



Universidade Federal de Uberlândia  
Faculdade de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química



*Descontaminação de sólidos de  
perfuração via aquecimento por  
microondas*

Jéssika Marina dos Santos

Uberlândia – MG

2014

Universidade Federal de Uberlândia  
Faculdade de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química

*Descontaminação de sólidos de  
perfuração via aquecimento por  
microondas*

Jéssika Marina dos Santos

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Uberlândia – MG

2014

S237d Santos, Jéssika Marina dos, 1989-  
2014 Descontaminação de sólidos de perfuração via aquecimento por microondas / Jéssika Marina dos Santos. - 2014.  
69 f. : il.

Orientador: Carlos Henrique Ataíde.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Perfuração e broqueamento - Teses. 3. Secagem - Teses. I. Ataíde, Carlos Henrique. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

---

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 24/02/2014.

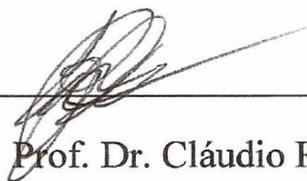
BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

(Orientador – PPGEQ – UFU)



---

Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte

(PPGEQ – UFU)



---

Prof. Dr. Edu Barbosa Arruda

(UFTM – ICTM – Engenharia Química)

# DEDICATÓRIA

---

*Aos meus pais, por terem me preparado  
para a vida com determinação e  
honestidade.*

# AGRADECIMENTOS

---

A Deus que me deu força e coragem para atingir este objetivo em minha vida.

Aos meus pais, pelo apoio, carinho e amizade não somente neste período, mas em toda a minha vida.

Ao Wender, por todo amor, carinho e compreensão. Obrigada por estar sempre ao meu lado e me ajudar em tudo que precisei.

Ao professor Carlos Ataíde, pela orientação, incentivo e confiança, fundamentais para a conclusão desta dissertação.

Aos Matheus, aluno de iniciação científica, por toda a ajuda, colaboração e disponibilidade.

Ao meu irmão, Deivid, pelo carinho e apoio incondicional.

Aos amigos de laboratório pela ajuda e ensinamentos durante a execução deste trabalho.

A CAPES pelo financiamento através da bolsa de mestrado.

À Petrobras pelo fornecimento de todo o material utilizado nos ensaios e pelos recursos financeiros disponibilizados para a execução desta pesquisa.

Aos funcionários da empresa Innovare por todo o suporte técnico.

Enfim, a todos os meus amigos e familiares, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

*Eu não tenho ídolos. Tenho admiração  
por trabalho, dedicação e competência.*

Ayrton Senna

# SUMÁRIO

---

LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xiii
RESUMO .....	xiv
ABSTRACT .....	xv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLOGRÁFICA .....	4
2.1 FLUIDO DE PERFURAÇÃO .....	4
2.1.1 Funções do Fluido de Perfuração .....	6
2.1.2 Tipos de Fluido de Perfuração .....	7
2.1.3 Propriedades dos Fluidos de Perfuração .....	13
2.2 SISTEMA DE CONTROLE DE SÓLIDOS .....	14
2.3 RESÍDUOS DE PERFURAÇÃO .....	15
2.4 SECAGEM DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO .....	17
2.5 SECAGEM VIA MICROONDAS .....	19
2.5.1 Fundamentos Teóricos .....	21
2.5.2 Aplicações Industriais .....	27
2.5.3 Secagem de cascalho de perfuração por microondas .....	28
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS .....	33
3.1 MATERIAL UTILIZADO .....	33
3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL .....	33
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	36

3.3.1	Efeito do tempo de aquecimento .....	37
3.3.2	Efeito da temperatura de controle.....	38
3.3.3	Efeito do tamanho de partícula.....	40
3.3.4	Efeito da razão água/n-parafina no fluido de perfuração .....	41
3.3.5	Efeito da altura do leito .....	42
3.3.6	Efeito da adição de gás de arraste.....	42
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....		44
4.1	EFEITO DO TEMPO DE SECAGEM.....	44
4.2	EFEITO DA TEMPERATURA DE CONTROLE.....	45
4.3	EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.....	50
4.4	EFEITO DA RAZÃO ÁGUA/N-PARAFINA NO FLUIDO DE PERFURAÇÃO.....	54
4.5	EFEITO DA ALTURA DO LEITO .....	56
4.6	EFEITO DA ADIÇÃO DE GÁS DE ARRASTE .....	58
4.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	61
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....		62
5.1	CONCLUSÕES .....	62
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		64

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 2.1 - Circulação do fluido de perfuração.....	4
Figura 2.2 - Fluido de perfuração. ....	6
Figura 2.3 - Sistema de controle de sólidos (THOMAS, 2004). ....	14
Figura 2.4 - Dispersão do cascalho contaminado com fluido aquoso (à esquerda) e com fluido não aquoso (à direita) (SCHAFFEL, 2002). ....	17
Figura 2.5 - Esquema do funcionamento do "secador" de cascalho (PETROBRAS, 2008). ....	18
Figura 2.6 - Espectro Eletromagnético (DALL`OGLIO, 2002). ....	21
Figura 2.7 - Mecanismo de aquecimento por microondas.....	22
Figura 2.8 - Efeito da temperatura no líquido recuperado (PEREIRA, 2013). ....	31
Figura 2.9 - Protótipo da unidade contínua semi-industrial para secagem de cascalho de perfuração por microondas (PEREIRA, 2013). ....	32
Figura 3.1 - Unidade Experimental. ....	34
Figura 3.2 - Interface do sistema de operação e controle do forno. ....	35
Figura 3.3 - Material alimentado ao forno.....	36
Figura 4.1 - Efeito do tempo na descontaminação do cascalho de perfuração.....	44
Figura 4.2 - Curvas de Aquecimento para diferentes temperaturas de controle.....	46
Figura 4.3 - Cromatograma da fase orgânica do fluido de perfuração. ....	47
Figura 4.4 - Cromatogramas do líquido orgânico recuperado de ensaios de secagem realizados a diferentes temperaturas de controle. ....	48
Figura 4.5 - Distribuição acumulada de tamanho do cascalho de perfuração. ....	50
Figura 4.6 - Imagens do cascalho de perfuração. ....	51
Figura 4.7 - Razão de Aspecto e Fator de Circularidade das amostras. ....	52
Figura 4.8 - Teor residual médio de n-parafina e água em cada faixa de tamanho de cascalho. ....	53
Figura 4.9 - Teor residual médio de n-parafina e água no cascalho contaminado com fluidos de diferentes razões água/n-parafina. ....	55

Figura 4.10 - Curvas de aquecimento do material disposto em leitos com alturas diferentes. ....	57
Figura 4.11 - Curvas de aquecimento do vapor para diferentes vazões de N <sub>2</sub> . ....	59
Figura 4.12 - Líquido recuperado de ensaios com diferentes vazões de N <sub>2</sub> . ....	60
Figura 4.13 - Cromatogramas do líquido orgânico recuperado de ensaios realizados com diferentes vazões de gás de arraste. ....	60

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 2.1 - Principais aditivos usados na formulação de fluidos de perfuração.....	5
Tabela 2.2 - Classificação dos fluidos não aquosos. ....	12
Tabela 2.3 - Comparação das principais características do aquecimento via microondas e convencional. ....	20
Tabela 2.4 - Comparativo da energia associada a frequências de radiação e ligações químicas.....	21
Tabela 4.1 - Valor médio e desvio padrão das respostas obtidas em diferentes temperaturas de controle.....	45
Tabela 4.2 - Análise cromatográfica da n-parafina utilizada na formulação do fluido de perfuração. ....	47
Tabela 4.3 - Porcentagem da área de pico dos principais compostos da n-parafina extraída do fluido e da n-parafina recuperada do processo a diferentes temperaturas. ...	49
Tabela 4.4 - Remoção de fluido e da fase orgânica para diferentes faixas de tamanho de cascalho. ....	53
Tabela 4.5 - Respostas obtidas nos ensaios com fluidos de diferentes razões água/n-parafina. ....	54
Tabela 4.6 - Influência da altura do leito na descontaminação do cascalho de perfuração. ....	56
Tabela 4.7 - Efeito da adição de gás de arraste na descontaminação do cascalho de perfuração. ....	58

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

$\varepsilon'$	Permissividade Elétrica	[-]
$\varepsilon''$	Fator de perda dielétrica	[-]
$\varepsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo	[-]
$\delta$	Fator de dissipação	[-]
$\lambda$	Comprimento de onda	[L]
$A$	Área da projeção bidimensional da partícula	[L <sup>2</sup> ]
$C$	Comprimento	[L]
$D_p$	Profundidade de penetração das microondas	[L]
$E$	Intensidade do campo elétrico	[A <sup>-1</sup> MLT <sup>-2</sup> ]
$EE$	Energia específica	[L <sup>2</sup> T <sup>-2</sup> ]
$f$	Frequência do campo elétrico	[T <sup>-1</sup> ]
$L$	Largura	[L]
$m$	massa do material alimentado ao forno	[M]
$P$	Perímetro equivalente	[L]
$p$	Densidade de potência	[ML <sup>-2</sup> T <sup>-3</sup> ]
$t$	tempo de aquecimento	[T]

## RESUMO

---

Como efluente das operações de exploração de petróleo e gás há a geração de cascalhos contaminados ou revestidos com fluido de perfuração. A legislação ambiental, quanto ao descarte deste cascalho e a necessidade de reduzir os custos de perfuração, apontam para a necessidade de otimização da separação e reciclagem do fluido de perfuração. A técnica de secagem por microondas foi identificada como uma alternativa para promover essa separação sólido-líquido, na qual os componentes do material são aquecidos individualmente e de forma instantânea, resultando em um aquecimento seletivo. O presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito de diversas variáveis de processo, tais como, tempo de aquecimento, temperatura de controle, altura do leito, tamanho de partícula, composição do fluido e adição de gás de arraste na remoção da fase não aquosa do cascalho contaminado com fluido de perfuração. Teor residual de n-parafina, teor residual de água e percentual de remoção de fluido e da fase orgânica foram as respostas analisadas. Os ensaios mostraram que o cascalho submetido à secagem por microondas alcança teores de n-parafina residual inferiores aos alcançados pela tecnologia atualmente utilizada. E que variáveis como altura de leito e tamanho das partículas de cascalho afetam significativamente o processo, por influenciarem na profundidade de penetração da energia eletromagnética e nas taxas de aquecimento do material. Também verificou-se que quanto maior for a umidade do material submetido à secagem por microondas, maior será a remoção da fase orgânica.

**Palavras-chave:** cascalho de perfuração, secagem por microondas, fluido de perfuração

## ABSTRACT

---

Contaminated cuttings with drilling fluid are the waste of drilling operations. A more restrictive environmental legislation and the need to reduce drilling costs has led to the optimization of solid-liquid separation and recycling of drilling fluids. Microwave drying has been identified as an alternative to promote this solid-liquid separation. By this process, the components of the material are heated individually and instantaneously, resulting in a selective heating. This study aims to investigate the effect of various process variables such as heating time, temperature control, bed height, particle size, fluid composition and addition of carrier gas in the removal of non-aqueous phase of cuttings contaminated with drilling fluid. Residual contents of n-paraffin and moisture, and removal percentage of fluid and organic phase were the analyzed responses. The tests showed that the cuttings subjected to microwave drying reach levels of residual n-paraffin lower than those achieved by the current technology used. Moreover, those variables, such as bed height and particle size of cuttings, significantly affect the process by influencing the penetration depth of the electromagnetic energy and the material heating rates. It was also observed that the higher the moisture content of the material subjected to drying by microwaves, the higher will be the removal of the organic phase.

**Keywords:** drilled cuttings, microwave drying, drilling fluid

# CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

---

A perfuração, após a exploração, é a segunda etapa na busca por petróleo. Os fragmentos da rocha, gerados durante a perfuração, são comumente chamados de cascalho e são removidos continuamente através de um fluido de perfuração. Esse fluido é, usualmente, injetado por bombas para o interior da coluna de perfuração e retorna à superfície pelo espaço anular, formado pelas paredes do poço e pela coluna (THOMAS, 2004).

Esta mistura, composta por cascalho e fluido de perfuração, que retorna a superfície deve ser então submetida a processos de separação sólido-líquido de modo que o fluido recuperado possa ser injetado novamente ao poço. Desta forma, associado à perfuração tem-se o chamado sistema de controle de sólidos, que envolve diversos equipamentos responsáveis por promover essa separação, como peneiras vibratórias, hidrociclones e centrífugas decantadoras. O objetivo geral deste sistema é a redução global do custo da operação de perfuração, removendo os cascalhos e minimizando a perda de fluido associado a estes (PETROBRAS, 2008).

Além de limpar o poço dos cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície, o fluido tem papel fundamental na etapa de perfuração e desempenha uma série de funções essenciais, tais como resfriar a broca, lubrificar a coluna, estabilizar as formações rochosas e auxiliar na sustentação da coluna de perfuração (ASME, 2005). Para desempenhar tantas funções, o desenvolvimento do fluido de perfuração é considerado um grande desafio para a indústria de petróleo. Busca-se, atualmente, o ponto ótimo entre custo, performance técnica e cumprimento de legislações ambientais (SCHAFFEL, 2002).

Com a necessidade de prospectar hidrocarbonetos em ambientes cada vez mais desafiadores, perfurando poços de geometria complexa com diferentes tipos de formações, é utilizado fluido de perfuração sintético de base não aquosa para garantir o sucesso da perfuração. Este tipo de fluido é indicado devido ao seu alto grau de lubrificidade e capacidade de impedir a hidratação de argilas, além de poder ser utilizado

em poços de alta temperatura e alta pressão, minimizando o dano à formação e ser resistente a contaminações.

Porém existem rigorosas restrições ambientais quanto ao descarte dos resíduos e efluentes das atividades de perfuração. A agência de proteção ambiental americana estipulou que o teor de fluido sintético aderido aos cascalhos descartados em plataformas *offshore* não pode ultrapassar 6,9% em massa e o descarte de cascalhos contaminados com fluido a base de óleo está proibido (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2010).

Com o objetivo de atender aos parâmetros ambientais regulamentares de descarte de resíduos, foi introduzido ao final do sistema de controle de sólidos o “secador” de cascalho, que na verdade é uma centrífuga filtrante vertical (PETROBRAS, 2008). Este equipamento é considerado peça fundamental na adequação dos resíduos aos padrões ambientais de descarte e secundariamente na máxima recuperação do fluido de perfuração e por isso, tem ganhado atenção destacada por parte das indústrias petrolíferas (PEREIRA, 2010).

Porém, riscos operacionais ligados a esse equipamento e o fato do teor de fluido de perfuração residual alcançado estar muito próximo do limite ambiental, levam a busca por tecnologias alternativas. Com isso, tem havido um aumento substancial no interesse em reduzir a concentração de fluido pelo uso de diferentes equipamentos (PEREIRA, 2013).

A secagem industrial por microondas vem sendo desenvolvida ao longo dos últimos anos e se mostra uma alternativa inovadora para a descontaminação de cascalhos de perfuração. Nesta técnica os hidrocarbonetos não são aquecidos diretamente por serem essencialmente transparentes em frequências de microondas, enquanto que a água presente nos poros e na superfície dos sólidos de perfuração é aquecida e convertida em vapor, este escapa fisicamente dos sólidos e arrasta os hidrocarbonetos. Dessa forma economias significativas de energia são alcançadas por não ser necessário aquecer todo o material (ROBINSON, 2010).

---

Os resultados obtidos até o momento mostram que os níveis de descontaminação alcançados pelo secador por microondas são significativamente superiores aos alcançados em uma centrifuga filtrante. Além disso, o fluido recuperado através dessa técnica se encontra isento de sólidos, ao contrário do que ocorre no processo convencional (PEREIRA, 2013).

Portanto, o objetivo geral desta dissertação é investigar a secagem por microondas como alternativa a descontaminação de cascalhos de perfuração. Dando continuidade aos esforços de trabalhos antecedentes a este no levantamento de dados e informações relevantes para a construção e operação de uma unidade industrial de tratamento de cascalho por microondas.

Como objetivos específicos, visa-se verificar a influência de um conjunto de variáveis na redução do teor residual de n-parafina aderida aos sólidos de perfuração, tais como tempo de aquecimento, temperatura de controle, altura do leito, adição de gás de arraste, distribuição granulométrica do cascalho e razão inicial água/n-parafina no fluido de perfuração.

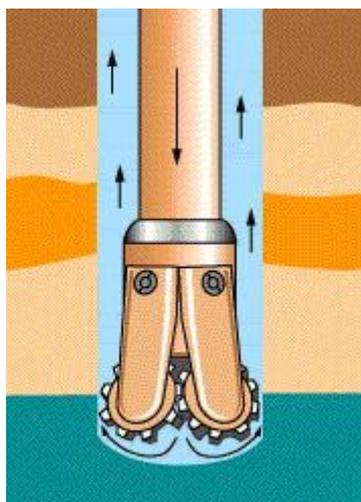
# CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLOGRÁFICA

---

## 2.1 FLUIDO DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração são vistos de diferentes maneiras por diferentes autores. O Instituto Americano de Petróleo (API) considera fluido de perfuração qualquer fluido circulante capaz de tornar a operação de perfuração viável. Contudo, autores como Thomas (2004) consideram os fluidos de perfuração como misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até de gases. Sendo que, do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes.

Durante as atividades de perfuração, o fluido é, usualmente, injetado por bombas para o interior da coluna de perfuração e retorna à superfície pelo espaço anular, formado pelas paredes do poço e pela coluna, carregando os fragmentos das rochas gerados pela ação da broca (THOMAS, 2004). Essa mistura, composta por cascalho e fluido de perfuração é então submetida a processos de separação sólido-líquido de modo que o fluido recuperado possa ser injetado novamente ao poço.



**Figura 2.1** - Circulação do fluido de perfuração.

Hoje considerado como a força vital do poço, o fluido de perfuração foi inicialmente utilizado em um poço de perfuração no Texas, no início do Século XX e

era constituído apenas por uma mistura de água e argila. Com o aumento no número dos cenários de perfuração envolvendo reservatórios mais profundos, poços de geometria complexa, onde são mais frequentes altas temperatura e pressão, e o maior rigor dos órgãos ambientais, houve a necessidade de um fluido de perfuração mais elaborado, ou seja, contendo uma variedade de aditivos (TEHRANI *et al.*,2007).

A seleção e a utilização do fluido de perfuração adequado tem tido um importante papel técnico e econômico na perfuração de um poço. Vários aditivos, como lubrificante, anti-espumante, viscosificante, inibidor de argilas, controlador de pH, selante e bactericida, são utilizados na composição do fluido. Cada aditivo tem uma função específica, como mostrado na Tabela 2.1, sendo o custo do fluido de perfuração diretamente proporcional à quantidade e tipos de aditivos utilizados.

**Tabela 2.1** - Principais aditivos usados na formulação de fluidos de perfuração.

ADITIVOS	CARACTERÍSTICAS
Lignossulfatos, Taninos, Lignitos e Fosfatos	Dispersante Inibidor Físico
Baritina (sulfato de bário) e Hematita	Adensante – controla a densidade do fluido de perfuração.
Soda cáustica e Cal hidratada	Alcalinizantes Controladores de pH Floculante
Sabões e Ácidos graxos	Surfactantes
Carbonato e Bicarbonato de sódio	Removedores de cálcio e de magnésio

Ainda que responsável por uma significativa porcentagem dos custos da perfuração de poços, um fluido de perfuração adequado, mesmo que seja de custo elevado, pode significar grande economia se forem evitados alguns dos problemas de instabilidade, normalmente encontrados (DUARTE, 2004).

