



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA**
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SECAGEM POR MICRO-ONDAS NA DESCONTAMINAÇÃO DE
CASCALHOS DE PERFURAÇÃO**

Irineu Petri Júnior

**Uberlândia
2014**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA**
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SECAGEM POR MICRO-ONDAS NA DESCONTAMINAÇÃO DE CASCALHOS
DE PERFURAÇÃO**

Irineu Petri Júnior

Orientadores: **Claudio Roberto Duarte**
Carlos Henrique Ataíde

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito parcial necessário à
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.**

**Área de Concentração: Desenvolvimento
de Processos Químicos.**

**Uberlândia - MG
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

P495s Petri Júnior, Irineu, 1989-
2014 Secagem por micro-ondas na descontaminação de cascalhos de
perfuração / Irineu Petri Júnior. - 2014.
131 f. : il.

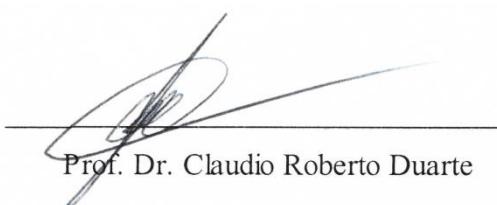
Orientadores: Claudio Roberto Duarte, Carlos Henrique Ataíde.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Secagem - Teses. 3. Fluidos -
Teses. I. Duarte, Claudio Roberto. II. Ataíde, Carlos Henrique. III.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química. IV. Título.

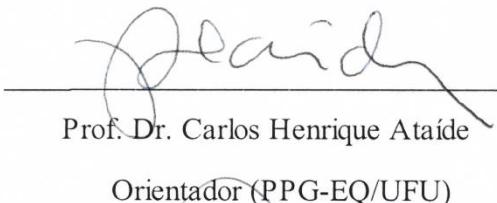
CDU: 66.0

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 18/07/2014

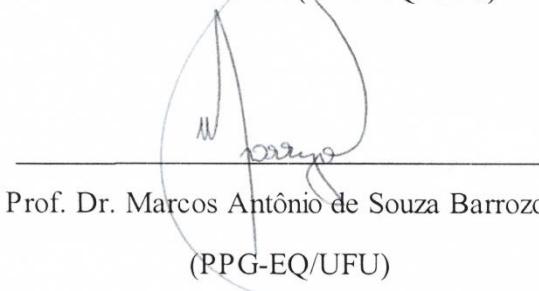
BANCA EXAMINADORA:



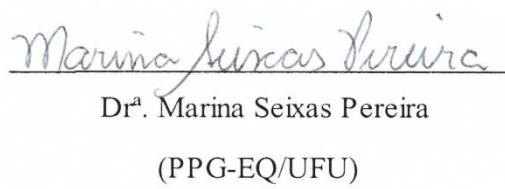
Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte
Orientador (PPG-EQ/UFU)



Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Orientador (PPG-EQ/UFU)



Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo
(PPG-EQ/UFU)



Drª. Marina Seixas Pereira
(PPG-EQ/UFU)



Dr. Curt Max de Ávila Panisset
(PETROBRAS)

"Sois o meu Senhor, fora de vós não há felicidade para mim."

Salmos 15, 2

Ao meu pai, mãe e irmã

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que sempre esteve comigo nos momentos de dificuldades e alegrias, me dando paz e a certeza da vitória. À Virgem Maria que está sempre intercedendo por mim.

Agradeço muito ao meu pai Petri, à minha mãe Cleidimar e à minha irmã Clara por terem me incentivado, apoiado e por serem os pilares do ser humano que sou hoje.

Agradeço a minha tia Marcia, Selim, Leandro e à minha avó Cleusa, que desde pequeno sempre acreditaram no meu futuro e cuidaram de mim. Agradeço a todos os meus parentes do sul, em especial minha vó Maria, Adriana, Iliane, Ilário, Geovana e em memória de meu avô Pedro; aos meus parentes de Brejo Bonito, em especial minha tia Adelaide e meu tio Joel. Ao Edmar, Salvador, Miriam, Beatriz e Moacir o meu grande agradecimento.

Agradeço ainda à minha namorada, Juliana, pela paciência, apoio e companheirismo nessa etapa de minha vida.

Aos amigos Dyrney e José Lucas por fazerem parte do meu dia-a-dia em Uberlândia. Agradeço a todos meus amigos do GOU Santa Mônica que sempre estiveram rezando por mim e me proporcionando momentos alegres.

Àqueles que me ajudaram ao longo do meu trabalho de maneira muito importante: Jéssika, Marina e Curt.

Agradeço a todos os professores que me apoiaram desde a graduação até o mestrado. Em especial ao professor Marcos Barrozo e Luiz Gustavo.

Agradeço ao meu orientador Carlos Henrique Ataíde por ter acreditado desde o início no meu potencial, pela confiança e atenção dada ao meu trabalho e por sua amizade.

Um agradecimento especial ao meu orientador Claudio Roberto Duarte (Mezenga) por ter me moldado ao longo desses 6 anos de pesquisa, me ensinando valores pessoais e profissionais. Sou muito grato.

À todos vocês que, direta ou indiretamente, me ajudaram a concluir esse trabalho o meu muito obrigado.

Agradeço por fim a PETROBRAS e a CAPES pelo apoio financeiro destinado a esse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	ix
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – Fluido de perfuração	5
2.1.1 – Fluidos base aquosa.....	6
2.1.1 – Fluidos base não-aquosa	7
2.1.1 – Fluidos aerados.....	9
2.2 – Formações rochosas e poços de petróleo	10
2.2.1 – Classificações de rochas na crosta terrestre	10
2.2.2 – Formação de poços de petróleo.....	13
2.3 – Sistema de controle de sólidos	13
2.3.1 – Peneiras vibratórias	15
2.3.2 – Hidrociclones	16
2.3.3 – <i>Mud Cleaners</i>	17
2.3.4 – Centrífuga decantadora.....	18
2.3.5 – Secador de cascalho.....	19
2.4 – Aquecimento via micro-ondas.....	21
2.4.1 – Geração de ondas eletromagnéticas.....	21
2.4.2 – Fundamentos teóricos de aquecimento via micro-ondas	23
2.5 – Utilização das micro-ondas	27
2.5.1 – Processo de tratamento de minerais	27
2.5.2 – Utilizações diversas	29
2.5.3 – Processo de descontaminação de cascalhos com fluido de perfuração via micro-ondas	31
CAPÍTULO III	35
MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 – Unidade experimental	35

3.2 – Materiais experimentais	38
3.2.1 – Cascalho de perfuração.....	38
3.2.1 – Fluido de perfuração.....	39
3.3 – Metodologia experimental e Condições de operação	40
3.3.1 – Influência da temperatura do leito na secagem.....	42
3.3.2 – Influência da vazão de inerte na secagem.....	43
3.3.3 – Influência da reutilização do cascalho na secagem.....	43
3.3.4 – Influência do teor inicial de fluido na secagem	44
3.3.5 – Estudo do aquecimento de rochas	45
3.3.5.1 – Tipos de rochas	45
3.3.5.2 – Procedimento experimental	46
3.3.6 – Influência do tipo de rocha na secagem.....	46
3.3.7 – Cinética de secagem do cascalho no micro-ondas	47
3.3.8 – Mapeamento do teor de n-parafina residual no recipiente.....	47
3.3.9 – Influência da agitação mecânica dos cascalhos na secagem.....	48
3.3.10 – Comparação entre fluidos (base n-parafina e base olefina interna)	49
CAPÍTULO IV	51
RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 – Influência da temperatura do leito na secagem	51
4.2 – Influência da vazão de inerte na secagem	53
4.3 – Influência da reutilização do cascalho na secagem	54
4.4 – Influência do teor inicial de fluido na secagem	56
4.5 – Estudo do aquecimento de rochas.....	58
4.6 – Influência do tipo de rocha na secagem	64
4.7 – Cinética de secagem do cascalho no micro-ondas.....	65
4.8 – Mapeamento do teor de n-parafina residual no recipiente	69
4.9 – Influência da agitação mecânica dos cascalhos na secagem	72
4.10 – Comparação entre fluidos (base n-parafina e base olefina interna)	73
CAPÍTULO V	77
CONCLUSÕES	77
5.1 - Principais conclusões.....	77
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	80
CAPÍTULO VI	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICE A	87
Painel de operação do micro-ondas feito no <i>software</i> LabVIEW 2010.....	87

APÊNDICE B	89
Geometria e dimensões do agitador tipo I.....	89
Geometria e dimensões do agitador tipo II.....	90
Geometria e dimensões do agitador tipo III	91
APÊNDICE C	93
Condições experimentais.....	93
APÊNDICE D	97
Fotos das amostras de rochas utilizadas nesse trabalho	97
APÊNDICE E.....	99
Caracterização do material particulado	99
APÊNDICE F.....	101
Influência do teor de sal na evaporação de água	101
APÊNDICE G	105
Gráficos dos testes de cromatografia gasosa	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema simplificado de um sistema de controle de sólido para separar cascalhos de fluido de perfuração.....	15
Figura 2.2 – Exemplos de descarga tipo a) <i>spray</i> ; b) corda.....	17
Figura 2.3 – Esquema de uma centrífuga decantadora.....	18
Figura 2.4 – Esquema de um secador de cascalho (centrífuga filtrante).....	20
Figura 2.5 – Principais componentes do magnétron.....	22
Figura 3.1 - Unidade experimental de secagem via micro-ondas.....	36
Figura 3.2 - Recipientes para alocação de material para secagem.....	37
Figura 3.3 – Sistema de agitação acoplado no interior da cavidade do secador micro-ondas.	38
Figura 3.4 – Agitadores utilizados no secador micro-ondas.....	38
Figura 3.5 – Fluidos de perfuração utilizados nesse estudo: a) fluido base n-parafina, b) fluido base olefina interna.....	39
Figura 3.6 – Materiais contaminados com diferentes teores de fluido: a) 25%, b) 17%, c) 7%, ou teor de n-parafina: a) 12,4%, b) 8,3%, c) 3,2%.....	44
Figura 4.1 - Teor residual em função da temperatura de controle do leito.....	52
Figura 4.2 - Teor residual em função da vazão de inerte.....	54
Figura 4.3 - Teor residual em função da reutilização do cascalho.....	55
Figura 4.4 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento à várias reutilizações do cascalho.....	55
Figura 4.5 - Cascalho ao final da secagem à várias reutilizações.....	56
Figura 4.6 - Remoção de fluido em função do teor inicial do mesmo.....	57
Figura 4.7 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento a vários teores iniciais de fluido.....	57
Figura 4.8 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para rochas ígneas.	59
Figura 4.9 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para rochas sedimentares.....	59
Figura 4.10 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para rochas metamórficas.....	59
Figura 4.11 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para rochas cedidas pela Petrobras S.A.....	59
Figura 4.12 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para amostras líquidas.....	63
Figura 4.13 - Teor residual de n-parafina em função do tipo de rocha utilizada.....	64
Figura 4.14 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para os diferentes tipos de rochas.....	65

Figura 4.15 - Temperatura do vapor em função do tempo de aquecimento para os diferentes tipos de rochas.....	65
Figura 4.16 - Teor residual em função do tempo para teor inicial de fluido de 14%	66
Figura 4.17 - Teor residual em função do tempo para teor inicial de fluido de 24%.....	66
Figura 4.18 – Razão de n-parafina em função do tempo de secagem e curvas de cinética de secagem para um teor inicial de fluido de 14%.	69
Figura 4.19 – Razão de n-parafina em função do tempo de secagem e curvas de cinética de secagem para um teor inicial de fluido de 24%.	69
Figura 4.20 - Mapeamento do teor de n-parafina no recipiente para uma secagem com energia específica igual a 0,20 kWh/kg.	70
Figura 4.21 - Mapeamento do teor de n-parafina no recipiente para uma secagem com energia específica igual a 0,23 kWh/kg.	70
Figura 4.22 - Mapeamento do teor de n-parafina no recipiente para uma secagem com energia específica igual a 0,26 kWh/kg.	71
Figura 4.23 – Eficiência de remoção de n-parafina para os três agitadores e o sistema com/sem agitação.	72
Figura 4.24 – Cinética de aquecimento para o fluido base n-parafina e base olefina interna.74	
Figura 4.25 – Teor residual de n-parafina para o fluido base n-parafina e base olefina interna para duas energias específicas diferentes.	75
Figura Ap.1 - Gráfico de densidade <i>bulk</i> das rochas presentes nesse trabalho.	99
Figura Ap.2 - Gráfico de densidade real das rochas presentes nesse trabalho.	100
Figura Ap.3 - Evaporação de água em função da do teor de salinidade da água.	101
Figura Ap.4 - Evaporação de água em função da energia específica da salmoura e da água deionizada.	102
Figura Ap.5 – Gráfico dos picos da cromatografia gasosa da n-parafina recolhida do fluido feita na seção 4.1 e 4.9.	105
Figura Ap.6 – Gráfico dos picos da cromatografia gasosa da olefina interna recolhida do fluido feita na seção 4.9.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais bases orgânicas de fluidos de perfuração não aquoso.....	8
Tabela 2.2 – Exemplo de valores de propriedades dielétricas de alguns materiais.....	26
Tabela 3.1 – Teores do cascalho utilizado nesse trabalho.	39
Tabela 3.2 – Teores mássicos dos fluidos de perfuração utilizados nesse estudo.	40
Tabela 3.3 – Resumo das condições operacionais dos ensaios realizados neste trabalho.	42
Tabela 4.1 – Resultados de porcentagem de área de picos da cromatografia gasosa para n-parafina.	51
Tabela 4.2 – Resultados de fração mássica da fluorescência de raio X para as amostras de rochas desse trabalho – Parte 1.....	60
Tabela 4.3 – Resultados de fração mássica da fluorescência de raio X para as amostras de rochas desse trabalho – Parte 2.....	60
Tabela 4.4 – Ajuste dos parâmetros da cinética de aquecimento das rochas – Parte 1.....	62
Tabela 4.5 – Ajuste dos parâmetros da cinética de aquecimento das rochas – Parte 2.....	62
Tabela 4.6 – Ajuste dos parâmetros da cinética de aquecimento das rochas – Parte 3.	62
Tabela 4.7 – Ajuste de curva de cinética de secagem para um teor de inicial de 14% e 24% de fluido de perfuração.	68
Tabela 4.8 – Resultados de porcentagem de área de picos da cromatografia gasosa para n-parafina e olefina.	73
Tabela Ap.1 – Teores de salinidade dos fluidos de perfuração analisados.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

A	parâmetro da Equação 4.1, $[\theta^1]$;
B	parâmetro da Equação 4.1, $[\theta^1]$;
c	velocidade da luz no vácuo = 299.792.458 m/s, $[L^1T^{-1}]$;
C	parâmetro da Equação 4.1 $[T^{-1}]$;
Ci_{fluido}	teor inicial de fluido de perfuração no cascalho, $[-]$;
$Ci_{orgânico}$	teor inicial de fase orgânica no cascalho, $[-]$;
D	parâmetro da Equação 4.5 e 4.6, $[-]$;
D_p	profundidade de penetração, $[L]$;
E	parâmetro da Equação 4.6, $[-]$;
E.E.	energia específica ou densidade de energia, $[L^2T^{-2}]$;
E_{rms}	raiz quadrada da média dos valores do campo elétrico na posição (x,y,z), $[M^{1/2}L^{1/2}T^{-3/2}I^{1/2}]$;
f	frequência do micro-ondas, $[T^{-1}]$;
I.R.	índice de refração, $[-]$;
j	número complexo ($j^2=-1$), $[-]$;
k	parâmetro das Equações 4.5 e 4.6 $[T^{-1}]$;
k''	parâmetro da Equação 4.4, $[T^{-n}]$;
$M_{inicial}$	massa inicial alimentado no forno, $[M]$;
n	parâmetro da Equação 4.4, $[-]$;
P_{ot}	potência dos magnétrons do forno, $[M^1L^2T^{-2}]$;
P_t	pressão de trabalho, $[ML^{-1}T^{-2}]$;
$q(x, y, z, t)$	termo de geração de calor por volume, $[M^1L^{-1}T^{-2}]$;
ρ_{bulk}	densidade bulk do material, $[ML^{-3}]$;

RN	razão de n-parafina, [-];
RU	razão de água, [-];
r^2	coeficiente de determinação, [-];
t_a	tempo de aquecimento, [T];
$T_{ebulição}$	temperatura de ebulação do hidrocarboneto, [θ];
T_L	temperatura do leito, [θ];
t_r	tempo de retenção, [T];
$tg\delta$	fator de dissipação, [-];
V_{N_2}	vazão volumétrica de gás nitrogênio, [$L^3 T^{-1}$];
W	teor de água residual, [-];
W^*	teor de água residual de equilíbrio, [-];
W_0	teor de água inicial, [-];
X	teor de n-parafina residual, [-];
X^*	teor de n-parafina de equilíbrio, [-];
X_0	teor de n-parafina inicial, [-];
x, y, z	coordenadas do sistema cartesiano, [-];

Símbolos gregos

ε	permisividade elétrica, [$M^{-1} L^{-3} T^4 I^2$];
ε_0	permisividade elétrica no vácuo = 8.854×10^{-12} , [$M^{-1} L^{-3} T^4 I^2$];
ε'	constante dielétrica, [-];
ε''	fator de perda dielétrica, [-];
σ	absorvidade do material, [$M^{-1} L^{-3} T^3 I^2$];
ω	frequência angular, [T^{-1}];
$\omega_{rotação}$	frequência angular de agitação, [T^{-1}];

λ comprimento de onda, [L^1];

δ ângulo de perda dielétrica, [-];

RESUMO

No processo de perfuração de poços de petróleo, os fragmentos de rocha gerados pela broca, são transportados do fundo do poço até a superfície pelo fluido de perfuração. O fluido de perfuração mais utilizado no cenário brasileiro é o de base sintética, pois apresenta diversas vantagens com relação a outros tipos de fluido. Porém, apresenta a desvantagem de possuir alta toxicidade e baixa biodegradabilidade, necessitando de um sistema de separação para que o cascalho contaminado com esse fluido possa ser descartado no meio ambiente. Atualmente, o equipamento responsável pela redução destes teores até os limites permitidos por lei, opera de maneira sobrecarregada e os teores residuais alcançados estão muito próximos do permitido pela legislação ambiental. Por essa razão, a técnica de secagem por micro-ondas vem sendo estudada para ser utilizada na descontaminação de cascalhos contaminados com fluido de perfuração. Essa tecnologia mostra-se ser muito promissora, pois apresenta altas eficiências de remoção e menores problemas operacionais quando comparados aos equipamentos convencionais. Por isso, o objetivo deste trabalho é verificar a influência de algumas variáveis de operação de um secador micro-ondas de bancada adaptado para a descontaminação de cascalhos de perfuração. Além de verificar a eficiência desse equipamento e obter condições operacionais e informações suficientes para o projeto de um micro-ondas semi-industrial contínuo. Para isso, foram testadas as influências da temperatura, vazão de inerte, teor inicial de fluido, reutilização do cascalho, tipo de rocha, tipo de fluido e a presença da agitação mecânica na secagem por micro-ondas; foram feitos testes de cinética de secagem por micro-ondas e feito o mapeamento da secagem no interior do equipamento. Os resultados mostraram que não houve diferença na secagem por micro-ondas para diferentes vazões de inerte e tipo de fluido, porém houve influência da temperatura da secagem, do teor inicial de sal, do teor inicial de fluido e do tipo de rocha. A agitação mecânica aumentou a eficiência de remoção em 17% para um leito de 27 mm de espessura; o aquecimento lento de cascalhos melhoram a eficiência de remoção; cascalhos contaminados que apresentam aspectos físicos iguais apresentam eficiência de remoção semelhantes. O aquecimento de rochas no micro-ondas depende, fortemente, dos teores de óxidos em sua composição. A temperatura de controle do leito deve ser acima do limite superior da faixa de ebulição dos hidrocarbonetos presentes na base do fluido de perfuração. O estudo de mapeamento mostrou que há gradientes de secagem no interior do micro-ondas, além de mostrar o efeito intrusivo de metais no material e efeito das bordas do recipiente. O equipamento apresentou ser tão eficiente quanto outros reportados na literatura, podendo reduzir os teores de n-parafina até abaixo de 1%, em massa.

Palavras chave: secagem micro-ondas, fluido de perfuração, cascalho de perfuração.

ABSTRACT

In the process of drilling, the rock fragments generated by the drill are taken from the well to the surface by the drilling fluid. The drilling fluid used in Brazil is made by synthetic oil, it presents several advantages over other types of drilling fluid. However, it has the disadvantage of having high toxicity and low biodegradability, requiring a separation system of drilled cuttings contaminated with this drilling fluid. Currently, the responsible equipment for reducing these levels to the permitted by law is working under extreme conditions and residual levels generated are very close to permitted by environmental legislation. For this reason, the technique of microwave drying has been studied for use in remediation of drilled cuttings and has shown very promising because it presents high efficiency and low operational problems when it is compared to conventional equipment. Therefore, the aim of this work are to investigate the influence of various operating parameters of a microwave dryer, analyze the efficiency of the dryer microwave suited for this job and to obtain operational conditions and information for operating a industrial microwave operating in continuous flow. So were tested influence of temperature, flow rate of inert, initial fluid content, reuse of drilled cuttings, rock type, fluid type and mechanical agitation in microwave drying; tests of drying kinetics and the mapping drying inside the microwave were made. The results showed no difference in drying with the influence of inert flow and the type of fluid, but there was influence of drying temperature, the initial salt content, initial fluid content and rock type. Drying with agitation can increased the removal efficiency in 17 % with 27 mm of bed thickness, rocks with slow heating improve the removal efficiency, drilled cuttings with similar physical aspects have similar removal efficiency. The heating of rocks in the microwave depends strongly of the oxides content in its composition. The temperature control of the bed should be the upper limit of the boiling range of the hydrocarbons present in the drilling fluid. The mapping study showed that there are drying gradients inside the microwave, besides showing the intrusive effect of metals in the material, effect of the edges of the recipes and the position of exhaust fan. The equipment showed to be as efficient as others listed in the literature, which can reduce the levels of n-paraffin to below 1 % by mass.

Key words: microwave drying, drilling fluid, drilled cuttings.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo envolve diversas atividades industriais, que podem ser divididas em várias etapas. Primeiramente é feita uma prospecção geofísica, através da qual são encontradas os reservatórios de petróleo sem que haja a necessidade de uma perfuração física. Após isso, inicia-se o processo de perfuração para atingir esse reservatório e fazer a retirada do petróleo.

Esse processo de perfuração é bastante complexo e, como todo processo industrial, tem-se uma crescente necessidade de reduzir custos, riscos operacionais e ambientais. Além do que, se não melhorar esse processo, futuramente, não será mais viável a extração de petróleo para geração de energia. Por isso, o processo da perfuração não se baseia simplesmente em perfurar, existem outras etapas que devem ser adicionadas ao sistema.

Para se perfurar um poço de petróleo utiliza-se o método de perfuração rotativo. Este método baseia-se em pressionar a broca sobre a rocha e realizar um movimento de rotação ocasionando o esmerilhamento da rocha. A retirada destes fragmentos de rocha gerados, ditos cascalhos de perfuração, é realizada pelo fluido de perfuração, que entra pelo interior da broca e retorna à superfície, pelo espaço anular entre a coluna de perfuração e as paredes do poço, carreando consigo os cascalhos.

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos e, por vezes, gases, que tem a função de transportar os cascalhos do fundo do poço até a superfície. Além desta função básica, o fluido mantém a estabilidade física e química das paredes do poço, promove a lubrificação da coluna e resfriamento da broca de perfuração, transmite potência hidráulica à broca e ao motor de fundo, entre outras funções.

Os fluidos podem ser classificados de acordo com o tipo de fase contínua utilizada, podendo ser fluido base água, base não-aquosa e fluidos aerados. Os fluidos base não-

aquosa são os mais utilizados no cenário brasileiro por apresentar diversas vantagens em relação aos outros tipos de fluido, como menores problemas operacionais e baixos coeficientes de atrito. São formados por bases orgânicas (sintéticas) como a n-parafina e outras bases como a olefina interna, poli-alfa-olefinas, ésteres, acetais, dentre outros.

Uma desvantagem da utilização dos fluidos base não-aquosa é com relação ao descarte de cascalhos contaminados com este tipo de fluido. Devido a sua toxicidade e baixa biodegradabilidade (tanto em ambiente aeróbico quanto em anaeróbico), o seu descarte deve atender ao requisitos ambientais previstos em legislação. O Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) estabeleceu limites de descarte para cascalhos contaminados com bases sintéticas e tais limites se baseiam nas leis da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA-US).

No intuito de descontaminar o cascalho da perfuração de poços e de recuperar o fluido de perfuração para sua reutilização, várias etapas de separação são necessárias. O conjunto dessas etapas de separação é chamada de sistema de controle de sólidos, o qual é formado por peneiras vibratórias, hidrociclos e centrífugas decantadoras adaptadas para esta separação (cascalho+fluido).

Cada equipamento desse sistema é responsável pela separação de determinada faixa de tamanho de partículas e pela diminuição dos teores de fluido (ou base sintética do fluido) do cascalho contaminado. Para adequar o cascalho aos limites ambientais previstos é empregado o “secador de cascalho” que, na verdade, é uma centrífuga filtrante. Porém, devido aos riscos operacionais e também ao fato do teor residual de fluido presente no cascalho estar muito próximo dos limites ambientais, bem como pela provável redução destes limites, há uma busca por novas tecnologias de descontaminação de cascalhos.

Uma tecnologia eficaz que vem sendo citada na literatura para descontaminação de cascalho é a secagem por micro-ondas. Sabe-se que as micro-ondas são uma energia eletromagnética que promove o aquecimento através da vibração/rotação do momento dipolo das moléculas. Por ser um aquecimento seletivo e em nível molecular, este apresenta diversas vantagens com relação ao aquecimento convencional em áreas como: sinterização de metais, secagem de alimentos, reações químicas endotérmicas, pirólise, tratamento de resíduos hospitalares, etc. (Panda et al., 2006; Gedye et al., 1991; Salema e Ani, 2012; Tata e Beone, 1995).

Os estudos de descontaminação de cascalhos contaminados com fluido de perfuração de base não-aquosa, utilizando as micro-ondas iniciaram com Shang et al. (2005, 2006, 2007), Robinson et al. (2009, 2010, 2012) e passaram a ser estudados mais

recentemente por Pereira (2013), Santos (2014) e Panisset (2014). Os resultados reportados na literatura mostram que esta tecnologia tem potencial para substituir a centrífuga filtrante, reduzindo os teores de fase orgânica a níveis abaixo de 1%, em massa.

Mesmo que esse tipo de equipamento tenha sido estudado por quase uma década, ainda existem vários desafios a serem vencidos. Muitos parâmetros e condições operacionais devem ser ainda estudados para que essa tecnologia avance e possa ser utilizada industrialmente na descontaminação de cascalhos de perfuração.

Por essa razão, este trabalho tem como objetivo principal testar e analisar a eficiência do secador micro-ondas de bancada adaptado para este trabalho e assim obter condições operacionais e informações para a operação de um secador micro-ondas de escala semi-industrial operando em regime contínuo, que está em fase de construção. Os objetivos específicos são analisar a influência de parâmetros de operação como temperatura, vazão de inerte, teor inicial de fluido, reutilização de cascalhos, tipo de rocha, tipo de fluido e agitação, na descontaminação de cascalhos de perfuração utilizando as micro-ondas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica acerca de fluidos de perfuração, formações rochosas, de poços de petróleo, do sistema de controle de sólidos presente na perfuração e fundamentos teóricos sobre o aquecimento e secagem micro-ondas. Assim como suas aplicações em secagem de cascalhos contaminados com fluido de perfuração e em outras áreas.

2.1 – Fluido de perfuração

Um fluido de perfuração, de acordo com ASME (2005), é qualquer líquido que é utilizado em uma operação de perfuração, em que o fluido é bombeado a partir da superfície até o fundo da matriz perfurante, trazendo e levando consigo os fragmentos de rocha pela região anular do poço.

O fluido tem um papel importantíssimo na perfuração, pois ele é responsável pela estabilidade física e química das paredes do poço e promove a remoção, até a superfície, de fragmentos de rocha gerados pela broca de perfuração que, comumente, são chamados de cascalhos de perfuração. Também é responsável pela lubrificação, limpeza da coluna e resfriamento da broca de perfuração. Além disso, controlam as pressões do poço, além de transmitir carga hidráulica à broca e aos motores de fundo. Exercem também função de canal para a transmissão de informações obtida pelo sistema de aquisição de dados, transmitindo para a superfície informações sobre parâmetros de perfuração ou geológicos (DARLEY; GRAY, 1988).

Além desses aspectos citados, o fluido de perfuração deve obedecer a certas regras como:

- Não ser prejudicial ao meio ambiente e aos operadores envolvidos no processo;
- Não requerer métodos incomuns ou caros de análise e produção;
- Não interferir na produtividade da formação em que se encontra o petróleo;
- Não corroer ou causar desgaste excessivo dos equipamentos de perfuração;
- Possuir a capacidade de manter os sólidos em suspensão mesmo quando o bombeamento for suspenso;
- Ser bombeável.

A classificação de um fluido de perfuração é feita de acordo com o tipo de fase contínua utilizada, podendo ser: fluidos base aquosa (FBA), fluidos base não-aquosa (FBNA) e fluidos aerados (ASME, 2005).

2.1.1 – Fluidos base aquosa

A definição de um fluido base aquosa considera principalmente a natureza da água e os aditivos químicos empregados no preparo do fluido. A proporção entre os componentes básicos e as interações entre eles provocam sensíveis modificações nas propriedades físicas e químicas do fluido. Os fluidos base aquosa podem ser divididos em: fluidos argilosos (nativos, convencionais, convencionais com obturante, com cal, com hidróxidos metálicos), fluido poliméricos (catiônicos, salgados tratados com poliacrilamida, baixo teor de sólidos, salgado com NaCl tratado com polímeros, salgado com KCl tratado com polímeros, isentos de cloretos), fluido *drill in* (biopolimérico com CaCO₃, não-aquoso) (ASME, 2005; MELO, 2008).

Os fluidos argilosos são normalmente usados para perfurar formações superficiais e início de poço. Esses tipos de fluido não se aplicam a cenários em que haja formações argilosas reativas a atravessar. Apresenta limite de escoamento e géis altos e planos, filtrados sem controle, baixo poder de inibição e baixo custo. Também não se recomenda em situações em que a perfuração e, consequentemente, descida de revestimento não possa ser feita de forma rápida. Outra limitação é o inchamento e/ou desmoronamento de folhelhos reativos e argilas (MELO, 2008).

