16. HACHIRO, J. **Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo.** 1991**.** 175 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

17. HACHIRO, J.; COIMBRA, A. M.; MATOS, S. L. F. O caráter cronoestratigráfico da Bacia do Paraná. In: SINPÓSIO SOBRE CRONOESTRATIGRÁFIA DA BACIA DO PARANÁ, 1993, Rio Claro. **Resumos.** Rio Claro: UNESP/SBG, 1993. p. 72 – 74.

18. HACHIRO, J. **O subgrupo Irati (neopermiano) da Bacia do Paraná**. 1996. 196 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

19. HACHIRO, J.; COUTINHO, J. M. V**.** Distribution, mineralogy, petrography, provenance and significance of permian ash-carrying deposits in the Paraná Basin**. Geologia USP.** Série Científica, São Paulo, v.5, n. 1, p. 29 - 39, junho 2005.

20. JABER, J. O.; MOHSEN, M. S. Free-moisture removal from oil shales. **International Journal of Thermal Sciences.** v. 40. p. 850 – 863, 2001.

21. LISBOA, A. C. L. **Investigations on oil shale particle reactions.** 1997. Thesis (Doctor of Philosophy) - University of British Columbia, Canadá, 1997.

22. LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de minérios.** 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 867p.

23. MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em sistemas particulados.** Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 1997. 192 p.

24. METSO MINERALS. **Manual de britagem**. 6. ed. Sorocaba: Grafilínea, 2005.

25. MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental.** 1997. 225 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

26. MUHLMANN, H. **Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná.** Ponta Grossa: Petrobras/Dexpro/Divex/Desul, 1974.

27. PAN, Z.; FENG, H. Y.; SMITH, J. M. Rates of pyrolyses of Colorado oil shale. **Aiche Journal.** v. 31, p. 721 – 728 (1985).

28. PETROBRAS. **Ocorrências de xisto no Brasil:** levantamentos e programações**.** Curitiba: PETROBRAS, 1976.

29. PETROBRAS. **Livros de dados básicos** - **processo petrosix**. São Mateus do Sul: PETROBRAS / SIX / SUPED / SELAB, 1983.

30. PETROBRAS. **Relacionamento com investidores.** Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/ri/port/DestaquesOperacionais/ExploracaoProducao/ManualProcedimentos.asp&lang=pt&area=ri. Acesso em 29 ago. 2008.

31. PETROBRAS a. **SIX unidade de industrialização do xisto.** Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/oxisto/index.asp. Acesso em 04 jun. 2009.

32. PETROBRAS b. **Espaço conhecer Petrobras.** Disponível em http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/Produtos/xisto.asp. Acesso em 13 jun. 2009.

33. PORTO, P. S. S. **Investigação sobre a secagem de partículas de xisto.** 2005. 183 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

34. RAJAGOPAL, K.; MUNDSTOCK, R.; CASAVECHIA, L. C. Thermodynamic analysis of a shale oil production plant for energy conservation. **Energy Progress.** V. 6, n°1, p. 33 – 36, 1986.

35. REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. **The properties of gases and liquids.** 3. ed. New York: McGraw Hill, 1977.

36. SPEIGHT, T. G. **The chemical and technology of petroleum.** 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1991.

37. TAGGART, A. F. **Handbook of mineral dressing:** ore and industrial minerals**.** New York: Jonh Wiley, Sec. 19, 1945.