### 2.1.1 Funções do Fluido de Perfuração

Diversos fatores afetam os fluidos de perfuração durante uma operação. Variações de profundidade, interação com a formação rochosa do poço, variações de pressão e temperatura são citadas como alguns desses fatores (CARVALHO, 2005).

Portanto, um fluido de perfuração além de ter de realizar suas funções primordiais, que são a suspensão, o controle de pressão, a estabilização das formações, apresentar capacidade de flutuação e de resfriamento da broca (DUARTE, 2004), também deve apresentar características adequadas para que possa ser utilizado nas diversas formações.

Sendo assim, um fluido de perfuração deve ser estável quimicamente, facilitar a separação dos cascalhos na superfície, ser inerte (não reagir) com as rochas produtoras, ser capaz de receber tratamento físico e/ou químico, ser passível de bombeamento, e ainda deve apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação à coluna de perfuração e a outros equipamentos desta, além de não ser agressivo ao meio ambiente (THOMAS, 2004).

Finalmente, o fluido também deve ajudar na coleta e interpretação de informações durante a operação de perfuração, tais como análise do cascalho e pressão no interior do poço. Estes dados são extremamente importantes para que a perfuração transcorra da melhor maneira possível (PEREIRA, 2013).



**Figura 2.2** - Fluido de perfuração.

## 2.1.2 Tipos de Fluido de Perfuração

O fluido de perfuração é classificado de acordo com sua composição. Embora ocorram divergências, o critério se baseia no principal constituinte da fase contínua. Assim, os fluidos são classificados em fluido de base aquosa e fluido de base não aquosa. Há ainda fluidos à base de ar ou gás, mas são pouco utilizados (THOMAS, 2004).

### 2.1.2.1 Fluidos de base aquosa

A definição do fluido a base de água considera principalmente a natureza da água e os aditivos empregados no preparo do fluido (THOMAS, 2004). A água é a fase contínua e o principal componente de qualquer fluido aquoso, podendo ser doce, dura ou salgada.

A água doce, por definição, apresenta salinidade inferior a 1000 ppm de NaCl equivalente. Do ponto de vista industrial para aplicação em fluidos de perfuração, a água doce não necessita de pré-tratamento químico, já que praticamente não afeta o desempenho dos aditivos empregados no preparo do fluido. A água dura tem como característica principal a presença de sais de cálcio e de magnésio dissolvidos em concentração suficiente para alterar o desempenho dos aditivos químicos. A água salgada é aquela com salinidade superior a 1000 ppm de NaCl equivalente e pode ser natural, como a água do mar, ou pode ser salgada com adição de sais como NaCl, KCl ou CaC (DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL, 1998).

A principal função da água é prover o meio de dispersão para os materiais coloidais. Estes, principalmente argilas e polímeros, controlam a viscosidade, limite de escoamento, forças géis e filtrado em valores adequados para conferir ao fluido uma boa taxa de remoção dos sólidos perfurados e capacidade de estabilização das paredes do poço (DUARTE, 2004).

Segundo Ferreira (2002), uma variedade de fluidos de base aquosa vem sendo desenvolvida desde o início da perfuração dos poços de petróleo, e destacam-se como componentes clássicos destes fluidos, a barita e a bentonita. A barita é o nome

comercial do sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), empregado basicamente para aumentar a densidade do fluido (DARLEY e GRAY, 1988).

A barita, por ter uma densidade elevada (aproximadamente  $4,5 \text{ kg/m}^3$ ), faz com que o fluido fique mais denso, ajudando na estabilização da coluna de perfuração no fundo do poço. Quanto mais profundo for o poço, mais denso deve ser o fluido para resistir à pressão hidrostática a que o poço estará submetido.

Já a bentonita é uma argila de origem vulcânica que possui granulometria muito fina (inferior a  $0,002\text{mm}$ ) e tem como principal componente a montmorilonita (DARLEY e GRAY, 1988). A montmorilonita é um argilomineral de forma lamelar, elevada atividade e se expande na presença de água. Esta possui inúmeras características, destacando-se sua ação como viscosificante, redutor de filtrado, dentre outras.

Os fluidos aquosos são ainda divididos em quatro classes:

- ✓ Não Inibidores.
- ✓ Inibidores.
- ✓ De baixo teor de sólidos.
- ✓ Emulsionado com óleo.

Os fluidos não inibidores são empregados na perfuração das camadas rochosas superficiais, compostas na maioria das vezes de sedimentos inconsolidados. Esta etapa termina com a descida do revestimento de superfície. Como essas rochas superficiais são praticamente inertes ao contato com a água doce, pouco tratamento químico é dispensado ao fluido nesta fase.

Os fluidos inibidores são formulados para perfurar rochas de elevado grau de atividade na presença de água doce. Uma rocha é dita ativa quando interage quimicamente com a água, tornando-se plástica, expansível, dispersível ou até mesmo solúvel. Neste tipo de fluido são adicionados produtos químicos, tais como eletrólitos e/ou polímeros, que têm a propriedade de retardar ou diminuir estes efeitos. Estes aditivos são conhecidos por inibidores. Os inibidores físicos são adsorvidos sobre a superfície dos materiais das rochas e impedem o contato direto com a água. Outros produtos como a cal, os cloretos de potássio, de sódio e de cálcio, conferem uma inibição química

porque reduzem a atividade química da água e também podem reagir com a rocha, alterando sua composição. Um exemplo típico de inibição é usado quando se perfura uma rocha salina. A rocha salina tem elevado grau de solubilidade em água doce, entretanto quando se emprega um fluido salgado saturado com NaCl como meio dispersante, esta solubilidade fica reduzida (DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL, 1998).

Os fluidos a base de água com baixo teor de sólidos e os emulsionados com óleo são formulados para situações especiais. Os primeiros são usados para aumentar a taxa de penetração da broca, reduzindo o custo total da perfuração, já os emulsionados com óleo têm o objetivo de reduzir a densidade do sistema para evitar que ocorram perdas de circulação em zonas de baixa pressão de poros ou baixa pressão de fratura (DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL, 1998).

De maneira geral, os fluidos de base aquosa possuem baixo custo quando comparados aos demais fluidos, são biodegradáveis e se dispersam facilmente na coluna d'água (DURRIEU *et al.*, 2000). Porém apresentam algumas limitações de uso, principalmente em formações argilosas, por serem altamente hidrofílicas.

Ao longo dos anos, a profundidade média de perfuração dos poços petrolíferos tem aumentado consideravelmente, o que faz com que os fluidos aquosos apresentem muitos problemas operacionais em águas profundas, principalmente relacionados à elevada pressão hidrostática exercida nestas profundidades (CARVALHO, 2005).

A utilização dos fluidos à base de água nestes empreendimentos podem tornar a perfuração lenta, custosa ou até mesmo impraticável (EPA, 2000), além de gerar uma quantidade maior de resíduos. Sendo assim, o desenvolvimento de novos fluidos visa melhorar as condições de operação e de estabilização da broca e da coluna de perfuração em elevadas profundidades (CARVALHO, 2005).

#### 2.1.2.2 *Fluidos de base não aquosa*

A origem dos fluidos de perfuração não aquosos remonta aos anos 20, quando o óleo cru era usado como fluido de perfuração. As vantagens do uso do óleo como fluido de perfuração já eram conhecidas desde então:

- ✓ As argilas não hidratam e não incham;
- ✓ A estabilidade de poço é melhorada;
- ✓ A produção é melhorada em arenitos contendo argilas;
- ✓ Problemas são reduzidos quando se perfura evaporitos (sal, anidrita etc.);
- ✓ Alargamentos do poço são reduzidos;
- ✓ Propriedades do fluido são mais estáveis;
- ✓ A resistência à contaminação é aumentada.

Apesar da primeira patente sobre “lama à base óleo diesel” ter sido registrada no ano de 1932, somente no início da década de 40 é que esses sistemas começaram a ser aplicados nos campos de petróleo dos Estados Unidos. No início da década de 60, a PETROBRAS iniciava no Brasil a perfuração de poços com fluidos à base óleo e, na década seguinte, multiplicaram-se os esforços para a nacionalização de aditivos químicos inerentes a esses sistemas, desenvolvendo-se inclusive fluidos de composição cem por cento nacional (CARVALHO, 2005).

Os fluidos à base diesel foram desenvolvidos para não somente tolerar a contaminação por água, mas usarem água para manter e controlar suas propriedades. A água emulsionada reduz o filtrado e aumenta a viscosidade do fluido. A fase contínua oleosa destes fluidos atua como um filme de óleo lubrificante e evita que a fração aquosa interaja com as argilas da formação, proporcionando excelente estabilidade de poço. Estes fluidos são tolerantes a contaminações com sal e anidrita (THOMAS, 2004).

São os chamados fluidos de emulsão inversa, compostos por uma emulsão onde a fase contínua é formada por uma base orgânica, que pode ser constituída por um ou mais dos seguintes componentes: óleo cru, óleo diesel, óleo mineral, óleo mineral hidrogenado, diesel hidrogenado, normal parafinas, isoparafinas, olefinas, acetais, ésteres, etc. E também por uma fase dispersa constituída por um ou mais dos seguintes compostos: água doce, salmoura de cloreto de sódio, salmoura de cloreto de cálcio, salmoura de formiato de sódio ou potássio, salmoura de formiato de cézio, salmoura de brometo de zinco etc. Esta fase dispersa é a fase interna da emulsão (DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL, 1998).

Fluidos de emulsão inversa, como qualquer outro fluido, devem ser usados quando as condições técnicas, econômicas e ambientais justifiquem sua utilização. Antes da seleção do fluido devem ser considerados aspectos como: legislação ambiental, disposição final dos resíduos, custo inicial e de manutenção e danos à formação (DUARTE, 2004).

A grosso modo pode se considerar, entretanto, que os fluidos não aquosos geralmente apresentam vantagens técnicas e econômicas quando usados para:

- ✓ Perfuração de zonas com folhelhos reativos;
- ✓ Perfuração de evaporitos (sal, anidrita, carnalita etc.);
- ✓ Poços HPHT (alta temperatura e alta pressão);
- ✓ Perfuração em formações constituídas de argilominerais sensíveis à água;
- ✓ Poços direcionais ou horizontais de grande afastamento;
- ✓ Poços direcionais de trajetória complicada;
- ✓ Poços de pequenos diâmetros (*slim hole*);
- ✓ Controle de corrosão;
- ✓ Presença de formações portadoras de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>.

As crescentes restrições ambientais levaram a indústria do petróleo, em grande parte dos países, a abandonar o uso do óleo diesel nos anos 80 e viabilizar a utilização de óleos refinados, que certamente eram menos tóxicos que o diesel. Inicialmente, utilizaram-se os chamados óleos minerais, por serem menos tóxicos que o diesel devido a menor concentração de hidrocarbonetos aromáticos. No entanto, embora estes óleos apresentassem teores de hidrocarbonetos poliaromáticos sensivelmente inferiores ao diesel (2 % para o óleo mineral contra até 40 % para o diesel), eles não eram aceitos pelos órgãos ambientais, principalmente em locais ambientalmente sensíveis (CARVALHO, 2005).

Conduzidos pela necessidade de desenvolver sistemas não aquosos, ao mesmo tempo em que as restrições ambientais se tornavam cada vez mais restritivas, principalmente no caso de operações *offshore*, a indústria do petróleo iniciou a utilização de bases orgânicas alternativas ao diesel. Os fluidos fabricados com estes compostos foram inicialmente chamados de pseudofluidos à base óleo e posteriormente de fluidos sintéticos, porque eram sintetizados ou refinados e hidrogenados. As bases sintéticas são selecionadas, baseadas não só nas características técnicas capazes de prover uma emulsão estável, mas nas características de toxicidade e biodegradabilidade necessárias para cumprir os requisitos ambientais de cada região (SHAFFEL, 2002).

De acordo com Mairs *et al.* (2000), os fluidos não aquosos são classificados de acordo com o fluido base utilizado em sua formulação e estes em função de sua origem e conteúdo de hidrocarbonetos poliaromáticos – HPAs, como apresentado na Tabela 2.2:

**Tabela 2.2** - Classificação dos fluidos não aquosos.

<b>Grupo</b>	<b>Formulação</b>	<b>Nível de hidrocarbonetos poliaromáticos</b>
<b>I</b>	Óleo mineral ou diesel	HPAs > 0,35%
<b>II</b>	Óleo diesel de baixa toxicidade	0,001 < HPAs < 0,35%
<b>III</b>	Base sintética	HPAs < 0,001%

O grupo I corresponde aos fluidos com elevado grau aromático (superior a 0,35%). Seus principais constituintes são os óleos minerais e o óleo diesel. São aqueles produzidos a partir do refino do petróleo bruto e constituídos por um conjunto de compostos de hidrocarbonetos, incluindo parafinas, olefinas e aromáticos, além de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

Os fluidos que constituem o grupo II possuem conteúdo aromático médio (entre 0,001% e 0,35%), e são constituídos principalmente pelo óleo diesel de baixa toxicidade. Na fabricação deste tipo de fluido, os processos de destilação são controlados para que os hidrocarbonetos totais e os HPAs fiquem abaixo dos valores estabelecidos para o grupo I.

Já o grupo III inclui os fluidos de base sintética, produzidos por reações químicas de compostos puros e grupamentos químicos, como hidrocarbonetos sintéticos (parafinas e olefinas), acetais, ésteres e éteres. Como já citado, este grupo surgiu a partir da necessidade de fluidos que possuíssem características semelhantes aos fluidos à base de óleo, mas que causassem menos danos ambientais, sendo menos tóxicos e mais biodegradáveis. Este grupo é conhecido por apresentar conteúdo aromático inferior a 0,001%.

### 2.1.3 Propriedades dos Fluidos de Perfuração

Segundo Darley e Gray (1988), quatro propriedades básicas definem um bom desempenho para um fluido de perfuração: reologia, densidade, perda do filtrado e reatividade de folhelhos. Estas são as principais propriedades que devem ser monitoradas, de acordo com testes padronizados pela API (*American Petroleum Institute*), durante a operação de perfuração de poços.

Um ponto importante durante a perfuração é a capacidade do fluido de carrear os cascalhos gerados para a superfície, mantendo-os em suspensão durante as paradas de circulação. Por isso, a pseudoplasticidade dos fluidos é imprescindível para a limpeza do poço, uma vez que a baixas taxas de cisalhamento a viscosidade deve ser alta, para que os cascalhos possam permanecer em suspensão durante o fluxo, já que a velocidade de bombeamento é baixa. Por outro lado, a altas taxas de cisalhamento, a própria velocidade de circulação é responsável pelo carregamento dos cascalhos. Além disso, o bombeamento de um fluido de alta viscosidade é dificultado nestas condições, fazendo com que o fluido deva apresentar uma baixa viscosidade a altas taxas de cisalhamento. Para manutenção do controle das propriedades reológicas, vários aditivos poliméricos são utilizados, principalmente nos fluidos aquosos, sendo os mais importantes a hidroxietilcelulose, carboximetilcelulose, goma xantana e goma guar (TALABANI *et al.*, 1993).

A pressão hidrostática é relevante para a prevenção do desmoronamento das paredes do poço e para garantir que não ocorra perda de circulação. O peso do fluido é o responsável pela garantia da manutenção desta propriedade. Um fluido de perfuração de alta densidade pode também causar fraturas nas paredes do poço, devido à pressão

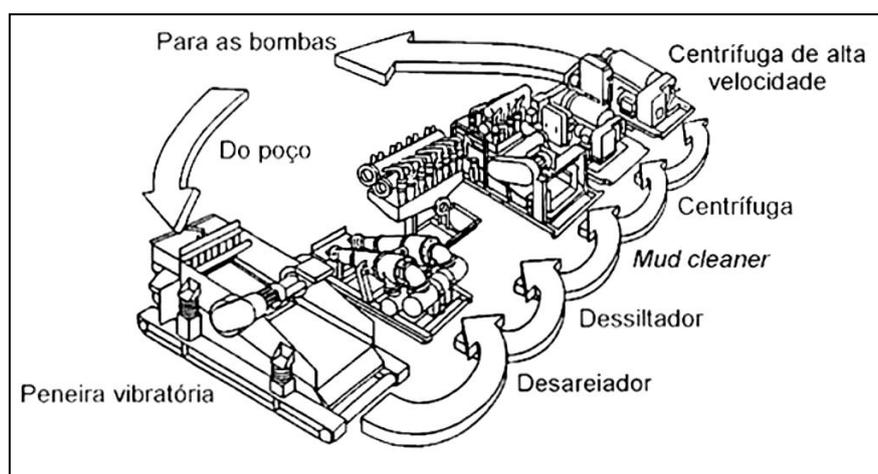
hidrostática. O controle da densidade do fluido, e portanto, da quantidade de adensante a ser adicionado é de suma importância para a etapa de perfuração, sendo o sulfato de bário ou barita, o adensante mais utilizado na formulação do fluido (ALMEIDA e SILVA, 2010).

Outro ponto relevante reside no controle da perda do fluido para a formação circundante, ocasionado pela deposição de um filme de baixa permeabilidade nas paredes do poço. Para evitar que tal fato ocorra, os principais aditivos utilizados na formulação dos fluidos aquosos são o hidróxi-propil-amido, os poliacrilatos e a carboximetilcelulose (TALABANI *et al.*, 1993).

## 2.2 SISTEMA DE CONTROLE DE SÓLIDOS

O objetivo principal dos sistemas modernos de controle de sólidos é a redução global de custo, removendo de forma eficiente os sólidos perfurados e minimizando a perda de fluido aderido a estes. Deve-se ter sempre em mente que o principal propósito do controle de sólidos é a remoção de sólidos perfurados e o resultado final é a redução de custo de fluido de perfuração e de disposição de resíduos (PETROBRAS, 2011).

A Figura 2.3 mostra um sistema típico de controle de sólidos, composto por peneira vibratória, desareizador, dessiltador, *mud cleaner* e centrífugas.



**Figura 2.3** - Sistema de controle de sólidos (THOMAS, 2004).

Perfazendo um circuito típico de controle dos sólidos, de acordo com Schaffel (2002), o fluido de perfuração ao sair do poço é alimentado à peneira vibratória onde são separados do fluido os sólidos mais grosseiros. Ao deixar a peneira, o fluido passa por um conjunto de hidrociclones de 8 a 20 polegadas. A função de um hidrociclone é acelerar o processo natural de decantação de partículas de um fluido, no caso basicamente a areia, o que os torna conhecidos como desareidores.

Saindo deste equipamento o fluido passa ao dessiltador. Este nome vem do inglês *silt*, que caracteriza uma partícula de tamanho maior que a argila e menor que a areia, denominada “silte”. O dessiltador é um hidrociclone de 4 a 5 polegadas que irá descartar as partículas sílticas (SCHAFFEL, 2002).

Ao deixar o dessiltador o fluido pode ser direcionado ao *mud cleaner*, que se trata de um dessiltador com uma peneira para recuperar partículas reaproveitáveis que retornarão ao fluido, dispensando o acréscimo de mais aditivos. Na maioria dos casos, pode haver também uma centrífuga para retirar as partículas menores que ainda não tenham sido descartadas pelos hidrociclones. A partir daí, o fluido volta a ser bombeado para o poço (THOMAS, 2004).