Os fluidos poliméricos contêm polímeros que atuam como agentes viscosificantes, redutores de filtrado, inibidores de hidratação de argila, etc. São indicados para perfuração de zonas com formação de baixa a média reatividade e projetos de poços de baixa a média inclinação. São utilizados também para a perfuração de folhelhos reativos, que provocam o inchamento e/ou desmoronamento das paredes do poço, e na perfuração de fases iniciais,

em que as formações são duras e inertes. Se forem salgados com KCl ao invés de NaCl e tratados com polímeros ele se torna um eficiente inibidor do inchamento e dispersão de argilas. Porém, se o fluido polimérico for isento de cloretos (proventos de KCl e NaCl) podem ser usados para perfurar folhelhos compactados, argilas e folhelhos não compactados, arenitos produtores contendo argila (ASME, 2005).

Os fluidos *drill in* contemplam características de fluido de perfuração e de fluido de completação, visando minimizar o dano à formação. Apresentam alto poder de carreamento de cascalho, boa lubricidade, bom poder de inibição de argilas e baixo potencial de dano às formações produtoras. Podendo ser a base de biopolímeros com CaCO₃ que caracterizam por serem desenhados visando a remoção do reboco pelo próprio fluxo produtivo de hidrocarbonetos. Podem ser também de base não-aquosa, caracterizados por serem formulados visando a aplicação em reservatórios com presença de folhelhos reativos e/ou poços com exposição simultânea de reservatório e formações reativas (PANISSET, 2014; MELO, 2008).

2.1.1 – Fluidos base não-aquosa

O fator predominante para um fluido de perfuração ser considerado não aquoso, não é a presença de uma fase orgânica, e sim a garantia que essa fase orgânica seja a fase contínua, independentemente se a fase orgânica está em maior ou menor concentração. Por convenção, na área da perfuração, sistemas compostos pela emulsão fase aquosa em fase não-aquosa são chamados de emulsões inversas. O percentual volumétrico entre a fase não-aquosa e a fase aquosa emulsionada é chamado de razão óleo/água. A razão óleo/água utilizado no fluido depende dos seguintes fatores: custo, facilidade de ajustar as propriedades desejadas, contaminações, condições de temperatura e pressão. No cenário brasileiro, os fluidos utilizados na perfuração *offshore* apresentam uma razão óleo/água de 80/20 (alta pressão e temperatura), 65/35 (evaporitos), 60/40 (poços marítimos convencionais) e 55/45 (poços terrestres convencionais), mas pode chegar até 50/50. E, mundialmente, a razão óleo/água fica de 90/10 à no máximo 70/30 (PANISSET, 2014; GONÇALVES, 2003).

Pelo fato de a fase não-aquosa ser hidrofóbica, essa lhe confere vantagens e desvantagens com relação à fluidos base água (DARLEY; GRAY, 1988).

Vantagens:

- Pouca interação com argilas reativas;

- Menores coeficientes de atrito (torque e arraste);
- Melhor controle de propriedades;
- Dificulta a propagação das pressões de poros em folhelhos;
- Custos atrativos;
- Menores problemas operacionais;
- Não danifica a formação portadora de gás em reservatórios de baixa permeabilidade;

Desvantagens:

- Necessidade de utilização de secadores de cascalhos devido às restrições ambientais do descarte dos mesmos;
- Necessidade de uma complexa logística instalada, como estações de fluidos, barcos, caminhões, etc.
- Alto custo de fabricação;

Existem uma série de bases orgânicas utilizadas em fluidos não aquosos, que vão desde produtos de refino de petróleo, derivados sintéticos provenientes de óleos vegetais, ou moléculas sintetizadas a partir de frações de hidrocarbonetos. A classificação das bases orgânicas leva em conta principalmente os requisitos ambientais, pois os produtos, dependendo da origem, podem se mostrar mais ou menos tóxicos e apresentar biodegradabilidade adequada ou não (DARLEY; GRAY, 1988).

A Tabela 2.1 mostra os tipos e origem das bases orgânicas utilizadas em fluidos não aquosos (GONÇALVES, 2003).

Tabela 2.1 – Principais bases orgânicas de fluidos de perfuração não aquoso.

Base orgânica	Origem
Diesel	produto de refino
n-parafinas	frações alifáticas do refino, hidrogenado
Parafinas	produto de refino hidrogenado
iso-parafinas	síntese a partir de hidrocarbonetos de cadeia curta
linear alfa-olefina	síntese a partir de hidrocarbonetos de cadeia curta
olefinas internas	síntese a partir de hidrocarbonetos de cadeia curta
ésteres metílicos ou etílicos	trans esterificação de óleos vegetais e metanol (ou etanol)
ésteres de cadeia longa	esterificação de ácidos orgânicos e álcoois de cadeia longa
Acetais	di-éter proveniente de síntese orgânica

Para perfurações marítimas, os limites de base orgânica presentes nos cascalhos, de descarte em alto mar, determinados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) são:

- Produto de refino (hidrogenado) ou bases sintéticas – 6,9%
- Derivados de ésteres – 9,4%

Os fluidos não aquosos são compostos, em sua grande maioria, por emulsões de água em fase orgânica. Isso se dá ao fato de que as fases não-aquosas puras que são usadas, normalmente, se comportam como fluidos newtonianos, já a emulsão água-óleo gera perfis reológicos pseudoplásticos que facilita o bombeio do fluido e a adição de adensantes. O problema de reologia foi solucionado, mas criou-se um novo problema que é a interação da fase aquosa com argilominerais presentes nas formações expostas ao contato com o fluido. Pensando nisso, a solução encontrada foi utilizar salmouras que tem como objetivo a diminuição da atividade da fase dispersa, garantindo que não haja passagem de fluido da fase dispersa para a formação. (GONÇALVES, 2003; PANISSET, 2014)

Para garantir a estabilidade da emulsão óleo/água, são utilizados agentes tensoativos que são substâncias cujas moléculas têm em sua estrutura características oleofílicas e hidrofílicas. São utilizados também alcalinizantes, para garantir a saponificação dos ácidos graxos presentes nos emulsificantes e garantir uma reserva alcalina que neutralize qualquer gás ácido que entre no sistema. Gotículas emulsionadas tendem a ficar retidas no reboco, diminuindo a permeabilidade do mesmo tornando necessária a utilização de redutores de filtrado. Esses redutores são moléculas que apresentam estruturas muito grandes e possuem solubilidade parcial na base orgânica, impermeabilizando melhor o reboco. Por fim, as emulsões precisam de manutenção ou readaptação de suas propriedades reológicas e/ou densidade, por isso são adicionadas a elas agentes viscosificantes e adensantes (GONÇALVES, 2003).

2.1.1 – Fluidos aerados

Fluidos aerados são fluidos em que o ar puro ou outro gás, como nitrogênio, são utilizados em parte ou como todo o fluido de perfuração. Apresentam baixa densidade, por isso são indicados para uso na perfuração de zonas de perda severa de circulação, reservatórios depletados, rochas duras e de zonas de interesse sensíveis ao dano à formação (PANISSET, 2014; DARLEY, GRAY, 1988).

O ar comprimido como fluido de perfuração é utilizado quando é necessário o aumento da taxa de penetração em formações duras como basalto ou diabásio. Porém requer formações consolidadas e pode apresentar risco de explosão para o caso de uso do ar puro. A utilização de uma névoa como fluido de perfuração tem também como objetivo aumentar a taxa de penetração. Essa névoa é gerada a partir de uma dispersão grosseira de um líquido em um gás. Injeta-se uma pequena quantidade de líquido com surfactante no fluxo de ar do sistema de circulação ou utiliza-se um pequeno influxo da formação para formar a névoa. Normalmente, sua utilização é indicada quando o poço começa a produzir uma quantidade de água que torna difícil secá-la somente com o uso do ar (PANISSET, 2014; MELO, 2008)

O fluido aerado na forma de espuma é uma dispersão grosseira de um gás em um líquido, na qual é adicionado um agente espumante. Esse tipo de fluido apresenta melhoria na capacidade de remoção dos sólidos perfurados (espuma é um excelente carreador devido às tensões superficiais das bolhas). O fluido aerado propriamente dito é a inserção do gás no fluxo contínuo de fluido líquido de modo a reduzir a densidade desse fluido em circulação. É aplicado em perfurações de rochas duras aumentando a taxa de penetração, perfuração de zonas de perda de circulação para reduzir a pressão hidrostática do fluido e reduzir o dano à formação (MELO, 2008).

2.2 – Formações rochosas e poços de petróleo

2.2.1 – Classificações de rochas na crosta terrestre

Com relação a sua constituição interna, a Terra é formada por três camadas que apresentam subdivisões. Do centro para a periferia temos: o Núcleo, o Manto e a Crosta terrestre.

A parte superior da crosta terrestre é composta por uma porcentagem relativamente grande de rochas sedimentares e de material não consolidado. Entretanto, essa camada sedimentar forma somente uma fina cobertura sobre um embasamento subjacente de rochas ígneas e metamórficas. A seguir será mostrada uma definição dos tipos de rochas encontrados na crosta terrestre segundo Klein e Dutrow (2012).

Rochas ígneas correspondem a aproximadamente 95% dos 16 km mais superiores da crosta terrestre. As rochas ígneas cristalizam-se a partir de uma fusão silicatada denominada magma. Há dois tipos principais de rochas ígneas, extrusivas e intrusivas.

- As rochas ígneas extrusivas são aquelas que chegam à superfície da terra num estado de fusão parcial ou total do magma. Tendem a se resfriar e cristalizar rapidamente, resultando num tamanho de cristal geralmente pequeno. O basalto é uma rocha ígnea extrusiva, finamente granulada, muito escura, verde a preta, rica em Fe e Al e pobre em Si. As camadas superiores da crosta oceânica consistem em basalto e é a rocha ígnea extrusiva mais abundante na crosta terrestre.
- As rochas ígneas intrusivas são o resultado da cristalização de um magma que não atingiu a superfície, que foi resfriado lentamente, cristalizando em minerais que tem tempo de atingir tamanhos consideráveis, originando uma rocha de textura média a grossa. O granito é uma rocha ígnea intrusiva de granulometria grossa, rica em Si e pobre em Fe, de cor clara e consistindo predominantemente em quartzo e feldspato potássico, bem como plagioclásio rico em sódio. Dentre as rochas ígneas intrusivas, o granito é a mais abundante.

Ainda, segundo Klein e Dutrow (2012), as rochas sedimentares cobrem aproximadamente 80% da superfície da Terra, mas a sua contribuição total para os 16 km mais superiores da crosta é de aproximadamente 5%. Os componentes da maioria das rochas sedimentares são derivados a partir do intemperismo das massas rochosas previamente existentes, são rochas mais comumente encontradas em perfurações de poços de petróleo. O intemperismo químico decompõe os minerais e rochas e os intemperismo mecânico são responsáveis pela fragmentação física da rocha original. Os produtos da decomposição e desintegração são transportados e depositados em áreas de acumulação pela água, ação eólica ou glacial. Tais sedimentos inconsolidados são convertidos em rochas por processos de diagênese e litificação, os quais incluem a compactação e cimentação dos minerais desagregados. Todas as rochas sedimentares podem ser agrupadas em três amplas categorias: terrígenas, aloquímicas e ortoquímicas.

- Rochas sedimentares terrígenas consistem em grãos detriticos, que formam o arcabouço da rocha e que são unidos por um cimento. Esses grãos detriticos são conhecidos como arcabouço. Alguns exemplos de rochas desse grupo são a Folhelho, Argilito, Siltito, Arenito entre outros que variam basicamente pela sua granulometria e composição.
- Rochas carbonáticas aloquímicas apresentam texturas fragmentadas análogas àquelas observadas nas rochas terrígenas, mas a interpretação textural dessas rochas mineralogicamente simples não é sempre confiável, devido ao fato da calcita

recristalizar facilmente e também porque a dolomita secundária quase sempre destrói a textura do carbonato original. Um exemplo dessa rocha é o calcário que é composto essencialmente por calcita (CaCO_3), o precipitado químico mais abundante nas rochas sedimentares. Embora a calcita possa ser precipitada diretamente da água do mar, a maioria do calcário resulta de precipitação orgânica.. O dolomito geralmente não se forma por precipitação química primária, mas são o resultado da alteração de calcários onde parte do cálcio é substituído por magnésio.

- Rochas sedimentares ortoquímicas são o resultado da precipitação direta na bacia deposicional pela ação química resultante de trocas ambientais. São três as rochas sedimentares que estão nessa categoria: evaporitos, formações ferríferas bandadas e travertinos. Os evaporitos se formam quando um corpo de água marinha restrito ou águas de lago salinos evaporam e os elementos em solução são precipitados. Mais de 80 minerais foram registrados nos evaporitos e da maioria desses cloretos, sulfatos, carbonatos e boratos, somente cerca de 11 estão entre os constituintes principais. Na evaporação, a sequência geral de precipitação é: alguma calcita (CaCO_3), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou anidrita (CaSO_4), halita (NaCl) e finalmente sulfatos e cloretos de Mg e K. O travertino é um material calcário depositado a partir de fontes naturais sob condições atmosféricas. Se o depósito é poroso, é conhecido como tufo calcário. Esses depósitos predominam em regiões calcárias onde a circulação da água subterrânea, que contém CO_2 , incorpora considerável quantidade de carbonato de cálcio em solução. Quando as águas subterrâneas atingem a superfície sob forma de fontes, parte do CO_2 é perdida, resultando na precipitação do carbonato de cálcio como travertino. Sua composição é basicamente composta pelos minerais calcita (CaCO_3), aragonita (CaCO_3) e limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50-34% hidratado)

As rochas metamórficas são derivadas de rochas pré-existentes (ígneas, sedimentares ou metamórficas) por recristalização no estado sólido. Isso resulta em mudanças mineralógicas, texturais e estruturais. Tais mudanças podem ser o resultado de marcantes variações na temperatura, pressão, fluidos e no estresse cisalhante em profundidades consideráveis na crosta terrestre. As ardósias são rochas metamórficas de granulometria excepcionalmente fina e que apresentam uma propriedade marcante conhecida como clivagem ardosiana, que permite que a rocha se parta em camadas finas e contínuas. Elas são resultado do metamorfismo de folhelhos. Sua clivagem ardosiana característica pode ou não ser paralela aos planos de amamento dos folhelhos primários. O

mármore é um calcário metamorfizado, uma rocha recristalizada composta de grãos de calcita ou dolomita. Os grãos individuais podem ser tão pequenos que não são identificados visualmente, mas também podem ser grossos e apresentar claramente a clivagem característica da calcita. Como os calcários, um mármore é caracterizado pela baixa dureza e efervescência aos ácidos. Ocasionalmente o mármore apresenta minerais como quartzo, pirita, anfibólios e diopsídio (KLEIN e DUTROW, 2012).

2.2.2 – Formação de poços de petróleo

Segundo Apostila [...] (2014), há várias teorias aceitas sobre a formação do petróleo, a mais aceita é que o petróleo se origina a partir da deposição de matéria orgânica junto com sedimentos, durante a formação das bacias sedimentares. Essa matéria orgânica sofre alterações devido à ação da pressão e temperatura, podendo formar hidrocarbonetos.

Após a geração do hidrocarboneto o petróleo passa por um processo chamado de migração. Esse petróleo se desloca até rochas de maior porosidade e permeabilidade que são chamadas de rochas-reservatório. Essas rochas são predominantemente arenitos e calcários. Para enclausurar esse petróleo na rocha-reservatório, é preciso que haja camadas de rocha de baixa permeabilidade (rocha selante) para não deixar que esse petróleo se desloque até a superfície (MARQUES, 2011).

Desta maneira, podem-se encontrar diversos tipos de rochas durante a perfuração de um poço de petróleo. Durante o início da perfuração, é comum encontrar rochas mais duras provenientes da camada de rochas ígneas. No decorrer da perfuração, casualmente podem encontrar-se rochas metamórficas. Porém, os tipos mais comuns de rochas encontradas durante a perfuração de poços de petróleo são as rochas sedimentares. Estas rochas são as mais propícias para formação de rochas-reservatório e rochas selantes, como visto anteriormente.

2.3 – Sistema de controle de sólidos

Como visto na seção 2.1, os fluidos de perfuração contem vários aditivos que exercem, individualmente, uma função especial no fluido. Sabe-se também que quando o fluido saí do poço, ele arrasta consigo cascalhos provenientes da perfuração. Este cascalho é levado até a superfície e deve ser separado para que haja o reaproveitamento do fluido e para que o teor de fluido no cascalho obedeça a um teor mínimo para ser descartado.

Além disto, existem problemas associados à presença de cascalhos no fluido de perfuração, principalmente se os sólidos estão na faixa granulométrica de coloide (BOUSE; CARRASQUERO, 1992).

Então, para garantir que o fluido de perfuração preserve suas propriedades físico-químicas constantes são necessárias algumas intervenções, como por exemplo:

- Diluição do fluido de perfuração usado com um fluido novo;
- Correção das propriedades físico-químicas através da adição de produtos;
- Utilizar mecanismos para a separação de sólidos;

Esta última intervenção é a que causa o menor impacto ambiental e os menores custos financeiros, pois não geram quantidades excedentes de resíduos prejudiciais ao meio ambiente. Por essa razão é a mais utilizada na indústria de perfuração de poços de petróleo em conjunto com as outras intervenções. Esse sistema de controle de sólidos tem o objetivo a remoção eficiente de sólidos para obter uma redução global de custos, minimizando a perda de fluido (PEREIRA, 2013).

Como o tamanho de sólidos pode variar bastante em uma perfuração, o sistema de controle de sólidos deve conter equipamentos que façam a separação para cada faixa de tamanho (ASME, 2005).

Para o bom funcionamento do sistema de controle de sólidos, deve-se instalar vários equipamentos em série. Os equipamentos mais utilizados para a separação de sólidos são peneiras vibratórias, hidrocyclones, centrífuga decantadora e secador de cascalho (centrífuga filtrante). A Figura 2.1 mostra o esquema simplificado de um sistema de controle de sólidos utilizado pela empresa Petrobras S.A com informações adaptada Panisset (2014).

Nesse sistema, o cascalho e fluido saem do poço, entram em um conjunto de peneiras vibratórias de API 200. O material retido nas peneiras vai para o secador de cascalho e o material passante vai para o *Mud Cleaner*. Este equipamento é um conjunto de baterias de hidrocyclones desareeiadores, hidrocyclones dessiltadores e peneiras vibratórias de aberturas mais finas (API 200 a 325). O material retido na peneira do *Mud Cleaner* vai para o secador de cascalho e o material líquido vai para a centrífuga decantadora. A centrífuga separa o fluido e manda-o para um tanque de fluido recuperado na qual ele pode receber aditivos para manter as propriedades originais do fluido de perfuração. Já o resíduo da centrífuga é adicionado ao cascalho seco, pois devido à sua faixa granulométrica, sua passagem no secador de cascalho se torna inviável. O secador de cascalho faz a redução do

teor de fluido do sólido para níveis inferiores ao exigido pela legislação ambiental (MARQUES DE SÁ, 2008; PANISSET, 2014).

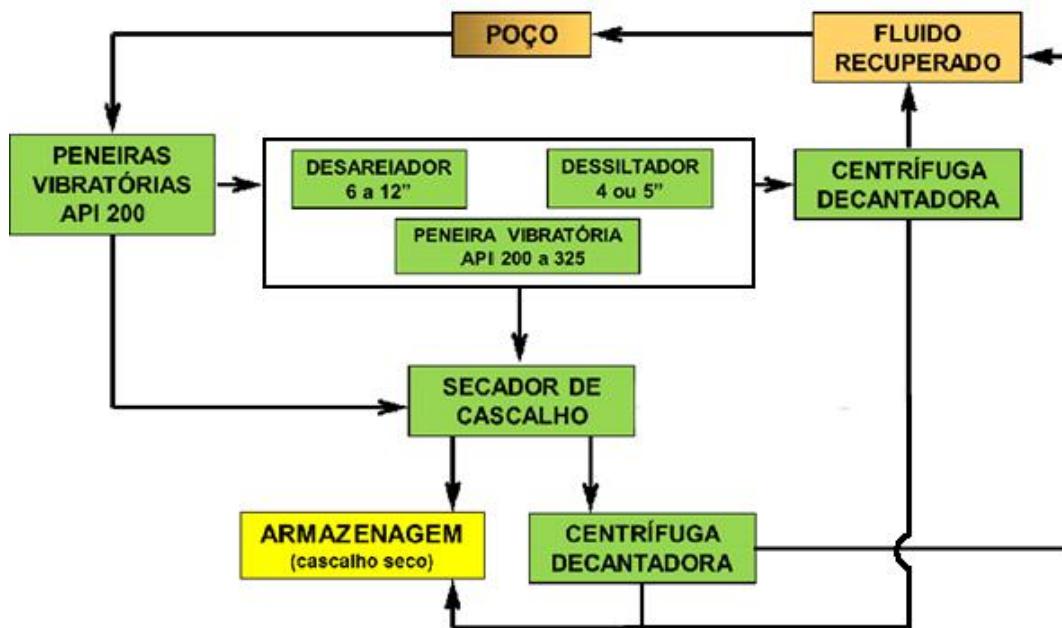


Figura 2.1 – Esquema simplificado de um sistema de controle de sólido para separar cascalhos de fluido de perfuração.

Os equipamentos mais importantes do sistema de controle de sólidos, apresentados na Figura 2.1, estão descritos a seguir.

2.3.1 – Peneiras vibratórias

O objetivo de se fazer vibrar a tela de uma peneira é promover a movimentação das partículas sólidas liberando a área sobre a tela, levando a rápida separação do fluido e dos sólidos. Para aumentar a eficiência na separação, os sólidos sobre a superfície da tela devem permanecer por um tempo mínimo. Este tempo está relacionado com a inclinação e o tipo de vibração (PEREIRA, 2013). Alguns dispositivos usam movimento oscilatório elíptico, circular ou linear.

Peneiras com movimento elíptico possuem um ângulo de inclinação para que o material possa ser transportado, porém essa inclinação reduz o tempo de retenção do sólido limitando a capacidade de processamento. Já peneiras com movimento circular permitem o transporte na posição horizontal e pode-se trabalhar com múltiplas telas para dividir a carga e permitir o uso de malhas mais finas. Por fim, o movimento linear criou a possibilidade de trabalhar com uma inclinação para cima, implicando em uma melhor retenção de fluido,

podendo-se trabalhar com telas mais finas como as de 200 *mesh* (MARQUES DE SÁ, 2008).

Um problema encontrado na separação por peneiramento é a obstrução e enceramento da tela. Quando as aberturas da tela são bloqueadas por partículas ou quando as partículas estão coesas pela ação de um fluido muito viscoso, há a possibilidade de inundação da tela. Na maioria das vezes é necessária a troca das telas, porém em algumas situações a mudança da frequência de vibração e ângulo de inclinação podem resolver o problema (ASME, 2005).

2.3.2 – Hidrociclones

Diferentemente das centrífugas, o hidrociclone não possuem partes móveis e são projetados para acelerar o processo de decantação. Em função da sua versatilidade, os hidrociclones permitem diversas funções como a de classificação seletiva, espessamento, fracionamento, pré-concentração, recuperação de líquidos, etc. O hidrociclone é composto por um cilindro, cone, *vortex finder* e uma alimentação retangular ou cilíndrica (VIEIRA, 2006).

A alimentação, normalmente, é injetada tangencialmente na seção cilíndrica do hidrociclone, realizando um movimento rotacional no interior do equipamento. Esse movimento gera acelerações centrífugas que atuam diretamente nas partículas, forçando-as a moverem-se para a parede do equipamento (SVAROVSKY, 1984).

O fluido passa da seção cilíndrica em direção ao cone, uma vez que o diâmetro da seção cônica diminui a força centrífuga vai aumentando. Como o orifício de *underflow* é pequeno, apenas o material que está próximo da parede (sólidos e algum fluido) é descartado. A parcela que não é descartada forma um vórtice interno direcionado axialmente para o *overflow* (VIEIRA, 2006).

A descarga do *underflow* de um hidrociclone pode-se apresentar em forma de uma corda e na forma de *spray*. Na descarga em forma de corda, os sólidos ficam amontoados no orifício de saída e não podem sair livremente, sendo capturados pelo vórtice interno em direção ao *overflow*. Esse tipo de descarga pode ocasionar o entupimento do *underflow* e um maior desgaste do cone. Na descarga em forma de *spray* há uma perda maior de fluido, mas em contrapartida há uma maior remoção de sólidos e um menor desgaste do equipamento (ASME, 2005). Um exemplo da descarga em corda e spray são mostrado na Figura 2.2.

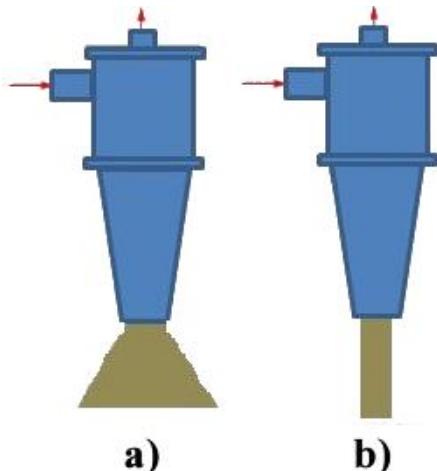


Figura 2.2 – Exemplos de descarga tipo a) spray; b) corda.

(fonte adaptada: <http://www.911metallurgist.com/blog/hydrocyclone-efficiency-curves>)

Na perfuração de poços de petróleo, emprega-se dois tipos de hidrociclos: desareiadores e dessiltadores. Os desareiadores são hidrociclos com diâmetro maior do que 6 in e menores que 12 in, são utilizados para remover sólidos de grandes diâmetros (faixa granulométrica da areia). São instalados logo após as primeiras peneiras e trabalham com uma alta vazão de processamento. Os dessiltadores são hidrociclos de menor tamanho, 4 in ou 5 in, e removem partículas de menor tamanho. Como são pequenos, sua vazão de processamento é baixa, obrigando a trabalhar com uma bateria contendo um número bem maior de hidrociclos (MARQUES DE SÁ, 2008).

2.3.3 – *Mud Cleaners*

Os *mud cleaners* são na realidade uma bateria de hidrociclos desareiadores e dessiltadores montada sobre uma peneira com tela de pequena abertura. São utilizados quando precisa-se de uma operação de maior recuperação de fluido devido ao alto custo de mesmo. Neste sistema, as peneiras utilizadas são de tela ultrafina (API 200 a 325) e a capacidade de processamento deste conjunto de equipamento vai de 400-600 galões por minuto e para equipamentos mais modernos vai de 1200-1500 galões por minuto (MARQUES DE SÁ, 2008; PANISSET, 2014).

A vantagem de se utilizar os *mud cleaners* é a garantia de uma maior recuperação de fluido de perfuração e completação, barita e polímeros de alto custo.

2.3.4 – Centrífuga decantadora

A centrífuga decantadora tem a capacidade de remover os sólidos através da centrifugação do material alimentado. É formado, basicamente, de um tambor rotativo e uma rosca sem fim no centro do tambor. À medida que ocorre a centrifugação, os líquidos vão em direção à parede juntamente com os sólidos finos; os sólidos maiores que ficam na parte externa da camada de partículas são carreados pela rosca sem fim. Os líquidos e os sólidos finos são levados em direção ao *overflow* do equipamento, chamado de fluido recuperado, enquanto os sólidos maiores vão para o *underflow*, chamado de descarte de sólidos. Um esquema de uma centrífuga decantadora é mostrado na Figura 2.3.

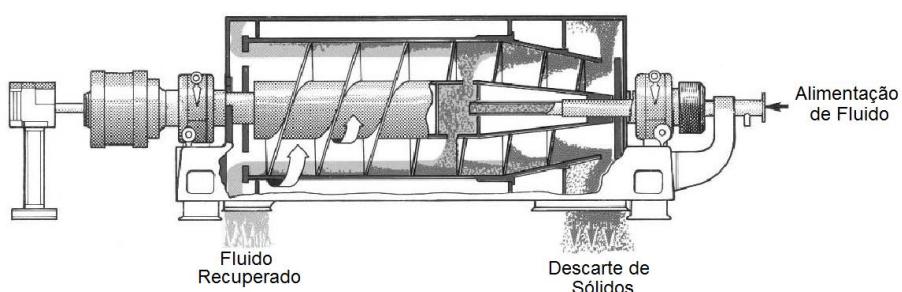


Figura 2.3 – Esquema de uma centrífuga decantadora
(fonte: PANISSET, 2014).

O tambor e a rosca sem fim giram a uma velocidade de 1500 a 4000 rpm, dependendo do diâmetro do tambor, diâmetro que pode variar de 14 a 24 in. A capacidade de uma centrífuga decantadora está relacionada com a dimensão do equipamento e propriedades do fluido, mas podem variar de 25-250 gpm. Para fluidos adensados a vazão de processamento não ultrapassa 25 gpm, ou 40 gpm quando há diluição da alimentação. O diâmetro de corte das partículas é baixo, teoricamente, da faixa de 5-10 µm (MARQUES DE SÁ, 2008; PEREIRA, 2013).

A capacidade de processamento deste equipamento, o diâmetro de corte e as rotações dependem do tipo de fluido que se trabalha. As condições operacionais dependem também do tipo e do teor de sólido no fluido. Por essa razão é considerado um equipamento muito sensível, mas de grande importância na recuperação de fluido e separação dos sólidos.

2.3.5 – Secador de cascalho

As normas ambientais brasileiras para a perfuração de poços de petróleo e para o descarte de resíduos de perfuração foram geradas pelo conjunto de diretrizes feitas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo) e o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). Nessas normas foram definidos que o descarte de cascalhos contaminados com fluido de perfuração, a base de óleos derivados do petróleo e óleos de origem sintética, em terra (*onshore*) são proibidos. Porém, o descarte de cascalhos contaminados com fluido de perfuração a base de óleos sintéticos em alto mar (*offshore*) é permitido e segue critérios parecidos com a legislação imposta pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA). Atualmente, a US EPA estipula que o teor de base sintética (olefina interna e éster) presente no cascalho que será descartado *offshore* não pode ultrapassar 6,9%, em massa. Já no Brasil, o teor de descarte segue o mesmo padrão, porém a base sintética não se limita a olefina interna e ao éster, engloba também outras bases como é o caso da n-parafina (PEREIRA, 2013; PANISSET, 2014).

Por essa crescente exigência ambiental, a parte final do processo de controle de sólidos é o tratamento dos resíduos que é feito pelo secador de cascalho.