Ressalta-se que estes são os equipamentos tradicionalmente utilizados no controle dos sólidos que se agregam ao fluido de perfuração, porém, nem sempre serão todos utilizados.

### **2.3 RESÍDUOS DE PERFURAÇÃO**

Atualmente não existe perfuração sem a produção de cascalho, isto é, fragmentos de rocha que a broca produz ao abrir caminho pelas formações que são transportados à superfície pelo fluido de perfuração.

O volume de cascalho gerado por um poço varia de acordo com sua profundidade, diâmetro, características geológicas das formações perfuradas e tipo de fluido utilizado. Teoricamente o volume de cascalho gerado durante a perfuração de um poço é o volume geométrico do cilindro perfurado (chamado volume nominal do poço).

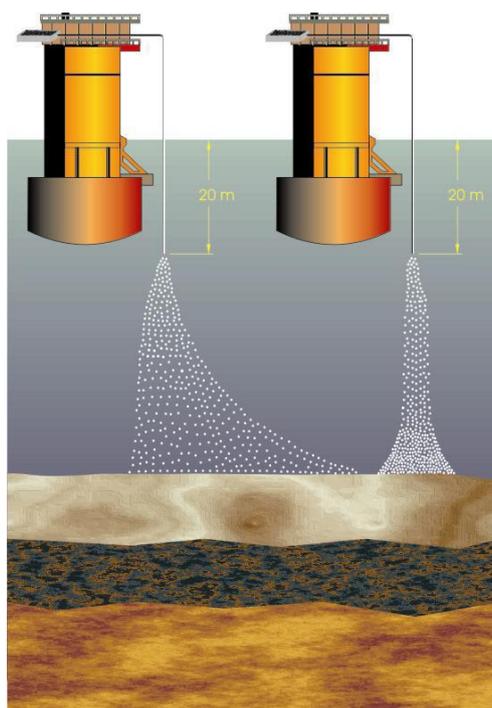
A EPA (2000) estima que para cada metro vertical perfurado sejam produzidos entre 0,6 e 6,0 barris de cascalho.

A estimativa média de produção de cascalho de perfuração em poços perfurados em terra no Brasil, *onshore*, é de 13 m<sup>3</sup> a cada 100 metros de avanço de perfuração (MI Swaco, 2009). No Recôncavo Baiano são produzidos em média de 200 a 250 m<sup>3</sup> por poço (PETROBRAS, 2009).

Mundialmente, a quantidade de cascalho produzido é cada vez maior, haja vista a constante perfuração de novos poços a fim de suprir a necessidade mundial por derivados do petróleo.

O tipo de fluido de perfuração utilizado para a perfuração marítima influencia diretamente no comportamento do cascalho após seu descarte para o mar. Ao ser descartado no mar, o cascalho proveniente de uma perfuração realizada com fluidos à base de água se dispersa pela coluna d'água e vai sendo “lavado” em seu percurso de descida até assentar no fundo do mar. O termo hidrodinâmico que caracteriza o deslocamento da massa de cascalhos dentro da água é “pluma de dispersão”, que neste caso será “aberta”, conforme observado no descarte da esquerda da Figura 2.4. Neste caso não há tendência para formação de acumulações submarinas sob a forma de pilhas de cascalho. Já quando a perfuração se dá com fluidos de base não aquosa, o cascalho tende a se agregar em “blocos” ou “placas” que não se dispersam na coluna d'água e afundam rapidamente até assentarem no fundo do mar, permanecendo pouco tempo na coluna d'água. Desta vez a pluma de dispersão é “fechada”, como observado no descarte da direita na Figura 2.4, e há o potencial para formação de pilhas submarinas de cascalho (PAMPILI, 2001).

Esta formação de pilhas de cascalho no fundo do mar pode ser amenizada ou mesmo extinguida com a redução dos teores de fluido sintético aderido ao cascalho (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2010).



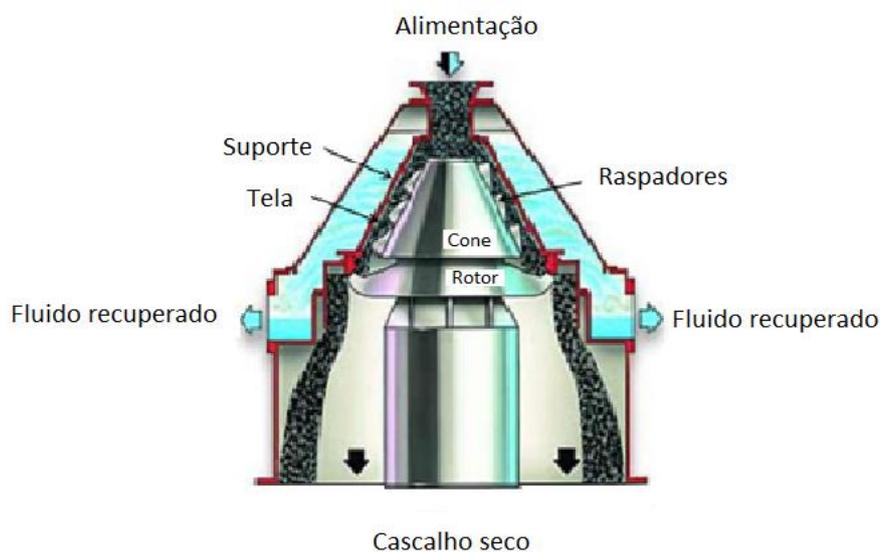
**Figura 2.4** - Dispersão do cascalho contaminado com fluido aquoso (à esquerda) e com fluido não aquoso (à direita) (SCHAFFEL, 2002).

Devido a esta crescente restrição ambiental para o descarte de resíduos e efluentes oriundos da perfuração de poços de petróleo, o cascalho tratado pelo sistema de controle de sólidos ainda não está adequado para ser descartado ao meio ambiente. Houve então, a necessidade de se criar uma alternativa que visasse à adequação do cascalho às leis ambientais (PETROBRAS, 2008) e foi introduzido, ao final do sistema de controle de sólidos, um equipamento conhecido em campo como “secador de cascalho”.

## 2.4 SECAGEM DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO

A introdução do secador de cascalho é uma tentativa de atender aos parâmetros ambientais regulamentares de descarte de resíduos. Por exemplo, atualmente, em perfuração marítima na costa brasileira, o descarte de resíduos contendo fluido sintético à base de n-parafina hidrogenada está limitado a 6,9% em peso da base orgânica; tal intuito é conseguido quando o secador de cascalho é utilizado (PETROBRAS, 2008). Já o descarte de detritos contaminados com fluido a base de óleo está proibido.

O equipamento utilizado hoje pela indústria petrolífera para promover tal adequação é na verdade uma centrífuga vertical filtrante, na qual houve a fusão de duas técnicas encontradas no sistema de controle de sólidos, a centrifugação e o peneiramento. Seu funcionamento está ilustrado na Figura 2.5.



**Figura 2.5** - Esquema do funcionamento do "secador" de cascalho (PETROBRAS, 2008).

O cascalho contaminado é alimentado na porção superior do equipamento, que é composta de um tronco cônico rotativo dotado de aletas raspadoras. O resíduo adquire então um movimento rotativo – de 800 a 900 rpm – e é arremessado contra uma tela estacionária – 30 a 65 *mesh* – que impede a passagem de sólidos mais grosseiros. O fluido recuperado juntamente com os sólidos que conseguem atravessar a tela é estocado em um tanque de espera para posterior processamento, pois contém ainda uma grande quantidade de sólidos indesejáveis. A torta ou reboco formado sobre a superfície interna da tela é raspado pelas aletas e cai por gravidade primeiramente para o fundo oco do equipamento e em seguida para fora do equipamento (PETROBRAS, 2011).

A legislação tem sido a força motriz para o uso de “secadores” de cascalho juntamente com o uso de fluidos de perfuração sintéticos. A centrífuga vertical é, até agora, o único equipamento no mercado capaz de reduzir o teor orgânico aderido ao cascalho abaixo de 4% e, ao mesmo tempo, permitir a reutilização do fluido de perfuração (PEREIRA, 2013).

De acordo com AIRD (2006) e PEREIRA (2013), há diversos processos para o tratamento dos resíduos de perfuração. Embora alguns deles sejam altamente eficientes, são ainda inviáveis economicamente. São eles:

- ✓ Extração com solvente líquido e centrifugação, com posterior separação de óleo, água e solvente por destilação;
- ✓ Solidificação/estabilização, excluindo a reutilização do fluido;
- ✓ Biorremediação, porém ocorre a biodegradação do fluido impedindo assim, sua reutilização;
- ✓ Incineração, que apesar de produzir sólidos com baixíssimo teor de fluido, exclui sua reutilização e gera grandes emissões de gases poluentes;
- ✓ Dessorção térmica pode ser empregada, porém em alguns casos ainda provoca a degradação química do fluido tornando-o não reutilizável;
- ✓ A secagem a vácuo também aparece como opção, porém não tem alcançado baixos teores de fluido no cascalho, como exigem as legislações ambientais atuais;
- ✓ Outras técnicas mais recentes que vêm sendo estudadas e desenvolvidas são a dessorção termomecânica e a utilização de microondas.

## 2.5 SECAGEM VIA MICROONDAS

Segundo Mujumdar (2007), o aquecimento por microondas teve suas primeiras aplicações durante a Segunda Guerra Mundial, sendo o primeiro microondas doméstico inventado logo após esse período de conflito. Além disso, os conceitos fundamentais sobre eletromagnetismo foram estabelecidos a mais de 100 anos atrás, sendo os radares o primeiro uso da tecnologia de microondas, os quais foram intensamente desenvolvidos à época da Segunda Guerra Mundial (POZAR, 2005).

O primeiro forno microondas surgiu em 1947, tinha 1,7 metros de altura e pesava mais de 300 kg. Seu uso industrial ainda é restrito, principalmente devido ao fato do mecanismo de aquecimento ser pouco familiar à engenharia de processos, além de haver uma resistência em relação a uma tecnologia que foge do convencional (MUJUMDAR, 2007).

Entretanto, há um aumento no interesse dessa tecnologia devido ao mecanismo peculiar de aquecimento por microondas, que resulta em elevação instantânea da temperatura no interior do material, diferente dos processos convencionais, nos quais a transferência de calor ocorre através da condução de energia da superfície do material para o seu interior, o que resulta em longos tempos de processo (BUFFLER, 1992). Desta forma, economias significativas de energia podem ser alcançadas com a aplicação das microondas na secagem industrial.

Na Tabela 2.3 é feita uma comparação das principais características do aquecimento via microondas com o aquecimento convencional.

**Tabela 2.3** - Comparação das principais características do aquecimento via microondas e convencional.

<b>Propriedade</b>	<b>Aquecimento via microondas</b>	<b>Aquecimento convencional</b>
Velocidade	Rápido	Lento
Modo de transferência de calor	Acoplamento energético	Condução/Convecção
Mecanismo de aquecimento	Acoplamento a nível molecular	Aquecimento superficial
Forma de propagação de calor	Volumétrico	Superficial
Dependência das propriedades do material	Maior	Menor
Seletividade	Seletivo	Não seletivo
Ponto de ebulição de solventes	Maior	Menor
Dimensão dos equipamentos	Reduzida	Elevada

**Adaptado:** FORTUNY *et al.*, (2008).

Algumas vantagens relacionadas à utilização da energia de microondas compreendem o aquecimento instantâneo do material, a eficiência na conversão de energia, menores tempos de operação, possibilidade de aplicação em materiais termossensíveis e, em muitos casos, a obtenção de um produto final de qualidade superior (DECAREAU e PETERSON, 1986; METAXAS e MEREDITH, 1983).

### 2.5.1 Fundamentos Teóricos

A radiação microondas consiste em ondas eletromagnéticas com frequência compreendida entre 0,3 e 300 GHz e comprimento de onda entre 1 cm e 1 m. Dentro do espectro eletromagnético, elas estão localizadas entre as ondas de infravermelho e radiofrequência, como apresentado na Figura 2.6.

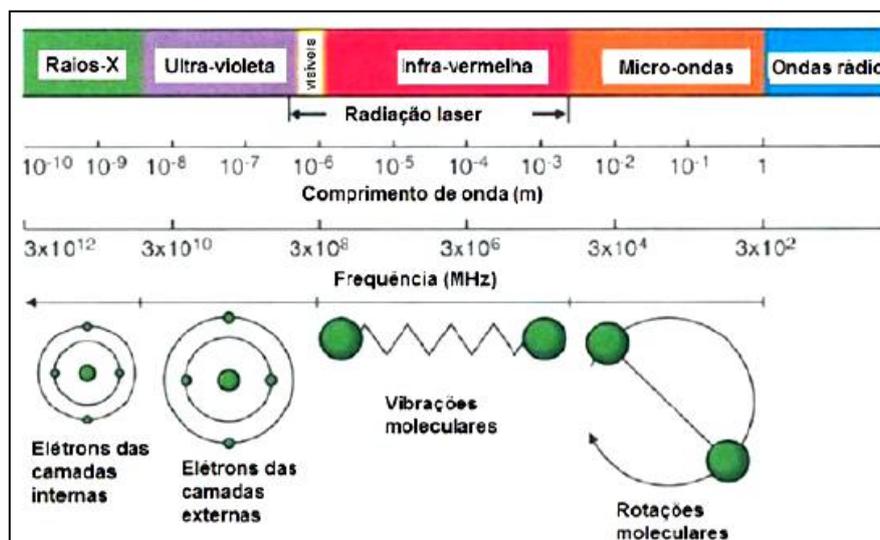


Figura 2.6 - Espectro Eletromagnético (DALL' OGLIO, 2002).

Como se pode verificar na Tabela 2.4, a energia associada aos fótons liberados pela radiação microondas é insuficiente para provocar a quebra de ligações químicas e consequente modificação estrutural de moléculas (FORTUNY *et al.*, 2008).

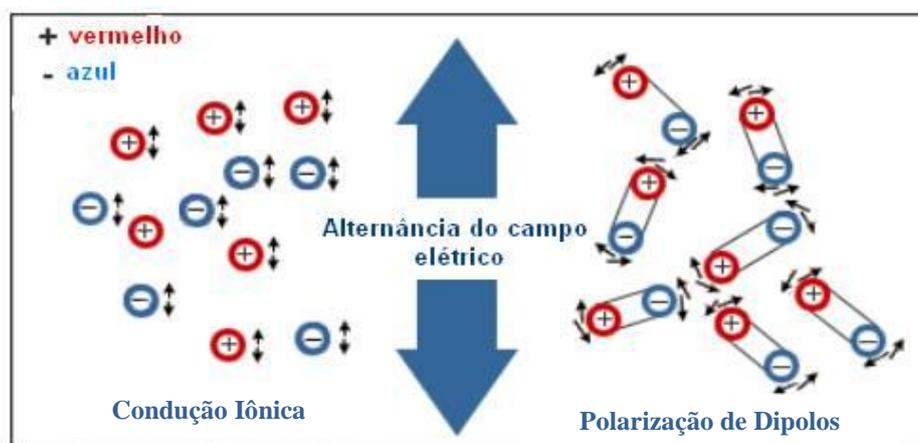
Tabela 2.4 - Comparativo da energia associada a frequências de radiação e ligações químicas.

Radiação	Energia (eV)	Ligação química	Energia (eV)
Raios Gama	$1,24 \times 10^6$	Lig. Simples C-C	3,61
Raios X	$1,24 \times 10^5$	Lig. Dupla C-C	6,35
Ultravioleta	4,1	Lig. Simples C-O	3,74
Luz Visível	2,5	Lig. Dupla C-O	7,71
Infravermelho	0,012	Lig. C-H	4,28
<b>Microondas</b>	<b>0,0016</b>	Lig. O-H	4,80
Radiofrequência	$4,0 \times 10^{-9}$	Lig. de Hidrogênio	0,04-0,44

Adaptado: DE SOUZA e MIRANDA (2011).

O principal efeito a ela atribuído e que torna sua aplicação atrativa é o chamado aquecimento dielétrico. Este aquecimento está relacionado a dois fenômenos gerados pela interação da radiação com a matéria: polarização de dipolos e condução iônica (FORTUNY *et al.*, 2008).

As moléculas que possuem dipolo, seja ele permanente ou induzido, estão relacionadas ao efeito de polarização dipolar. Os compostos iônicos, por sua vez, são afetados pelo mecanismo de condução iônica. Ao incidir sobre a matéria, o campo eletromagnético gerado pela radiação microondas provocará o alinhamento dos íons e dipolos, como pode ser observado na Figura 2.7.



**Figura 2.7** - Mecanismo de aquecimento por microondas.

Como a intensidade do campo varia com as ondas eletromagnéticas incidentes, a organização molecular do meio também sofrerá tal variação. A fricção entre as moléculas e o aumento da taxa de colisão iônica gerados pelo alinhamento/desalinhamento das partículas dará origem ao aquecimento dielétrico (KAPPE e DALLINGER, 2006; LIDSTRÖM *et al.*, 2001). Tal aquecimento é resultante da transformação da energia cinética associada à movimentação das partículas em calor (MEREDITH, 1998).

De acordo com Chandrasekaran *et al.* (2011), dependendo de sua interação com as microondas, os materiais podem receber três denominações. Aqueles que refletem as microondas são chamados de opacos ou eletricamente condutores. Transparentes ou com baixa perda dielétrica são aqueles que nem refletem nem absorvem a radiação, mas

são transparentes a ela. Já aqueles que absorvem a energia microondas e a transformam em calor recebem o nome de materiais absorvedores ou com alta perda dielétrica. Segundo os autores, os fatores que afetam o aquecimento via microondas são: propriedades dielétricas dos materiais, profundidade de penetração, frequência de operação e modo de aplicação da radiação.

### 2.5.1.1 Propriedades Dielétricas

Conceitualmente a constante dielétrica,  $\epsilon'$ , representa a habilidade do material em armazenar a energia fornecida pela radiação microondas incidente. A constante de perda dielétrica,  $\epsilon''$ , está relacionada à eficiência na qual aquela energia absorvida é transformada em calor. A razão entre a constante de perdas e a constante dielétrica é conhecida como tangente de perdas,  $\tan \delta$ . A habilidade de um material em converter energia eletromagnética em calor a uma dada temperatura e frequência de radiação é determinada pelo valor da tangente de perdas. (KAPPE *et al.*, 2009).

De acordo com Meredith (1998), Mujumdar (2007) e Pereira (2013), a principal equação que descreve o aquecimento por microondas (Equação 2.1) é derivada das relações de Maxwell e leva em conta: a densidade de potência ( $p$ ), a intensidade do campo elétrico ( $E$ ), a frequência ( $f$ ), a permissividade do espaço livre ( $\epsilon_0$ ) e o fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ).

$$p = 2\pi\epsilon_0\epsilon'' fE^2 \quad (2.1)$$

Uma análise mais profunda da Equação 2.1 revela que  $E$  e  $f$  são funções do equipamento, enquanto  $\epsilon''$  está relacionada à natureza do material a ser aquecido (MUJUMDAR, 2007). Outro ponto relevante é que, na prática, o valor de  $\epsilon''$  varia não somente com a frequência, mas também com a temperatura, teor de umidade, estado físico do material e composição. Todos esses fatores podem mudar ao longo do aquecimento, portanto, é importante considerar o fator de perda dielétrica como uma variável do processo (MEREDITH, 1998 e PEREIRA, 2013).