O secador de cascalho utilizado no sistema de controle de sólidos nada mais é do que uma centrífuga filtrante por onde o cascalho entra e seus teores de contaminantes (base sintética) são reduzidos a níveis abaixo do permitido pela legislação ambiental.

Este equipamento pode ser visto, de maneira simplificada, pela Figura 2.4. Ele apresenta um tronco de cone rotativo dotado de chicanas que promovem a raspagem da camada de sólidos. O material alimentado é arremessado por esse cone sobre uma tela por onde o fluido e os sólidos de tamanho menor que a abertura da tela são recuperados e levados a um tanque. Os sólidos remanescentes formam um reboco na tela e o excesso é raspado pelas aletas e encaminhado para fora do equipamento.

As telas utilizadas na centrífuga são de abertura de 30-65 *mesh*, que é uma abertura bem maior que das peneiras de alto desempenho (200 *mesh*). A alta eficiência de filtração da tela da centrífuga se dá pela formação do reboco que se comporta como um meio filtrante, melhorando a filtração da tela. Por esse motivo, o processo de secagem deve-se operar em “loop” até que o reboco adequado seja formado e os sólidos fiquem bem secos (teores de base sintética abaixo de 6,9%) (MARQUES DE SÁ, 2008).

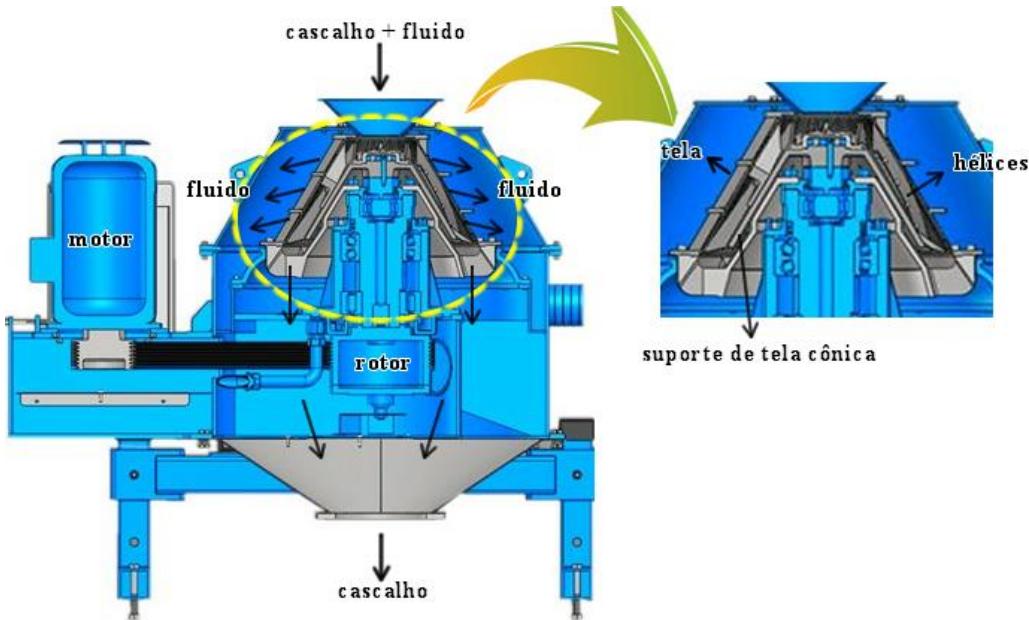


Figura 2.4 – Esquema de um secador de cascalho (centrífuga filtrante).
 (fonte adaptada: http://www.bwsolidscontrol.com/pro_con.php?cat_id=705&id=539)

Atualmente, o secador de cascalho tem sido um equipamento muito importante para redução de teores de contaminantes dos cascalhos de perfuração. Porém, este equipamento trabalha em uma margem de teor de contaminantes muito próximos ao permitido por lei. Além disso, o mau funcionamento dos equipamentos precedentes pode dificultar ou até mesmo inviabilizar a operação da centrífuga filtrante. Por essa razão, há uma crescente necessidade da substituição da centrífuga filtrante por outro equipamento de separação.

Uma revisão bibliográfica feita por Pereira (2013), descreve diversos tipos de secadores de cascalho. O equipamento apresenta grande potencial para a descontaminação de cascalhos de perfuração é o secador micro-ondas. O mesmo apresenta economias significativas de energia, pode reduzir teores de base sintética abaixo de 1%, é robusto com relação à variações na alimentação, custo de manutenção relativamente baixos, dentre outras.

A seguir serão abordados alguns aspectos do aquecimento e secagem utilizando as micro-ondas.

2.4 – Aquecimento via micro-ondas

A energia micro-ondas é uma radiação eletromagnética não ionizante com frequências que variam de 300 MHz a 300 GHz. Subdividida em três bandas de frequências:

- ultra alta frequência (UHF: 300 MHz a 3 GHz);
- super alta frequência (SHF: 3 GHz a 30 GHz);
- extrema alta frequência (EHF: 30 GHz a 300 GHz);

Os fornos micro-ondas foram inventados a mais de 60 anos por Spencer (1949) e, atualmente, a frequência mais utilizada para fornos micro-ondas comerciais é 2450 MHz. Quando se deseja obter uma alta profundidade de penetração das micro-ondas, utiliza-se uma frequência de 915 MHz (POZAR, 2012).

As micro-ondas podem ser refletidas por uma parede espelhada tal como uma folha metálica, que são refletidas por sua interface dielétrica. E podem ser focados por refletores parabólicos ou por antenas.

Segundo Hacke (1999), a energia micro-ondas é produzida a partir da energia elétrica com uma eficiência de aproximadamente 50% para 2450 MHz e 85% para 915 MHz e suas vantagens são:

- aquecimento sem contato físico;
- há transferência de energia e não de calor;
- aquecimento rápido;
- aquecimento seletivo de materiais;
- rápido *start-up* e *stopping*;
- alto nível de segurança e automação;

2.4.1 – Geração de ondas eletromagnéticas

A geração de ondas eletromagnéticas se dá a partir do magnétron e seus componentes secundários.

O magnétron utilizado para a geração de micro-ondas, com frequência de 2450 MHz, é constituído por ânodo, cátodo, antena e ímãs permanentes (Figura 2.5). O ânodo é uma peça metálica oca contendo um número par de aletas em seu interior que apontam para o cátodo. O cátodo é um filamento que é o emissor de elétrons e fica localizado no centro da cavidade do magnétron. A antena fica ligada a uma aleta do ânodo e é responsável por

conduzir as micro-ondas para a parte externa do magnétron. O magnétron é alimentado com uma tensão de 4.000 volts, gerados a partir de uma fonte (2.000 volts) e um capacitor (2.000 volts) que funcionam em semi-ciclos, ou seja, a cada ciclo completo o magnétron fica ligado somente a metade do tempo. Como a frequência da energia elétrica do Brasil é de 60 Hz, o magnétron liga e desliga 60 vezes por segundo (Mai *et al.*, 2008)

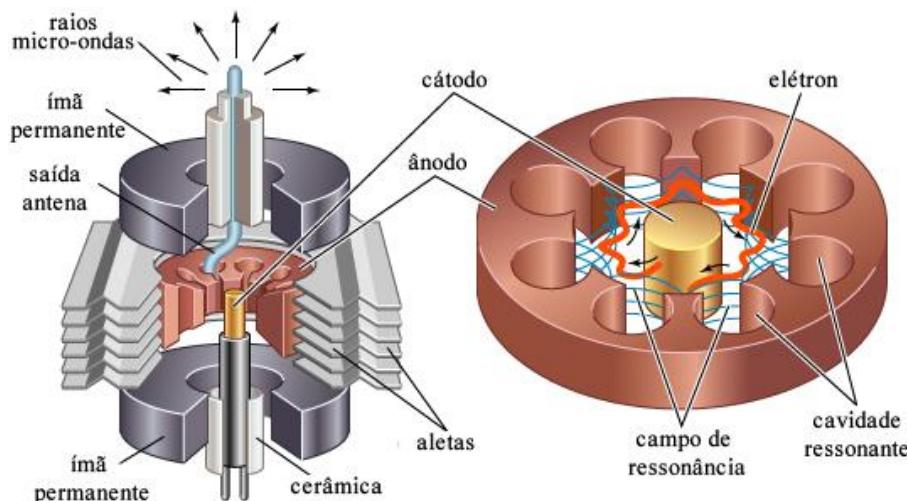


Figura 2.5 – Principais componentes do magnétron.

Fonte adaptada: (http://microwavetubes.iwarp.com/How_Magneton_Work.html)

A parede da cavidade ressonante, em conjunto com as áletas, se comporta como uma série de bobinas e as áletas como um conjunto de capacitores. Enquanto uma corrente elétrica circula na parede da cavidade e nas áletas, gerando campos magnéticos variáveis, formam-se campos elétricos variáveis nos espaços que separam as áletas. Assim o conjunto se comporta como um circuito ressonante com os valores de indutância e capacidade muito pequenos, emitindo oscilações em uma frequência de 2.450.000 vezes por segundo e gera micro-ondas de alta frequência (MAI *et al.*, 2008).

As micro-ondas geradas são levadas até a cavidade do forno através do guia de ondas, que é um tubo de metal retangular ou cilíndrico por onde as micro-ondas são guiadas.

Para que não haja absorção de micro-ondas pelas paredes do equipamento, o mesmo é dimensionado para que suas paredes coincidam com os nós das micro-ondas, fazendo com que haja reflexões próximas à de formação de onda estacionária. Para isso, a distância das paredes interiores do forno devem ser múltiplos inteiros de meio comprimento de onda (THOSTENSON; CHOU, 1999).

O comprimento das micro-ondas pode ser calculado de acordo a Equação (2.1), onde λ é o comprimento de onda, c é a velocidade da luz no vácuo e f é a frequência da onda eletromagnética (MEREDITH, 1998). Através dessa equação, para uma frequência de 2450 MHz, tem-se um comprimento de onda de aproximadamente 12,24 cm.

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2.1)$$

Então, meio comprimento de onda equivale a 6,12 cm, com isso as dimensões internas da cavidade do forno deverão ser múltiplos inteiros de 6,12 cm.

2.4.2 – Fundamentos teóricos de aquecimento via micro-ondas

Micro-ondas batelada são geralmente como os de uso doméstico, o material é alimentado no interior da cavidade que apresenta um prato giratório e então é submetido a irradiação micro-ondas numa frequência de 2450 MHz. Micro-ondas contínuo são equipados com uma correia transportadora de metal por onde é alocado o material, emprega 915 ou 2450 MHz de frequência e apresenta uma vida média de 6000 horas (SMITH, 1993).

A cavidade de um micro-ondas pode ser *multi-mode* ou *single-mode*, também chamadas de multi-modo e mono-modo. As cavidades *single-mode* são projetadas para direcionar as micro-ondas precisamente na amostra. Seu tamanho é da ordem de um comprimento de onda e 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 utilizando as equações de Maxwell. Esse tipo de cavidade apresenta somente um ponto quente “*hot spot*” (THOSTENSON; CHOU, 1999), tem a vantagem de garantir uma aplicação mais eficiente da energia micro-ondas e possuem eficiência potencial três vezes maior que aqueles que utilizam cavidade *multi-mode* (STUERGA; DELMOTTE, 2002).

As cavidades *multi-mode* são bem maiores que as *single-modo* e possuem paredes totalmente revestidas de material condutor. São de fácil adaptação a processos em fluxo contínuo, batelada e aquecimento híbrido. A fim de aumentar a homogeneidade de incidência das micro-ondas, frequentemente aloca-se a amostra em um prato giratório (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011). Segundo Stuerga e Delmotte (2002), a presença de vários nodos resulta em múltiplos pontos quentes “*hot spot*” dentro da cavidade de irradiação, assim como flutuações locais no campo eletromagnético dão origem ao

superaquecimento localizado. As cavidades multimodo são geralmente mais versáteis para materiais de maiores dimensões e formas complicadas. Por esse motivo elas são mais utilizadas em aplicações industriais.

Em materiais dielétricos, o campo eletrostático pode persistir por muito tempo oferecendo alta resistência quando uma voltagem é aplicada, ao passo que em bons condutores (metais) a corrente estática sente quase nenhuma resistência. Para altas frequências, o comportamento depende das ondas eletromagnéticas conforme a condutividade, permissividade e permeabilidade do material. A propagação da energia eletromagnética através do material é associada com valores numéricos de permissividade ou constante dielétrica naquela frequência (SAXENA; CHANDRA, 2011).

A absorção de energia eletromagnética depende da permissividade elétrica (ϵ) do material que pode ser expressa pela Equação (2.2), onde ϵ' é a constante dielétrica, ϵ'' a fator de perda dielétrica e j é o número imaginário. A permissividade elétrica é a habilidade do material de absorver e dissipar energia quando exposto às micro-ondas. Material com alta permissividade é facilmente aquecido pela energia micro-ondas (HAQUE, 1999).

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.2)$$

O ângulo de perda dielétrica (δ) é a diferença de fase entre campo elétrico e a polarização do material e pode ser demonstrada pela Equação (2.3).

$$\delta = \text{arc} \tg(\epsilon''/\epsilon') \quad (2.3)$$

A $\tg(\delta)$ determina o fator de dissipaçāo que é a habilidade do material de transformar energia absorvida em calor. Em termos de interação com as micro-ondas, o material pode ser classificado em três categorias:

- i. Refletores de micro-ondas (metais);
- ii. Transmissores de micro-ondas (transparentes) - quartzo fundido, cerâmicas, zircônio, etc. $\tg(\delta) < 0,1$;
- iii. Absorvedores de micro-ondas - absorvem energia micro-ondas e aquecem o material rapidamente. $\tg(\delta) > 0,1$;

Metais tem alta condutividade e são classificados como condutores, por isso são geralmente utilizados como guias de ondas (*waveguide*) das micro-ondas e paredes da cavidade.

Materiais transparentes a micro-ondas são classificados como insuladores, esse material é geralmente utilizado como suporte do material a ser aquecido.

Materiais que absorvem energia micro-ondas são facilmente aquecidos e são classificados como dielétricos. A energia eletromagnética absorvida em materiais dielétricos é dada pela existência de momentos dipolo permanentes das moléculas que tendem a se orientar e reorientar sob a influência do campo elétrico do micro-ondas. Há também a energia eletromagnética transformada em calor através da condução iônica, onde os íons da solução são acelerados pelas micro-ondas, transformando essa energia cinética em calor. Em baixas frequências (abaixo de 100 MHz), os dipolos seguem facilmente as mudanças no campo e sua orientação muda com a fase do campo elétrico. Em frequências altas a inércia das moléculas e suas interações com os vizinhos fazem a orientação mudar mais dificilmente e atrasa a mudança do dipolo com a fase do campo elétrico. A frequências muito altas (1-10 THz), as moléculas não conseguem responder ao campo elétrico. Em frequências na faixa de GHz (intervalo ideal de trabalho), o atraso da fase dos dipolos sobre o campo elétrico faz absorver energia e aumentando a perda dielétrica dada pela relaxação do dipolo (HAQUE, 1999).

O termo de geração de calor volumétrico, $q(x, y, z, t)$, pode ser calculado utilizando a Equação (2.4), onde $|E_{rms}|^2$ é a magnitude do valor de campo elétrico, σ é a absorvidade do material, também expressa pela Equação (2.5) (MEREDITH, 1998).

$$q(x, y, z, t) = \sigma |E_{rms}|^2 \quad (2.4)$$

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon'' \omega \quad (2.5)$$

Sendo, ϵ_0 a permisividade elétrica no vácuo e ω a frequência angular descrita pela Equação (2.6).

$$\omega = 2\pi f \quad (2.6)$$

na qual, f é a frequência das micro-ondas.

Substituindo as Equações 2.5 e 2.6 na Equação 2.4, tem-se:

$$q(x, y, z, t) = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E_{rms}|^2 \quad (2.7)$$

Segundo George *et al.* (1994), materiais não-homogêneos não se aquecem uniformemente e por isso precisam ser agitados ou fluidizados. O aquecimento por micro-ondas depende também do tamanho do material, pois uma pequena partícula de metal pode ser aquecido por micro-ondas sem ocorrer o processo de formação de arcos elétricos.

Na ausência de reflexão de ondas no material, a intensidade do campo e sua associada densidade de fluxo da potência cai exponencialmente com a distância a partir da superfície. Pois, a potência absorvida em um volume elementar de material é proporcional à densidade do fluxo da potência que flui através dele, a dissipação da potência também cai exponencialmente a partir da superfície. A taxa de decaimento da energia é uma função tanto da constante dielétrica quanto do fator de perda dielétrica (MEREDITH, 1998). A profundidade de penetração (D_p), dada em metros, é definida como a profundidade no material na qual o fluxo de energia cai $1/e$ (0,3678) do seu valor de superfície, e é calculada pela Equação 2.8

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(2\epsilon')}} \sqrt{\frac{1}{\left\{ \left[1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2 \right]^{0.5} - 1 \right\}}} \quad (2.8)$$

Como $\epsilon'' \leq \epsilon'$, a equação pode ser simplificada para a Equação 2.9:

$$D_p \approx \frac{\lambda\sqrt{\epsilon'}}{2\pi\epsilon''} \quad (2.9)$$

Note que D_p não significa uma profundidade na qual não há um aquecimento, mas mostra que a energia penetrada até essa profundidade é de 63,22% do total, o restante foi dissipado na superfície do material.

A Tabela 2.2 mostra exemplos de valores das propriedades dielétricas e da profundidade de penetração de alguns materiais a uma frequência de 2450 MHz.

Tabela 2.2 – Exemplo de valores de propriedades dielétricas de alguns materiais.

Material	ϵ'	ϵ''	$\operatorname{tg} \delta$	D_p (cm)	Referência
Etanol (25°C)	7,0	6,5	0,250	-	Meredith (1998)
Metanol (25°C)	25	15	0,6	-	Meredith (1998)
N-butil (25°C)	3,6	1,96	0,544	-	Meredith (1998)
N-propil (25°C)	4,74	2,94	0,620	-	Meredith (1998)
Água (deionizada)	78,2	10,3	0,132	5,7	Schiffmann (1986)
Água (gelo -12°C)	3,2	0,0029	0,0009	1,09	Starck <i>et al.</i> (2005)
Água (torneira)	67,5	6,0075	0,089	1,8	Hasna (2009)
Salmoura (0,1 molal)	76	20	0,263	-	Meredith (1998)
Salmoura (0,3 molal)	70	17	0,243	-	Meredith (1998)
Salmoura (0,5 molal)	68	54	0,794	-	Meredith (1998)
Vidro Borosilicato (25°C)	4,05	0,005	0,00123	-	Meredith (1998)
Vidro Borosilicato (750°C)	5,9	0,1	0,0169	-	Meredith (1998)

Madeira (seca)	1,591	0,033	0,0207	3,57	Rattanadecho (2006)
Madeira (40% água)	5,1	1,12	0,2196	4,0	Starck <i>et al.</i> (2005)
Quartzo fundido (25°C)	3,78	0,0001	0,00003	1,9	Meredith (1998)

Por fim, quando se estuda secagem por micro-ondas é importante definir o conceito de energia específica (*EE*), ou seja, a quantidade de energia gasta por unidade de massa de material sendo seco. A Equação 2.10 mostra a expressão para cálculo da energia específica, onde: P_{ot} é a potência dos magnétrons, t_a é o tempo de aquecimento e $M_{inicial}$ é a massa do material alimentado.

$$EE = \frac{P_{ot} t_a}{M_{inicial}} \quad (2.10)$$

2.5 – Utilização das micro-ondas

Atualmente, existem várias linhas de pesquisas envolvendo a utilização das micro-ondas para alguma utilidade física ou química. Por ser um aquecimento rápido e seletivo, as micro-ondas podem ser empregadas em reações químicas, secagem de alimentos, tratamento de resíduos, descontaminação de materiais, dentre outros. A seguir serão mostradas algumas utilizações das micro-ondas.

2.5.1 – Processo de tratamento de minerais

Os diferentes valores de propriedades dielétricas dos óxidos encontrados nos minérios possibilitam a utilização das micro-ondas de maneira seletiva nesse tipo de material. Além disso, alguns óxidos absorvem bem as micro-ondas tornando-as veículos de aquecimento de materiais com baixa absorção de micro-ondas.

Ford e Pei (1967) utilizaram a energia micro-ondas para aquecer óxidos de metais e sulfetos. Foi utilizado um micro-ondas de frequência 2450 MHz em amostras em pó de 10 g a 200 g. Os autores concluíram que compostos com cores escuras aqueceram muito bem (>1000°C) e que tiveram uma taxa de aquecimento maior que compostos com cores claras. Porém, não foi deixado claro o motivo desse comportamento.

Wong *et al.* (1975) e Tinga *et al.* (1988, 1989) estudaram durante algum tempo o aquecimento por micro-ondas de vários óxidos de metais. Os resultados foram comparados com dados publicados e classificados segundo a sua taxa de aquecimento: hiperativos,

ativos, dificuldade em aquecer e inativos. Concluíram que a energia micro-ondas pode ser eficiente no aquecimento de minerais e compostos inorgânicos.

Chen *et al.* (1984) publicaram resultados de aquecimento por energia micro-ondas de 40 minerais utilizando um micro-ondas de 2450 MHz de frequência. Eles tiveram grandes dificuldades de medir a temperatura das amostras com precisão durante a emissão das micro-ondas. Nesse trabalho as amostras foram caracterizadas antes e depois do aquecimento. Foram criados dois grupos: o primeiro grupo são aqueles que não modificaram suas propriedades minerais depois do aquecimento e o segundo grupo foram daqueles que com o aquecimento houve uma mudança nas suas propriedades, seja estabilidade térmica ou reação/decomposição. Os resultados mostram que a maioria dos silicatos, carbonatos, sulfatos e alguns óxidos e sulfetos se encaixaram no primeiro grupo. No segundo grupo ficaram alguns óxidos de metais como a hematita, magnetita, cassiterita e a jarosita tanto sintética quanto natural.

Mcgill e Walkiewicz, (1987; 1988) realizaram testes de aquecimentos utilizando a energia micro-ondas de vários minerais e reagentes inorgânicos. Para aferição da temperatura foi utilizado um termopar tipo K revestido por um tubo de aço inox 702, porém para as amostras de sulfeto foi utilizado um tubo de aço inox 440. Os resultados revelaram que altas temperaturas foram obtidas com carbono e a maioria de óxidos de metais: NiO, MnO₂, Fe₃O₄, Co₂O₃, CuO e WO₃. Alguns sulfetos, metais em pó e alguns halógenos pesados se aqueceram bem. Minerais como quartzo, calcita e feldspato não aqueceram de maneira rápida. Também foi observado que o rápido aquecimento de alguns minérios causam micro-rachaduras no material. Foi observado no trabalho de Walkiewicz (1991) que, para várias potências de aquecimento, o óxido de titânio, óxido de silício, carbonato de cálcio, cloreto de cálcio e óxido de zinco não aquecem bem quando expostos as micro-ondas.

Chunpeng *et al.* (1990) conduziram testes de aquecimento utilizando energia micro-ondas de vários óxidos, sulfetos e carbonatos. Foi utilizado um micro-ondas de 500 W e 2450 MHz de frequência com uma exposição de 4 minutos de uma amostra de 50 g, com faixa granulométrica de 200 *mesh*. Os resultados indicam que a maioria dos óxidos e sulfetos aquecem bem. A magnetita aquece melhor que a hematita e o óxido de titânio não sofre nenhuma influência da energia micro-ondas.

Standish *et al.* (1991) analisaram o tamanho da partícula no aquecimento por energia micro-ondas. Os resultados mostram que o tamanho da partícula não é um fator necessariamente consistente. No aquecimento da alumina observou-se que finas partículas

aqueceram mais rápido que partículas maiores, mas para a magnetita partículas maiores aqueceram mais rapidamente que partículas menores.

Ulaby *et al.* (1990) investigaram as propriedades dielétricas de 80 amostras de rochas em várias faixas do espectro eletromagnético das micro-ondas. Observou que o valor da constante dielétrica não varia com a umidade do material, mas o fator de perda dielétrica sofre muita influência. Os autores constataram que a densidade *bulk* das rochas têm influência direta no cálculo da constante dielétrica e pode ser calculada segundo a Equação 2.11.

$$\epsilon' = 1,96^{rho_{bulk}} \quad (2.11)$$

Ainda no estudo de Ulaby *et al.* (1990), o autor ajustou funções para cálculo de ϵ' e ϵ'' que levam em consideração a densidade *bulk* (rho_{bulk}) e os teores de óxidos do material para seus cálculos. As equações ajustaram-se bem aos dados experimentais e mostraram ser uma boa alternativa de cálculo das propriedades dielétricas para diversos tipos de rochas.

Panda *et al.* (2006) estudaram a sinterização da ferrita e austenita (ferro alfa e gama) utilizando o método convencional e o método por micro-ondas. Os resultados mostraram que a sinterização utilizando micro-ondas consome menos energia quando comparada à convencional, altas taxas de aquecimento são obtidas resultando em baixos tempos de sinterização. Materiais sinterizados com micro-ondas apresentam alta densidade e melhor distribuição dos grãos, além de melhores propriedades mecânicas.

Clark *et al.*, (2000) analisou a sinterização da alumina utilizando a técnica de aquecimento por micro-ondas. O autor propôs um método diferente de aquecimento do material, pois a alumina, em baixas temperaturas, é ruim absorvedora de micro-ondas. O método utilizado foi o MHH (*microwave hybrid heating*), que consiste de utilizar um material bom absorvedor de micro-ondas para auxiliar no aquecimento da alumina até altas temperaturas, pois a partir dai a alumina se apresenta como boa absorvedora de micro-ondas, realizando a sinterização por si só. Os resultados de propriedades físicas e mecânicas se mostraram superior utilizando a sinterização por micro-ondas quando comparadas à sinterização convencional. Além disso, a temperatura de sinterização para as micro-ondas foi de 1200°C, enquanto para o método convencional essa temperatura é de 1400°C.

2.5.2 – Utilizações diversas

Aquecimento convencional geralmente envolve o uso de um forno ou um banho quente na qual aquece as paredes de um reator por convecção ou condução. O núcleo da amostra demora muito tempo até que se atinja a temperatura especificada. Em contrapartida, no aquecimento por micro-ondas, as ondas penetram dentro da amostra, aquecendo-a mais rapidamente que o método de aquecimento convencional. Além disso, o aumento da taxa de reação, baixo custo de energia e a seletividade de materiais torna o aquecimento por micro-ondas um método muito superior ao convencional (SAXENA; CHANDRA, 2011).

Gedye *et al.* 1991 realizaram testes de esterificação do ácido benzoico com vários tipos de álcoois. Constataram que utilizando, por exemplo, o método de aquecimento convencional com o metanol, o tempo de reação seria de 8 horas, mas utilizando as micro-ondas essa mesma reação passaria a ocorrer em 5 minutos. Os autores ainda constataram que para a hidrólise do cloreto de benzila houve uma economia de 80% de energia por grama de produto utilizando o micro-ondas ao invés do aquecimento convencional.

Salema e Ani (2012) realizaram ensaios de pirólise por micro-ondas utilizando o bagaço resultante da extração do óleo de palma. Foi misturado também carvão ativado para ser o absorvedor de micro-ondas, pois o bagaço de palma não absorve bem as micro-ondas. Os resultados mostraram que foi possível obter, em massa, 5-21% de bio-óleo, 48-80% de carvão e 14-31% de gás. O carvão gerado na pirólise tem um poder calorífico de 25MJ/kg, com potencial para ser utilizado como combustível.

Lau e Tang (2002) estudaram a pasteurização de espargos em conserva utilizando um micro-ondas com 915 MHz de frequência. O autor comparou os resultados da pasteurização por micro-ondas com a pasteurização convencional e concluiu que o tempo gasto no aquecimento é reduzido pela metade utilizando as micro-ondas e também houve uma redução da degradação textural dos espargos.

Seixas *et al.* (2014) realizam testes para verificar a remoção da pectina (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) do maracujá amarelo utilizando micro-ondas. Foi realizado um planejamento composto central e analisado as variáveis de tempo de exposição e energia utilizando três tipos de agentes de extração (ácido tartárico, ácido acético e ácido nítrico). Os resultados mostraram que o tempo de exposição foi significativo para todos os ácidos, mas a potência foi significativa somente para os ácidos tartárico e nítrico. A pectina extraída dos testes tiveram de médio a alto grau de esterificação (50-64%), mostrando que as micro-ondas são uma boa alternativa para extração de pectina do maracujá amarelo.

Seehra *et al.* (2007) desenvolveram uma unidade de secagem micro-ondas em batelada para secar suspensões de carvão contendo 52%, em massa, de umidade. Esse material foi submetido, também, ao aquecimento térmico utilizando a análise termogravimétrica (TGA). Os resultados de secagem foram comparados e constatou-se que a secagem por micro-ondas apresenta eficiência muito maior que o aquecimento térmico, chegando a até 10% de umidade residual e 80% de remoção. O autor concluiu, também, que a secagem micro-ondas é de fácil operação e de baixos riscos de acidente.

Tata e Beone (1995) fizeram uma comparação entre as vantagens e desvantagens do uso de diferentes tecnologias de incineração de lixos hospitalares. As tecnologias comparadas foram a incineração por radiação ionizante (EB) e micro-ondas (MW). Os autores concluíram que o uso de micro-ondas é a mais viável, desde que não haja material metálico no resíduo hospitalar. Mostraram que ambas as tecnologias (EB e MW) são, economicamente, uma alternativa de substituição de tratamento de resíduos hospitalares por incineração convencional.

Appleton *et al.* (2005) abordam um estudo sobre o tratamento de lixo utilizando as micro-ondas. Os autores afirmam que o aquecimento micro-ondas é uma técnica potencialmente atrativa para esse tipo de atividade e que sua eficiência depende das propriedades dielétricas do material a ser tratado, pois não são todos os materiais que tem a habilidade de absorver micro-ondas, tornando isso um fator limitante. O custo inicial desse tipo de equipamento é alto, mas os produtos gerados pela pirólise do lixo (carvão, óleo e gás) podem servir para serem utilizados como combustível.

2.5.3 – Processo de descontaminação de cascalhos com fluido de perfuração via micro-ondas

O processo de descarte de resíduos da indústria petrolífera tem se tornado cada vez mais rigoroso, pois as exigências feitas pelos órgãos ambientais são cada vez maiores. Por isso a preocupação de procurar novas tecnologias para descontaminação de materiais. A tecnologia de secagem por micro-ondas para descontaminação de cascalhos provenientes da perfuração de poços de petróleo é, relativamente, nova e tem grande potencial de crescimento.

Shang *et al.* 2005 utilizaram a secagem por micro-ondas, em um micro-ondas laboratorial, e reduziu o teor de óleo contaminante do cascalho de perfuração a níveis abaixo a 1%. Os autores também realizaram um planejamento fatorial, mostrando que o

tempo de aquecimento e a potência aplicada foram os fatores que mais afetaram na secagem.

Shang *et al.* 2006 realizaram estudo de descontaminação de materiais com fluido de perfuração base não-aquosa e constataram que o uso da micro-ondas para esse fim é promissor e que os teores residuais da fase orgânica permaneceram abaixo do nível permitido pela legislação. Verificaram-se que o teor residual de óleo diminui com o aumento da potência do micro-ondas, tempo de residência do material e dos componentes da mistura do fluido de perfuração. Por fim, o aumento do teor de água nas amostras diminui o teor residual de contaminantes.

Shang *et al.* 2007 realizaram estudos sobre a remoção do material contaminante do fluido de perfuração e sobre as propriedades dielétricas dos componentes do fluido. Constataram que a água é o material mais dielétrico presente na emulsão do fluido de perfuração e que a água livre é o principal responsável pelo aquecimento do fluido. Já a água intersticial tem a função de arrastar os componentes orgânicos do cascalho contaminado.

Robinson *et al.* 2009 desenvolveram uma unidade contínua de secagem de cascalhos contaminados com fluido de perfuração via micro-ondas. Contava com um conjunto de magnétrons totalizando uma potência de 15 kW e operando a uma vazão de alimentação de 250 kg/h e uma vazão de gás inerte de arraste de 50 L/min. Os testes mostraram que a secagem, nesse micro-ondas contínuo, é dependente da potência aplicada e do tempo de residência do material no interior da cavidade. Os autores afirmam que foi possível diminuir o teor de contaminantes até 0,1%, que é cerca de 10 vezes menor que o mesmo processo operando em batelada.

Robinson *et al.* 2010 realizaram simulações eletromagnéticas para verificar a influência dos seguintes fatores na secagem micro-ondas contínuo: dimensão da cavidade, geometria da guia de onda, distância entre o leito e a antena do micro-ondas e altura do leito. Os resultados das simulações numéricas se mostraram de boa concordância com os dados experimentais para mudanças no teor inicial de fluido no cascalho e altura do leito. Além disso, através dessas simulações foram propostas condições ótimas de operação do forno.

Robinson *et al.* 2012 realizaram testes de secagem via micro-ondas, de cascalho contaminado com fluido de perfuração, utilizando um agitador mecânico. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção do processo passou de 40 para 90%. Esse aumento

na remoção se deu devido à influência que a agitação do material tem na profundidade de penetração das micro-ondas.

Robinson *et al.* 2014 verificaram a quebra de emulsões óleo-água utilizando as micro-ondas. Os autores afirmam que utilizando as micro-ondas o tempo de separação das fases diminui em 90% comparando com os métodos tradicionais. Afirmam também que aumentando a salinidade da fase aquosa, esse tempo reduz ainda mais, devido às mudanças nas propriedades dielétricas da fase aquosa.

Pereira 2013 estudou a descontaminação de cascalhos, provindo da perfuração de poços de petróleo, utilizando um secador micro-ondas batelada. Constatou que a água livre é toda removida do cascalho e a n-parafina (contaminante do fluido de perfuração) continua a ser removida mesmo após a água ser evaporada. A temperatura de controle, na faixa estudada, não influenciou na secagem e a taxa de aquecimento influencia diretamente na remoção de n-parafina. Assim como Shang *et al.* 2006, Pereira 2013 constatou que o aumento da energia específica melhora o processo de descontaminação. O aumento do teor inicial de fluido de perfuração no material afeta negativamente a remoção de n-parafina mas positivamente a eficiência energética. Além de obter níveis próximos de zero Pereira 2013 enfatiza que o uso de micro-ondas no processo de descontaminação do material é mais vantajoso que os processos convencionais, pois o fluido é recuperado isento de sólidos, podendo ser diretamente reutilizado.

Santos 2014 deu seguimento aos estudos de Pereira 2014, e verificou que partículas com diâmetros maiores afetam positivamente a secagem, pois partículas menores alteram a porosidade do leito e dificulta a penetração das micro-ondas. O autor constatou que a influência do teor de água inicial favorece a descontaminação do material, pois a mesma é o veículo de remoção da n-parafina. O aumento da altura do leito proporciona menores taxas de aquecimento e com isso menor teor residual de n-parafina, porém alturas maiores afetam na penetração de micro-ondas no material. A presença de um gás inerte no equipamento, além de aumentar a segurança na operação, proporcionou um aumento na remoção de n-parafina. Porém o aumento da vazão de gás inerte não influenciou na secagem. Por fim, Santos 2014 analisou as amostras, recolhidas dos ensaios, de n-parafina através de cromatografia gasosa e não verificou alteração química significativa no material.

Panisset 2014 estudou novas alternativas para equipamentos do sistema de controle de sólidos, incluindo o secador micro-ondas. O autor discute a possibilidade de utilização do secador micro-ondas para a descontaminação do resíduo da centrífuga decantadora que, atualmente, não é possível ser tratada na centrífuga vertical (atual secador

de cascalho). Os resultados mostraram uma possibilidade clara de descontaminação deste resíduo utilizando as micro-ondas. Porém, a secagem do resíduo da centrífuga decantadora é mais difícil do que o resíduo processado por Pereira 2014 e Santos 2014, pois apresenta uma quantidade maior de partículas finas. Essas partículas dificultam a saída dos vapores de fase orgânica e água. A fase orgânica recuperada não sofreu alteração química e pode ser reaproveitada para a fabricação de fluidos. O secador utilizado apresentou uma baixa eficiência energética devido à problemas operacionais, tais como: acúmulo de condensado na superfície e no teto do forno, desperdício de energia para aquecer as paredes do forno, ausência de agitação mecânica do material, ausência de gás de arraste, entre outras. Através dos resultados do planejamento de experimento, observou-se que quanto maior a energia específica maior a remoção de fase orgânica e menor a vazão de processamento. A temperatura de controle alta é sempre favorável à remoção de fase orgânica, porém deve-se evitar condições que promovam a pirólise da n-parafina.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata da metodologia empregada, das condições operacionais e dos materiais empregados nos ensaios de secagem por micro-ondas de cascalhos de perfuração.

3.1 – Unidade experimental

Todos os experimentos de secagem foram realizados na Unidade de Pesquisa Avançada da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI-UFU), utilizando um micro-ondas comercial da marca SHARP® modelo R-23GT com 1600 W de potência de saída, frequência de 2450 MHz, cavidade em aço inox com dimensões internas de 330x330x181 mm. Esse equipamento não apresenta prato giratório, mas possui um disco giratório situado na parte superior da cavidade que é capaz de distribuir melhor as micro-ondas no seu interior. O forno é equipado com dois magnétrons e duas antenas, uma situada na parte superior e a outra na parte inferior da cavidade. O aparato conta também com um sistema de exaustão, que se situa na parte superior esquerda da cavidade e os gases oriundos do processo de secagem via micro-ondas passam por um mini sistema de chicanas até sairem para o exterior do equipamento.

Foram feitas algumas adaptações no equipamento para aferição de temperaturas e pressão, assim como injeção de gás inerte (N_2) e ar comprimido. A Figura 3.1 mostra a unidade de secagem com todas as adaptações feitas, sendo:

1 – manômetro transmissor de pressão NOVUS TP-691 faixa de -1 a +1 bar com 0,3% FS de precisão;

2 – anemômetro de fio quente TSI VelociCalc PLUS 8386 faixa de 1,27-78,7 ft/min com +/- 3% de FS;

- 3 – sistema de válvulas de alimentação de gás inerte (N_2) e ar comprimido;
- 4 – termopar tipo K ALUTAL faixa 60°C à 200°C para aferição de temperaturas do vapor;
- 5 - termopar tipo K ALUTAL faixa 35°C à 305°C para aferição de temperaturas do leito;
- 6 – disco giratório original do equipamento para melhor distribuição das micro-ondas;
- 7 – recipiente de borosilicato onde o material é alocado.

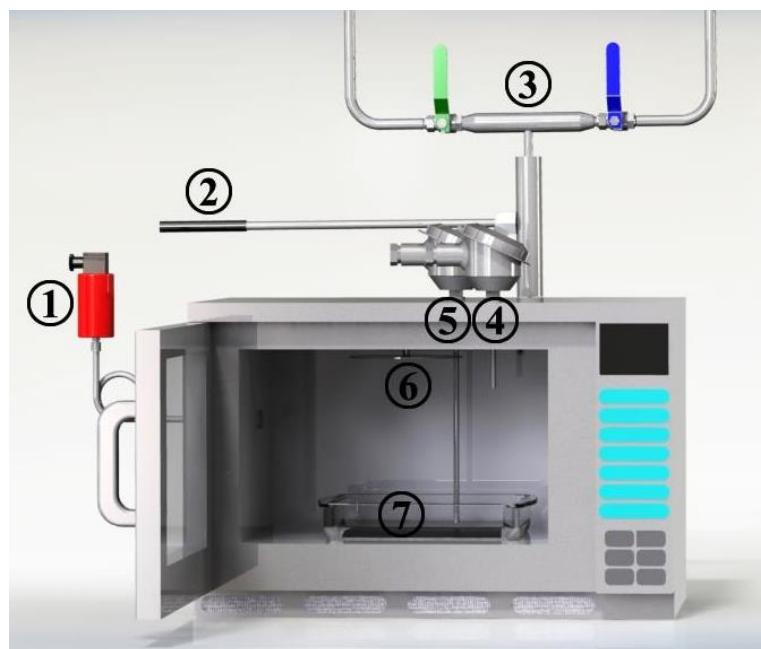


Figura 3.1 - Unidade experimental de secagem via micro-ondas.

Os transdutores de pressão e temperatura enviam um sinal de 4-20 mA para uma placa de aquisição de dados da marca National Instruments modelo NI-USB-6008 e os sinais são convertidos em pressão e temperaturas através do *software* LabVIEW® 2010. A interface do sistema de operação do forno é mostrada no Apêndice A

Os recipientes utilizados para alocar o material durante a secagem eram feitos de vidro borosilicato, que suportam temperaturas entre -40 e 300°C. A boa resistência desse material se deve ao seu baixo fator de dissipação ($tg\delta$), ou seja, não absorve e nem transforma facilmente as micro-ondas em calor. A Figura 3.2 mostra os três tipos de recipientes utilizados nesse trabalho, sendo:

- 1 – recipiente arredondado de 0,25 litros de capacidade;
- 2 – recipiente quadrado de 1,8 litros de capacidade;

3 – recipiente arredondado de 2,4 litros de capacidade.

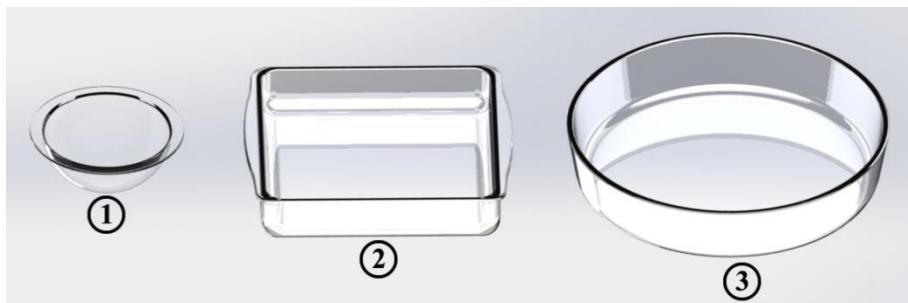


Figura 3.2 - Recipientes para alocação de material para secagem.

Na maior dos ensaios de secagem utilizou-se o recipiente nº 2 de borossilicato. Para os ensaios de cinética de aquecimentos de rochas utilizou-se o recipiente nº 1 e para os ensaios com agitação utilizou-se o recipiente de borossilicato nº 3. Utilizou-se também o recipiente nº 3 feito de cerâmica, pois nos testes comparativos de secagem utilizando fluidos de perfuração diferentes a temperatura de controle utilizada era maior que 300°C, que é superior ao limite tolerado pelo borossilicato.

Visando avaliar o efeito da mistura na eficiência de secagem via micro-ondas, optou-se por construir um sistema de agitação mecânica, por onde o material pudesse ser homogeneizado enquanto a secagem estivesse ocorrendo. Esse sistema foi acoplado a um redutor de velocidade e um inversor de frequência posicionados na lateral do forno. A Figura 3.3 mostra o sistema de agitação posicionado na cavidade do forno, sendo:

- 1 – motor WEG de $\frac{1}{4}$ cv com saída de 1750 rpm;
- 2 – redutor de velocidade WEG razão 1:31;
- 3 – inversor de frequência WEG CFW08;
- 4 – sistema de eixo, engrenagem 90° e mandril 3/8”.

Foram construídos e testados três agitadores confeccionadas em aço inox 304, conforme apresentado na Figura 3.4.

Sendo,

- 1 – agitador radial;
- 2 – agitador axial;
- 3 – agitador axial com raspador lateral.

Mais informações sobre as dimensões e geometria dos agitadores são mostrados no Apêndice B.

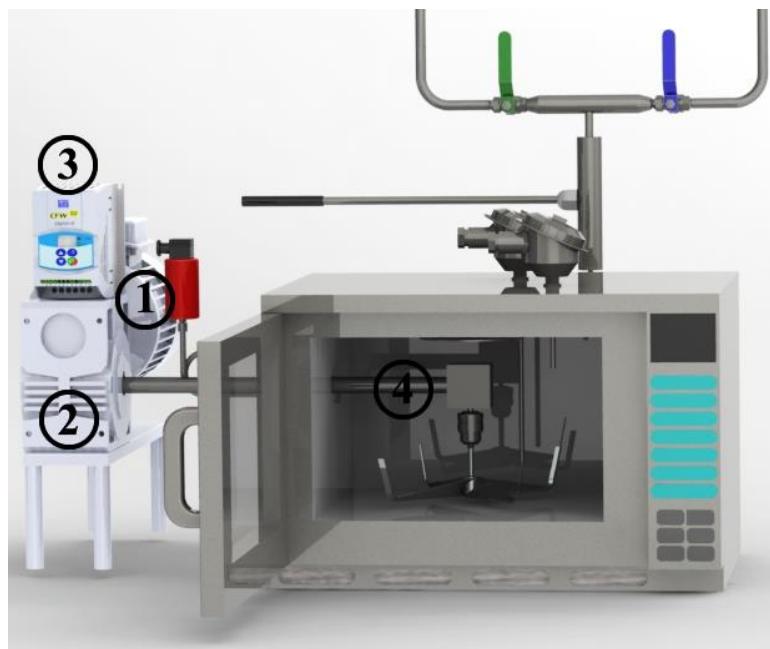


Figura 3.3 – Sistema de agitação acoplado no interior da cavidade do secador micro-ondas.

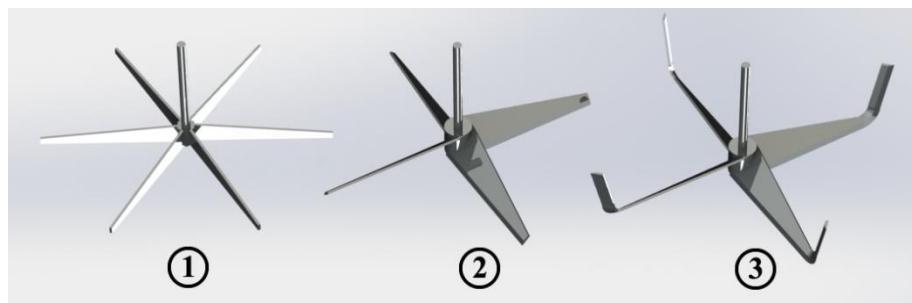


Figura 3.4 – Agitadores utilizados no secador micro-ondas.

3.2 – Materiais experimentais

3.2.1 – Cascalho de perfuração

Os testes de secagem em micro-ondas foram realizados com cascalhos oriundos do processo da perfuração de poços de petróleo e doados pela empresa Petrobras S.A. Esse cascalho foi advindo da Central de Cascalhos da Petrobras situada em Carmópolis-SE. Visando garantir uma reproduzibilidade de amostragem em cada ensaio, o cascalho recebido, cerca de 100 kg foi devidamente misturado e quarteado. Para cada experimento eram feitas análises de retorta para obter o teor de n-parafina e água presentes no cascalho.

As retortas foram feitas utilizando um Kit da marca FANN modelo 210463 com 50 mL de capacidade. O procedimento se iniciava pesando a amostra de material ou fluido que era, posteriormente, adicionado a uma célula de aquecimento que atingia temperaturas de

$400^{\circ}\text{C} \pm 40^{\circ}\text{C}$, com isso os componentes voláteis eram evaporados. Os vapores passavam através de um condensador e eram coletados em uma proveta. Através de um balanço de massa determinava-se o teor de fase orgânica e fase aquosa. Os testes de retorta foram feitos em réplicas, com exceção dos ensaios de mapeamento da secagem, onde não foi realizado réplicas devido a pouca quantidade de material na região coletada.

O resultado da retorta do cascalho utilizado na alimentação é mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Teores do cascalho utilizado nesse trabalho.

Cascalho de Carmópolis	
Teor de n-parafina	2,2% (em massa)
Teor de água	2,1% (em massa)
Teor sólidos	95,7% (em massa)

Informações sobre a distribuição de tamanho e o fator de forma do cascalho proveniente de Carmópolis-SE, podem ser encontradas nos trabalhos de Pereira (2013) e Santos (2014).

3.2.1 – Fluido de perfuração

A contaminação do cascalho foi feita empregando-se fluido de perfuração base n-parafina e o fluido de perfuração base olefina interna, os quais foram doados pela Petrobras S.A.. Essa escolha de utilizar o fluido de perfuração foi feita visando obter um cascalho com um maior teor de contaminantes. A Figura 3.5 se refere as amostras dos fluidos base n-parafina e base olefina interna.

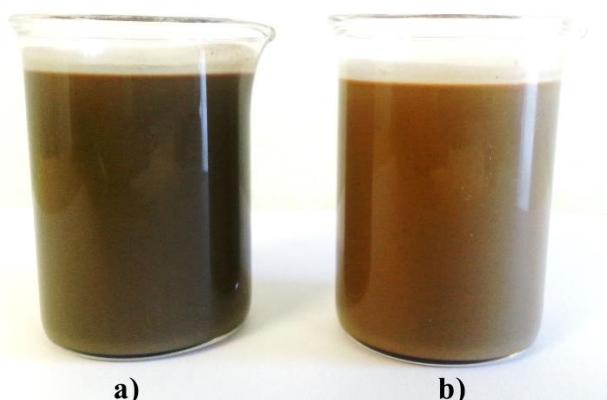


Figura 3.5 – Fluidos de perfuração utilizados nesse estudo: a) fluido base n-parafina, b) fluido base olefina interna.

Os fluidos tiveram que passar por um processo de agitação mecânica contínua para garantir a estabilidade da emulsão e promover mistura dos sólidos em suspensão. Visando caracterizar os dois tipos de fluidos empregados foram feitos testes de retorta para obter os teores de fase não-aquosa, fase aquosa e sólidos presentes.

Considerando os resultados obtidos na caracterização prévia dos dois fluidos, optou-se por produzir um fluido base n-parafina modificado. Esse fluido modificado se refere a um fluido base n-parafina em que foram ajustados os teores de fase orgânica e não-orgânica para se aproximar das composições do fluido base olefina interna. A preparação desse fluido foi feita adicionando salmoura de concentração de 260 g/L (NaCl/água) e n-parafina pura, após isso foi feita uma agitação vigorosa até garantir novamente a estabilidade da emulsão. Os resultados de teores desses fluidos são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Teores mássicos dos fluidos de perfuração utilizados nesse estudo.

	Fluido base n-parafina	Fluido base olefina interna	Fluido base n-parafina (modificado)
Teor fase orgânica	36,7%	40,1%	40,3%
Teor fase não-orgânica	28,3%	28,8%	29,3%
Teor sólidos	35,0%	31,1%	30,4%
orgânica/não-orgânica	56/44	58/42	58/42

Mais informações sobre o fluido de perfuração, sobre a reologia e propriedades dielétricas desse fluido, podem ser encontradas no trabalho de Pereira (2013).

3.3 – Metodologia experimental e Condições de operação

Os ensaios de secagem seguiram, em parte, um mesmo procedimento experimental que será apresentado a seguir.

O material alimentado corresponde ao cascalho contaminado com fluido de perfuração. Para aumentar a contaminação do cascalho, fazia-se um balanço de massa para prever a quantidade de fluido que deveria ser adicionado ao cascalho para atingir determinado teor de contaminante. Após a mistura do fluido no cascalho, esse material era homogeneizado e era retirada uma amostra de 50 mL a ser utilizada no teste de retorta. Esse teste informava o teor de fase orgânica e fase aquosa da alimentação. Nos ensaios de

secagem foram sempre empregados uma massa de 1500 g de material, que foi alocado no recipiente 2 de borosilicato descritos na secção 3.1 desse trabalho.

O recipiente de borosilicato contendo o leito de material era posicionado no centro do micro-ondas, a ponta do termopar era introduzido no leito. A porta era vedada com fita adesiva de alumínio da marca SCOTH modelo 425, com o intuito de evitar que houvesse entrada de ar e saída de vapores pela porta.

Em seguida, ligava-se a injeção de inerte (N_2) para garantir que o ar presente no interior do micro-ondas fosse totalmente purgado, então ajustava-se o tempo de secagem e iniciava o ensaio.

O material era aquecido até atingir uma temperatura limite de aquecimento, chamada temperatura de controle. A partir dessa temperatura era acionado o sistema de controle manual (*on/off*) que mantinha essa temperatura constante.

Uma vez finalizado o ensaio de secagem, a vazão de inerte era mantida constante até que o leito resfriasse o suficiente para que sua temperatura reduzisse abaixo do ponto de fulgor da fase orgânica. Então, a porta era aberta e o recipiente contendo o leito de material seco era resfriado à temperatura ambiente.

O material do recipiente era homogeneizado, uma amostra era retirada e empregada no teste de retorta. Como dito anteriormente, esse teste permitia determinar o teor de fase orgânica e fase não-orgânica residual do cascalho.

A Tabela 3.3 mostra, em resumo, as condições operacionais de cada um dos testes feitos neste trabalho. Onde: T_{cL} é a temperatura de controle do leito; V_{N2} é a vazão do gás de inerte; EE é a energia específica; $C_{i\text{fluido}}$ é o teor inicial de fluido no cascalho. Maiores detalhes das condições operacionais podem ser observadas no Apêndice C.

Tabela 3.3 – Resumo das condições operacionais dos ensaios realizados neste trabalho.

Testes	T _{cL} (°C)	V _{N2} (L/min)	EE (kWh/kg)	C _i _{fluído} (%) _{massa}
Influência da temperatura do leito na secagem	125; 175; 225; 290	70	0,25	20,3
Influência da vazão de inerte na secagem	290	34; 103; 172; 241;	0,22	19,9
Influência da reutilização de cascalhos na secagem	290	70	0,27	19,6
Influência do teor inicial de fluido na secagem	290	70	0,28	9,9; 13,7; 20,3; 24,4; 27,5
Estudo do aquecimento de rochas	cinética	-	-	-
Influência tipo de rocha na secagem	260	70	0,31	19,4
Cinética de secagem do cascalho no micro-ondas	290	70	cinética	14 e 24
Mapeamento do teor de n-parafina residual no recipiente	290	70	0,20; 0,23; 0,26	24,4
Influência da agitação mecânica do cascalho na secagem	290	70	0,32	18,9
Comparação entre fluidos (base n-parafina e base olefina interna)	290 e 318	70	0,26; 0,27	17,9

A seguir são descritas as metodologias experimentais e condições operacionais específicas empregadas em cada teste.

3.3.1 – Influência da temperatura do leito na secagem

Objetivou-se nesse estudo identificar qual era a temperatura ideal do leito visando a melhor remoção de fluido, ou seja, maior descontaminação do cascalho.

Primeiramente, foram feitos testes de cromatografia gasosa da n-parafina recolhida do fluido de perfuração para identificar quais são os hidrocarbonetos presentes na n-parafina e seus respectivos pontos de ebulição. As análises foram feitas utilizando um equipamento de cromatografia gasosa da marca SHIMADZU modelo GCMS-QP2010 Ultra utilizando como fase móvel o dissulfeto de carbono. Foi feito uma rampa de aquecimento de 40°C até 250°C (no vácuo) com taxas de aquecimento de 1 °C/min e 10 °C/min. Visto

que não houve diferença na resolução dos picos gerados nessas duas taxas de aquecimento, optou-se por utilizar uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Então foram testadas quatro temperaturas de controle do leito: 125°C, 175°C, 225°C e 290°C. A vazão de inerte utilizada nos ensaios foi 70 L/min e a energia específica foi fixada em 0,248 kWh/kg para garantir que houvesse somente influência da temperatura na secagem. O teor de contaminação com fluido base n-parafina no cascalho alimentado era de 20,34%, em massa.

3.3.2 – Influência da vazão de inerte na secagem

Esses experimentos tiveram como objetivo a verificação da influência da vazão de inerte na remoção de n-parafina do cascalho contaminado.

Para isso, foram utilizadas quatro vazões de inerte: 35, 103, 172 e 241 L/min. Sendo que 35 L/min é a vazão mínima obtida de maneira regular e 241 L/min é a vazão máxima permitida para que não houvesse variação, significativa, de pressão no interior do equipamento.

Foram empregadas uma temperatura de controle de 290°C e uma energia específica de 0,222 kWh/kg em todos os testes. O teor de contaminante para o fluido base n-parafina no cascalho alimentado foi de 19,89%, em massa.

3.3.3 – Influência da reutilização do cascalho na secagem

Como o cascalho de perfuração é um material de difícil obtenção devido às restrições estaduais de transporte de resíduos, uma alternativa utilizada atualmente é a reutilização desse cascalho em outros experimentos de secagem. Porém a cada reutilização o teor de sal remanescente, deixado pelo fluido de perfuração a cada secagem, vai aumentando e isso pode prejudicar a reprodução de resultados de secagem.

Ensaios foram feitos a fim de verificar se os sais remanescentes do fluido após cada secagem tem influência na remoção da n-parafina. Para isso, separou-se uma quantidade de cascalho, contaminou-o com fluido de perfuração até 20%, sendo denominado de 1^a reutilização. Após a secagem, pegou esse mesmo cascalho, contaminou-o até 20% de fluido, denominou-se 2^a reutilização. Ao fim da secagem, pegou esse mesmo cascalho, contaminou-o até 20% de fluido, sendo esta a 3^a reutilização. Por fim, o material

da secagem da 3^a reutilização foi contaminado até 20% de fluido, chamando-a de 4^a reutilização. Com isso, após cada reutilização, o teor de sal era acrescido.

As condições operacionais foram mantidas iguais em todos os testes, a saber: temperatura de controle igual a 290°C, vazão de inerte de 70 L/min, energia específica de 0,267 kWh/kg e uma contaminação de cascalho fixa de 20% de fluido base n-parafina.

3.3.4 – Influência do teor inicial de fluido na secagem

A depender do teor de fluido de perfuração em um cascalho, o mesmo pode apresentar-se com aspecto físico de pó úmido, pasta concentrada ou pasta diluída. Para um teor inicial de fluido de perfuração abaixo de 12%, o cascalho se apresenta na forma de um pó úmido. Com um teor acima de 22% de fluido o cascalho se apresenta na forma de uma pasta diluída. Já para um teor entre 12-22%, o cascalho se apresenta na forma de uma pasta concentrada. A Figura 3.6 se refere ao cascalho com os três aspectos físicos mencionados: a) pasta diluída, b) pasta concentrada e c) pó úmido.

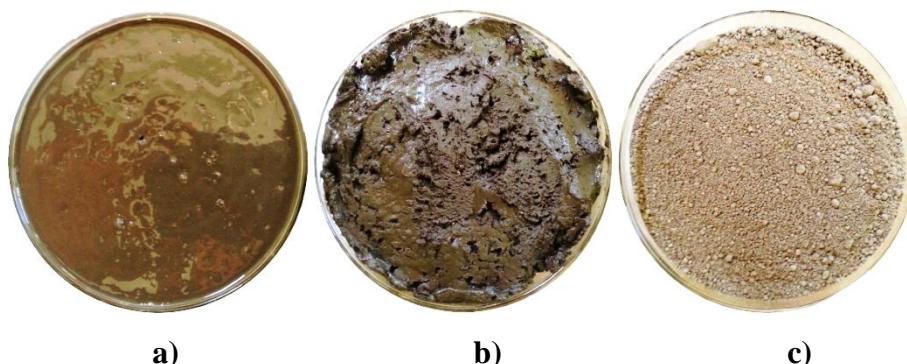


Figura 3.6 – Materiais contaminados com diferentes teores de fluido: a) 25%, b) 17%, c) 7%, ou teor de n-parafina: a) 12,4%, b) 8,3%, c) 3,2%.

Existe, portanto, uma alteração considerável nos perfis de porosidade e permeabilidade da mistura a depender do teor de fluido no cascalho, conforme mostra a Figura 3.6. Uma vez que esses parâmetros influenciam na penetração das micro-ondas, faz-se necessário estudar a influência do teor inicial de fluido de perfuração na recuperação de n-parafina presente no cascalho contaminado.

Para os ensaios de secagem destinados a este estudo, foram escolhidos teores iniciais de fluido de 9,9%, 13,7%, 20,3%, 24,4% e 27,5%, correspondente a teores iniciais de n-parafina de 5%, 7,9%, 10,5%, 12,6% e 14,3%. Para todos os experimentos empregou-se uma temperatura de controle de 290°C e vazão de inerte de 70 L/min. O tempo de

aquecimento até atingir a temperatura de 290°C para os diferentes materiais foram diferentes, porém adotou-se uma energia específica constante de 0,276 kWh/kg.

3.3.5 – Estudo do aquecimento de rochas

Na seção 2.5.1 foi visto que os materiais são aquecidos diferentemente ao serem submetidos às micro-ondas. Através da seção 2.2, foi mostrado também que existem vários tipos de rochas que podem aparecer durante uma perfuração de poços de petróleo. Diante disso, faz parte desse estudo analisar mais profundamente o aquecimento de rochas de diferentes composições utilizando as micro-ondas.

3.3.5.1 – Tipos de rochas

Primeiramente, foram escolhidas algumas rochas mais comuns da crosta terrestre: ígneas, sedimentares, metamórficas e outros também três tipos de rochas fornecidas pela Petrobras S.A.

A rocha ígnea extrusiva escolhida foi o Basalto, que apresenta alto teor de óxido de ferro e alumínio em sua composição, sendo originária de Campinas-SP.