### 2.5.1.2 Profundidade de penetração

A profundidade de penetração da radiação microondas nos materiais é definida como a profundidade na qual a magnitude da energia incidente decai a metade de seu valor na superfície do material, podendo ser obtida pela seguinte equação:

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'}} \left[ \left( 1 + \left( \varepsilon''/\varepsilon' \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Em que  $\lambda$  é o espaço livre do comprimento de onda da radiação incidente,  $\varepsilon'$  a constante dielétrica e  $\varepsilon''$  a constante de perda dielétrica do material (BRADSHAW *et al.*, 1998).

Segundo estes autores, ao gerar aquecimento a partir de radiação com maiores comprimentos de onda, tal qual a frequência de rádio, a profundidade de penetração é grande. Essa vantagem garantiria um aquecimento uniforme do material processado. Entretanto, para a frequência de 2,45 GHz comumente usada na aplicação de microondas, a profundidade de penetração da radiação é muito pequena, sendo na maioria das vezes menor que o material processado. Esse fato resulta em um aquecimento altamente heterogêneo.

### 2.5.1.3 Frequência de operação

Todos os fornos microondas domésticos e a grande maioria dos reatores microondas produzidos comercialmente no Brasil operam na banda de frequência de 2,45 GHz, que corresponde a 12 cm de comprimento de onda. Isso ocorre principalmente para que se evite gerar interferência nas telecomunicações, redes *wireless* e linhas telefônicas. Ademais, para fins domésticos essa frequência é considerada ótima, uma vez que o magnétron gerador de radiação nessa frequência pode ser produzido a baixo custo. Entretanto, para aplicação laboratorial e/ou industrial, essa banda de frequência não pode ser considerada como a mais indicada. Tem-se como exemplo o aquecimento via microondas da água, que possui frequência de ressonância de 18 GHz e, portanto, apresentaria maior eficiência da conversão de energia microondas em energia térmica em outra faixa de frequência (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

#### 2.5.1.4 *Modo de operação*

De acordo com o trabalho publicado pelo National Research Council (1994), a radiação microondas pode ser gerada por uma variedade de dispositivos tais como os girotrons, clístrons e magnétrons. Entretanto, o magnétron é o dispositivo mais utilizado devido à sua maior eficiência, peso e tamanho relativamente menores, confiabilidade e disponibilidade a baixo custo.

Um reator microondas típico consiste de três componentes principais, são eles: fonte geradora de radiação microondas; aplicador, o qual consiste na cavidade onde a energia é transferida aos materiais; e guia de onda, que exerce a função de transferência da energia microondas da fonte geradora à cavidade. Ao dissertar sobre o aquecimento microondas deve-se atentar de maneira especial ao modelo da cavidade aplicadora, uma vez que a energia microondas é transferida ao material através dessa cavidade. Além do mais, o perfil de temperatura dentro do material submetido à radiação está inerentemente ligado à distribuição do campo eletromagnético no interior da cavidade de aplicação. As cavidades podem ser classificadas geralmente como monomodo e multimodo, sendo definido o tipo de cavidade utilizada dependendo do material a ser processado (THOSTENSON e CHOU, 1999; CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011).

##### Cavidade Monomodo:

As cavidades monomodo são projetadas para direcionar as microondas precisamente na amostra. Para isto, elas possuem formato especial com seção transversal circular ou retangular (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011). Seu tamanho é da ordem de um comprimento de onda, aproximadamente. Essas cavidades requerem uma fonte de radiação que tenha pouca variação na frequência de saída. A distribuição do campo eletromagnético não é uniforme, mas previsível por meio de técnicas analíticas ou numéricas (THOSTENSON e CHOU, 1999).

A utilização de cavidades monomodo permite definir posições precisas nas quais a intensidade do campo elétrico é máxima. Este tipo de cavidade tem a vantagem de garantir uma aplicação mais eficiente da energia microondas. Entretanto, ela pode apresentar diferenças significantes de sua eficiência ao variar o volume de material processado. Embora os reatores que utilizam esse tipo de cavidade possuam eficácia

potencial três vezes maior que aqueles que utilizam cavidade multimodo, não são os mais empregados em aplicações industriais (STUERGA e DELMOTTE, 2002).

#### Cavidade multimodo:

As cavidades multimodo são consideravelmente maiores que as monomodo e possuem paredes totalmente revestidas de material condutor. Isso é feito com o intuito de permitir mais que um modo de aplicação do campo eletromagnético. Além disso, são menos sensíveis a geometria ou posição do material processado, adaptáveis a processos em fluxo contínuo e batelada e adequadas para aquecimento híbrido. A fim de aumentar a homogeneidade de incidência da radiação, frequentemente aloca-se a amostra em um prato giratório (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011).

Segundo Stuerger e Delmotte (2002), a presença de diferentes modos resulta em múltiplos pontos quentes dentro da cavidade de irradiação e assim como flutuações locais no campo eletromagnético dão origem ao superaquecimento localizado. As cavidades multimodo são geralmente mais versáteis que as cavidades monomodo em processos a batelada e/ou que processem materiais de maiores dimensões e formas complexas. Por esse motivo são mais utilizadas em aplicações industriais.

A energia específica (EE), mostrada na Equação 2.3, também é um parâmetro importante em processos que utilizam microondas e é definida como a quantidade de energia fornecida por unidade de massa. Em processos batelada, esse parâmetro representa a potência aplicada ( $p$ ) multiplicada pelo tempo de aquecimento ( $t$ ) divididos pela massa de material alimentada no processo ( $m$ ).

$$EE = \frac{p(kW)t(h)}{m(kg)} \quad (2.3)$$

Para ensaios onde a massa de material é significativamente diferente, uma comparação de resultados com base na energia específica é mais indicada (ROBINSON *et al.*, 2012). A mesma lógica pode ser aplicada para ensaios com mesma massa e potências diferentes. Desta forma, para cada valor de energia específica é possível

obter-se diferentes combinações de potência, tempo de aquecimento e massa (PEREIRA, 2013).

### 2.5.2 Aplicações Industriais

O interesse industrial pela tecnologia microondas tem aumentado nos últimos anos juntamente com a necessidade de processos mais rápidos e equipamentos mais compactos. Diversas aplicações vêm sendo desenvolvidas com base no aproveitamento dos efeitos térmicos produzidos durante a irradiação por microondas e em função do aquecimento seletivo de materiais. Entretanto, apesar do conhecimento acumulado ao longo do último século sobre os fundamentos e princípios eletromagnéticos envolvidos, o uso das microondas para fins tecnológicos encontra-se ainda no estágio inicial de desenvolvimento. Em particular, a falta de empresas especializadas na elaboração de equipamentos adequados para irradiação de microondas para aplicações industriais vem constituindo um importante obstáculo para o avanço da área (FORTUNY *et al.*, 2008).

De acordo com Andreola (2013), a principal utilização do aquecimento por microondas se dá nas indústrias alimentícias. O autor relata que o emprego de radiação na secagem proporciona a obtenção de produtos de qualidade superior em relação à cor, aroma, sabor e textura, além de redução no tempo de processo comparativamente à secagem convencional.

Outra aplicação do uso de microondas é na indústria farmacêutica e de análises laboratoriais. Na determinação de umidade, o processo por microondas reduz o tempo de análise de várias horas para poucos minutos (MUJUMDAR, 2007).

A secagem por microondas também é aplicada na indústria de cerâmica, em processo de extração assistidos e na secagem de madeira, tanto para aplicações industriais, quanto para a produção de carvão vegetal (MUJUMDAR, 2007; FIESP, 2010).

### 2.5.3 Secagem de cascalho de perfuração por microondas

A secagem por microondas possui algumas vantagens para o tratamento de resíduos que contenham uma mistura de material absorvente e transparente. As microondas são absorvidas pelos componentes absorventes e passam através das substâncias transparentes, resultando em um aquecimento seletivo. Neste caso, economias significativas de energia são possíveis uma vez que os materiais podem ser aquecidos individualmente sem que ocorra o aquecimento de toda a matriz (PEREIRA, 2013).

Segundo Robinson *et al.* (2010), na descontaminação de cascalho via microondas os hidrocarbonetos não são aquecidos diretamente, pois eles são essencialmente transparentes em frequências de microondas. Por outro lado, a água presente nos poros e na superfície dos sólidos de perfuração é aquecida e convertida em vapor, esse vapor escapa fisicamente dos sólidos e arrasta os hidrocarbonetos. Desta forma, o mecanismo que ocorre no aquecimento por microondas é termodinamicamente atraente, uma vez que a energia é necessária somente para aquecer a água, não sendo necessário o aquecimento do cascalho e nem mesmo da fase orgânica aderida aos sólidos (PEREIRA, 2013).

Dois grupos de pesquisa têm se destacado no desenvolvendo de estudos sobre a descontaminação do cascalho de perfuração via microondas.

O primeiro grupo, liderado pelos pesquisadores J. P. Robinson e H. Shang, da Universidade de Nottingham tem estudado a descontaminação de sólidos de perfuração contaminados com fluido base óleo há alguns anos. A seguir estão listados os seus principais resultados obtidos.

De acordo com Shang *et al.* (2005), o aquecimento por microondas foi capaz de reduzir o teor de óleo aderido ao cascalho de perfuração a níveis inferiores a 1%, patamar estabelecido pelo Reino Unido como limite para descarte deste tipo de resíduo. Os autores apresentaram os resultados de um planejamento fatorial, mostrando que o tempo de aquecimento e a potência aplicada foram os fatores que mais afetaram na remediação dos sólidos de perfuração.

Shang *et al.* (2006) investigaram os efeitos da alimentação, do tempo de tratamento e umidade na remediação dos cascalhos contaminados. Os resultados mostraram que a principal limitação na diminuição dos níveis de óleo residual pode ser o teor de umidade. No entanto, mostrou-se que o aumento da quantidade de água nas amostras pode potencialmente aumentar a eficiência do processo.

Robinson *et al.* (2007) trataram cascalhos de perfuração contaminados com fluido à base óleo em um microondas com cavidade monomodo, verificando que certas condições promovem a pirólise do fluido enquanto outras causam apenas dessorção térmica. Isto é particularmente interessante, uma vez que a maior parte da pirólise induzida por microondas ocorre apenas quando materiais, tais como o carbono ativado, são adicionados ao processo. Demonstrou-se também que a maior potência de microondas e a intensidade do campo elétrico são os principais fatores que podem determinar o mecanismo de remoção de óleo.

Robinson *et al.* (2009a) caracterizaram solos contaminados para determinar o teor de líquido orgânico total e a quantidade de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs). O solo que apresentou maior contaminação se comportou de forma muito diferente do solo menos contaminado em um ambiente de microondas. De acordo com o estudo, o tratamento com microondas é indicado para remover HPAs de ambos os solos, pesados e levemente contaminados, sendo demonstrado que mais de 95% de remoção pode ser conseguida em condições de processamento moderados. A remediação completa dos solos foi atingida em altas potências de microondas ou em longos tempos de residência. Foi mostrado também que a remoção de HAPs pode ser realizada a temperaturas bem abaixo do ponto de ebulição desses compostos.

Robinson *et al.* (2009b) desenvolveram um processo de tratamento de microondas contínuo em escala piloto para a remediação de detritos de perfuração contaminados com óleo a partir de atividades de perfuração no Mar do Norte. Testes contínuos foram realizados com até 250 kg/h de alimentação, sendo o magnétron capaz de fornecer até 15 kW de potência a 2,45 GHz. Foi demonstrado que o cascalho pode ser remediado para valores abaixo do limite de 1% para descarte de óleo no mar e que a limpeza pode atingir níveis de até 0,1%. Os resultados mostraram que o processo contínuo pode ser até 10 vezes mais eficiente que o em batelada. As variáveis que mais afetaram o processo contínuo foram potência aplicada e tempo de residência no secador.

Robinson *et al.* (2010) realizaram simulações eletromagnéticas para se encontrar as melhores condições de projeto e operação na descontaminação dos detritos de perfuração via aquecimento por microondas. As variáveis manipuladas na simulação foram: dimensão da cavidade, geometria da guia de onda, distância entre o leito e a fonte de emissão das microondas e altura do leito. A paridade entre as simulações e os resultados experimentais obtidos destacaram a necessidade de modelagem eletromagnética no projeto e *scale-up* dos equipamentos que operam em regime contínuo.

Robinson *et al.* (2012) avaliaram dois tipos de reatores para o tratamento do cascalho de perfuração. Os resultados mostraram que o uso de um sistema que promova a agitação do leito durante a secagem pode aumentar a eficiência do processo de 40 para 90%. Os autores afirmam que esta maior descontaminação é possível devido à influência que a agitação exerce sobre a profundidade de penetração.

Robinson *et al.* (2014) investigaram os mecanismos da quebra de emulsões água - óleo através de aquecimento por microondas. Foi observado que o tratamento térmico diminui o tempo de separação das fases em até 90% quando comparado aos métodos tradicionais. E que o aumento da salinidade na fase aquosa reduz ainda mais este tempo de decantação, devido a mudanças nas propriedades dielétricas da emulsão. Também se chegou à conclusão de que é o efeito térmico do aquecimento por microondas que leva a melhorias nos tempos de decantação e que quaisquer vantagens promovidas durante o aquecimento podem ser explicadas por meio do aquecimento seletivo da fase aquosa.

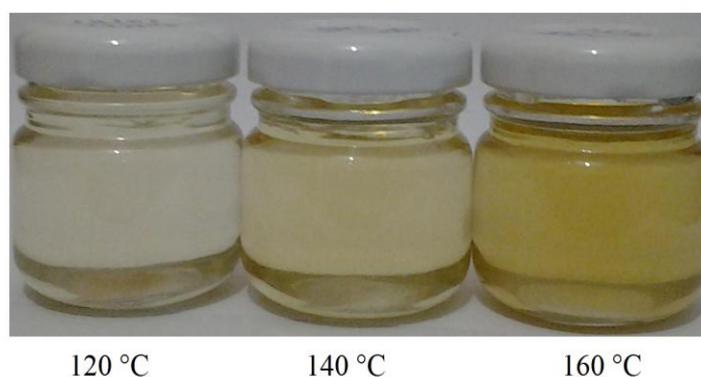
O segundo grupo, coordenado pelo professor da Universidade Federal de Uberlândia, C. H. Ataíde, orientador desta dissertação, tem nos últimos anos estudado a técnica de secagem por microondas como alternativa à adequação para descarte dos resíduos de perfuração contaminados com fluido sintético a base de n-parafina. A seguir são apresentados os principais resultados obtidos pelo grupo até o momento.

Pereira (2010) realizou a caracterização do cascalho e do fluido de perfuração ao longo do processo de controle de sólidos em sondas de petróleo e gás e também investigou os pontos principais da estrutura e funcionamento da centrífuga filtrante, equipamento comumente chamado em campo, de secador de cascalho.

Já em 2011, o grupo propôs a secagem por microondas como técnica de descontaminação do cascalho de perfuração. Ensaios exploratórios foram conduzidos em um forno de bancada de dimensões reduzidas e mostraram que a técnica foi capaz de remover grande parte da n-parafina aderida aos sólidos. Diante disto, uma unidade experimental de maior capacidade de operação foi adquirida.

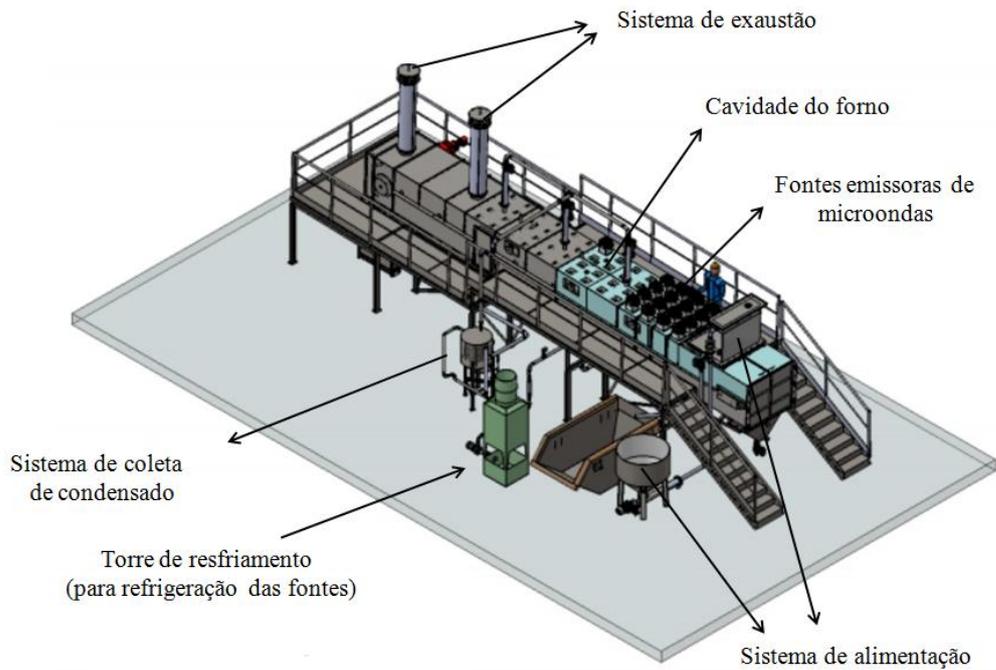
Pereira (2013) realizou uma série de ensaios nesta unidade e os principais resultados são apresentados a seguir.

- ✓ Através de um planejamento de experimentos, mostrou-se que massa e energia específica influenciam positivamente o processo. E que quanto menor for a contaminação inicial do cascalho, maior será o percentual de remoção de n-parafina.
- ✓ Foram realizados ensaios em diferentes temperaturas de controle, 120, 140 e 160 °C, e os resultados mostraram que o aumento da temperatura não afetou significativamente nos níveis residuais de fase orgânica, porém podem ter influenciado na qualidade da n-parafina recuperada, uma vez que foram observadas diferenças na coloração da mesma, como mostrado na Figura 2.8.



**Figura 2.8** - Efeito da temperatura no líquido recuperado (PEREIRA, 2013).

Um projeto de uma unidade semi-industrial contínua de secagem de cascalhos via microondas está sendo desenvolvida e os dados obtidos até o momento no estudo do secador batelada deverão ser utilizados como base no projeto final desta nova unidade. A Figura 2.9 mostra o protótipo dessa unidade contínua semi-industrial.



**Figura 2.9** - Protótipo da unidade contínua semi-industrial para secagem de cascalho de perfuração por microondas (PEREIRA, 2013).

# CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS

---

## 3.1 MATERIAL UTILIZADO

Os materiais empregados no presente estudo consistem em cascalho seco processado pela centrífuga vertical e fluido de perfuração sintético a base de n-parafina, provenientes da central de cascalho da Petrobras situada no município de Carmópolis – SE, sob a supervisão a Unidade de Operações de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas (UO – SEAL).