A rocha ígnea intrusiva escolhida foi a Granodiorita com sua origem em Serra-ES.

Sabe-se que as rochas sedimentares são as principais rochas encontradas em poços de petróleo (seção 2.2). Portanto, também foram escolhidos alguns tipos de rochas sedimentares para complementar o estudo de cinética de aquecimento. As rochas sedimentares estudadas e seus respectivos nomes e origem são listadas a seguir.

- Calcário Calcítico ou Calcita (Uberaba - MG);
- Calcário Dolomítico ou Dolomita (Coromandel - MG);
- Gipsita (Uberlândia – MG);
- Travertino (Salvador - BA);
- Halita (Salvador - BA).

As rochas metamórficas não são comumente encontradas em perfurações de poços de petróleo, mas são originadas a partir das rochas sedimentares e ígneas. As rochas metamórficas estudadas e seus respectivos nomes e origem são listadas a seguir.

- Ardósia Cinza (Papagaios - MG);
- Mármore Branco Comum (Vitória - ES);

Por fim, foram testadas rochas cedidas pela Petrobras S.A. originárias da perfuração de poços de petróleo. A rocha chamada de Carmópolis é uma rocha convencional utilizada na maioria dos ensaios de secagem desse trabalho, proveniente da Central de Cascalhos da Petrobras situada em Carmópolis-SE. A rocha chamada Carbonática é uma rocha com alto teor de carbonato e proveniente da perfuração de poços da região mais profunda do pré-sal. E a terceira rocha é um Evaporito proveniente da formação salina da perfuração de poços do pré-sal.

As rochas recebidas pela Petrobras S.A. continham ainda certo teor de n-parafina. Então, para remover toda a fase orgânica do cascalho as mesmas foram submetidas ao processo de extração Soxhlet utilizando como solvente o isopropanol. O tempo de extração foi de 48 horas e ao final o cascalho se encontrava isento de fase orgânica

Todas as rochas supracitadas foram homogeneizadas e peneiradas para uma faixa de granulometria entre 0,002 mm e 2,0 mm que corresponde à faixa de classificação de silte e areia segundo a ABNT NBR 6502/95. O Apêndice D mostra algumas fotos das rochas utilizadas nesse trabalho e o Apêndice E mostra os resultados de densidade real e densidade *bulk* obtidos através dos testes de picnometria destas rochas.

3.3.5.2 – Procedimento experimental

Nos testes de cinética de aquecimento das diferentes rochas foram-se utilizadas amostras de 200g de rocha sem contaminantes e inseridos no recipiente 1 (de acordo com a Figura 3.2). O material foi aquecido e os valores de temperatura ao longo do tempo foram registrados.

O mesmo procedimento foi empregado para avaliar a cinética de aquecimento para a água deionizada, n-parafina laboratorial e fluido de perfuração base n-parafina.

Os teores de óxidos das rochas foram determinados através da técnica de Fluorescência de Raio X, as análises foram realizadas pelo CENPES/PETROBRAS. As rochas enviadas para análise foram secadas na estufa por 24 horas e homogeneizadas.

3.3.6 – Influência do tipo de rocha na secagem

De acordo com Pereira (2013), a secagem de cascalho em micro-ondas é influenciada pela taxa de aquecimento do sólido. Considerando que existe uma diferença na taxa de aquecimento para diferentes tipos de rochas, fez-se necessário avaliar a eficiência

de remoção de fluido contaminante para quatro tipos de rochas: basalto, granodiorita, ardósia e mármore.

Em todos os ensaios foi empregado o procedimento padrão de secagem, uma vazão de inerte de 70 L/min, contaminação de 10% de n-parafina (19,37% fluido de perfuração), energia específica de 0,311 kWh/kg e temperatura de controle de 260°C (por restrições do aparato experimental).

3.3.7 – Cinética de secagem do cascalho no micro-ondas

Conforme dito anteriormente, o teor de fluido presente no cascalho confere a este características de permeabilidade e porosidade distintas. O que corresponde a comportamento distinto frente a um mesmo tempo de aquecimento quando submetidas às micro-ondas. Nesse sentido, faz-se necessário avaliar a cinética de secagem para diferentes teores de fluido na mistura, nesse estudo foram analisados dois teores iniciais de fluido: 14% e 24%, que correspondem a uma mistura do tipo de pasta concentrada e pasta diluída, respectivamente.

Para definir os limites de tempo empregados nos experimentos, o material foi submetido às micro-ondas até atingir 290°C, o tempo gasto para atingir essa temperatura é o limite mínimo de tempo. Já o limite máximo correspondia ao tempo necessário para que o sensor de temperatura do exaustor excedesse o limite tolerável (temperatura no exaustor acima de 125°C) e o equipamento parasse de funcionar. A vazão de inerte empregada em todos os testes foi de 70 L/min.

Um outro ensaio de secagem foi realizado, submetendo um cascalho contaminado com um teor de 14% de fluido à um tempo de secagem de 30 minutos (0,533 kWh/kg). Utilizou também a temperatura de controle de 290°C e vazão de inerte de 70 L/min. Este ensaio teve como objetivo obter o teor de n-parafina de equilíbrio. Pois, através de estudos preliminares, sabe-se que para este secador micro-ondas e um cascalho com teor inicial de 14% de fluido, um ensaio com energia específica de acima de 0,5 kWh/kg (tempo de 30 minutos) é considerado próximo do equilíbrio.

3.3.8 – Mapeamento do teor de n-parafina residual no recipiente

Em um equipamento micro-ondas convencional *multi-mode*, as micro-ondas são espalhadas de maneira não-homogênea no interior da cavidade do micro-ondas, gerando

assim, gradientes de temperatura no seu interior. Há também a possível interferência de metais, como os termopares, e da condensação de vapores nas bordas do recipiente, que vão influenciar ainda mais os gradientes de secagem em um micro-ondas. Portanto, ao realizar ensaios de secagem sem agitação, o material não secará uniformemente. No caso do cascalho, esse apresentará regiões com diferentes teores de n-parafina. Nesse sentido, nos ensaios de secagem de cascalho é importante efetuar um mapeamento dos teores de n-parafina presente no cascalho ao final dos ensaios.

Nesta etapa, os ensaios de secagem foram realizados utilizando um cascalho contaminado com 24,4% de fluido (12,6% de n-parafina inicial), submetido a três energias específicas diferentes: 0,20, 0,23 e 0,26 kWh/kg. A temperatura de controle foi 290°C e a vazão de inerte foi 70 L/min.

Após a secagem, o recipiente com o cascalho era resfriado à temperatura ambiente e o leito era seccionado em várias partes, conforme tonalidade de cor da superfície do material. Então, pelo menos 50 mL desse material era retirado e submetido ao teste de retorta para determinar o teor de n-parafina na região correspondente. Então foi esquematizado uma representação das regiões das amostras com seus respectivos teores de n-parafina.

Depois de obtidos os resultados dos mapeamentos descritos anteriormente, foram realizados os mesmos ensaios de secagem, mas ao fim do experimento todo o material do recipiente foi homogeneizado e foi feita a análise de teor médio de n-parafina residual.

3.3.9 – Influência da agitação mecânica dos cascalhos na secagem

De acordo com Robinson *et al.* (2012), a profundidade de penetração pode ser melhorada, em uma secagem micro-ondas, utilizando um sistema de agitação para movimentar o cascalho contaminado com fluido de perfuração.

Então para verificar a influência da agitação foi construído um sistema de movimentação do leito mostrado na seção 3.1, com três tipos de agitadores (Figura 3.4). O agitador nº 1 tem como fundamento a agitação radial de pastas diluídas. O agitador nº 2 é para a agitação axial de líquidos e pastas diluídas. Já o agitador nº 3 foi uma adaptação feita para agitar o material axialmente e ao mesmo tempo raspar as laterais do recipiente que acomoda o material da secagem (recipiente 3 de borosilicato, Figura 3.2).

Os ensaios de secagem desta seção foram realizados utilizando 2000 gramas de cascalho contaminado a 18,9% de fluido de perfuração (10,2% de n-parafina). Foram

submetidos a uma energia específica de 0,236 kWh/kg, vazão de inerte de 70 L/min e uma temperatura de controle de 290°C. Os ensaios tiveram como fim a comparação entre um sistema com agitação (9 rpm) e um sistema sem agitação (0 rpm), além da comparação entre os agitadores. O material da alimentação acomodado no recipiente 3 de borosilicato (Figura 3.2) resultava em uma altura de 27 mm de material.

3.3.10 – Comparação entre fluidos (base n-parafina e base olefina interna)

Como visto na seção 2.1, existem vários tipos de fluidos base não-aquosa e o cascalho contaminado com esses fluidos devem obedecer a um certo teor para serem descartados em alto mar. Até o momento esse trabalho tratou do estudo da descontaminação de cascalhos com fluido base n-parafina. Porém, o cenário atual da Petrobras S.A. indica uma necessidade de mudança da base do fluido de perfuração. Então, uma nova composição de fluido base olefina interna esta sendo testada. Diante disso, propôs-se, neste trabalho, comparar o aquecimento e secagem de cascalhos com fluido de perfuração base olefina interna e base n-parafina.

Na primeira etapa, os teores de água e n-parafina do fluido base n-parafina foram padronizados para atingir o mesmo patamar dos teores de água e olefina interna do fluido base olefina interna. Então, ambos os fluidos foram analisados via cromatografia gasosa para fins de comparação de hidrocarbonetos presentes e seus respectivos pontos de ebulação. O procedimento de cromatografia empregado foi descrito na seção 3.3.1 deste trabalho. Em seguida, realizaram-se ensaios de cinética de aquecimento de uma porção de 200g de fluido de perfuração de ambas as bases utilizando o recipiente 1 (Figura 3.2). A cinética de aquecimento teve como objetivo analisar o comportamento dos fluidos, com diferentes bases, frente às micro-ondas.

Por fim, foram realizados ensaios de secagem utilizando o recipiente 3 de cerâmica (Figura 3.2) com os cascalhos contaminados com 17,8 % de fluido de perfuração (10,01% de base orgânica). Em se tratando de condições operacionais, foi empregado uma energia específica de 0,262 kWh/kg e 0,274 kWh/kg, temperatura de controle de 290°C (n-parafina) e 318°C (olefina interna) e vazão de inerte de 70 L/min. Ao final dos testes, foram comparados os teores de n-parafina e olefina interna residual dos ensaios de secagem.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo da secagem de cascalhos contaminados com fluido de perfuração utilizando micro-ondas. Esse estudo contempla ainda a cinética de aquecimento de fluidos e rochas, cinética de secagem de cascalhos de perfuração, mapeamento da secagem e comparação da secagem de cascalhos contaminados com fluidos de bases diferentes.

4.1 – Influência da temperatura do leito na secagem

Sabe-se que, Pereira (2013), Santos (2014) e Panisset (2014) consideraram como temperatura de controle do micro-ondas a temperatura dos vapores. Essa temperatura é de fácil medição e sofre menos perturbação durante o processo de secagem por micro-ondas. Porém, essa temperatura não é a mais indicada para controle, pois existe uma discrepância muito grande entre a temperatura dos vapores e a temperatura do leito, além de não estar bem definida a relação entre as mesmas.

A Tabela 4.1 mostra os testes de cromatografia da n-parafina recolhida do fluido. Os resultados são apresentados em porcentagem de área de picos, que é proporcional à fração mássica do componente. Os dados de temperatura de ebulação dos hidrocarbonetos são oriundos da literatura (PERRY e GREEN, 2008).

Tabela 4.1 – Resultados de porcentagem de área de picos da cromatografia gasosa para n-parafina.

n-parafina do fluido	T_{ebulação}* (°C)
C₁₂H₂₆	6,17
C₁₃H₂₈	15,77
C₁₄H₃₀	57,28
C₁₅H₃₂	18,48
C₁₆H₃₄	2,31
	214,5
	234,0
	251,0
	271,0
	287,0

* pressão de 760 mmHg

Os resultados dos testes de cromatografia da n-parafina retirada do fluido mostram que a mesma é composta por alcanos de cadeia linear com a faixa de carbonos de C₁₂-C₁₆, e as temperaturas de ebulação dos componentes variam entre 214,5-287°C.

Uma vez determinado os componentes da n-parafina do fluido e seus respectivos pontos de ebulação, foram feitos ensaios de secagem utilizando temperaturas dentro e fora dos limites da faixa de ebulação dos hidrocarbonetos. Os ensaios de verificação da influência da temperatura na secagem foram realizados com réplicas e os resultados médios são mostrados na Figura 4.1. Lembrando que os teores mássicos iniciais de n-parafina e água no cascalho são 10,52% e 9,82%, respectivamente.

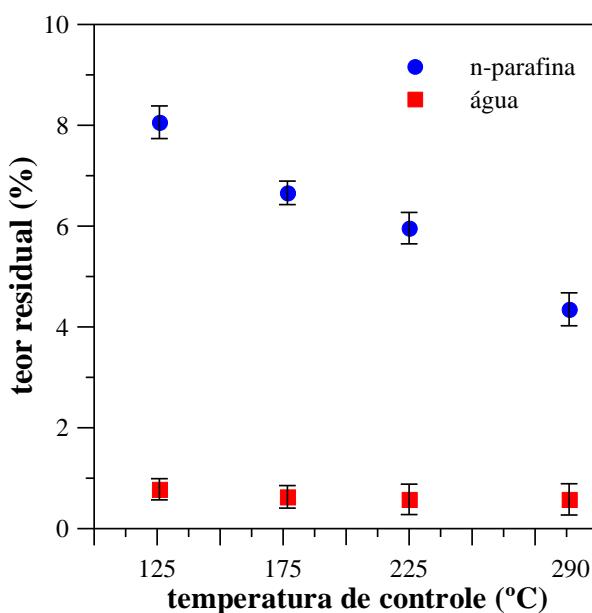


Figura 4.1 - Teor residual em função da temperatura de controle do leito.

De acordo com a Figura 4.1, observa-se que utilizando uma temperatura de controle abaixo da temperatura de ebulação da n-parafina (125°C e 175°C) não se tem uma boa remoção, pois não se atinge a temperatura de ebulação da maior parte dos hidrocarbonetos da amostra. A remoção é realizada somente pelo arraste feito pela evaporação da água. Já com uma temperatura de controle dentro da faixa de destilação da n-parafina (225°C), tem-se uma diminuição do teor de n-parafina residual graças a evaporação dos hidrocarbonetos mais leves. Mas é somente quando se utiliza uma temperatura de controle que abrange toda a faixa de destilação da n-parafina (290°C) é que se tem, teoricamente, a evaporação da maioria dos hidrocarbonetos mais pesados.

Como todos os ensaios foram realizados em um mesmo tempo de secagem e também a uma mesma carga de cascalhos, pode-se constatar que quanto maior a temperatura de controle, menor o teor de n-parafina residual. Porém, para evitar trabalhar com temperaturas muito altas, o essencial seria utilizar como temperatura de controle a temperatura de ebulição do hidrocarboneto mais pesado, já que isso garante que toda a faixa de ebulição seja abrangida.

Essa proposta de condição de operação descrita acima é justificada pelo comportamento do teor residual de água. Pois as temperaturas de controle utilizadas nos ensaios foram todas acima da temperatura de ebulição da água (100°C a 760 mmHg), o que fez com que toda a água livre do cascalho fosse evaporada.

Tais resultados são de grande importância para definir a temperatura de controle de qualquer secador micro-ondas utilizado na descontaminação de cascalhos de perfuração.

4.2 – Influência da vazão de inerte na secagem

O inerte injetado no sistema tem a função de eliminar todo o ar presente na cavidade do equipamento. Pois, acima da temperatura de fulgor, com a presença de O₂ os hidrocarbonetos presentes no fluido podem se inflamar.

Além disso, o inerte promove o arraste dos vapores gerados pela secagem do cascalho, o que altera a composição da atmosfera no interior do secador ao longo do tempo.

Os ensaios de influência da vazão de inerte foram realizados em triplicata, sendo que houve um intervalo de 24 horas para cada repetição. Os resultados são mostrados na Figura 4.2. O teor mássico de n-parafina e água inicial foram 10,36% e 9,53%, respectivamente.

De acordo com os resultados da Figura 4.2, observa-se que não há diferença significativa nos resultados de n-parafina e água residuais, em nenhum valor de vazão de inerte utilizado. Para confirmar tais conclusões, foram feitas análises estatísticas, através do software STATISTICA 7, de teste de hipótese utilizando um modelo de distribuição de *t*-Student e pode-se afirmar, com 94% de confiabilidade, que a vazão de inerte não influencia no teor residual de n-parafina e no teor residual de água.

Pelo fato de que o excesso de inerte injetado no micro-ondas é succionado pelo exaustor de maneira rápida, não há melhoria no arraste dos vapores de n-parafina e água. Vale ressaltar que, Santos (2014) mostrou que a adição do inerte no sistema melhora a eficiência de remoção na secagem via micro-ondas em 15 pontos percentuais quando

comparado ao sistema sem adição de inerte. O estudo de Santos (2014) mostrou ainda que não há influência da vazão de inerte na secagem para uma faixa de 15 a 60 L/min utilizando um equipamento de secagem micro-ondas em batelada com uma cavidade de 220 L.

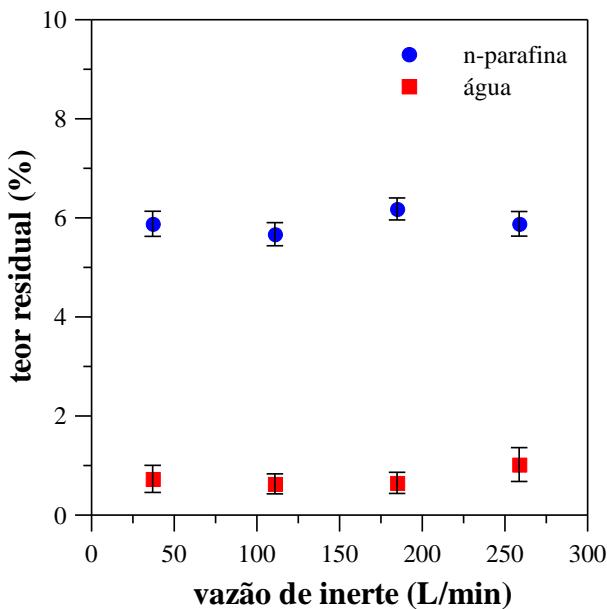


Figura 4.2 - Teor residual em função da vazão de inerte.

Portanto, em um equipamento de secagem micro-ondas em que haja necessidade de injeção de N₂ (para a purga de O₂ no equipamento), a vazão de gás não influenciará na secagem e a vazão que se deve utilizar deve ser mínima, mas o suficiente para garantir que os teores de O₂ fiquem abaixo dos limites de inflamabilidade. Tais valores de vazão devem ser, criteriosamente, estudados a depender do tamanho e regime (contínuo ou batelada) do secador micro-ondas.

4.3 – Influência da reutilização do cascalho na secagem

Em se tratando de ensaios experimentais de secagem, a qualidade do material presente na alimentação é de grande importância. Sabe-se que o fluido de perfuração apresenta cerca de 230 g de sal por litro de fluido, teor que pode variar dependendo da formação rochosa em que a perfuração se encontra. Esses sais, após a secagem, ficam retidos no cascalho e de acordo com o Apêndice F, ele pode influenciar no aquecimento e secagem (água) por micro-ondas.

Considerando ainda, a dificuldade de se obter cascalho oriundo do processo de perfuração de poços de petróleo, faz-se necessário avaliar a capacidade de

reaproveitamento do mesmo para repetibilidade de ensaios de secagem via micro-ondas. Nesse contexto, esse estudo buscou avaliar a reprodutibilidade das condições iniciais e finais para um mesmo cascalho submetido à secagem micro-ondas por até quatro vezes.

Reutilizando o mesmo cascalho e realizando os ensaios de secagem nas mesmas condições, os resultados de teor residual desses ensaios de secagem podem ser vistos na Figura 4.3. Além disso, foi gerado um gráfico de temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para as quatro reutilizações (Figura 4.4).

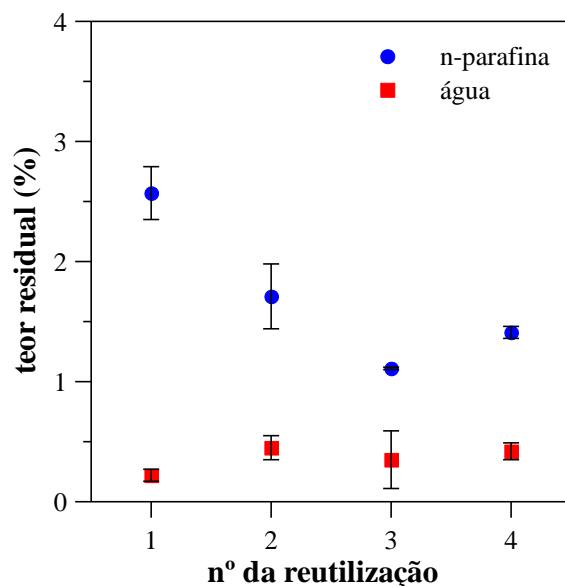


Figura 4.3 - Teor residual em função da reutilização do cascalho.

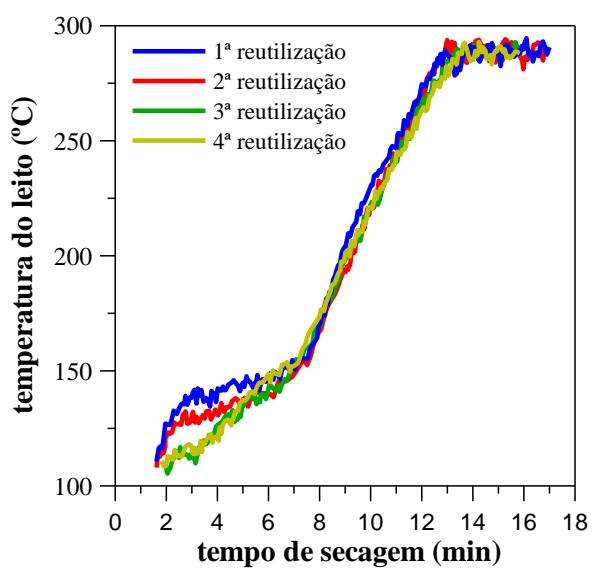


Figura 4.4 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento à várias reutilizações do cascalho.

Os resultados da Figura 4.3 mostram que há considerável diferença no teor de n-parafina e água residual entre as reutilizações feitas. Isso mostra que há uma influência da reutilização do material na secagem, o que provavelmente está associada ao incremento do teor de sais com o processo de reutilização do cascalho.

A Figura 4.4 mostra que, após a evaporação de toda a água presente no material (após 8 minutos de aquecimento), os aquecimentos se mostram iguais. Porém, a etapa de evaporação da água (2-8 minutos de aquecimento) mostra que as cinéticas de aquecimento são diferentes, confirmando assim os resultados discutidos no Apêndice F.

Os sais deixados, no cascalho, pela evaporação do fluido afeta não somente os resultados de n-parafina residual, mas também a estabilidade da evaporação da n-parafina, pois como mostrados na Figura 4.5, o acúmulo de sal faz com que a n-parafina recuperada

na secagem (condensada no fundo do micro-ondas) se torne mais amarelada. Pois, a presença de sais aceleram o processo de queima/pirólise dos hidrocarbonetos da n-parafina.



1^a reutilização



2^a reutilização



3^a reutilização



4^a reutilização

Figura 4.5 - Cascalho ao final da secagem à várias reutilizações.

4.4 – Influência do teor inicial de fluido na secagem

Conforme dito anteriormente, dependendo do teor de fluido de perfuração em um cascalho, o mesmo pode apresentar em forma de pó úmido, pasta concentrada ou pasta diluída. Essas diferenças físicas podem influenciar na penetração das micro-ondas modificando, provavelmente, a secagem por micro-ondas.

Após cada ensaio de secagem foram feitos testes de retorta com o cascalho e determinou a porcentagem de remoção de fluido no mesmo, tais resultados são mostrados na Figura 4.6. Resultados equivalentes são mostrados através de gráficos de temperatura em função do tempo de aquecimentos para os diferentes teores iniciais de fluido (Figura 4.7).

Na Figura 4.6 pode-se observar que quanto menor o teor inicial de fluido, maior a remoção. Observou-se também que para materiais fisicamente semelhantes a remoção de fluido é praticamente igual, ou seja, cascalho com aspecto de pastas diluídas (teor de fluido acima de 22%) apresenta remoção cerca de 72% de fluido. Para cascalhos com aspecto de pastas concentradas (teor de fluido entre 12% e 22%) a remoção obtida foi de aproximadamente 79%. E para cascalhos com aparência de pó úmido (menores que 12%) obteve-se remoção de 84%.

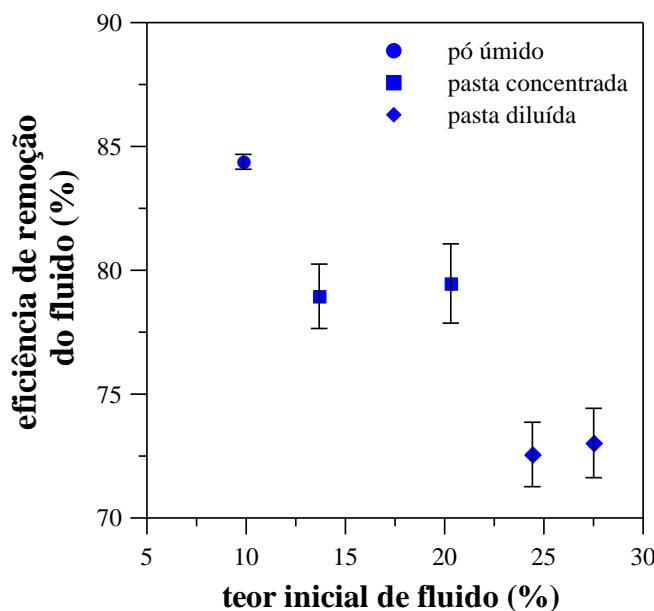


Figura 4.6 - Remoção de fluido em função do teor inicial do mesmo.

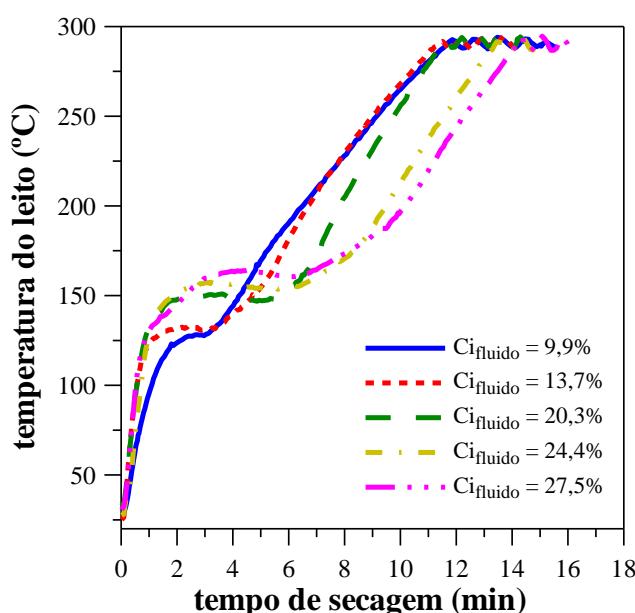


Figura 4.7 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento a vários teores iniciais de fluido.

Com o aumento do teor inicial de fluido há também um aumento do teor de água inicial, logo pela Figura 4.7 observa-se que à medida que aumenta o teor de água inicial, aumenta também o tempo em que o material permanece na região de evaporação de água. E reduz o tempo na qual a mistura fica na temperatura de controle. Por exemplo, para um cascalho com teor inicial de 27,5% de fluido, a região de evaporação de água está entre 1-7 minutos, já para um cascalho com teor de 9,9% de fluido a região de evaporação da água fica compreendida entre 2-4 minutos. Observa-se que para teores abaixo ou igual a 20,3% de fluido o tempo de aquecimento, até atingir 290°C, dos cascalhos contaminados são muito próximos, mas para teores maiores ou igual a 24,4% de fluido, esse tempo aumenta com o aumento do teor inicial de fluido.

Em suma, é importante considerar que um cascalho contaminado com fluido de perfuração apresentam três aspectos físicos diferentes. Para realização de testes preliminares operacionais de secagem e/ou aquecimento utilizando outros secadores micro-ondas é preciso, não somente variar o teor inicial de fluido, mas variar esse teor até que se possam obter cascalhos com os três aspectos físicos citados neste capítulo.

4.5 – Estudo do aquecimento de rochas

Em virtude das diferentes composições químicas dos materiais há uma cinética de aquecimento própria para cada um dos óxidos existentes, assim como para compostos orgânicos e inorgânicos. Quando submetidas às micro-ondas, os diferentes tipos de rochas estudadas se aqueceram rapidamente e uma delas apresentou comportamento instável. Os resultados dos aquecimentos das rochas são mostradas na Figura 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13.

Já os resultados da análise de fluorescência de raio X das rochas, feita pelo CENPES/PETROBRAS, são mostrados na Tabela 4.2 e 4.3.

De acordo com a Figura 4.8 e a Tabela 4.2, o Basalto aquece de maneira muito mais pronunciada que as demais. Seu comportamento se apresentou instável frente às micro-ondas, aumentando a temperatura de uma forma descontrolada, pois há certa quantidade de magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) em sua composição, que é instável termicamente (CHEN *et al.* 1984). Seu rápido aquecimento (315°C em 1 minuto) se dá pela presença da grande quantidade de óxidos de ferro em sua composição, pois esse óxido é muito reativo frente às micro-ondas. Há grande quantidade de óxido de alumínio que é um bom absorvedor de micro-ondas à altas temperaturas e ruim absorvedor à baixas temperaturas,

em geral pode ser considerado como médio absorvedor como visto no trabalho de Clark *et al.*, (2000).

Já a Granodiorita não é aquecida de maneira tão rápida quanto o Basalto, pois apresenta menor teor de óxido de ferro, porém a presença de um alto teor de óxido de alumínio e uma quantidade relativa de óxido de ferro faz com que seu aquecimento seja considerado rápido (169°C em 1 minuto).

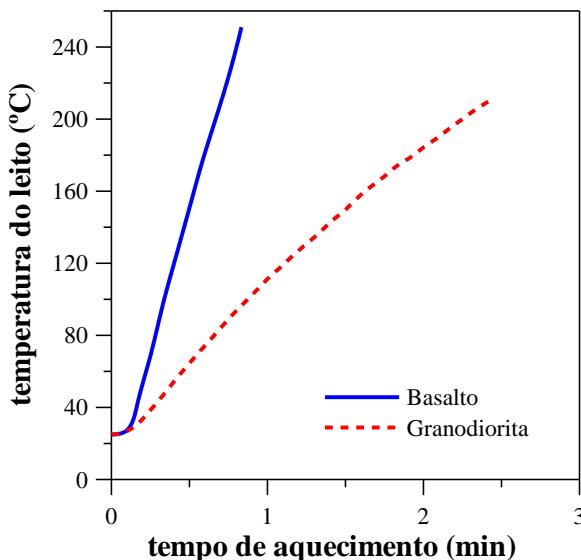


Figura 4.8 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para rochas ígneas.

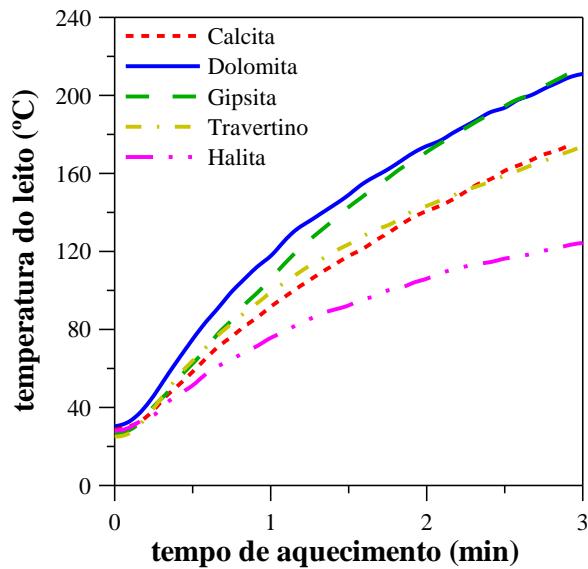


Figura 4.9 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para rochas sedimentares.

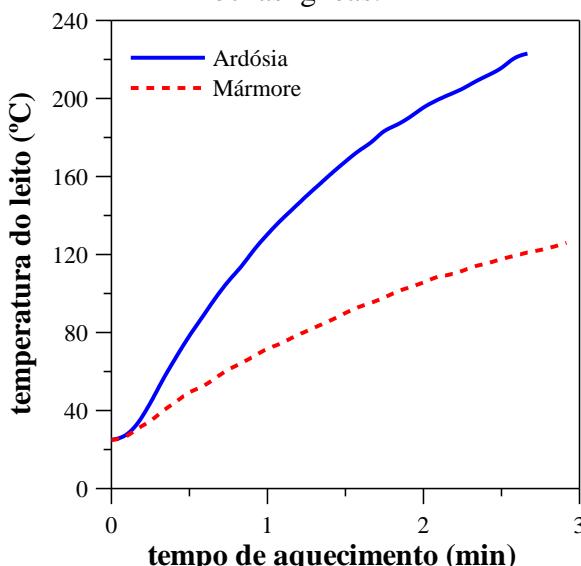


Figura 4.10 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para rochas metamórficas.

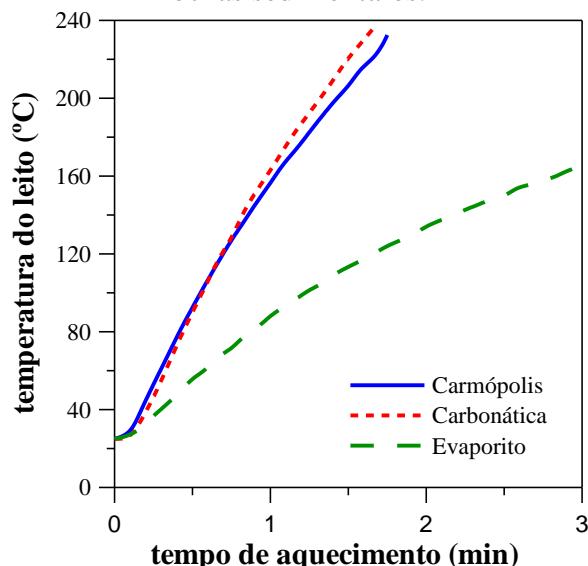


Figura 4.11 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para rochas cedidas pela Petrobras S.A..

Tabela 4.2 – Resultados de fração mássica da fluorescência de raio X para as amostras de rochas desse trabalho – Parte 1.

Óxidos	Basalto	Granodiorita	Carmópolis	Carbonática	Evaporito
SiO₂	47,04	61,75	30,9	29,91	1,46
Al₂O₃	21,37	20,9	12,12	4,58	–
K₂O	1,32	5,99	1,69	0,62	0,12
Fe₂O₃	12,96	3,71	5,17	5,17	0,12
CaO	7,61	2,48	2,7	15,2	6,78
Na₂O	2,38	2,36	–	–	27,8
MgO	3,29	1,51	3,39	2,73	1,65
TiO₂	3,24	0,77	–	5,16	–
P₂O₅	0,24	0,3	–	–	–
MnO	0,17	0,07	–	–	–
SO₃	0,14	–	18,97	18,57	12,26
Cl⁻	–	–	2,49	3,05	48,57
BaO	–	–	21,06	12,07	1,15
Outros	0,24	0,16	1,51	2,94	0,09

Tabela 4.3 – Resultados de fração mássica da fluorescência de raio X para as amostras de rochas desse trabalho – Parte 2.

Elementos	Calcita	Dolomita	Gipsita	Travertino	Halita	Ardósia	Mármore
SiO₂	25,1	6,21	0,4	3,52	–	56,95	6,54
Al₂O₃	5,06	3,02	–	0,82	–	24,15	1,99
K₂O	0,66	0,64	–	0,31	0,05	4,27	0,19
Fe₂O₃	1,68	1,25	0,06	0,17	–	6,58	0,23
CaO	57,87	56,59	26,76	89,5	0,3	1,98	62,79
Na₂O	–	–	7,34	–	43,58	1,49	–
MgO	9,01	32,04	–	5,43	–	3,28	27,98
TiO₂	0,48	–	–	–	–	0,89	–
P₂O₅	–	–	0,62	–	–	–	–
MnO	–	0,07	–	–	–	0,09	–
SO₃	–	0,07	64,69	0,13	2,5	0,22	0,5
Cl⁻	–	–	–	–	53,39	–	–
BaO	–	–	–	–	–	–	–
Outros	0,14	0,11	0,13	0,12	0,18	0,1	0,13

Pela Figura 4.9 e Tabela 4.3, observa-se que as rochas sedimentares não aquecem de maneira tão pronunciada quanto as ígneas, pois os teores de óxidos de ferro presentes

nessas rochas são muito baixos. Fazendo uma comparação entre a Calcita e a Dolomita (ambas calcários com mesmo teor de óxido de cálcio), a dolomita apresentou maior taxa de aquecimento devido a maior quantidade de óxido de magnésio e menor quantidade de óxido de silício, em sua composição. Os óxidos de magnésio são médios absorvedores de micro-ondas e os óxidos de silício são considerados fracos absorvedores (WONG, 1975; TINGA 1988 e 1989). A Gipsita teve seu aquecimento rápido, semelhante ao da Dolomita, devido a grande quantidade de sulfato em sua composição, já que este é um bom absorvedor de micro-ondas (CHUNPENG *et al.* 1990). O aquecimento relativamente lento do Travertino se deve pela a grande quantidade de óxidos de cálcio em sua composição, uma vez que este não é considerado bom absorvedor de micro-ondas. Por fim, a Halita apresentou aquecimento muito lento devido a presença predominante de cloreto de sódio em sua composição (Na^+ e Cl^-), que quando aquecido isoladamente (sem estar em solução aquosa) não absorve bem as micro-ondas (MEREDITH, 1998).

Através da Figura 4.10 e Tabela 4.2 observa-se que o aquecimento da Ardósia é rápido (195°C em 2 minutos) devido a presença de quantidades relativamente altas de óxido de ferro (bom absorvedor de micro-ondas) e óxido de alumínio (médio absorvedor de micro-ondas). O Mármore apresentou a menor taxa de aquecimento (91°C em 2 minutos). Sua ineficiência no aquecimento se dá pelo alto teor de óxido de cálcio e baixos teores de óxidos de ferro, que dificultam a absorção das micro-ondas.

Analizando as rochas cedidas pela Petrobras S.A. pela Figura 4.11 e Tabela 4.2, percebe-se que o aquecimento da rocha Carbonática e Carmópolis são, relativamente, rápidos e muito próximos, pois as composições químicas dessas rochas são muito semelhantes. Já o Evaporito não é aquecida tão rapidamente (109°C em 2 minutos), pois apresentam altos teores de cloreto de sódio que não é bom absorvedor de micro-ondas.

Em resumo, cascalhos contendo altos teores de óxidos de ferro, alumínio (em temperaturas altas), magnésio e sulfatos tendem a ser melhores absorvedores de micro-ondas, aquecendo mais rapidamente. Já cascalhos contendo altos teores de óxidos de cálcio, silício, titânio, bário e cloretos (NaCl) não são bons absorvedores de micro-ondas, não aquecendo rapidamente.

A cinética de aquecimento para os diferentes tipos de rochas analisadas foi ajustada seguindo o modelo proposto por Yaldiz *et al.* (2001). Apesar desse modelo representar a cinética de secagem convencional para um determinado material, optou-se por adaptá-la para representar a cinética de aquecimento de rochas através das micro-ondas. A Equação (4.1) mostra a equação exponencial modificada proposta, na qual T_L é a

temperatura do leito, ou seja, da rocha durante o aquecimento; t_a é o tempo de aquecimentos; A é a temperatura máxima de que o material, supostamente, atingiria após um tempo muito grande de aquecimento; A+B representa a temperatura inicial de aquecimento do material; C é o parâmetro que representa a forma da curva de aquecimento do material.

$$T_L = A + B \exp(-C t_a) \quad (4.1)$$

Utilizando o *software STATISTICA 7* para realizar a estimativa não linear pelo método dos mínimos quadrados, foi ajustado os parâmetros da Equação 4.1 para todos os tipos de rochas estudados e os resultados são mostrados nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6. Optou-se por não fazer o ajuste da Equação 4.1 com a rocha ígnea extrusiva, pois a mesma apresentou um comportamento instável não representando adequadamente a equação proposta.

Tabela 4.4 – Ajuste dos parâmetros da cinética de aquecimento das rochas – Parte 1.

	Granodiorita	Ardósia	Mármore
r²	0,988	0,991	0,996
A	485,05	294,2	179,2
B	-459,3	-270,6	-154,3
C	0,205	0,494	0,358

Tabela 4.5 – Ajuste dos parâmetros da cinética de aquecimento das rochas – Parte 2.

	Calcita	Dolomita	Gipsita	Travertino	Halita
r²	0,998	0,999	0,993	0,995	0,999
A	266,4	281,7	334,2	216,0	151,9
B	-243,6	-258,6	-311,8	-192,3	-128,4
C	0,489	0,303	0,316	0,488	0,514

Tabela 4.6 – Ajuste dos parâmetros da cinética de aquecimento das rochas – Parte 3.

	Carmópolis	Carbonática	Evaporito
r²	0,994	0,991	0,992
A	459,7	523,0	237,8
B	-435,3	-498,0	-213,5
C	0,358	0,330	0,351

Os resultados das Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 mostram uma boa concordância do modelo proposto e os dados experimentais, pois os coeficientes de regressão (r^2) se aproximaram bastante da unidade. Logo, através da Equação (4.1) e de dados experimentais, pode-se prever, através da extrapolação de dados, a máxima temperatura em que a rocha atingiria após um longo tempo de exposição à micro-ondas (parâmetro A).

Sabe-se que 2450 MHz é a frequência de ressonância da molécula de água, ou seja, frequência em que a molécula de água apresenta maior rotação dipolar gerando mais calor. Como visto anteriormente, esta frequência também aquece rapidamente cascalhos com teores altos de óxidos de ferro, alumínio, magnésio e sulfatos. Porém, em se tratando do aquecimento de compostos orgânicos utilizando as micro-ondas, esses se dão de maneira mais lenta. Os resultados do aquecimento da água, fluido de perfuração e n-parafina laboratorial são mostrados na Figura 4.12.

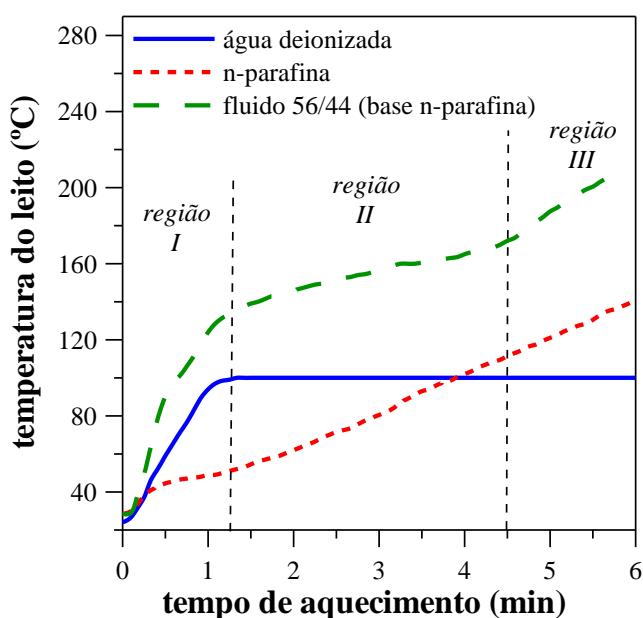


Figura 4.12 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para amostras líquidas.

De acordo com a Figura 4.12, observa-se que materiais orgânicos como a n-parafina laboratorial (aquecimento de 24°C em 1 minuto) não aquecem tão rapidamente nos estágio iniciais quando comparado ao aquecimento da água deionizada (69°C em 1 minuto).

Analizando o aquecimento do fluido de perfuração base n-parafina, a região abaixo de 1 minuto (região I) é caracterizada pelo simples aquecimento do fluido, já a região entre 1-4 minutos (região II) é a região de evaporação da água presente no fluido e a região depois de 4 minutos (região III) é o aquecimento dos sólidos (aditivos) e n-parafina. Na região II, o aumento da temperatura com o tempo não é alto, pois há grande quantidade de água absorvendo micro-ondas para mudança da fase (líquido para vapor).

Com base nos resultados do aquecimento de rochas e fluido de perfuração, verifica-se que pelas altas taxas de aquecimento das rochas e baixas taxas de aquecimento da n-parafina e fluido de perfuração (região III), a cinética de aquecimento na secagem por

micro-ondas depende mais do tipo de rocha em que se está utilizando, do que o tipo de fluido presente nela.

4.6 – Influência do tipo de rocha na secagem

Em virtude dos resultados de cinética de aquecimento utilizando diferentes tipos de rochas, foram escolhidas algumas rochas para serem contaminadas com fluido de perfuração até o teor mássico de 19,4% e realizadas ensaios de secagem micro-ondas. Uma vez finalizados os ensaios de secagem, foram determinado os teores residuais de n-parafina os quais são mostrados na Figura 4.13.

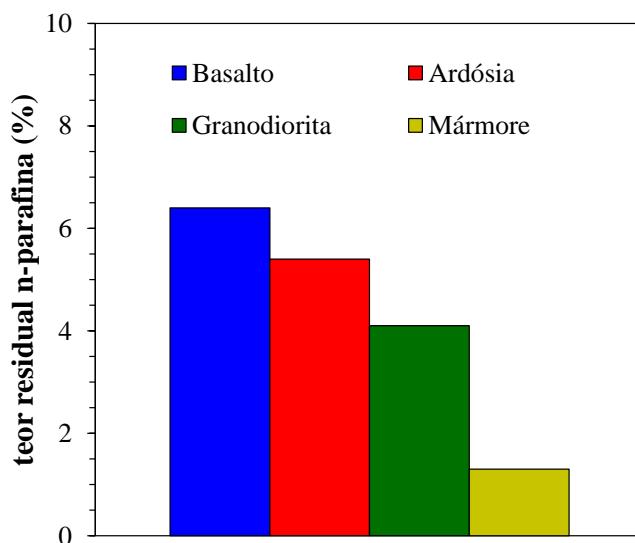


Figura 4.13 - Teor residual de n-parafina em função do tipo de rocha utilizada.

Objetivando avaliar o aquecimento dos diferentes tipos de rocha na secagem, para cada ensaio foram registradas as temperaturas do leito e dos vapores ao longo do tempo, o resultado dessa análise é mostrado nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente.

Pela Figura 4.13, observa-se que o Mármore obteve o menor teor residual de n-parafina, seguido da Granodiorita, Ardósia e por fim o Basalto que obteve o maior teor de n-parafina residual. Na seção 4.5 desse trabalho, observou-se que o Basalto apresentou o aquecimento mais rápido, seguido da Ardósia, Granodiorita e pelo Mármore, esse último apresentando um aquecimento muito lento.

Com base nessas constatações, quanto mais lento o aquecimento da rocha, maior será a remoção de n-parafina no sistema. Isso pode ser explicado observando a Figura 4.15, que mostra a temperatura dos vapores em função do tempo de aquecimento. O Mármore que aquece lentamente atinge temperatura de vapores bem mais altas que as demais rochas.

Assim como o Basalto que se aquece rapidamente, atinge valores de temperatura de vapor muito inferiores, evaporando menos n-parafina.

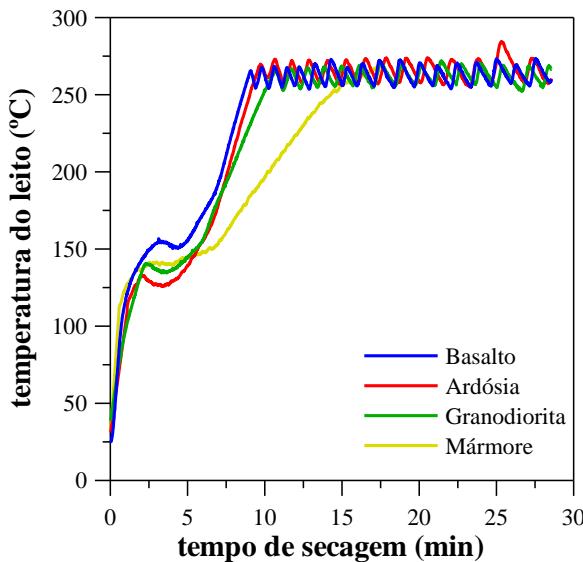


Figura 4.14 - Temperatura do leito em função do tempo de aquecimento para os diferentes tipos de rochas.

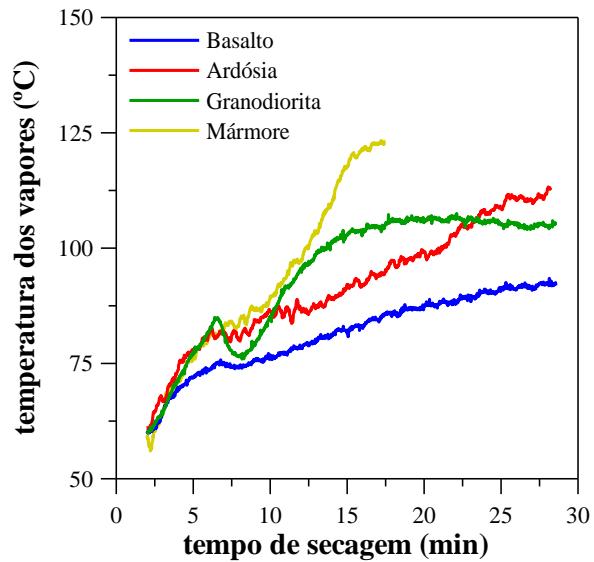


Figura 4.15 - Temperatura do vapor em função do tempo de aquecimento para os diferentes tipos de rochas.

A análise da Figura 4.14 e 4.15 reforçam a importância de se controlar a temperatura do forno tendo como base a temperatura do leito, pois dependendo do tipo de rocha a discrepância entre a temperatura do leito e a temperatura do vapor é maior. Por exemplo, se com um tipo de rocha objetiva-se controlar a temperatura do vapor em 100°C para que a temperatura do leito fique em torno de 290°C, utilizando outro tipo de rocha e controlando a temperatura do vapor em 100°C, pode-se atingir temperaturas de leito muito acima ou muito abaixo de 290°C.

4.7 – Cinética de secagem do cascalho no micro-ondas

Estudos clássicos de cinética de secagem de um material mostram o comportamento da diminuição dos teores voláteis em função do tempo. Neste estudo, como a variável de interesse é a secagem da n-parafina para descontaminação de cascalhos, a cinética de secagem foi adaptada como sendo a diminuição de teores de n-parafina em função do tempo. Os resultados de cinética de secagem para os teores mássicos iniciais de fluido de 14% e 24% são mostrados na Figura 4.16 e 4.17, respectivamente.

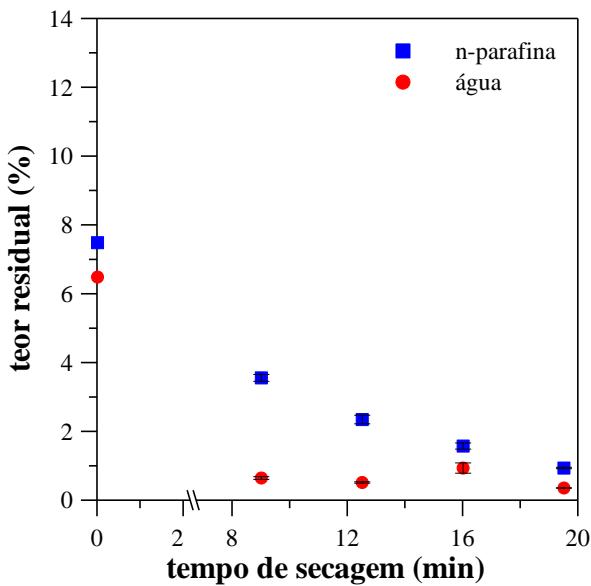


Figura 4.16 - Teor residual em função do tempo para teor inicial de fluido de 14%.

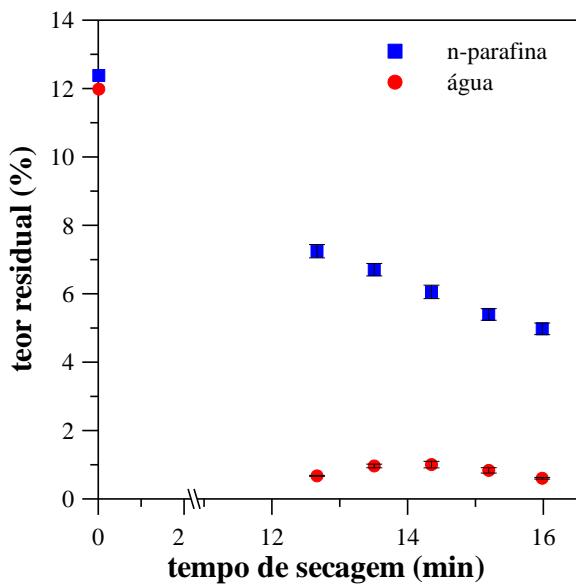


Figura 4.17 - Teor residual em função do tempo para teor inicial de fluido de 24%.

Analizando a Figura 4.16 e 4.17 percebe-se que há grande diminuição no teor residual de n-parafina com um pequeno tempo de secagem, o que mostra o bom desempenho do equipamento na secagem. Analisando a Figura 4.16, separadamente, percebe-se que a cinética de secagem segue uma curva exponencial e que acima de 19 minutos de secagem o cascalho atinge teores inferiores a 1% de contaminante. Analisando a Figura 4.17, como o teor inicial de fluido é maior, para atingir teores menores que 1% de contaminante residual seria necessário (extrapolando a tendência da curva) um tempo de, aproximadamente, 22 minutos de secagem.

Percebe-se que há uma grande diferença entre as cinéticas de secagem para os dois teores iniciais de fluidos, principalmente no formato e inclinação da curva de secagem. Isso se dá pelas diferenças físicas entre esses materiais. Um cascalho com teor de 14% de fluido de perfuração é uma pasta bastante viscosa e compacta. Já um cascalho com teor de 24% de fluido de perfuração é uma pasta bastante líquida semelhante ao próprio fluido de perfuração puro. Essas diferenças modificam, possivelmente, a profundidade de penetração das micro-ondas, causada pela diferença das propriedades dielétricas desses materiais. Modificam também a porosidade do material o que aumenta a resistência à difusão, de n-parafina, do meio.

Para o ajuste de curvas de cinética de secagem foi preciso adimensionalizar o teor de n-parafina residual. Segundo Menezes *et al.* (2013) o termo de razão de umidade (RU) é expresso pela Equação (4.2), porém para o caso da n-parafina adaptou-se essa equação para

a razão de n-parafina (RN) expressa pela Equação (4.3). Onde: W é o teor residual de água; W^* é o teor residual de água de equilíbrio; W_0 é o teor inicial de água; X é o teor residual de n-parafina; X^* é o teor residual de n-parafina de equilíbrio; X_0 é o teor inicial de n-parafina.

$$RU = \frac{W - W^*}{W_0 - W^*} \quad (4.2)$$

$$RN = \frac{X - X^*}{X_0 - X^*} \quad (4.3)$$

Para os cálculos de teor de n-parafina de equilíbrio, foi realizado um ensaio de secagem utilizando um tempo alto de secagem (30 minutos) e um teor de fluido inicial de 14%. Os resultados da secagem mostraram que o teor de n-parafina de equilíbrio é de, aproximadamente, 0,11%. Esse teor de n-parafina residual de equilíbrio obtido é próximo do teor de água residual de equilíbrio encontrado na maioria dos ensaios deste trabalho e é compatível com o teor obtido por Robinson *et al.* (2009).

Para o ajuste de curvas, optou-se por utilizar somente os teores residuais de n-parafina da região entre o limite mínimo e máximo de tempo de secagem. Não utilizou-se então o tempo igual a zero, pois geraria uma grande região sem pontos o que prejudicaria o ajuste. Foram escolhidas três equações de cinética de secagem para ajustar aos resultados dessa seção. Foram utilizadas três equações: a de Page, a de Henderson e Pabis, e a equação logarítmica descrita por Menezes *et al.* (2013), que são mostradas pela Equação 4.4, 4.5, e 4.6, respectivamente. Essas equações foram utilizadas em vários trabalhos (Karathanos e Belessiotis, 1999; Henderson e Pabis, 1961; Yaldiz *et al.*, 2001), e obtiveram bons ajustes para secagem convencional em diversos materiais.

$$RN = \exp(-k'' t_s^n) \quad (4.4)$$

$$RN = D \exp(-kt_s) \quad (4.5)$$

$$RN = E + D \exp(-kt_s) \quad (4.6)$$

onde, t_s é o tempo de secagem e n, k'', k, D e E são parâmetros de ajustes das equações.

Utilizando o *software* STATISTICA 7.0 para realizar a estimativa não linear pelo método dos mínimos quadrados, ajustou-se essas equação aos resultados de n-parafina residual das cinéticas de secagem que foram mostradas pela Figura 4.16 e 4.17. Os valores dos parâmetros ajustados e o r^2 do ajuste são mostrados pela Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Ajuste de curva de cinética de secagem para um teor de inicial de 14% e 24% de fluido de perfuração.

parâmetros	14% <i>fluído inicial</i>		24% <i>fluído inicial</i>	
	valores	p-level*	valores	p-level*
Page	<i>C</i> "	0,04 0,007	0,001 0,014	
	<i>n</i>	1,34 <0,001	2,35 <0,001	
	<i>r</i> ²	0,999	0,997	
Henderson and Pabis	<i>C</i>	0,13 0,002	0,12 <0,001	
	<i>D</i>	1,47 0,003	2,58 <0,001	
	<i>r</i> ²	0,998	0,997	
Logaritmo	<i>C</i>	0,10 0,106	0,04 0,771	
	<i>D</i>	1,32 0,036	2,54 0,367	
	<i>E</i>	-0,08 0,404	-0,96 0,665	
	<i>r</i> ²	0,999	0,996	

* para um $\alpha=0,05$, valores de p-level em vermelho são considerados significativos.

Analizando a Tabela 4.7 observa-se que as equações de Page, e a de Henderson e Pabis se ajustaram bem aos dados experimentais, pois todos seus parâmetros foram significativos e obtiveram um r^2 muito próximo da unidade. Já o modelo Logaritmo apresentou vários parâmetros não significativos, não sendo possível sua utilização para ajuste de cinética de aquecimento.

A Figura 4.18 e 4.19 mostram os resultados de razão de n-parafina experimentais e as curvas ajustadas para os três modelos de cinética (teor inicial de 14% e 24%, respectivamente). Através do Figura 4.18, verifica-se que os modelos de cinética descrevem bem o comportamento dos dados experimentais. Pela Figura 4.19, assim como concluído pela Tabela 4.7, observa-se que a equação Logaritma não se ajustou bem aos dados experimentais, o que inviabiliza este modelo para cinética de secagem da n-parafina.

Pela comparação das curvas de cinética de secagem dos modelos de Page, e de Henderson e Pabis, com os dados experimentais, confirma-se que os modelos, antes utilizados para secagem de água, preveem bem o comportamento da secagem de n-parafina por micro-ondas. Mostrando que modelos de cinética de secagem de água podem ser aplicados também a n-parafina para um sistema não convencional de secagem (micro-ondas).

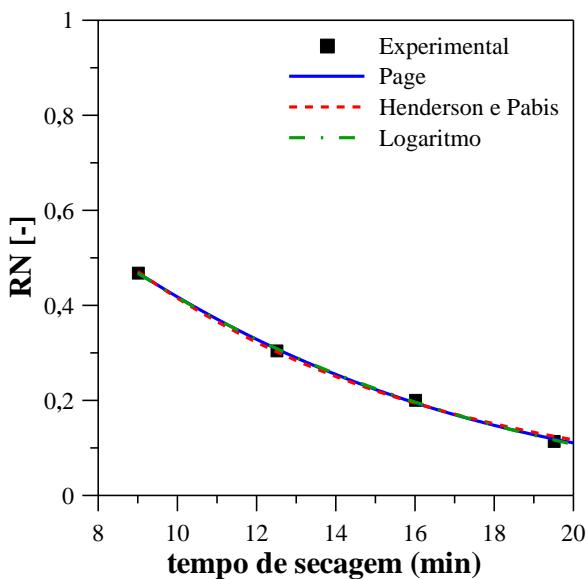


Figura 4.18 – Razão de n-parafina em função do tempo de secagem e curvas de cinética de secagem para um teor inicial de fluido de 14%.