Todo o material foi enviado em tambores de 200 litros, totalizando aproximadamente, 1 tonelada de produto, com a seguinte composição mássica:

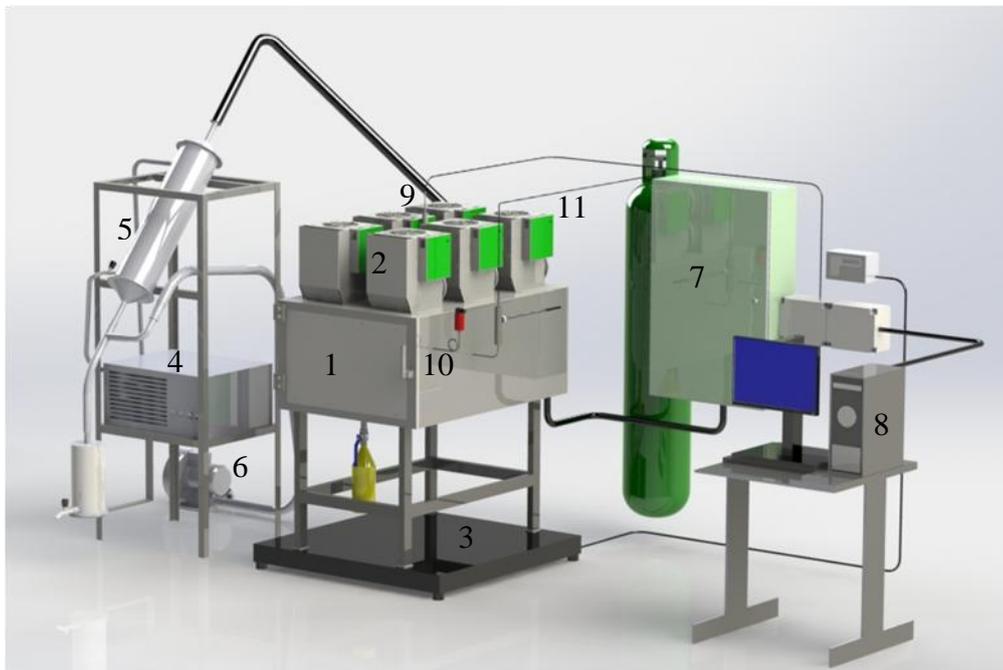
- ✓ Cascalho – 4% de n-parafina, 1,5% de água e 94,5% de sólidos.
- ✓ Fluido de perfuração – 42,7 % de n-parafina, 29,6 % de água e 27,7 % de aditivos.

O método de retorta foi aplicado para medir o teor de n-parafina e água no cascalho, antes e após a secagem. Para isso, foi utilizada retorta Fann de 50 mL. Esse procedimento consiste basicamente em aquecer certa quantidade de cascalho contaminado até que todo fluido seja evaporado. Os vapores são condensados em uma proveta e a concentração foi determinada segundo o procedimento recomendado pelo American Petroleum Institute (2005).

## 3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental utilizada neste trabalho foi projetada a partir de uma parceria entre a Universidade Federal de Uberlândia, a empresa Innovare e a Petrobras, e conta com um forno equipado com 6 fontes emissoras de microondas com capacidade individual de 1 kW, operando a frequência de 2,45 GHz; balança com capacidade de 300 kg e precisão de 0,05 kg; exaustor de 1,5 HP; condensador para os vapores gerados;

sistema de alimentação de gás de arraste, transdutor de temperatura e sistema de aquisição de dados. Uma representação esquemática é apresentada na Figura 3.1:



**Figura 3.1 - Unidade Experimental.**

Onde:

1 – Cavidade do forno microondas de dimensões 100 x 60 x 35 cm (C x L x A);

2 – Seis unidades emissoras de microondas;

3 – Balança;

4 – Banho termostático;

5 – Condensador;

6 – Exaustor;

7 – Painel de controle;

8 – Computador;

9 – Sensores de temperatura;

10 – Transdutor de pressão;

11 – Linha de alimentação de gás de arraste;

Há no interior da cavidade 3 sensores que aferem a temperatura do leite e também 1 sensor destinado a aferir a temperatura do vapor. Devido a curta vida útil dos sensores inseridos no leite, graças à ação corrosiva dos vapores de n-parafina, o controle de temperatura do processo foi realizado em função da temperatura do vapor no interior da cavidade, e corresponde a um controlador do tipo *on – off*.

O sistema de controle do forno, ilustrado pela Figura 3.2, permite ao operador definir quais fontes serão utilizadas no ensaio, bem como a temperatura de *set point*, a temperatura de segurança e o tempo de aquecimento.

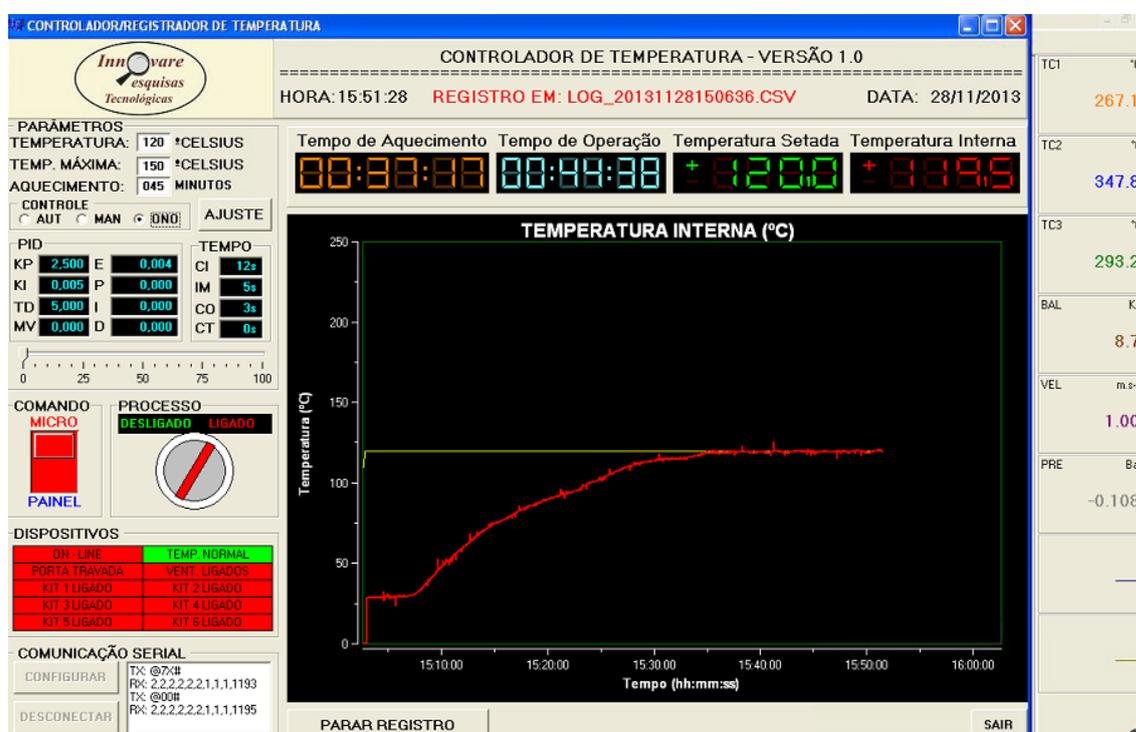


Figura 3.2 - Interface do sistema de operação e controle do forno.

A temperatura de *set point* corresponde ao patamar em que a temperatura do vapor será mantida pelo sistema de controle. Quando a temperatura atinge determinados percentuais deste valor, as fontes são desligadas e religadas pelo sistema. Dessa forma é possível contabilizar a energia fornecida ao processo, uma vez que há dois contadores de tempo integrados ao sistema, um que contabiliza o tempo de aquecimento, isto é, o tempo em que as fontes estão ligadas e outro que mostra o tempo total do ensaio.

A temperatura de segurança corresponde à temperatura máxima que os vapores podem atingir no interior da cavidade, ou seja, caso esta temperatura seja atingida, o forno é automaticamente desligado.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os ensaios descritos a seguir utilizaram uma mesma velocidade de exaustão dos vapores e recipientes de vidro para acomodação do material no interior do forno, como é mostrado na Figura 3.3. A quantidade de recipientes utilizados variou de acordo com o objetivo de cada ensaio, porém quando utilizados mais de um, a massa total foi igualmente dividida entre eles.



**Figura 3.3** - Material alimentado ao forno.

O material alimentado ao forno consiste da mistura de cascalho e fluido de perfuração, preparada manualmente antes de cada série de ensaios. Na maioria dos testes, a contaminação foi estabelecida em função da porcentagem mássica de fluido na mistura.

A energia específica, como visto anteriormente, corresponde à energia aplicada por unidade de massa de material a ser tratado. Mantendo a massa constante, é possível variar a energia específica alterando a potência aplicada e/ou o tempo de aquecimento. Com exceção dos ensaios executados com o intuito de se determinar a cinética de secagem do cascalho de perfuração via microondas, não houve variações da energia específica entre ensaios de um mesmo conjunto de experimentos. O valor

adotado nestes testes foi estabelecido de modo que proporcionasse ao material um nível intermediário de descontaminação, a fim de evidenciar a existência de influências no processo. Tais patamares foram adotados levando-se em conta os resultados obtidos por Pereira (2013).

Foram conduzidos ensaios com objetivo de avaliar a influência de um conjunto de variáveis no processo de descontaminação do cascalho. As variáveis adotadas foram selecionadas por serem apontadas pela literatura como possíveis fontes de influência no processo de secagem, ou por representarem características específicas de determinado estágio de perfuração. Desta forma, as variáveis de estudo adotadas neste trabalho foram: tempo de aquecimento, temperatura de controle, altura do leito, adição de gás de arraste, distribuição granulométrica do cascalho e razão inicial água/n-parafina no fluido.

### **3.3.1 Efeito do tempo de aquecimento**

Foram realizados ensaios com 24, 36, 45, 60, 72 e 85 minutos de aquecimento para se determinar a influência do tempo de secagem na descontaminação do cascalho de perfuração via microondas. O material alimentado ao forno consiste da mistura do cascalho seco proveniente da centrífuga vertical e do fluido de perfuração, ambos cedidos pela Petrobras. Mistura esta, que continha 20% em massa de fluido, sendo 10,5% de n-parafina e 9,5% de água.

Além da composição da alimentação, foram mantidas constantes as seguintes propriedades: potência (6 kW), massa (9 kg) e temperatura de controle dos vapores (120 °C).

Nestes ensaios a variável manipulada foi o tempo de secagem e consequentemente a energia específica. Já a remoção de fluido e o teor residual de n-parafina foram as variáveis resposta.

### 3.3.2 Efeito da temperatura de controle

Como já mencionado devido às dificuldades encontradas em aferir e controlar a temperatura do leito do material, a temperatura de controle corresponde à temperatura dos vapores gerados no interior da cavidade.

Em cada um dos ensaios, que visaram avaliar a influência da temperatura de controle na descontaminação do cascalho de perfuração, utilizou-se 3 kg de cascalho contaminado com 11,5% de n-parafina e 8,5% de água, 2 kW de potência e energia específica igual a 0,7 kWh/kg. Já a temperatura dos vapores, variável manipulada nestes ensaios, assumiu os seguintes patamares: 100, 110 e 120 °C. Tais valores foram adotados com o intuito de avaliar temperaturas mais baixas que aquelas utilizadas por Pereira (2013). Realizou-se três réplicas para cada temperatura adotada e as variáveis resposta foram: teor residual de n-parafina, água e percentual de remoção de fluido.

Em ensaios realizados em trabalhos antecedentes a esta dissertação foram observadas alterações na coloração do líquido condensado quando altas temperaturas foram atingidas no interior da cavidade. Portanto, além de avaliar o efeito da temperatura dos vapores na limpeza do cascalho, investigou-se também se esta influencia na qualidade da n-parafina recuperada através de cromatografia gasosa.

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás juntamente com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (FE) denominado coluna cromatográfica, onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução) (COLLINS, 2007).

O uso de temperaturas adequadas na injeção permite a vaporização das substâncias que entram na coluna de separação e de acordo com as propriedades da amostra e da fase estacionária, as substâncias injetadas são retidas por tempos determinados e saem da coluna em diferentes momentos. O uso de um detector na saída

da coluna permite a identificação e a quantificação dessas substâncias (CARDOSO, 2012).

O cromatógrafo gasoso é usualmente empregado para separar os compostos. Já a identificação específica é obtida através da espectrometria de massa, que também pode fornecer informações quantitativas sobre os compostos identificados. Para que haja a quantificação é necessária a calibração para cada composto de interesse (concentração versus área de pico correspondente (GROB; BARRY 2004).

Porém a calibração é uma técnica onerosa devido aos custos dos padrões. Em análises qualitativas, como é o caso deste estudo, a área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade, e a porcentagem da área do pico, linear com seu conteúdo (LU *et al*, 2011).

Para verificar se a temperatura de controle afeta as cadeias carbônicas presentes na n-parafina, foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, modelo CGMS – QP2010 Plus da Shimadzu®. As amostras analisadas correspondem a n-parafina recuperada de testes realizados a 100, 110, 120, 140 e 160 °C, sendo as duas últimas, temperaturas utilizadas por Pereira (2013). Os cromatogramas obtidos foram comparados com o cromatograma da n-parafina utilizada na formulação do fluido.

O método utilizado nestas análises cromatográficas está descrito a seguir:

- ✓ Coluna capilar modelo Rxi – 1ms
- ✓ Injeção – 0,2 µL
- ✓ Temperatura de injeção – 300 °C
- ✓ Temperatura do detector – 250 °C
- ✓ Temperatura da fonte de íons – 250 °C
- ✓ Taxa de aquecimento – 40 °C a 250 °C a 10°C/min

### 3.3.3 Efeito do tamanho de partícula

Os fragmentos de rocha gerados durante a perfuração apresentam tamanhos distintos a depender, sobretudo, do tipo de broca utilizada e do tipo de formação que está sendo perfurada. No entanto, geralmente, os cascalhos são gerados com diâmetros característicos relativamente grandes e vão sendo fragmentados até poucos micrometros pela ação da broca de perfuração à medida que a profundidade do poço aumenta.

Para verificar se o tamanho de partícula influencia na limpeza do cascalho de perfuração, cascalhos de faixas distintas de granulometria foram submetidos a ensaios de secagem. Inicialmente, foi determinada a distribuição granulométrica do cascalho fornecido pela Petrobras para a execução deste trabalho pela técnica de peneiramento (modelo *AS 200 control - Retsch*<sup>®</sup>). Foram utilizados 1000 g de material seco e amplitude de 1,2 mm durante 30 minutos utilizando peneiras com aberturas de 38, 106, 212, 300, 425, 500, 710, 1000, 1180, 1400, 2360, 2800  $\mu\text{m}$ .

A partir da distribuição obtida, o cascalho seco foi então separado em três faixas de tamanho de partícula ( $< 425 \mu\text{m}$ ,  $425 - 710 \mu\text{m}$  e  $710 - 1180 \mu\text{m}$ ), as quais foram submetidas a um sistema de análise de imagens dinâmicas (*Camsizer - Retsch*<sup>®</sup>). Através destas análises foi possível determinar a distribuição de tamanho e de forma para cada amostra.

Foram realizadas três análises a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. Quanto a forma, foram analisadas a razão de aspecto e a circularidade do material. A razão de aspecto (RA) possibilita a caracterização da forma anisotrópica da partícula, ou seja, o seu comprimento alongado. Esse parâmetro é definido pela razão dos diâmetros  $x_{\text{Cmim}}$  (largura) e  $x_{\text{Femax}}$  (comprimento), já o fator de circularidade (FC) é um dos parâmetros mais utilizados para caracterizar a forma de partículas. Esse parâmetro é baseado na relação entre a área (A) da projeção bidimensional e a área do círculo que possui o mesmo perímetro (P) da partícula (ALLEN, 1997) e é calculado conforme a Equação 3.1.

$$FC = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (3.1)$$

Cada faixa de tamanho foi contaminada com fluido de perfuração de modo a obter alimentações contendo 20% de fluido, sendo 11% de n-parafina e 9% de água. Foram realizados 3 ensaios para cada faixa de tamanho mantendo-se constante as demais condições de operação: massa (3 kg), potência aplicada (2 kW) e energia específica (0,7 kWh/kg). Como variáveis resposta, foram obtidas: teor residual de n-parafina e água, e percentual de remoção de fluido e da fase orgânica.

### **3.3.4 Efeito da razão água/n-parafina no fluido de perfuração**

A formulação do fluido depende diretamente das propriedades do poço a ser perfurado. Uma variedade imensa de aditivos é utilizada para garantir ao fluido as propriedades necessárias para que a perfuração ocorra de forma controlada, segura e o mais rápido possível.

Deste modo, fluidos com diferentes composições podem ser utilizados a depender do estágio da perfuração. A fim de verificar se a composição do fluido de perfuração influencia na secagem do cascalho, ensaios foram realizados a partir de fluidos com diferentes proporções de água e fase orgânica.

Para tal, adicionou-se água deionizada ao fluido utilizado nos demais ensaios deste trabalho, de modo a se obter as seguintes razões entre água e n-parafina: 40/60, 50/50 e 60/40. Estes novos fluidos foram submetidos a vigorosa agitação para que a emulsão se reestabelecesse.

A contaminação do cascalho utilizado nos ensaios foi fixada em função do teor inicial de n-parafina, já o teor inicial de água variou de acordo com a composição do fluido utilizado. Além do teor inicial de n-parafina, igual a 10%, as demais condições de operação também foram mantidas constantes em todos os testes: massa (6 kg), potência aplicada (6 kW) e energia específica (0,6 kWh/kg). Foram executadas 2 réplicas de cada ensaio.

### 3.3.5 Efeito da altura do leito

A altura do leito está ligada à eficiência do processo de secagem, uma vez que a absorção de energia eletromagnética depende, entre outros fatores, da altura do material a ser aquecido (ROBINSON *et al.*, 2010).

Para verificar como a altura do leito afeta a descontaminação do cascalho de perfuração, foram realizados ensaios de secagem com diferentes níveis de acomodação do material alimentado ao forno. Foram analisadas três alturas de leito: 2, 4 e 6 cm, sendo 6 cm, a altura máxima do recipiente.

Nestes ensaios o material apresentou contaminação inicial de 20% de fluido (11,4% de n-parafina e 8,6% de água), aplicou-se 6 kW de potência, energia específica igual a 1 kWh/kg e a temperatura dos vapores no interior da cavidade foi mantida em 120 °C.

Como respostas, foram analisados os teores residuais de água e n-parafina e o percentual de remoção de fluido e da fase orgânica. Também foram avaliadas as curvas de aquecimento do material ao longo do tempo.

### 3.3.6 Efeito da adição de gás de arraste

Os vapores gerados durante o processo de secagem devem ser retirados do sistema para serem condensados e a parte orgânica poder ser então, reutilizada na formulação de um novo fluido. Além da motivação econômica, esses vapores são ricos em compostos inflamáveis o que reforça ainda mais a necessidade de não se permitir a acumulação destes gases no interior da cavidade do forno.

Inicialmente a unidade utilizada neste trabalho contava apenas com um sistema de exaustão que se mostrou ineficiente em retirar todo o vapor gerado nos ensaios. Tal sistema permitia que houvesse condensação no interior do forno, e principalmente, proporcionava um ambiente propício ao risco de explosões.

Adicionou-se à cavidade do forno uma linha de adição de nitrogênio gasoso, com o intuito de melhorar o arraste dos vapores gerados e, principalmente, de criar uma atmosfera inerte, reduzindo assim os riscos durante a operação do equipamento.