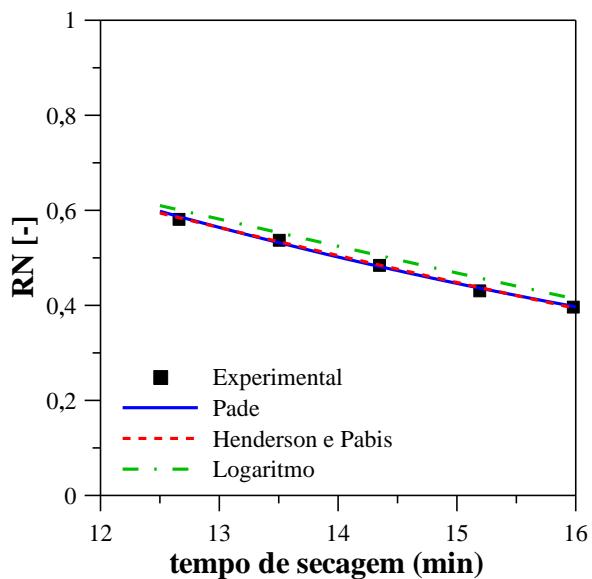


Figura 4.19 – Razão de n-parafina em função do tempo de secagem e curvas de cinética de secagem para um teor inicial de fluido de 24%.

4.8 – Mapeamento do teor de n-parafina residual no recipiente

Um material com secagem heterogênea pode conter altos ou baixos teores de umidade no material. No caso de descontaminação de cascalhos via micro-ondas, uma secagem heterogênea pode levar a locais com alta contaminação de n-parafina quando comparado com outros locais, deixando certa imprecisão nas medidas de teores residuais quando não há a homogeneização do material.

Os resultados dos mapeamentos dos teores de n-parafina para uma energia específica de 0,20, 0,23, 0,26 kWh/kg são mostrados na Figura 4.20, 4.21 e 4.22, respectivamente. Cada resultado contém três imagens: a primeira é a foto real do material após a secagem, a segunda é o mapeamento visual das regiões e seus respectivos teores de n-parafina residual, a terceira é o teor de n-parafina do cascalho homogeneizado.

As Figura 4.20, 4.21 e 4.22 mostram que existe, possivelmente, um gradiente de temperatura no equipamento, pois há regiões da amostra em que há um menor teor residual de n-parafina do que outros.

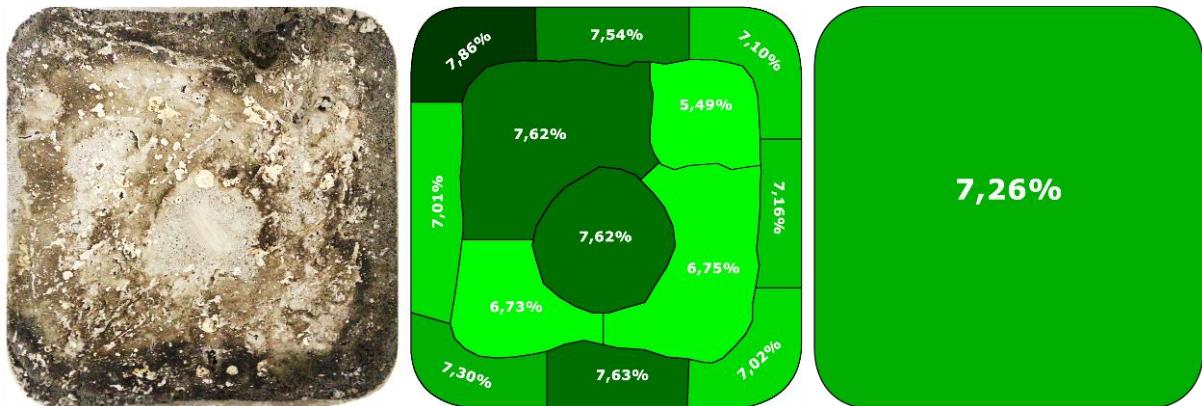


Figura 4.20 - Mapeamento do teor de n-parafina no recipiente para uma secagem com energia específica igual a 0,20 kWh/kg.

Para a Figura 4.20, a região de menor teor residual (5,49%) é a região onde fica localizado o termopar que mede a temperatura do leito. Nessa região, o metal do termopar faz com que as micro-ondas sejam refletidas aumentando a incidência de micro-ondas no local. Já o centro do recipiente, regiões com teores de 7,62%, 6,73% e 6,75% de n-parafina residual, são locais que percebe a presença de regiões heterogêneas de secagem devido, possivelmente, ao gradiente de temperatura no interior do equipamento. O restante das regiões é influenciado pelas bordas do recipiente. Ao se homogeneizar o material, o teor de n-parafina residual é de 7,26%, constatando uma grande diferença entre o teor de algumas regiões do recipiente com o teor do cascalho homogeneizado.

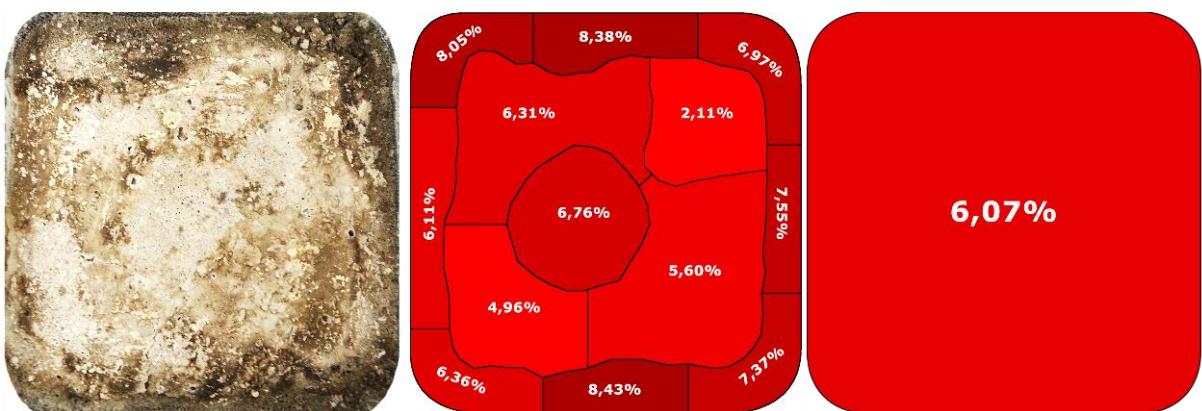


Figura 4.21 - Mapeamento do teor de n-parafina no recipiente para uma secagem com energia específica igual a 0,23 kWh/kg.

A Figura 4.21 mostra que o ponto com menor teor de n-parafina residual (2,11%) é também onde fica localizado o termopar que mede a temperatura do leito. Há a presença de gradientes de temperatura mostradas nas regiões com teores de 6,31%, 6,76%, 4,96% e 5,60% de n-parafina residual (centro do recipiente), como constatado também na Figura

4.20. Nesse ensaio de secagem, foi possível perceber mais precisamente a influência das bordas do recipiente. Nestas regiões ocorre, possivelmente, a condensação da n-parafina já evaporada, motivo pelo qual foram observados os maiores teores residuais. O teor de n-parafina residual do cascalho homogeneizado foi 6,07%, que difere bastante de algumas regiões do mapeamento.

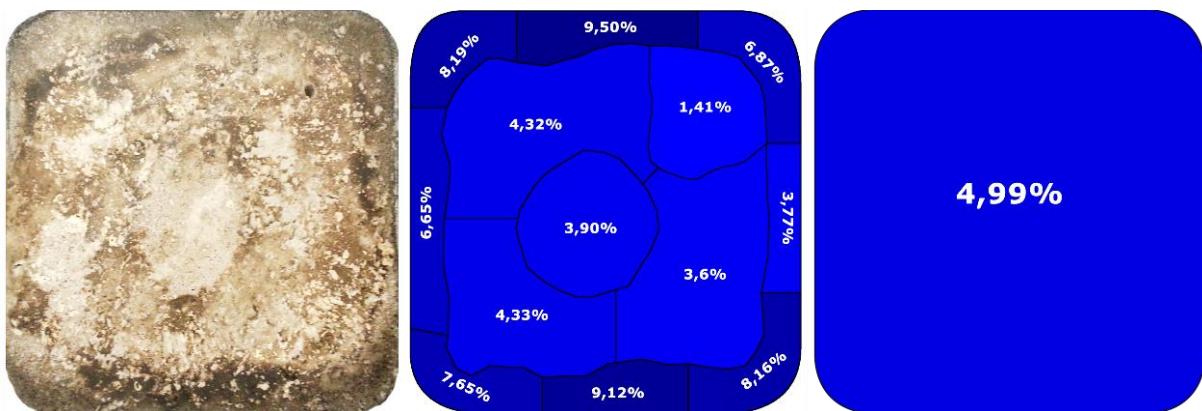


Figura 4.22 - Mapeamento do teor de n-parafina no recipiente para uma secagem com energia específica igual a 0,26 kWh/kg.

Na Figura 4.22 verifica-se que a influência do termopar que mede a temperatura do leito é bem nítido, chegando a teores próximo de 1% enquanto o teor de n-parafina residual do material homogeneizado está em 4,99%. Nesse caso, percebe-se que o gradiente de temperatura das regiões com 4,32%, 4,33%, 3,6% e 3,9% de n-parafina residual não está tão acentuado como os anteriores, mas ainda há um gradiente visível. A influência das bordas do recipiente é bem pronunciada, o que mostra que quanto mais tempo o material é deixado no interior do equipamento, menores os gradientes no centro do recipiente. A região de 3,77% não houve efeito de borda do recipiente, pois provavelmente a influência do gradiente de temperatura foi mais acentuado, secando mais essa região.

Os “*hot spots*” formados no interior do equipamento podem formar regiões com temperaturas mais elevadas, contribuindo assim para um gradiente de secagem.

A influência intrusiva que o metal do termopar faz na secagem ajudou na secagem do material, pois os teores locais de n-parafina eram sempre os mais baixos. Porém, aumentando a quantidade de metais introduzidos na amostra, acredita-se que o mesmo pode prejudicar a secagem, pois começará a interferir de maneira drástica na propagação do campo eletromagnético no interior do equipamento.

Um método bastante eficiente de observar os “*hot spots*” e testar a influência da inserção de mais metais na amostra é através das simulações numéricas. Utilizando um

software adequado, é possível observar o campo eletromagnético e a dissipação de calor, deste campo, no interior do equipamento e na amostra de material (cascalho).

4.9 – Influência da agitação mecânica dos cascalhos na secagem

Para verificar a influência de um leito sendo movimentado durante a secagem micro-ondas, o sistema de agitação foi adicionado ao equipamento. Foi selecionado uma frequência de agitação de 9 rpm para movimentar o leito. O efeito intrusivo que o metal da hélice faz sobre as ondas eletromagnéticas no interior do equipamento poderia mascarar os resultados da agitação, por isso para os ensaios sem agitação, optou-se deixar o agitador enterrado dentro da alimentação com frequência de rotação de 0 rpm. O efeito intrusivo do metal na amostra foi discutido na seção 4.8. A Figura 4.23 mostra os resultados de eficiência de remoção de n-parafina para os três agitadores e para o sistema com/sem agitação.

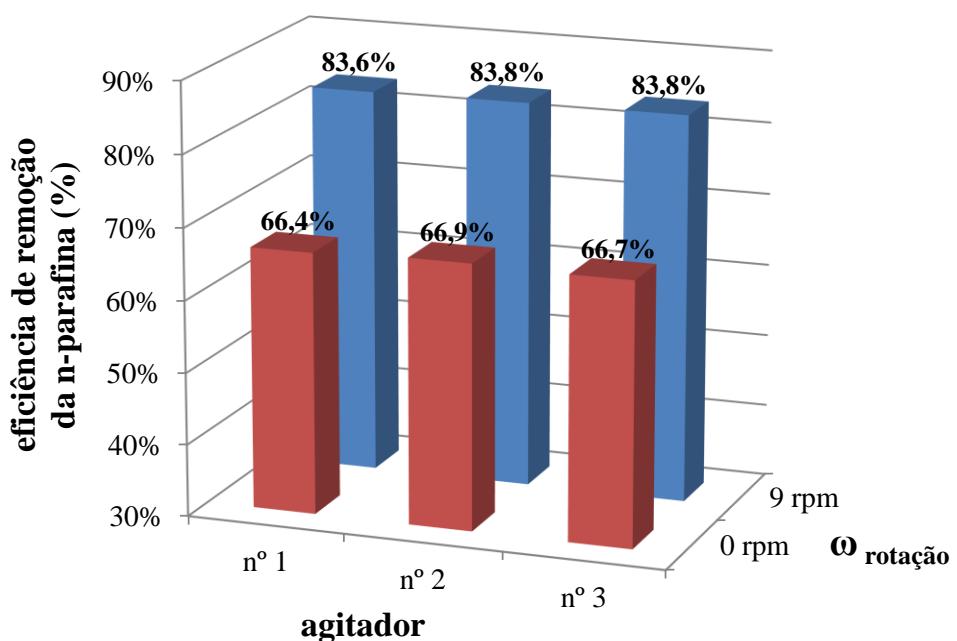


Figura 4.23 – Eficiência de remoção de n-parafina para os três agitadores e o sistema com/sem agitação.

A Figura 4.23 mostra que, para uma mesma frequência angular de agitação, não houve efeito significativo entre as hélices testadas. Já para um mesmo agitador, houve um aumento significativo da eficiência ao utilizar uma agitação de 9 rpm de frequência angular. Esse aumento de eficiência atingiu um acréscimo de 17 pontos percentuais na remoção de n-parafina, que para o secador micro-ondas deste trabalho é uma melhora de 25%.

Robinson *et al.* (2012) em seu trabalho conseguiu um aumento na eficiência de remoção da fase orgânica de 45-55 pontos percentuais, pois a altura de material trabalhado por ele foi de 120 mm, quase 5 vezes maior que a altura utilizada neste trabalho. Devido a profundidade de penetração das micro-ondas, o aumento da altura de leito influencia na capacidade com que o material mais profundo do leito possa absorver as micro-ondas. Neste caso o agitador aumenta a eficiência de penetração das micro-ondas. Para alturas de leito baixas, todo o material consegue absorver as micro-ondas, diminuindo a eficiência do agitador. Deve-se levar em conta o efeito da melhora da difusão, da n-parafina, no meio quando se utiliza um sistema com agitação mecânica.

Ao se empregar alturas de leito maiores, possivelmente poderá se obter uma maior diferença na eficiência de remoção de n-parafina utilizando um leito agitado mecanicamente. Também pode ser que ocasione diferenças na eficiência de remoção utilizando os diferentes agitadores propostos nesse trabalho.

4.10 – Comparação entre fluidos (base n-parafina e base olefina interna)

Para comparar o comportamento do fluido de perfuração base n-parafina e base olefina interna, foram realizados três testes: cromatografia gasosa, cinética de aquecimento dos fluidos e ensaios de secagem.

Para comparar os hidrocarbonetos da base n-parafina e base olefina interna foram feitos testes de cromatografia gasosa e os resultados de porcentagem de área de picos, unidade proporcional à fração mássica, são mostrados na Tabela 4.8. Os gráficos de picos da cromatografia de ambas as bases são mostradas no Apêndice G.

Tabela 4.8 – Resultados de porcentagem de área de picos da cromatografia gasosa para n-parafina e olefina.

n-parafina fluído	olefina interna fluído	T_{ebulição} (°C)*
C₁₂H₂₆	6,17	214,5
C₁₃H₂₈	15,77	234,0
C₁₄H₃₀	57,28	251,0
C₁₅H₃₂	18,48	271,0
C₁₆H₃₄	2,31	287,0
C₁₆H₃₂	0,0	284,9
C₁₈H₃₆	0,0	315,0

* pressão de 760 mmHg

Os resultados da Tabela 4.8 mostram que a n-parafina recolhida do fluido apresenta uma faixa de alkanos lineares de cadeia saturada de C₁₂-C₁₆ e uma faixa de temperatura de ebulação de 214,5-287°C. Estes resultados já foram comentados na seção 4.1 deste trabalho. Porém, a análise da olefina interna recolhida do fluido revela que sua composição apresenta baixíssimos teores (4,14%) de alkanos lineares de cadeia saturada de C₁₂-C₁₅, e que os maiores teores são de alcenos lineares de C₁₆ e C₁₈, com as duplas ligações situadas nos carbonos intermediários da cadeia. Os resultados de cromatografia da olefina interna recolhida do fluido mostram também que a faixa de ebulação dos hidrocarbonetos da sua composição está entre 214,5-315°C. Basicamente, estas são as diferenças em composição e pontos de ebulação destas duas bases estudadas.

Para verificar o comportamento das bases quando submetidas às micro-ondas, foram realizados ensaios de cinética de aquecimento de fluidos com ambas as bases, os resultados são mostrados na Figura 4.24. Pode observar que a cinética de aquecimento de ambos os fluidos são praticamente iguais, obtendo as mesmas taxas de aquecimento nos mesmos intervalos de tempo. Pode-se observar também que ambos os fluidos apresentam as três regiões de aquecimento: região I, aquecimento da água, sais, cascalho e fase orgânica; região II, evaporação da água; região III, aquecimento de sólidos (aditivos) e fase orgânica (como explicado na seção 4.5). Portanto, fluidos de perfuração base n-parafina e base olefina interna absorvem micro-ondas de maneira semelhante e têm a mesma cinética de aquecimento. Isso pode ser explicado, provavelmente, pelas semelhanças entre as propriedades dielétricas desses dois materiais.

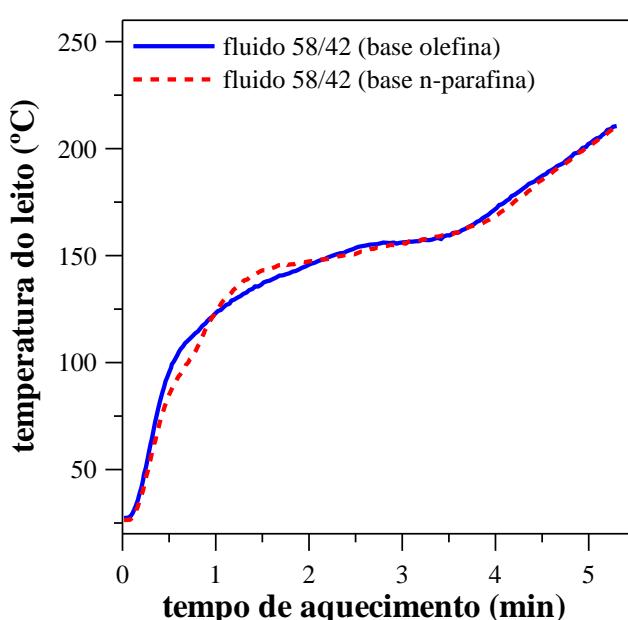


Figura 4.24 – Cinética de aquecimento para o fluido base n-parafina e base olefina interna.

Para completar o estudo comparativo dos fluidos de perfuração base n-parafina e base olefina interna foram realizados ensaios de secagem. De acordo com as resultados de cromatografia da n-parafina e olefina interna, a temperatura máxima de ebulação dos hidrocarbonetos foram 287°C e 315°C, respectivamente. Então, a temperatura de controle escolhida para os testes de secagem foi 290°C para o cascalho contaminado com n-parafina e 318°C para o cascalho contaminado com olefina interna. A Figura 4.25 mostra o teor residual da base orgânica (n-parafina ou olefina interna) dos ensaios de secagem à 0,274 e 0,262 kWh/kg, utilizando um cascalho contaminado com 17,7% de fluido base n-parafina e um cascalho contaminado com 17,7% de fluido base olefina interna.

A análise da Figura 4.25 mostra que para uma mesma energia específica, não houve diferença no teor residual de fase orgânica utilizando fluidos diferentes. Uma análise estatística, feita através do software STATISTICA 7, de teste de hipótese utilizando um modelo de distribuição de *t-Student* revela que, com 95 % de confiabilidade, não há influência do tipo de fluido na secagem micro-ondas. Já a análise de um mesmo fluido mostra que quanto maior a energia específica, ou seja, maior o tempo de secagem, menor o teor residual de fase orgânica.

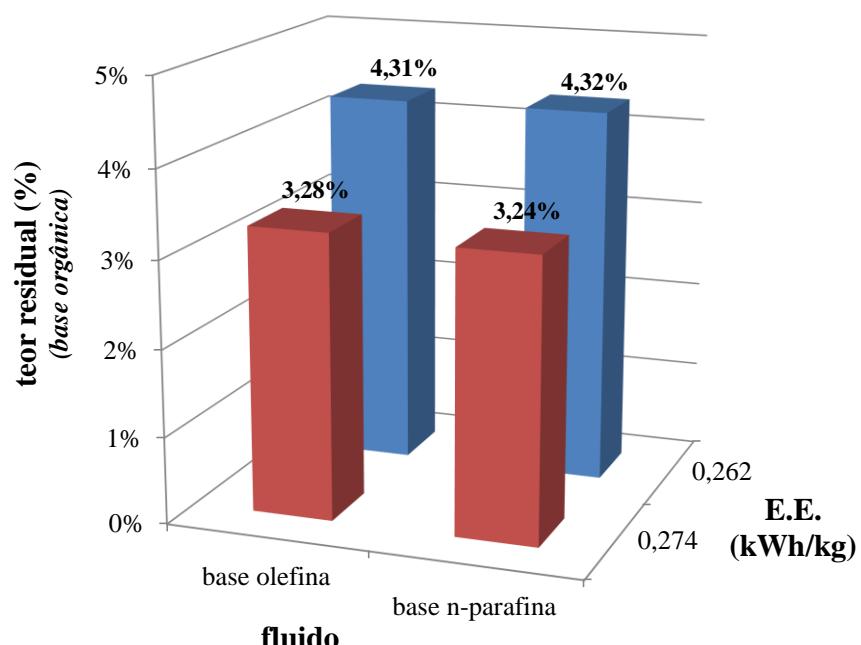


Figura 4.25 – Teor residual de n-parafina para o fluido base n-parafina e base olefina interna para duas energias específicas diferentes.

De acordo com o teste de cinética de aquecimento e os ensaios de secagem pode-se constatar que não há qualquer diferença na secagem de cascalhos contaminados com n-parafina ou olefina interna utilizando as micro-ondas. A única diferença está nas condições

operacionais, onde a temperatura de controle utilizada para a olefina interna deve ser superior a 315°C e para a n-parafina superior a 287°C, devido aos seus respectivos pontos de ebulição.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Nesse capítulo serão apresentadas as principais conclusões feitas a partir do estudo de secagem de cascalhos contaminados com fluido de perfuração utilizando um micro-ondas batelada. Serão feitas, também, algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

5.1 - Principais conclusões

A unidade de secagem de cascalho testada neste trabalho se mostrou bem eficiente, reduzindo teores de n-parafina abaixo do previsto pela legislação ambiental (teor de 6,9% em massa).

A temperatura que se deve operar o micro-ondas para se obter um teor residual baixo deve ser a mais alta possível. Porém para se evitar o desperdício de energia e queima/pirólise da n-parafina, a temperatura de trabalho deve ser a máxima temperatura da faixa de ebulação dos hidrocarbonetos presentes no fluido de perfuração.

A vazão de inerte não teve influência na secagem micro-ondas para uma faixa de 35-241 L/min, pois o sistema de exaustão purga todo o excesso de gás do micro-ondas.

Para fins experimentais, não se deve reutilizar um cascalho já processado em um secador micro-ondas para realizar outros ensaios de secagem, pois há um acúmulo de sais no material deixado pelo fluido de perfuração. Esses sais aumentam a evaporação da água e n-parafina, modificando os resultados finais de secagem. Além disso, a presença de sais no aquecimento de hidrocarboneto aceleram o processo de queima/pirólise do material.

O cascalho contaminado com fluido de perfuração pode se apresentar, fisicamente, como um pó úmido, uma pasta concentrada e uma pasta diluída. Essas diferenças nas

propriedades físicas podem influenciar na penetração das micro-ondas modificando a eficiência de remoção do fluido. Influência também na porosidade do material modificando a difusão, de n-parafina, do cascalho. Além disso, há mudanças no coeficiente térmico do material, fazendo-o aquecer de maneira diferente.

Materiais com aspectos físicos semelhantes (pó, pasta concentrada e pasta diluída), tendem a ter as mesmas eficiências de remoção.

Em resumo, cascalhos contendo altos teores de óxidos de ferro, alumínio (em temperaturas altas), magnésio e sulfatos tendem a ser melhores absorvedores de micro-ondas, aquecendo mais rapidamente. Já cascalhos contendo altos teores de óxidos de cálcio, silício, titânio, bário e cloretos (NaCl) não são bons absorvedores de micro-ondas, não aquecendo rapidamente.

Com base nos resultados do aquecimento de rochas e fluido de perfuração, verifica-se que pelas altas taxas de aquecimento das rochas e baixas taxas de aquecimento da n-parafina e fluido de perfuração (região III), a cinética de aquecimento na secagem por micro-ondas depende mais do tipo de rocha em que se está utilizando, do que o tipo de fluido presente nela.

Ao submeter, à secagem micro-ondas, as rochas que apresentam cinética de aquecimento diferentes, pôde-se constatar que rochas que aquecem mais lentamente, tendem a ter um teor residual de n-parafina menor do que as rochas com cinéticas de aquecimento mais rápidas. Ou seja, quanto mais lento o aquecimento da rocha em uma secagem por micro-ondas, maior será a remoção de n-parafina.

O tipo de rocha influencia diretamente na relação entre a temperatura do leito e do vapor. Essa diferença na relação faz com que seja necessário o uso da temperatura de controle tomando como base o leito e não o vapor.

O equipamento utilizado é capaz de reduzir o teor de n-parafina para níveis abaixo de 1% para cascalhos com teores iniciais de 14% e 24% de fluido de perfuração. A energia específica utilizada para atingir esse teor foi relativamente baixo quando comparado com equipamentos da literatura. (PEREIRA, 2013; SANTOS, 2014).

A cinética de secagem do cascalho contaminado com 14% (pasta concentrada) e 24% (pasta diluída) mostraram um comportamento exponencial e os ajustes de modelos clássicos da literatura adaptados para a n-parafina, se mostraram muito bons. O que indica que modelos de cinética de secagem convencional podem ser utilizadas para secagem de n-parafina em micro-ondas.

Um secador micro-ondas *multi-mode* pode apresentar um gradiente de temperatura em sua cavidade, fazendo com que o material seja secado de maneira heterogênea. A presença de um metal no interior da amostra (termopar) faz com que aumente a incidência de micro-ondas em suas proximidades e com isso haja uma maior secagem naquele local. As bordas do recipiente em que se armazena o material para a secagem faz com que haja condensação de vapores, o que aumenta os teores de n-parafina em regiões adjacentes a esta borda.

Para uma mesma frequência angular de agitação, não houve efeito significativo entre os agitadores testados. Utilizando um mesmo agitador, houve um grande aumento da eficiência (17%) ao utilizar uma agitação de 9 rpm de frequência angular quando comparado com um sistema sem agitação. Quando comparado esses resultados com os de Robinson *et al.* (2012), esse aumento na eficiência é baixo pois a altura de leito utilizada por ele foi quase 5 vezes a altura utilizada neste trabalho. Acredita-se que utilizando uma altura de leito maior a melhora na eficiência de remoção com agitador seja maior e comece a existir influência do tipo de agitador utilizado.

Conclui-se também que a n-parafina do fluido apresenta uma faixa de alcanos lineares de cadeia saturada de C₁₂-C₁₆ e uma faixa de temperatura de ebulação de 214,5-287°C. A análise da olefina interna recolhida do fluido revela que sua composição apresenta baixíssimos teores de alcanos lineares de cadeia saturada de C₁₃-C₁₅, e sua real composição baseia-se em alcenos lineares de C₁₆ e C₁₈, com sua dupla ligação situada nos carbonos intermediários da cadeia. Os resultados de cromatografia da olefina interna recolhida do fluido mostram também que a faixa de ebulação dos hidrocarbonetos da sua composição é entre 234-315°C.

A cinética de aquecimento de ambos os fluidos, base n-parafina e base olefina interna, são praticamente iguais obtendo as mesmas taxas de aquecimento nos mesmos intervalos de tempo. Pode-se observar também que ambos os fluidos apresentam as três regiões de aquecimento: região I, aquecimento da água, sais, cascalho e fase orgânica; região II, evaporação da água; região III, aquecimento de sólidos (aditivos) e fase orgânica.

De acordo com o teste de cinética de aquecimento e os ensaios de secagem pôde-se constatar que não há qualquer diferença na secagem de cascalhos contaminados com n-parafina ou olefina interna utilizando as micro-ondas. A única diferença está nas condições operacionais, onde a temperatura de controle utilizada para a olefina interna deve ser superior a 315°C e para a n-parafina superior a 287°C, devido aos seus pontos de ebulação.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros, que poderão complementar o estudo aqui realizado.

- ❖ Realizar medidas experimentais do gradiente de temperatura no interior do micro-ondas e na superfície do material;
- ❖ Realizar ensaios de influência da temperatura utilizando o fluido de perfuração base olefina interna;
- ❖ Vedar completamente o equipamento e realizar ensaios de secagem variando a pressão no interior do mesmo;
- ❖ Utilizar outros materiais, como por exemplo o evaporito e a rocha carbonática, para avaliar a influência da temperatura, concentração, mapeamento de teores de fase orgânica, etc.;
- ❖ Modelagem e simulação do aquecimento e secagem por micro-ondas através das técnicas de CFD, utilizando o acoplamento de *softwares* Ansys HFSS 15.0.2 e Ansys FLUENT 15.0; ou através do *software* COMSOL Multiphysics 4.4.
- ❖ Construção do equipamento e otimização de condições operacionais de uma unidade escala semi-industrial de secagem por micro-ondas operando em regime contínuo.
- ❖ Testar outros tipos de fluidos contaminantes: base ésteres, base acetais, base diesel, etc.;
- ❖ Realizar um planejamento fatorial 2^k de ensaios de secagem utilizando como fatores: tipo de hélice, altura do leito, frequência angular de agitação.
- ❖ Realizar testes de propriedades dielétricas, num intervalo de temperatura entre 25-320°C, para o fluido base n-parafina e base olefina interna. Além de testes utilizando cascalhos contaminados com teores iniciais entre 0-30%, na mesma faixa de temperatura.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APOSTILA de engenheiro do petróleo: Fundamentos de Geologia e Prospecção do Petróleo, UFPR, 2014. Disponível em: <<http://zip.net/bynqfF>>, acesso em 17/05/2014 às 14h00.
- APPLETON, T. J., COLDER, R. I., KINGMAN, S. W., LOWNDES, I. S., READ, A. G., Microwave technology for energy-efficient processing of waste, *Applied Energy*, v. 81 p. 85–113, 2005.
- ASME, Drilling Fluids Processing Handbook, Estados Unidos, Editora Elsevier, 2005.
- BARILLAS, J. L. M., Estudo do processo de drenagem gravitacional de óleo com injeção contínua de vapor em poços horizontais, Natal, UFRGN, 2005.
- BOUSE, E. E., CARRASQUERO, J. E., Drilling Mud Solids Control and Waste Management, In: SPE Latin American Petroleum Engineering Conference, Caracas, p. 8-11, 1992. disponível em: <<http://zip.net/bknpNp>>, acesso em 17/05/2014 às 14h00.
- CLARK, D. E., FOLZ, D. C., WEST, J. K., Processing materials with microwave energy, *Materials Science and Engineering*, v. A287, p. 153-158, 2000.
- CHANDRASEKARAN, S., RAMANATHAN, S., BASAK, T., Microwave Material Processing - A Review, *AIChE Journal*, v. 58(2), p. 1-34, 2012.
- CHEN, T. T., DUTRIZAC, J. E., HAQUE, K. E., WYSLOUZIL, W., KASHYAP, S., The relative transparency of minerals to microwave radiation. *Can. Metall. Quart.*, v. 23(1), p. 349–351, 1984.
- CHUNPENG, L., YOUSHENG, X., YIXIN, H., Application of microwave radiation to extractive metallurgy. *Chin. J. Met. Sci. Technol.*, v. 6(2), p. 121–124, 1990.
- DARLEY, H. C. H. e GRAY, G. R., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, 5. ed., Editora Butterworth-Heinemann, 1988.
- FORD, J. D., PEI, D. C. T., High temperature chemical processing via microwave absorption, *J. Microwave Power*, v. 2(2), p. 61–64, 1967.