Alguns ensaios foram realizados a fim de verificar se a adição de gás influencia, de algum modo, na eficiência do processo de descontaminação do cascalho. Para tal, utilizou-se como gás de arraste  $N_2$  com 99% de pureza. Foram realizados ensaios com diferentes vazões de nitrogênio (15, 30, 45 e 60 litros/min) e as demais variáveis foram fixadas da seguinte maneira: contaminação inicial (20% de fluido), massa (6 kg), potência aplicada (6 kW), tempo de aquecimento (42 min) e temperatura de controle ( $120^\circ C$ ). Além destes ensaios, foi realizado 1 ensaio nas mesmas condições de operação sem a adição de gás de arraste para comparação.

As respostas avaliadas foram: contaminação residual e percentual de remoção de fluido e de n-parafina. As curvas de aquecimento de todos os ensaios também foram analisadas.

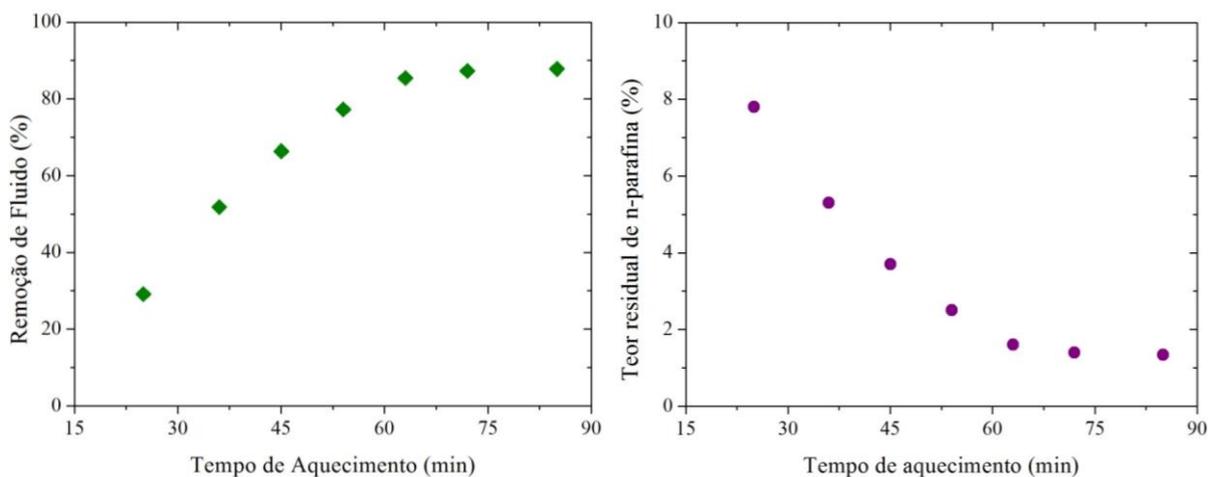
# CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

## 4.1 EFEITO DO TEMPO DE SECAGEM

Para se avaliar o efeito do tempo de secagem na descontaminação do cascalho de perfuração via aquecimento por microondas, foram realizados ensaios com diferentes tempos de aquecimento. Tal planejamento foi executado por não ser possível amostrar o material ao longo de um único ensaio sem interferir no processo, pois seria necessário desligar todo o equipamento para que a amostra fosse retirada, alterando-se assim as condições de temperatura e pressão no interior do forno. Além disso, qualquer amostra seria pouco representativa dada à heterogeneidade do material.

Desse modo, os ensaios utilizados para verificar o efeito do tempo de secagem tiveram as seguintes durações: 24, 36, 45, 60, 72 e 85 minutos. A Figura 4.1 traz a remoção de fluido e o teor residual de n-parafina obtidos nestes testes.



**Figura 4.1** - Efeito do tempo na descontaminação do cascalho de perfuração.

Como já era esperado, o tempo de aquecimento afetou positivamente o processo de descontaminação do cascalho de perfuração. O comportamento observado está de acordo com o apresentado por Shang (2005) e Pereira (2013).

Analisando a Figura 4.1, tem-se que a remoção de fluido aumenta com o decorrer do tempo, até se estabilizar em torno de 90% com 60 minutos de aquecimento. Já o teor residual de n-parafina decai até atingir o patamar de 1%, quando se torna praticamente estável. Nota-se também, nas condições estudadas, que a partir de 30 minutos de aquecimento o teor residual de n-parafina nos sólidos de perfuração já se encontra abaixo de 6,9%, atualmente o teor legal permitido para descarte deste resíduo.

O ajuste não linear dos resultados apresentados na Figura 4.1 leva a Equação 4.1, onde  $y$  corresponde ao teor residual de n-parafina em % e  $x$  ao tempo de aquecimento, em minutos. Tal equação apresenta 0,9953 como coeficiente de determinação,  $r^2$ .

$$y = 23,06 \cdot e^{-0,042 \cdot x} \quad (4.1)$$

Desta forma é possível ajustar o tempo de operação ao objetivo específico de cada ensaio de secagem, ou seja, se o objetivo é adequar o cascalho de perfuração para ser descartado ao ambiente segundo as leis vigentes, este ajuste será realizado de forma que gastos desnecessários de energia sejam reduzidos.

## 4.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE CONTROLE

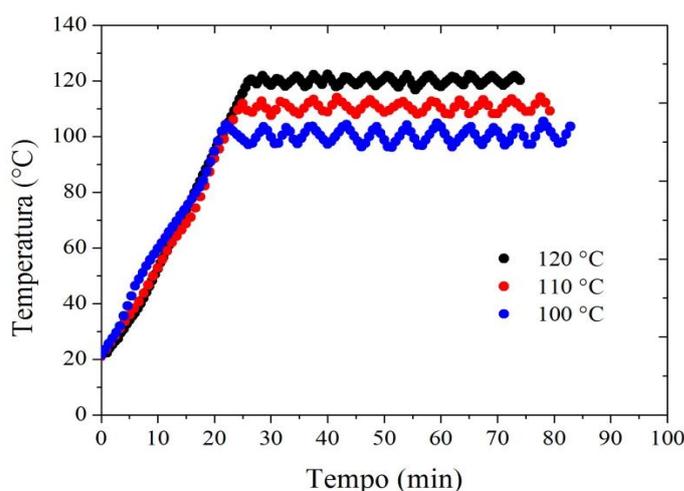
Ao se avaliar o efeito da temperatura dos vapores gerados durante os ensaios de secagem, foram realizados testes em três temperaturas de controle, 100, 110 e 120 °C. Para tal, foram utilizados os seguintes parâmetros para comparação: percentuais de remoção de fluido e da fase orgânica e teor residual de água e n-parafina.

**Tabela 4.1** - Valor médio e desvio padrão das respostas obtidas em diferentes temperaturas de controle.

Variáveis (%)	100 °C	110 °C	120 °C	Média	Desvio Padrão
Teor residual de n-parafina	2,74	2,59	2,51	<b>2,61</b>	<b>0,12</b>
Teor residual de água	1,45	1,53	1,24	<b>1,41</b>	<b>0,15</b>
Remoção de fluido	79,05	79,40	81,25	<b>79,90</b>	<b>1,18</b>
Remoção de n-parafina	76,17	77,48	78,17	<b>77,28</b>	<b>1,02</b>

A Tabela 4.1 mostra a média e o desvio padrão das respostas obtidas nos ensaios que visaram avaliar a influência da temperatura de controle na limpeza do cascalho de perfuração. Observando os valores referentes ao desvio padrão de cada variável resposta obtidos nos testes, foi possível afirmar que, para a faixa de temperatura estudada, a temperatura de controle não afetou significativamente o processo, uma vez que tais valores foram baixos e podem estar ligados aos desvios gerados pelos próprios métodos de análise.

Apesar de não influenciar na limpeza do cascalho contaminado, a temperatura de controle afeta o tempo total do processo como pode ser observado na Figura 4.2, que traz os perfis de aquecimento obtidos na aferição da temperatura dos vapores gerados no interior da cavidade do forno para cada temperatura de controle. Tem-se que quanto menor a temperatura do *offset* maior será o tempo gasto na secagem. Isto ocorre devido ao fato de que, para uma temperatura maior, o período de controle de temperatura é menor, pois mais tempo é gasto até que a temperatura alvo seja alcançada.

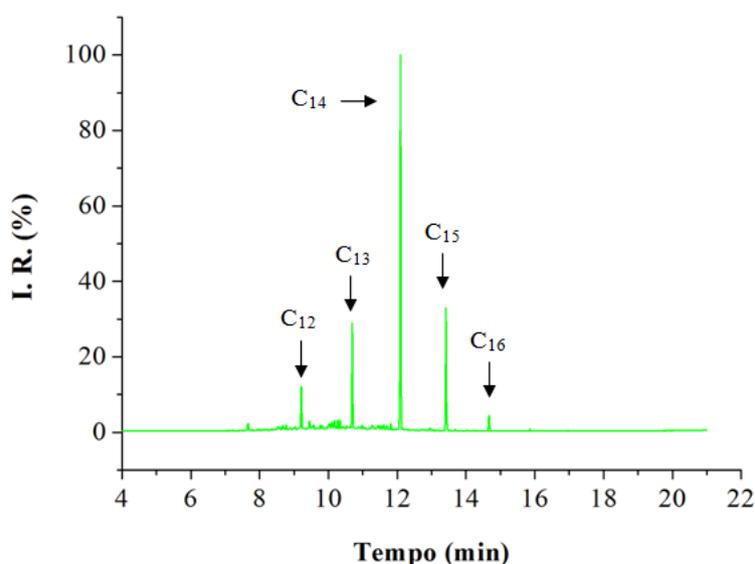


**Figura 4.2** - Curvas de Aquecimento para diferentes temperaturas de controle.

Para se verificar possíveis alterações na composição da n-parafina devido ao aumento na temperatura dos vapores, foram realizadas análises via cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. Amostras da fase orgânica do líquido recuperado de testes realizados a diferentes temperaturas, bem como uma amostra da n-parafina extraída do fluido de perfuração, utilizado como contaminante, foram analisadas.

Foram analisadas 6 amostras: uma alíquota da fase orgânica do fluido e 5 alíquotas do líquido recuperado de ensaios de secagem realizados a 100, 110, 120, 140 e 160 °C, sendo as duas últimas temperaturas sugeridas por Pereira (2013).

A Figura 4.3 apresenta o cromatograma da fase orgânica do fluido de perfuração. Observa-se que os principais componentes da n-parafina utilizada na formulação do fluido estudado são hidrocarbonetos de cadeia lineares, contendo de 12 a 16 carbonos.



**Figura 4.3** - Cromatograma da fase orgânica do fluido de perfuração.

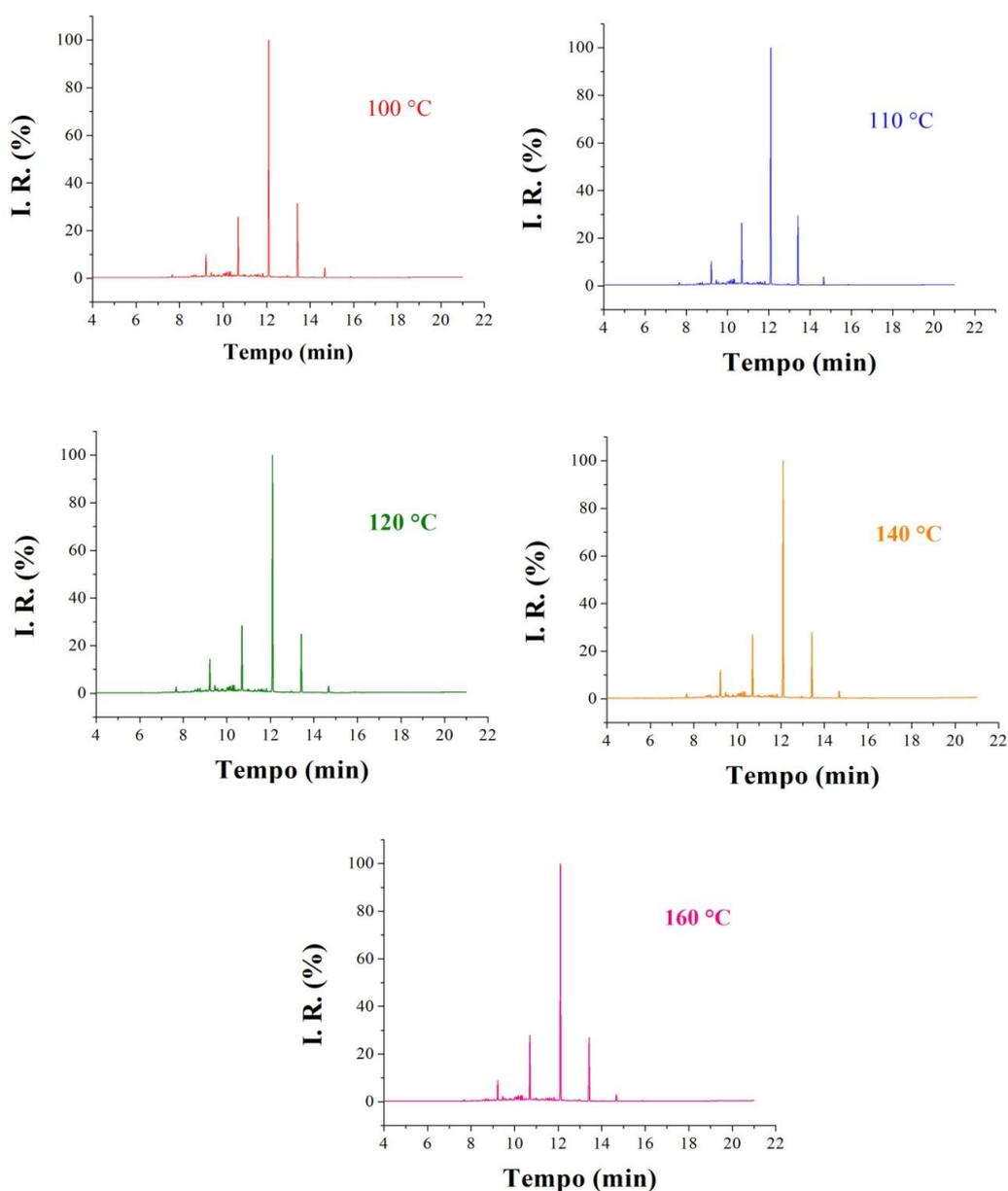
Já a Tabela 4.2 traz os principais compostos encontrados com seus respectivos tempo de retenção, fórmula molecular e porcentagem de área.

**Tabela 4.2** - Análise cromatográfica da n-parafina utilizada na formulação do fluido de perfuração.

Compostos	Fórmula Molecular	Tempo de Retenção (min)	Área de Pico (%)
Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	9,25	6,02
Tridecano	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	10,73	15,56
Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	12,14	57,81
Pentadecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	13,46	18,34
Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	14,71	2,24

Quanto à porcentagem da área do pico em relação aos demais, nota-se na Tabela 4.2 que o tetradecano, hidrocarboneto de 14 carbonos, é principal componente da n-parafina do fluido de perfuração em questão. Seguido pelos hidrocarbonetos contendo 15 e 13 carbonos, e com menor amplitude destaca-se os picos referentes ao dodecano e ao hexadecano, que contêm, respectivamente, 12 e 16 carbonos em suas cadeias.

Na Figura 4.4, estão apresentados os cromatogramas obtidos das amostras recuperadas ao final dos ensaios de secagem.



**Figura 4.4** - Cromatogramas do líquido orgânico recuperado de ensaios de secagem realizados a diferentes temperaturas de controle.

A partir dos cromatogramas apresentados na Figura 4.4 e também das áreas dos picos dos componentes da n-parafina mostradas na Tabela 4.3, observa-se que a temperatura dos vapores, variável manipulada nestes ensaios, não alterou de forma significativa as cadeias carbônicas que constituem a fase orgânica do fluido de perfuração.

Os valores apresentados na Tabela 4.3 representam a porcentagem da área do pico de cada componente em relação ao somatório de todos os picos presentes no cromatograma de cada amostra. Em análises qualitativas, como é o caso deste estudo, a área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade, e a porcentagem da área do pico, linear com seu conteúdo (LU *et al.*, 2011).

Desta forma, o líquido orgânico recuperado nos ensaios realizados em diferentes temperaturas de vapor, apresentou composição semelhante àquela da n-parafina presente no fluido de perfuração. O tetradecano se destaca como principal componente, sendo seu pico responsável por cerca de 60% da área total do cromatograma. A seguir aparecem pentadecano e tridecano, juntos responsáveis por aproximadamente 30% da área total. A área do pico que corresponde ao dodecano representa cerca de 6% do total e já o hexadecano é o componente de menor representatividade no cromatograma, sendo seu pico responsável por apenas 2% da área total.

**Tabela 4.3** - Porcentagem da área de pico dos principais compostos da n-parafina extraída do fluido e da n-parafina recuperada do processo a diferentes temperaturas.

Amostra de n-parafina	Área de Pico (%)				
	Dodecano	Tridecano	Tetradecano	Pentadecano	Hexadecano
<b>Fluido</b>	6,02	15,59	57,81	18,34	2,24
<b>100°C</b>	5,27	14,62	58,60	18,80	2,41
<b>110°C</b>	5,37	14,89	60,20	17,42	2,12
<b>120°C</b>	7,31	16,95	58,95	15,23	1,53
<b>140°C</b>	6,15	15,39	59,88	16,71	1,87
<b>160°C</b>	4,87	15,70	61,93	15,96	1,54

De acordo com a análise cromatográfica, dentro da faixa estudada a temperatura dos vapores não influenciou na descontaminação dos cascalhos de perfuração nem na

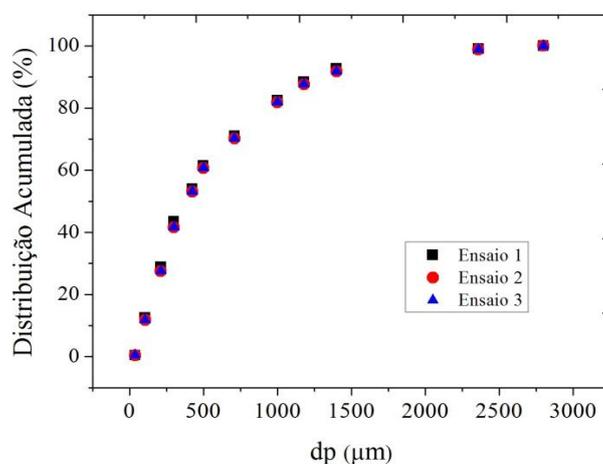
qualidade da n-parafina recuperada. Desta forma, a escolha da melhor faixa de temperatura para o processo deverá ser realizada levando-se em conta parâmetros como a carga total de resíduo a ser tratada, tempo disponível e gasto energético.

Além disso, os resultados obtidos sugerem a possibilidade das temperaturas estudadas até o momento estarem situadas em uma faixa em que alterações não acarretem efeitos significativos na remoção da fase orgânica do cascalho de perfuração. Portanto, pode haver a necessidade de se realizar estudos em temperaturas do vapor inferiores a 100°C ou mesmo realizando o controle a partir da temperatura aferida diretamente no leito do material.

### 4.3 EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

A distribuição de tamanho acumulada do cascalho de perfuração, obtida por peneiramento, é apresentada na Figura 4.5. Nota-se que metade das partículas do cascalho tem diâmetro inferior a 500  $\mu\text{m}$  e que 95% das partículas apresentaram diâmetro inferior a 1400  $\mu\text{m}$ .

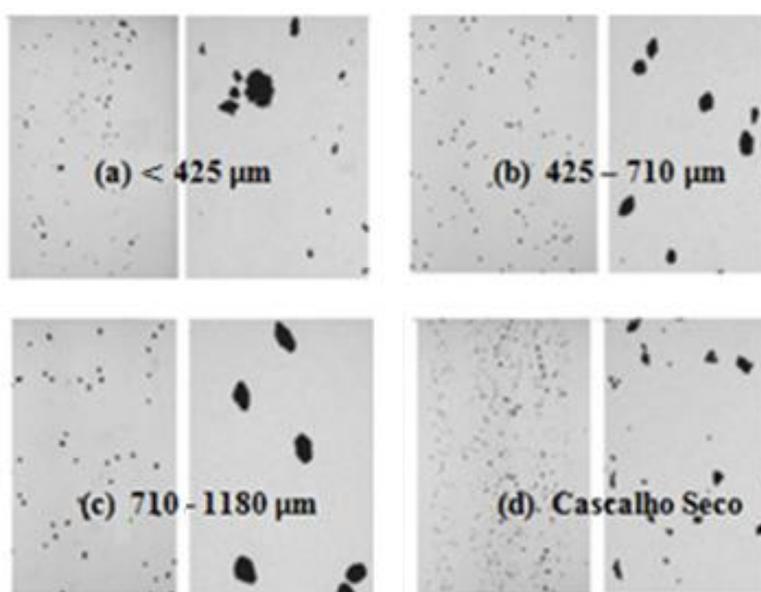
O tamanho dos fragmentos de rocha gerados depende, sobretudo, do tipo de broca utilizada e do tipo de formação que está sendo perfurada. No entanto, geralmente os cascalhos são gerados com diâmetros característicos relativamente grandes e vão sendo fragmentados até poucos micrometros pela ação da broca de perfuração (PEREIRA, 2013).



**Figura 4.5** - Distribuição acumulada de tamanho do cascalho de perfuração.

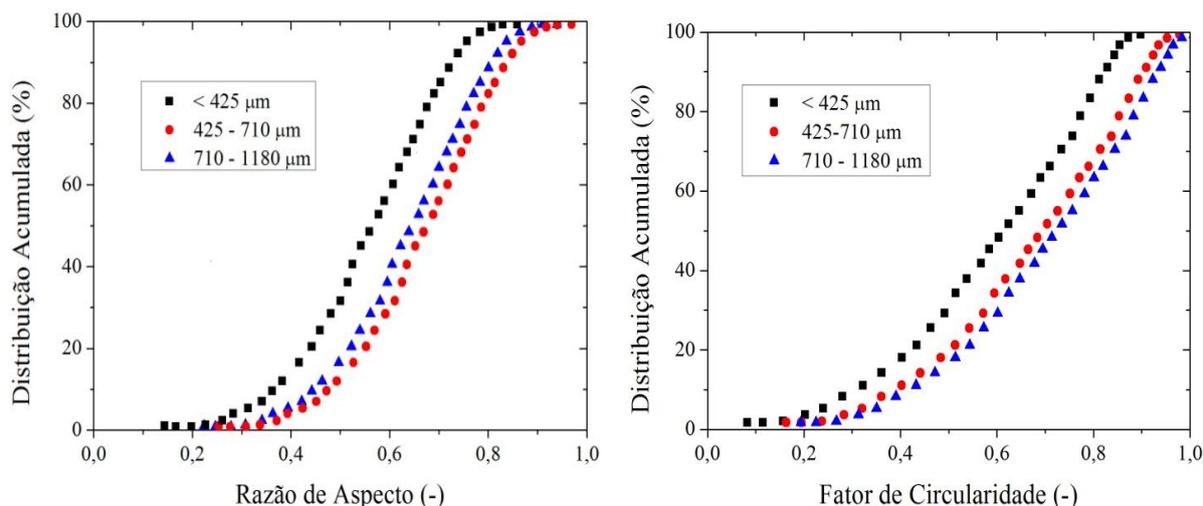
A Figura 4.6 traz imagens do cascalho de perfuração e das três faixas de tamanho selecionadas para este estudo, obtidas pelo método de análise digital. Cada amostra apresenta duas imagens com ampliações diferentes, ambas fornecidas pelo equipamento.

É possível notar pela Figura 4.6(d) a vasta faixa de tamanho e o formato irregular das partículas do cascalho de perfuração. O mesmo não ocorre quando se examina as imagens das duas faixas de tamanho superiores (Figura 4.6(b) e 4.6(c)), observa-se então, uma distribuição mais uniforme do tamanho e da forma das partículas gerada pela ação do peneiramento. Já as imagens da faixa que compreende as partículas de cascalho de menores tamanhos (Figura. 4.6(a)) mostraram a presença de grânulos, possivelmente gerados devido as fortes forças de coesão entre partículas finas.



**Figura 4.6** - Imagens do cascalho de perfuração.

Quanto à forma das partículas, foram avaliadas a razão de aspecto e a circularidade (Figura 4.7) dos grãos de cascalho nas três faixas de distribuição granulométrica estudadas neste trabalho.



**Figura 4.7** - Razão de Aspecto e Fator de Circularidade das amostras.

Para ambos os parâmetros, as faixas de distribuição de tamanho intermediária e superior apresentaram comportamento parecido, sendo que 50% das partículas tiveram razão de aspecto superior a 0,65 e praticamente todas as partículas apresentaram razão de aspecto inferior a 0,9, o que caracteriza o cascalho destas faixas como um conjunto de partículas não esféricas, porém pouco alongadas. Em relação ao fator de circularidade, observou-se que metade das partículas apresentou circularidade superior a 0,7 demonstrando que grande parte das partículas projeta uma área quase circular.

O fato da faixa que compreende as partículas mais finas ter apresentado comportamento diferente das demais não pode ser considerado significativo, e deve estar relacionado com a formação dos grânulos durante a análise (via seca).

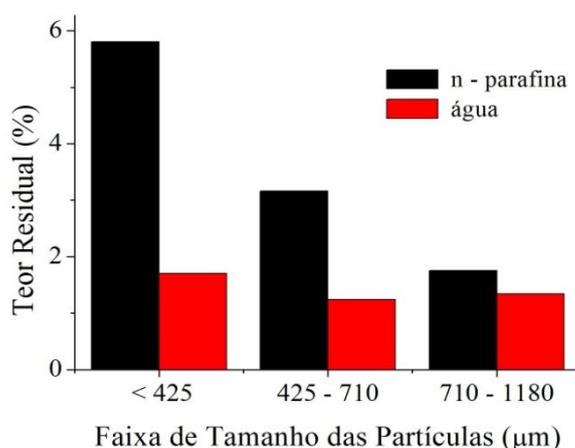
Os resultados encontrados nos ensaios realizados para se verificar a influência do tamanho de partícula no processo de secagem do cascalho por microondas estão apresentados na Tabela 4.4 (valores médios e desvio padrão (D.P.) dos percentuais de remoção de fluido e fase orgânica) e na Figura 4.8 (teor residual médio de n-parafina e água no cascalho).

Observando os valores apresentados na Tabela 4.4 e Figura 4.8, nota-se que o tamanho de partícula influenciou significativamente no processo de descontaminação do cascalho de perfuração. Os valores dos percentuais de remoção de fluido, por exemplo, se situaram em torno de 62% quando foi utilizado cascalho com distribuição

granulométrica inferior a 425  $\mu\text{m}$ , 78% na faixa intermediária, de 425 - 710  $\mu\text{m}$ , e 83% na faixa superior, que compreende as partículas de tamanho entre 710 - 1180  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 4.4** - Remoção de fluido e da fase orgânica para diferentes faixas de tamanho de cascalho.

Tamanho de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Remoção de fluido (%)		Remoção de n-parafina (%)	
	Média	D.P.	Média	D.P.
< 425	62,10	0,52	43,65	1,79
425 - 710	78,78	0,71	73,53	2,76
710 - 1800	83,17	1,30	83,04	1,03



**Figura 4.8** - Teor residual médio de n-parafina e água em cada faixa de tamanho de cascalho.

Tais dados mostraram que na secagem do cascalho de perfuração via microondas, misturas contendo partículas maiores de cascalho promoveram maior remoção de fluido que misturas constituídas por partículas mais finas.

Segundo Mujumdar (2007), a profundidade de penetração tem importância considerável no processo de aquecimento por microondas, uma vez que a energia fornecida deve penetrar através do material ou o aquecimento se dará apenas na superfície. A profundidade de penetração das microondas está ligada às propriedades dielétricas e também às propriedades físicas do material, como a densidade. Quanto mais denso for o material menor será a profundidade de penetração.

Misturas de cascalho e fluido de perfuração constituídas por menores partículas formam leito com menor porosidade que aquele formado a partir de grãos maiores de cascalho devido a intensas forças de coesão entre as partículas finas.

A redução do tamanho das partículas do cascalho ao reduzir a porosidade do leito, aumenta a densidade da mistura alimentada ao forno. Isto restringe a penetração das microondas apenas à superfície do material, promovendo menor remoção de fluido.

#### 4.4 EFEITO DA RAZÃO ÁGUA/N-PARAFINA NO FLUIDO DE PERFURAÇÃO

Para avaliar a influência da composição do fluido de perfuração na descontaminação do cascalho de perfuração via aquecimento por microondas, foram realizados ensaios utilizando cascalho contaminado com fluidos de diferentes razões água/n-parafina. É importante salientar, que as composições do fluido utilizadas neste trabalho, correspondem a composições encontradas nos fluidos utilizados nas diversas fases da perfuração de poços de petróleo e gás. As respostas obtidas estão apresentadas na Tabela 4.5:

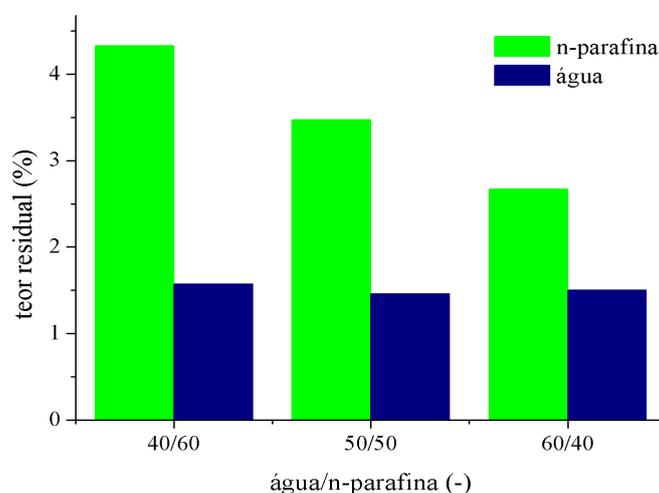
**Tabela 4.5** - Respostas obtidas nos ensaios com fluidos de diferentes razões água/n-parafina.

Respostas (%)	Fluido 40/60		Fluido 50/50		Fluido 60/40	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
Fluido residual	5,90	0,36	4,93	0,15	4,17	0,13
Remoção de fluido	65,14	0,46	73,91	0,04	79,90	0,63
Remoção de n-parafina	54,37	0,69	65,79	0,03	71,56	0,54

Nota-se que à medida que a concentração de água no fluido de perfuração aumenta, melhor é a descontaminação do cascalho. O percentual de remoção de n-parafina no ensaio que utilizou cascalho contaminado com fluido contendo 40% de água e 60% de n-parafina em massa, desconsiderando os aditivos, foi em torno de 54%, em média. Igualando estas proporções, isto é, 50% de água e 50% de n-parafina,

aproximadamente 66% da fase orgânica presente na alimentação foi removida. Já quando utilizado fluido em que a razão água/n-parafina foi igual a 60/40, ou seja, havia mais água que n-parafina no fluido, o percentual médio de remoção de n-parafina foi de aproximadamente 71%.

Quando se observa os valores médios referentes ao teor residual de n-parafina e ao teor residual de água no cascalho seco (Figura 4.9), nota-se que não houve diferença significativa na quantidade remanescente de água entre os ensaios. Este valor foi de 1,5% em média. Já o teor residual de n-parafina foi reduzido à medida que a razão água/n-parafina aumentava.



**Figura 4.9** - Teor residual médio de n-parafina e água no cascalho contaminado com fluidos de diferentes razões água/n-parafina.

Estes resultados vão ao encontro da teoria defendida por Robinson *et al.* (2010), que afirmaram ser a água o veículo de remoção da n-parafina, removida por arraste e com os resultados apresentados por Shang (2006). De acordo com o trabalho deste autor, quanto maior for a umidade do material submetido à secagem por microondas, maior será a remoção da fase orgânica. Sendo que o termo umidade se refere à porcentagem de água aderida aos detritos de perfuração e não a contaminação por fluido.

Esta melhor descontaminação se deve ao fato de ser a água o componente mais dielétrico presente na mistura cascalho/fluido. A água presente nos poros e na superfície

dos sólidos de perfuração é aquecida e convertida em vapor, esse vapor escapa fisicamente dos cascalhos e arrasta os hidrocarbonetos, essencialmente transparentes às microondas (ROBINSON *et al.*, 2010).

#### 4.5 EFEITO DA ALTURA DO LEITO

Na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios que visaram avaliar o efeito da altura do leito no processo de remediação do cascalho de perfuração via aquecimento por microondas.

**Tabela 4.6** - Influência da altura do leito na descontaminação do cascalho de perfuração.

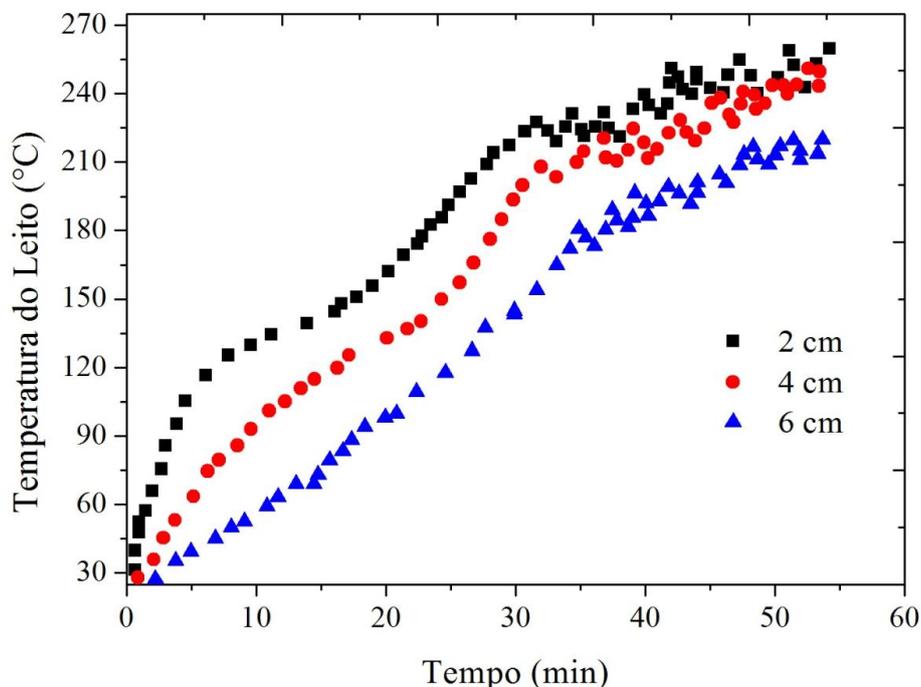
Altura do leito (cm)	N-parafina residual (%)	Água residual (%)	Remoção de n-parafina (%)	Remoção de fluido (%)
2	3,43	1,41	70,14	75,76
4	2,79	1,05	76,20	81,05
6	1,34	1,01	88,27	88,35

Nas condições estudadas, maiores alturas de leito proporcionaram maiores percentuais de remoção de n-parafina, e conseqüentemente, maiores percentuais de remoção de fluido em relação ao material disposto em leitos verticalmente menores.

Quando a alimentação foi acomodada de modo a constituir leitos com apenas 2 cm de altura, 70% da n-parafina presente foi removida. Já quando o material alimentado ao forno foi disposto em camadas de 6 cm de altura, a remoção da fase orgânica atingiu patamares superiores a 88%.

Analisando as curvas de aquecimento do material durante um ensaio de secagem, apresentadas na Figura 4.10, foi possível notar a diferença com que o aumento de temperatura se dá em cada leito, principalmente no início da secagem, quando a água está sendo essencialmente evaporada. Observou-se, nos primeiros quinze minutos de

teste, que a taxa de aquecimento aumenta à medida que a altura do leito diminui. Este fato deve estar relacionado com quantidade de material presente no leito disponível para absorver a energia fornecida ao sistema.



**Figura 4.10** - Curvas de aquecimento do material disposto em leitos com alturas diferentes.

Resultados apresentados por Robinson *et al.* (2007) e Pereira (2013) mostraram que menores taxas de aquecimento são responsáveis por maiores níveis de remoção da fase orgânica. Isto pode ser explicado pelo fato de que em um aquecimento lento, a água livre permanece mais tempo em contato com a n-parafina e, portanto, a suposta transferência de energia de um material para o outro é maior.

Desta forma, houve maior remoção da fase orgânica aderida ao cascalho de perfuração nos ensaios em que foram utilizadas maiores alturas de leito devido aos menores gradientes de temperatura ao longo do tempo.

É importante salientar, que não se deve aumentar a altura do leito indefinidamente. Apesar de proporcionar menores taxas de aquecimento e consequentemente, melhorar o processo de descontaminação do cascalho, a altura do

leito afeta, evidentemente, a profundidade de penetração das microondas no material. Ao ultrapassar esse limite, a secagem se daria apenas na superfície do material.

#### 4.6 EFEITO DA ADIÇÃO DE GÁS DE ARRASTE

Na Tabela 4.7 estão as respostas obtidas nos ensaios realizados a fim de verificar a influência da adição de gás de arraste no interior da cavidade do forno. Foram executados testes de secagem tanto na ausência quanto na presença do gás, utilizando quatro vazões distintas de alimentação, 15, 30, 45 e 60 litros de nitrogênio gasoso por minuto. É importante salientar que a ordem de execução dos ensaios seguiu da maior vazão para a menor e que 15 litros/minutos é o menor valor que o sistema permite fixar.

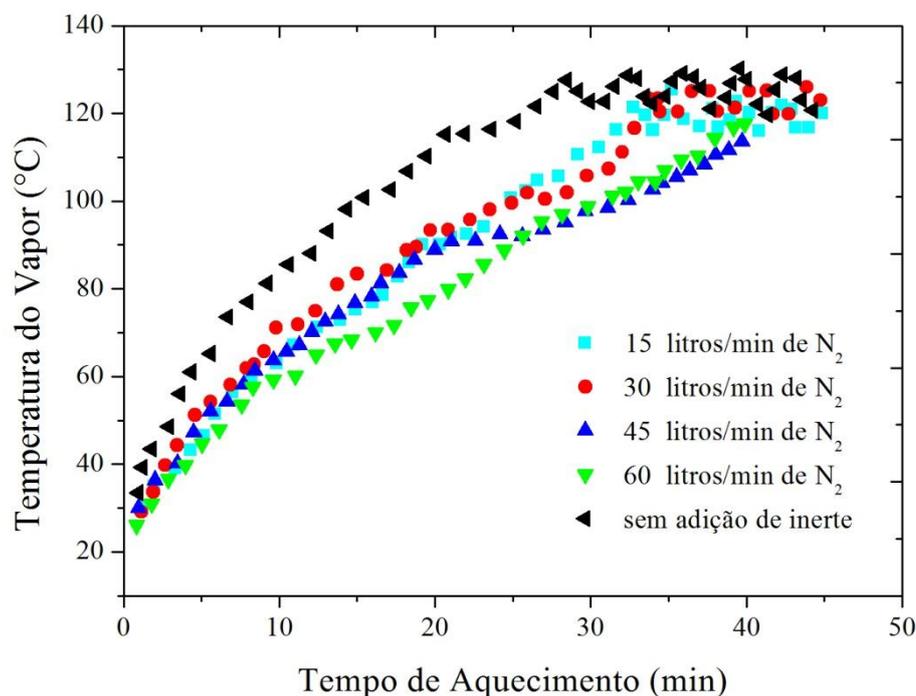
**Tabela 4.7** - Efeito da adição de gás de arraste na descontaminação do cascalho de perfuração.

Vazão de N <sub>2</sub> (litros/min)	N-parafina residual (%)	Água residual (%)	Remoção de n- parafina (%)	Remoção de fluido (%)
-	2,82	1,81	75,46	75,81
15	0,95	1,15	91,70	89,50
30	1,01	1,21	91,23	88,91
45	1,17	1,56	89,81	86,33
60	1,22	1,88	89,42	84,79

Observa-se pelos dados apresentados que modificar a vazão de alimentação do gás, não gerou efeito significativo na descontaminação do cascalho. Os desvios encontrados devem estar relacionados com os desvios gerados pelos próprios métodos de análise.

Entretanto, quando se compara o percentual de remoção de n-parafina obtido no ensaio que ocorreu sem o arraste com os demais, nota-se que ocorreu maior limpeza do cascalho de perfuração na presença do nitrogênio. Este valor se encontrava próximo de 75% nos ensaios realizados na isenção do gás, já com o arraste, removeu-se cerca de 90% da fase orgânica, independente da vazão de alimentação.

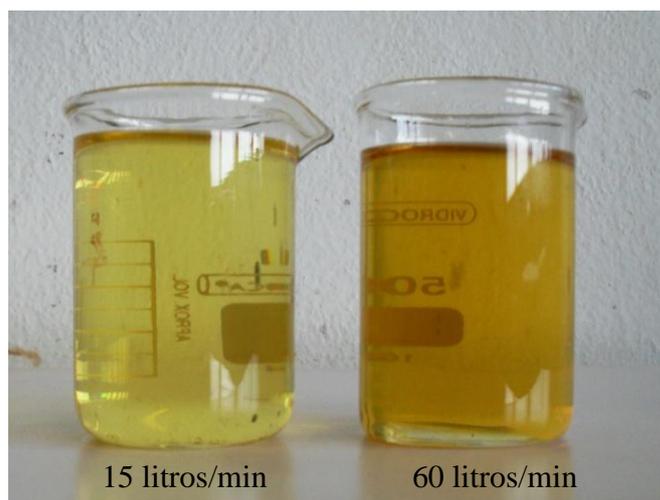
Esta maior descontaminação pode ser explicada, quando se observa as curvas de aquecimento dos vapores presentes no interior do forno, apresentadas na Figura 4.11.



**Figura 4.11** - Curvas de aquecimento do vapor para diferentes vazões de N<sub>2</sub>.

É possível notar a diferença nas taxas de aquecimento dos vapores quando o nitrogênio é adicionado ao meio. A presença do gás resfria o ambiente, proporcionando ao material um aquecimento mais gradual, o que como já foi mencionado, favorece a retirada da fase orgânica agregada aos sólidos de perfuração.

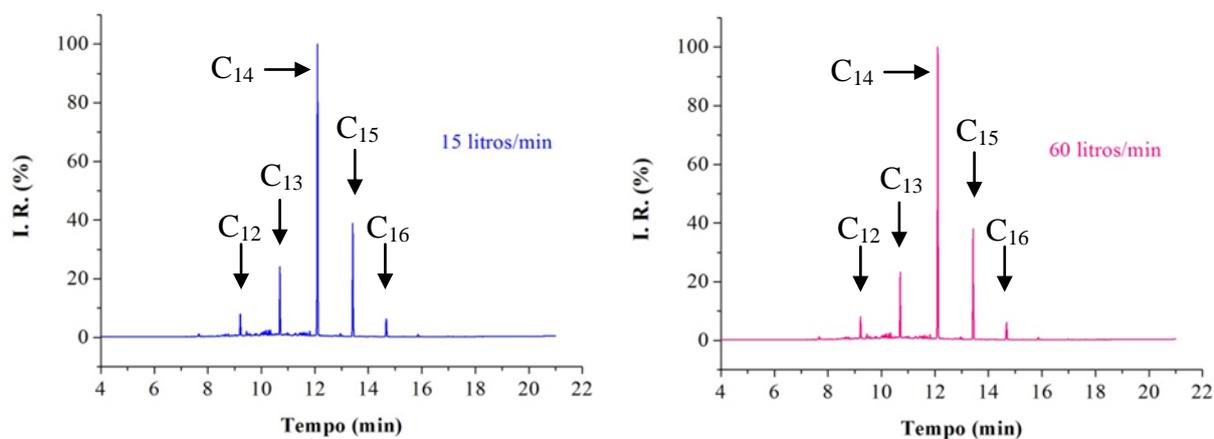
É importante notar também, que nas maiores vazões do gás, 45 e 60 litros/minuto, a temperatura dos vapores sequer atinge o patamar da temperatura de controle, neste caso estabelecido em 120 °C. Nos ensaios realizados sob estas altas vazões não ocorreu o controle da temperatura, ou seja, as fontes de emissão de microondas permaneceram ligadas durante todo o período em que o material se encontrou no interior da cavidade. Esta maior incidência de energia pode ter causado alterações na composição da n-parafina recuperada, que apresentou coloração mais escura (lado direito da Figura 4.12) que a obtida nos testes realizados nas menores vazões (lado esquerdo da Figura 4.12).



**Figura 4.12** - Líquido recuperado de ensaios com diferentes vazões de  $N_2$ .

Para verificar se esta alteração na coloração do líquido recuperado, mesmo que suave, indica realmente mudanças na composição da n-parafina recuperada, as amostras foram submetidas a análises cromatográficas. Os cromatogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.13.

Observando a Figura 4.13, é possível notar que a vazão de nitrogênio alimentada ao sistema não afetou de modo significativo as cadeias carbônicas presentes no fluido. Os picos dos mesmos componentes foram observados em ambos os cromatogramas e apresentaram intensidades semelhantes.



**Figura 4.13** - Cromatogramas do líquido orgânico recuperado de ensaios realizados com diferentes vazões de gás de arraste.

De acordo com os resultados obtidos, vazões mais baixas de gás de arraste devem ser adotadas, uma vez que a adição de  $N_2$  fez com que os níveis residuais de n-parafina diminuíssem, independentemente da vazão utilizada. Desta forma, há a redução do custo da operação aliada a uma maior eficiência e à segurança do processo.

#### 4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, verificou-se que algumas das variáveis estudadas tiveram influencia significativa no processo de descontaminação do cascalho de perfuração via microondas.

Os testes mostraram que a secagem de misturas formadas por maiores partículas de cascalho promoveram melhor remoção da fase orgânica. Porém os fragmentos de rocha gerados durante a perfuração apresentarão tamanhos distintos a depender do tipo de broca utilizada e também do estágio da perfuração.

Geralmente, os cascalhos apresentam diâmetros característicos relativamente grandes e vão sendo fragmentados até poucos micrometros pela ação da broca à medida que a profundidade do poço aumenta. Portanto, nesta etapa em que os resíduos serão constituídos por menores partículas de cascalho, o ajuste de um maior tempo de residência, por exemplo, será necessário para atingir a mesma eficiência de descontaminação que aquela obtida a partir do cascalho gerado no início das atividades de perfuração.

A introdução de um mecanismo que promova a agitação do leito durante a secagem por microondas também se apresenta como alternativa para minimizar o efeito de variáveis que influenciem no modo como as microondas são absorvidas pelo material, como altura de leito e o próprio tamanho de partícula. Esta movimentação deverá proporcionar ao material um aquecimento mais uniforme, melhorando assim a eficiência na descontaminação do cascalho de perfuração.

# CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

## 5.1 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de secagem e apresentados neste trabalho, nas condições estudadas, foi possível obter as seguintes conclusões:

- ✓ O cascalho submetido à secagem por microondas alcança teores de n-parafina residual que se enquadram na legislação ambiental e inferiores aos alcançados pela tecnologia atualmente utilizada.
- ✓ A taxa de aquecimento do material está intimamente ligada à eficiência do processo. Menores taxas de aquecimento são responsáveis por maiores níveis de remoção de n-parafina por proporcionar maior tempo de contato da fase orgânica com a água, componente mais dielétrico da mistura.
- ✓ A temperatura do vapor não influencia significativamente na descontaminação dos sólidos de perfuração, mas afeta o tempo total do processo.
- ✓ Misturas contendo partículas maiores de cascalho promovem maior remoção de fluido que misturas constituídas por partículas mais finas já que alteram a porosidade do leito, favorecendo assim, a penetração das microondas.
- ✓ A água é o veículo de remoção da n-parafina, removida por arraste. Quanto maior for a umidade do material submetido à secagem por microondas, maior será a remoção da fase orgânica.
- ✓ O aumento da altura do leito proporciona menores taxas de aquecimento do material e conseqüentemente, menores teores residuais de fluido são observados. Porém o aumento indiscriminado do nível do cascalho alimentado ao forno pode afetar a profundidade de penetração das microondas.

- ✓ A introdução do gás de arraste ao forno, não só tornou a operação do equipamento mais segura, como também aumentou a eficiência do processo de descontaminação dos cascalhos de perfuração.
- ✓ Alterações na vazão do gás de arraste não afeta significativamente na remoção da fase orgânica aderida aos sólidos de perfuração.
- ✓ A composição da n-parafina não é alterada pelo aquecimento por microondas, podendo assim, ser reutilizada na formulação de novos fluidos de perfuração.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para a continuidade do estudo sobre a descontaminação dos cascalhos de perfuração via aquecimento por microondas.

- ✓ Conduzir ensaios de secagem com cascalho contaminado com fluidos de diferentes bases sintéticas, como ésteres e olefinas.
- ✓ Realizar modificações na unidade experimental de modo que o processo possa ser controlado levando-se em conta a temperatura do leito e não do vapor, como é feito atualmente.
- ✓ Quantificar, por meio de um planejamento de experimentos, o efeito das variáveis analisadas neste estudo que efetivamente influenciaram na limpeza do cascalho de perfuração.
- ✓ Introduzir um mecanismo que seja capaz de promover a movimentação do leito durante a secagem.
- ✓ Avaliar a secagem por microondas através de um processo contínuo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- AIRD, P. *Drilling Waste Management Technology Descriptions*. 2006.
- ALLEN, T. *Particle size measurement: powder sampling and particle size measurement*. Londres: Chapman & Hall, 1997.
- ALMEIDA, R. D. F.; SILVA, W. G. A. L. *Avaliação de fluidos de perfuração de base aquosa contendo poliglicóis modificados*. Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2010.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *Recommended Practice for Field Testing of Oil-based Drilling Fluids. Recommended Practice 13B-2*. Washington, 2005.
- ANDREOLA, K. *Secagem de cenoura (Daucus carota L.) assistida por micro-ondas*. Dissertação (Mestrado) – UNICAMP – CAMPINAS, 2013.
- ASME. *Drilling Fluids Processing Handbook*. Estados Unidos: Elsevier, 2005.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2010.
- BRADSHAW, S. M.; VAN WYK, E. J.; SWARDT, J. B. Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, p. 201-210, 1998.
- BUFFLER, C. R. *Microwave cooking and processing: engineering fundamentals for the food scientist*. New York: Van Nostrand Reinhold AVI, 1992, 169p.
- CARDOSO, C. R. *Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal De Uberlândia. Uberlândia, 2012.
- CARVALHO, A. L. - *Processamento de lamas de perfuração (lamas a base de água e lamas a base de óleo)*. Universidade Federal De Itajubá, 2005.

CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave Material Processing - A Review. *AIChE Journal*, p. 1-34, 2011.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas. Editora UNICAMP, 2007.

DALL'OGGIO, E. L. *Reações da hexacloroacetona com o-diaminas aromáticas: efeitos de ultra-som e micro-ondas*. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. 5. ed. USA: Butterworth-Heinemann, 1988.

DE SOUZA, R. O. M. A.; MIRANDA, L. S. D. M. E. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil. *Química Nova*, 34 (3), p. 497-506, 2011.

DECAREAU, R. V.; PETERSON, R. A. *Microwave processing and engineering*. Chichester: Ellis Horwood, 1986.

DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL. *M-I Drilling Fluids*. Houston, USA. 1025 p., Revision 03-31-1998.

DUARTE, R. G. *Avaliação da Interação Folhelho - Fluido de Perfuração para Estudos de Estabilidade de Poços*. Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil. 2004.

DURRIEU J., ZURDO C., BENAÏSSA S. CLARK, D.: "Environmentally Friendly Invert Fluid Systems with Enhanced Rate of Biodegradation," paper SPE 61212 International Conference on Health, Safety and the Environment, Stavanger. June 26-28, 2000.

EPA. Effluent Limitation Guidelines for the Oil and Gas Extraction Point Source Category; Proposed Rule, April 21, 2000.

FIESP. *Energia - Fronteiras da Tecnologia: Forno Para Produção de Carvão Vegetal*. 2010.

FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; SANTOS, A. F. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Química Nova*, 31(6), p. 1553-1561, 2008.

GROB, L. R.; BARRY, E. F. *Modern practice of gas chromatography*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2004.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D. The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nature Reviews*, 5, p. 51-63, 2006.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron*, 57, p. 9225-9283, 2001.

LU, Q.; DONG, C.; ZHANG, X.; TIAN, H.; YANG, Y.; ZHU, X. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl<sub>2</sub> to produce furfural: analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 90, p. 204-212, 2011.

M-I SWACO. *Verti-G Cuttings Dryer, Drilling Waste Management*. Estados Unidos, 2009.

MAIRS, H., SMITH, J., MELTON, R., PASMORE, F., MARUCA, S. *Efeitos Ambientais dos Cascalhos Associados a Fluidos Não Aquosos: Fundamentos Técnicos*. Novembro, 2000.

MEREDITH, R. *Engineers Handbook of Industrial Microwave Heating*. London: Institute of Electrical Engineers, 1998.

METAXAS, A. C.; MEREDITH, R. J. *Industrial Microwave Heating*. Londres: Peter Peregrinus, 1983, 357p.

MUJUMDAR, A. S. *Handbook of Industrial Drying*. 3. ed. Estados Unidos: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2007.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Microwave Processing of Materials*. New York: National Academy Press, 1994.

PAMPILI, C. Disposição de Cascalhos e Fluidos. *Em 1º Seminário sobre Proteção Ambiental na Exploração e Produção de Petróleo*, Rio de Janeiro, 2001.

PETROBRAS. *Relatório de Impacto Ambiental: Atividade de Perfuração Marítima nos Blocos BM-C-26 e BM-C-27*. Abril 2009.

PETROBRAS. *Manual de Fluidos*. 1. ed. Rio de Janeiro, 2011.

PEREIRA, M. S. *Caracterização de Cascalho e Lama de Perfuração ao Longo do Processo de Controle de Sólidos em Sondas de Petróleo e Gás*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

PEREIRA, M. S. *Aplicação de Secagem por Microondas no tratamento de cascalho de perfuração*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

POZAR, D. M. *Microwave Engineering*. 3. ed. USA: John Wiley & Sons Ltda, 2005.

ROBINSON, J. P., SNAPE, C. E., KINGMAN, S. W., SHANG, H. Thermal desorption and pyrolysis of oil contaminated drill cuttings by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(1), 27-32, 2007.

ROBINSON, J. P., KINGMAN, S. W., ONOBRAKPEYA, O. Microwave-assisted stripping of oil contaminated drill cuttings. *Journal of environmental management*, 88(2), 211-218, 2008.

ROBINSON, J. P., KINGMAN, S. W., SNAPE, C. E., SHANG, H., BARRANCO, R., SAEID, A. Separation of polyaromatic hydrocarbons from contaminated soils using microwave heating. *Separation and Purification Technology*, 69(3), 249-254, 2009.

ROBINSON, J. P., KINGMAN, S. W., SNAPE, C. E., BARRANCO, R., SHANG, H., BRADLEY, M. S. A., BRADSHAW, S. M. Remediation of oil-contaminated drill cuttings using continuous microwave heating. *Chemical Engineering Journal*, 152(2), 458-463, 2009 (b).

ROBINSON, J. P., KINGMAN, S. W., SNAPE, C. E., BRADSHAW, S. M., BRADLEY, M. S. A., SHANG, H., BARRANCO, R. Scale-up and design of a continuous microwave treatment system for the processing of oil-contaminated drill cuttings. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(2), 146-154, 2010.

ROBINSON, J. P., KINGMAN, S. W., LESTER, E. H., YI, C. Microwave remediation of hydrocarbon-contaminated soils—Scale-up using batch reactors. *Separation and Purification Technology*, 96, 12-19, 2012.

ROBINSON, J. P., BINNER, E. R., SILVESTER, S. A., KINGMAN, S. W., LESTER, E. H. Investigation into the mechanisms by which microwave heating enhances separation of water-in-oil emulsions. *Fuel*, 116, 516-521, 2014.

SCHAFFEL, S. B. *A questão Ambiental na Etapa de Perfuração de Poços Marítimos de Óleo e Gás no Brasil*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SHANG, H., SNAPE, C. E., KINGMAN, S. W., ROBINSON, J. P. Treatment of oil-contaminated drill cuttings by microwave heating in a high-power single-mode cavity. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(17), 6837-6844, 2005.

SHANG, H., SNAPE, C. E., KINGMAN, S. W., ROBINSON, J. P. Microwave treatment of oil-contaminated North Sea drill cuttings in a high power multimode cavity. *Separation and purification technology*, 49(1), 84-90, 2006.

STUERGA, D.; DELMOTTE, M. *Wave-Material Interactions, Microwave Technology and Equipment*. In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. 1 ed., chap 1, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

TALABANI, S., HATZIGNATIOI, D. G. Comprehensive Description and Evaluation of Polymers as Drilling Fluids. *In SPE, Western Regional Meeting*, Alaska, 1993.

TEHRANI, M. A.; POPPLESTONE, A.; GUARNERI, A. E CARMINATI, S. Water-Based Drilling Fluid for HP/HT Applications. *In: International Symposium on Oilfield Chemistry*, Texas, USA, 2007.

THOMAS, J. E., *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*. 2<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, 2004.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A*, 30, p. 1055-1071, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Statistical Analyses Supporting Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for Synthetic-Based Drilling Fluids and other Non-Aqueous Drilling Fluids in the Oil and Gas Extraction Point Source Category. 2010.