- GEORGE, C. E., RAO, G. V. N., THALAKOLA, V., Thermal desorption of contaminants using microwave heated rotary mixture. In: 29th Microwave Power Symposium, Chicago, 1994.
- GEDYE, R., SMITH, F., WESTAWAY, K., Microwave in organic and organometallic synthesis, Journal of Microwave Power and Electromagnetics Energy, v. 26 (1), p. 3-17, 1991
- GONÇALVES J. T., Apostila de fluidos não aquosos, 2003, Disponível em: <<http://zip.net/bwnpm7>>, acesso em 17/05/2014 às 14h00.
- HAQUE, K. E., Microwave energy for mineral treatment processes - a brief review, International Journal Mineral Processes, v. 57, p. 1-24, 1999.
- HASNA, A.M., Composite Dielectric heating and drying: The computational process, In: Proceedings of the World Congress on Engineering, v. 1, p. 679-686, 2009.
- HENDERSON, S. M., PABIS, S., Grain drying theory I: temperature effect on drying coefficient. Journal of Agricultural Engineering Research, v. 6, p. 169-174, 1961.
- KARATHANOS, V. T., BELESSIOTIS, V. G., Application of a thin-layer equation to drying data of fresh and semi-dried fruits, Journal of Agricultural Engineering Research, v. 74, p. 355-36, 1999.
- KLEIN C., DUTROW B., Manual de Ciência dos Minerais, 23. ed., Editora Bookman, 2012.
- LAU, M. H., TANG, J., Pasteurization of pickled asparagus using 915 MHz microwaves, Journal of Food Engineering, v. 51, p. 283–290, 2002.
- MAI, I., BALZARETTI N. M., SCHMIDT, J. E., Utilizando um forno de micro-ondas e um disco rígido de um computador como laboratório de física, Rio Grande do Sul, UFRS, 2008.
- MARQUES E. A. R., Análise comparativa de dois métodos para a caracterização de propriedades de um reservatório petrolífero, Lisboa, Universidade Técnica de Lisboa, 2011.
- MARQUES DE SÁ, C. H. Separação de Sólidos na Perfuração de Poços. Apostila do Curso de Educação Continuada intitulado Controle de Sólidos na Perfuração, Universidade Petrobras, Escola de Ciência e Tecnologia e E&P, Salvador, 2008.
- MELO, K. C., Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água, Natal/RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- MENEZES, M. L., STRÖHER, A. P., PEREIRA, N. C., BARROS, S. T. D., Análise da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço do maracujá-amarelo, ENGEVISTA, v. 15(2), p. 176-186, 2013.
- MEREDITH R., Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating, London, Institute of Electrical Engineers, 1998.

- MCGILL, S. L., WALKIEWICZ, J. W., Applications of microwave energy in extractive metallurgy, *J. Microwave Power and Electromagnetic energy*, v. 22(3), p. 175–177, 1987.
- MCGILL, S. L., WALKIEWICZ, J. W., SMYRES, G. A., The effect of power level on microwave heating of selected chemicals and minerals. In: MRS Spring Meeting, v. 124, 1988.
- PANDA, S. S., SINGH, V., UPADHYAYA, A., AGRAWAL, D., Sintering response of austenitic (316L) and ferritic (434L) stainless steel consolidated in conventional and microwave furnaces, *Scripta Materialia*, v. 54, p. 2179-2183, 2006.
- PANISSET, C. M. A., Novas alternativas para o sistema de separação sólido-líquido na perfuração de poços de petróleo: teste de uma unidade de VCS; busca do aumento de eficiência da operação de hidrociclonagem; e tratamento da borra de centrifugação por microondas, Uberlândia/MG, UFU, 2014.
- PEREIRA, M. S., Caracterização de cascalho e lama de perfuração ao longo do processo de controle de sólidos em sondas de petróleo e gás, Uberlândia/MG, UFU, 2010.
- PEREIRA, M. S., Aplicação de Secagem por Micro-ondas no tratamento de cascalho de perfuração, Uberlândia/MG, UFU, 2013.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8. ed., editora McGraw-Hill, 2008.
- RATTANADECHO, P., The simulation of microwave heating of wood using a rectangular waveguide: influence of frequency and sample size, *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 4798-4811, 2006.
- ROBINSON, J. P., BINNER, E. R., SILVESSER, S. A., KINGMAN, S. W., LESSER, E. H., Investigation into the mechanisms by which microwave heating enhances separation of water-in-oil emulsions, *Fuel*, v. 116, p. 516-521, 2014.
- ROBINSON, J. P., KINGMAN, S. W., LESSER, E. H., YI, C., Microwave remediation of hydrocarbon-contaminated soils – Scale-up using batch reactors, *Separation and Purification Technology*, v. 96, p. 12-19, 2012.
- 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*, v. 152(2), p. 458-463, 2009.
- 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*, v. 88(2), p. 146-154, 2010.
- SALEMA, A. A., ANI, F. N., Pyrolysis of oil palm empty fruit bunch biomass pellets using multimode microwave irradiation, *Bioresource Technology*, v. 125, p. 102-107, 2012.
- SANTOS, D., Estratégias de aplicação de micro-ondas em unidades multimodo e monomodo para quebra de emulsões de petróleo, Tiradentes/MG, UniT, 2013.

SANTOS, J. M., Remediação de sólidos de perfuração via aquecimento por micro-ondas, Uberlândia/MG, UFU, 2014.

SAXENA, V.K.; CHANDRA, U., Microwave Synthesis: a Physical Concept - Microwave Heating (ed U. Chandra), 2011. Disponível em: <<http://zip.net/bynqfG>>, acesso em 17/05/2014 às 14h00.

SCHIFFMANN, R.F., Food product development for microwave processing. *Food Technology*, v. 40, p. 94–98, 1986.

SEEHRA, M. S., KALRA, A., MANIVANNAN, A., Dewatering of fine coal slurries by selective heating with microwaves, *Fuel*, v. 86, p. 829–834, 2007.

SEIXAS, F. L., FUKUDA, D. L., TURBIANI, F. R. B., GARCIA, P. S., PETKOWICZ, C. L. O., JAGADEVAN, S., GIMENES, M. L., Extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) by microwave-induced heating, *Food Hydrocolloids*, v. 38, p. 186-192, 2014.

SHANG, H.; ROBINSON, J. P.; KINGMAN, S. W.; SNAPE, C. E.; WU, Q. Theoretical study of microwave enhanced thermal decontamination of oil contaminated waste, *Chemical Engineering Technology*, v. 30(1), p. 121-130, 2007.

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 e Engineering Chemistry research*, v. 44(17), p. 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*, v. 49(1), p. 84-90, 2006.

SMITH, R. D., Large industrial microwave power supplies. In: *Microwave-Induced reactions workshops*, Pacific Grove, 1993.

SPENCER, P. L., DELAWARE (Boston), Prepared food article and method of preparing. patente 738172, 1947.

STANDISH, N., WORNER, H. K., OBUCHOWSKI, D. Y., Particle size effect in microwave heating of granular materials, *Powder Technology*, v. 66, p. 225–230, 1991.

STARCK, A.V., Muhlbauer, A., Kramer, C., Hand book of thermoprocessing Technologies: Fundamental processes component safety, Vulken-Verlag, 2005.

STUERGA, D., DELMOTTE, M., Microwaves in organic synthesis - Wave–material interactions (ed A. Loupy), Weinheim , Editora Wiley-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA, 2002.

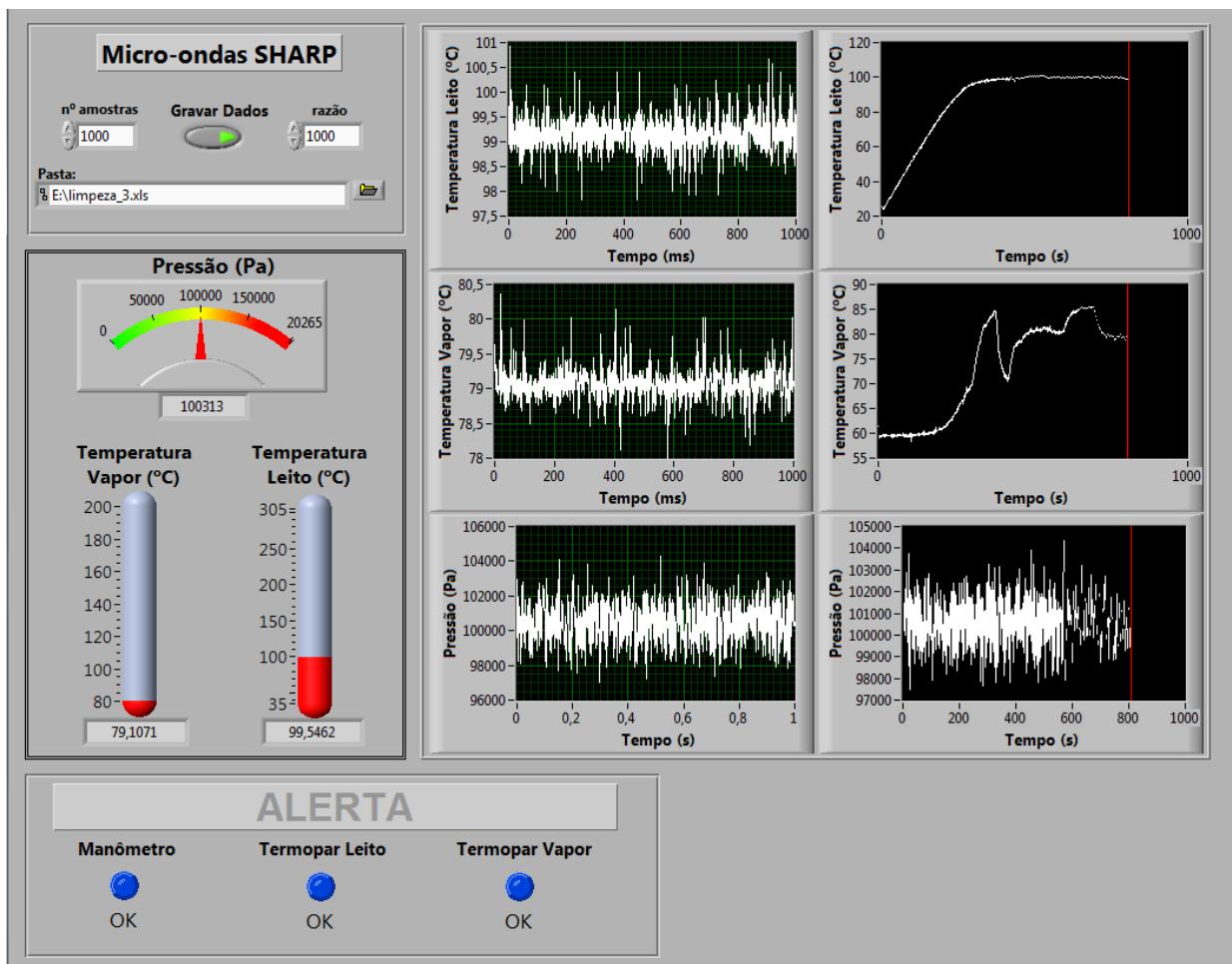
SVAROVSKY, L., Solid-Liquid Separation, 2 ed., Butterworths, London, 1981.

TATA, A., BEONE, F., Hospital waste sterilization: a technical and economic comparison between radiation and microwaves treatments, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 46(4-6), p. 1153-1157, 1995.

- THOSTENSON, E. T., CHOU, T. W., Microwave processing: fundamentals and applications. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 30, p. 1055-1071, 1999.
- TINGA, W. R., Microwave dielectric constants of metal oxides, part 1 and part 2, Electromagnetic Energy Reviews, v. 1(5), p. 2–6, 1988.
- TINGA, W. R., Microwave dielectric constants of metal oxides, part 1 and part 2. Electromagnetic Energy Reviews, v. 2(1), p. 349–351, 1989.
- ULABY, F. T., BENGAL, T., DOBSON, M. C., EAST, J., GARVIN, J., EVANS, D., Microwave dielectric properties of rocks, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, v. 28(3), p. 325-336, 1990.
- VIEIRA, L. G. M., Otimização dos processos de separação em hidrociclones filtrantes, Uberlândia, UFU, 2006.
- WALKIEWICZ, J. W., CLARK, A. E., MCGILL, S. L., Microwave-assisted grinding, IEEE Transactions on industry applications, v. 27(2), p. 239, 1991.
- WALKIEWICZ, J. W., KAZONICH, G., MCGILL, S. L., Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds, Mineral and Metallurgical Processing, v. 5(1), p. 39–42, 1988.
- WONG, D., Microwave dielectric constants of metal oxides at high temperature. Canada, University of Alberta, 1975.
- YALDIZ, O., ERTEKIN, C., UZUN, H.I., Mathematical modeling of thin- layer solar drying of sultana grapes. Energy, v. 26, p. 457-465, 2001.

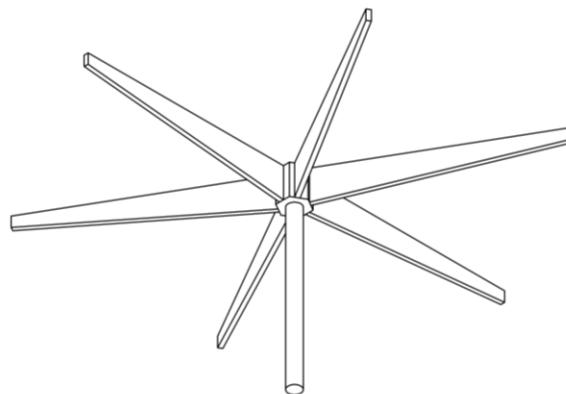
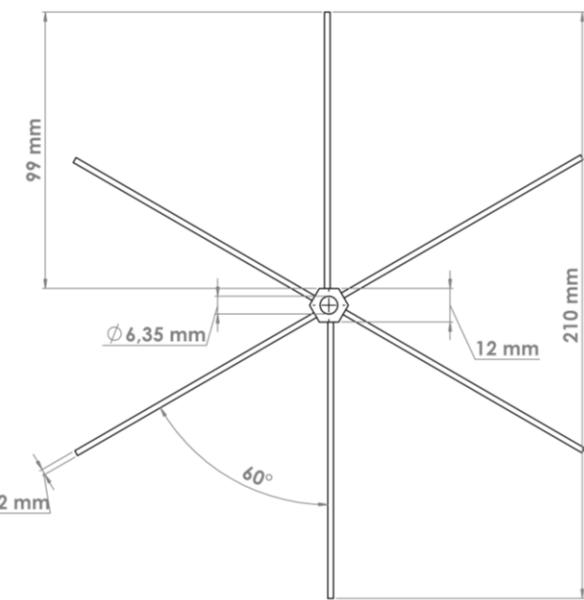
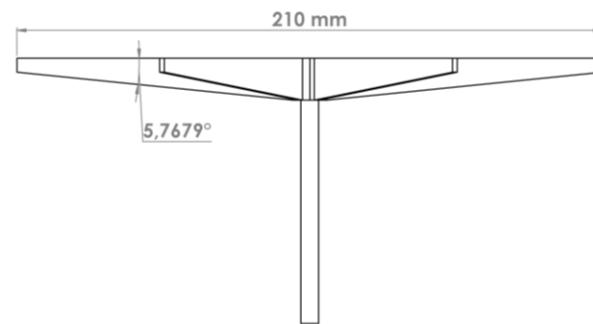
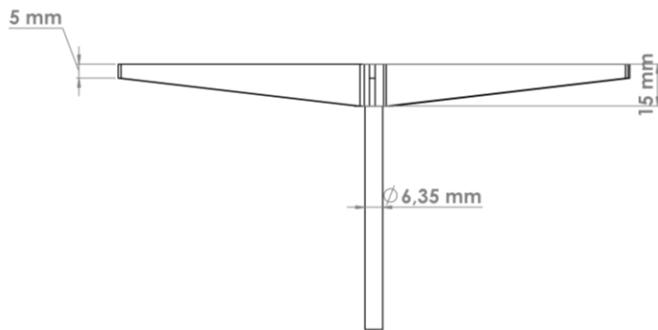
APÊNDICE A

Painel de operação do micro-ondas feito no *software* LabVIEW 2010

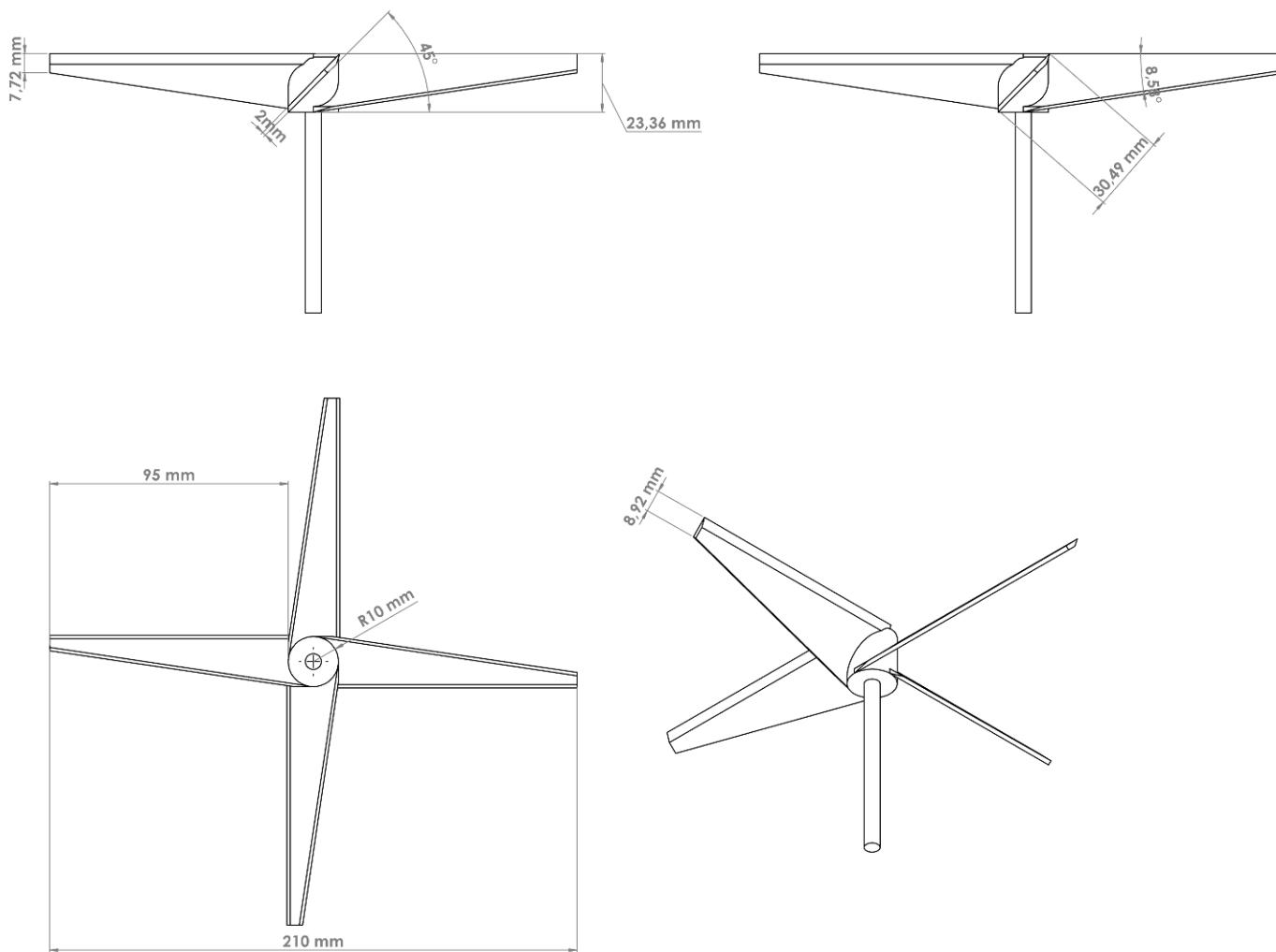


APÊNDICE B

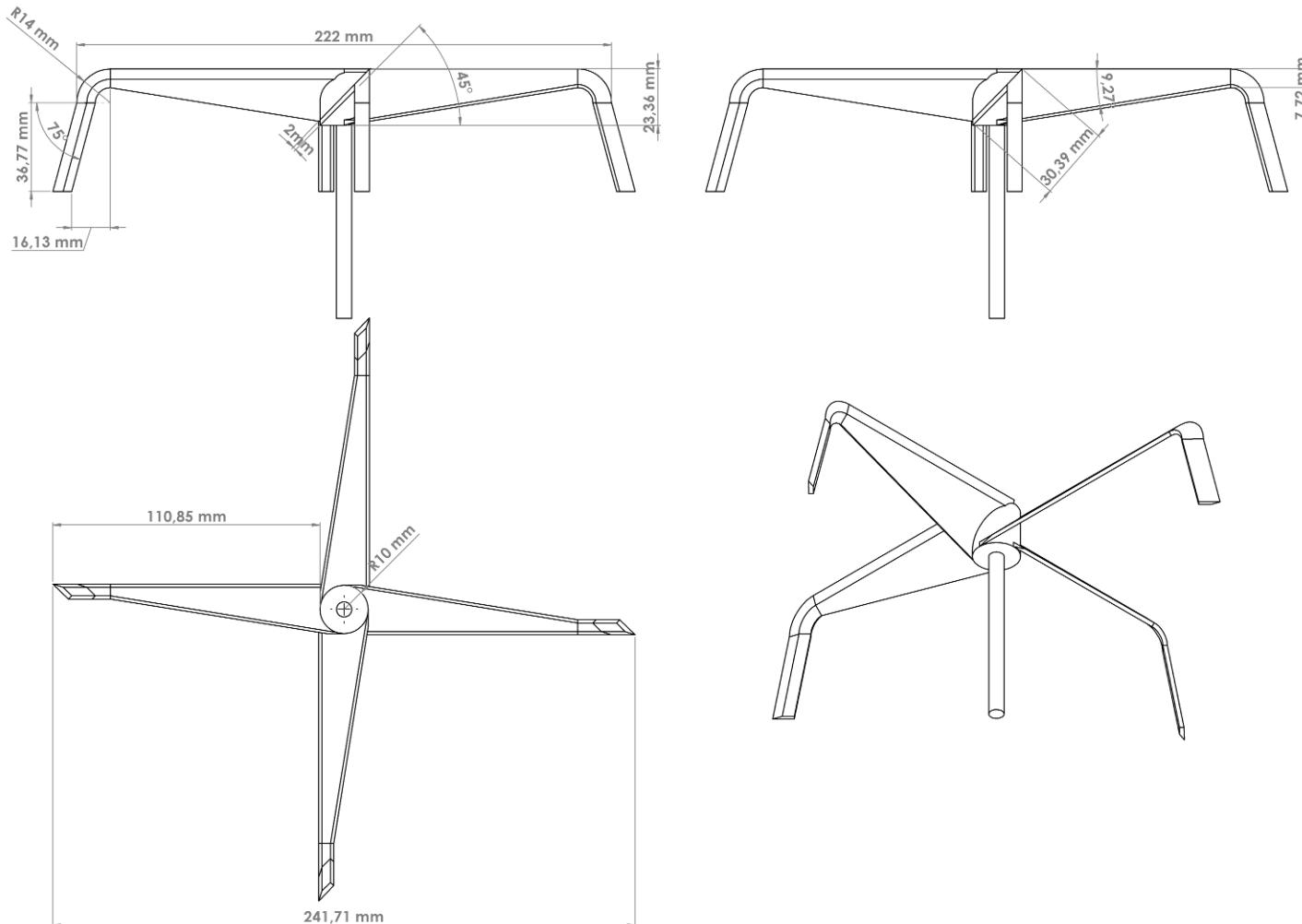
Geometria e dimensões do agitador tipo I



Geometria e dimensões do agitador tipo II



Geometria e dimensões do agitador tipo III



APÊNDICE C

Condições experimentais

Teste		Tc _L (°C)	V _{N2} (L/min)	P _t (kPa)	E.E (kWh/kg)	C _i _{orgânica} (%) _{massa}	C _i _{fluído} (%) _{massa}	M _{inicial} (g)	Material	Fluido	Recipiente	Réplicas
Influência da temperatura do leito na secagem		125,0	70,0	100,33	0,248	10,52	20,34	1504,6	Carmópolis	base n-parafina 54/44	2	2
		175,0	70,0	100,21	0,248	10,52	20,34	1508,3				
		225,0	70,0	100,16	0,248	10,52	20,34	1501,9				
		290,0	70,0	100,45	0,248	10,52	20,34	1502,6				
Influência da vazão de inerte na secagem		290,0	34,4	99,74	0,222	10,36	19,89	1501,9	Carmópolis	base n-parafina 54/44	2	3
		290,0	103,1	100,32	0,222	10,36	19,89	1506,6				
		290,0	171,8	100,74	0,222	10,36	19,89	1501,1				
		290,0	240,5	101,35	0,222	10,36	19,89	1502,0				
Influência da reutilização de cascalho na secagem	1x	290,0	70,0	100,16	0,267	10,49	20,31	1500,9	Carmópolis	base n-parafina 54/44	2	3
	2x	290,0	70,0	100,09	0,267	10,49	19,33	1500,3				
	3x	290,0	70,0	100,24	0,267	10,49	19,19	1500,4				
	4x	290,0	70,0	100,45	0,267	10,49	19,64	1500,5				
Influência do teor inicial de fluido na secagem		290,0	70,0	100,23	0,276	4,98	9,86	1500,0	Carmópolis	base n-parafina 54/44	2	2
		290,0	70,0	100,47	0,276	7,92	13,68	1500,2				
		290,0	70,0	100,59	0,276	10,49	20,31	1499,9				
		290,0	70,0	100,01	0,276	12,57	24,42	1500,1				
		290,0	70,0	99,91	0,276	14,32	27,51	1499,8				
Estudo do aquecimento de rochas		Cinética	-	-	-	0	0	200,0	Basalto Granodiorita Calcita Dolomita Gipsita Travertino Halita Ardósia Mármore	-	4	4

continua...

Teste		Tc _L (°C)	V _{N2} (L/min)	P _t (kPa)	E.E (kWh/kg)	Ci _{orgânica} (%)massa	Ci _{fluído} (%)massa	M _{inicial} (g)	Material	Fluido	Recipiente	Réplicas
Influência do tipo de rocha na secagem	260,0	70,0	101,0	0,311	10,0	19,37	1500,0	Basalto Granodiorita Ardósia Mármore	base n-parafina 56/44	2	1	
	260,0	70,0	100,4	0,311	10,0	19,37	1500,2					
	260,0	70,0	100,9	0,311	10,0	19,37	1500,2					
	260,0	70,	101,1	0,311	10,0	19,37	1500,1					
Cinética de secagem do cascalho no micro-ondas	14%	290,0	70,0	99,01	0,160	7,50	14,05	Carmópolis	base n-parafina 56/44	2	2	
	14%	290,0	70,0	100,21	0,220	7,50	14,05					
	14%	290,0	70,0	100,64	0,280	7,50	14,05					
	14%	290,0	70,0	100,10	0,350	7,50	14,05					
	24%	290,0	70,0	100,01	0,230	12,4	23,9	Carmópolis	base n-parafina 56/44	2	2	
	24%	290,0	70,0	100,24	0,244	12,4	23,9					
	24%	290,0	70,0	100,13	0,260	12,4	23,9					
	24%	290,0	70,0	101,49	0,271	12,4	23,9					
	24%	290,0	70,0	100,25	0,280	12,4	23,9					
Cinética de secagem (composição de equilíbrio)		290,0	70,0	102,23	0,533	7,50	14,05	1501,2	Carmópolis	base n-parafina 56/44	2	1
Mapeamento do teor de n-parafina residual no recipiente		290,0	70,0	100,45	0,199	12,57	24,42	1500,0	Carmópolis	base n-parafina 56/44	2	1
		290,0	70,0	101,21	0,229	12,57	24,42	1500,3				
		290,0	70,0	100,91	0,258	12,57	24,42	1500,1				
Influência da agitação mecânica dos cascalhos na secagem	hélice 1	290,0	70,0	101,14	0,236	10,2	18,9	2008,2	Carmópolis	base n-parafina 56/44	3 (borosilicato)	1
	hélice 1	290,0	70,0	100,47	0,236	10,2	18,9	2006,7				
	hélice 2	290,0	70,0	100,54	0,236	10,2	18,9	2004,1	Carmópolis	base n-parafina 56/44	3 (borosilicato)	1
	hélice 2	290,0	70,0	100,63	0,236	10,2	18,9	2002,9				
	hélice 3	290,0	70,0	101,52	0,236	10,2	18,9	2006,1	Carmópolis	base n-parafina 56/44	3 (borosilicato)	1
	hélice 3	290,0	70,0	101,90	0,236	10,2	18,9	2004,9				

continua...

Teste	Tc_L (°C)	V_{N2} (L/min)	P_t (kPa)	E.E (kWh/kg)	Ci_{orgânica} (%)_{massa}	Ci_{fluído} (%)_{massa}	M_{inicial} (g)	Material	Fluido	Recipiente	Réplicas
Comparação entre fluidos (base n-parafina e base olefina interna)	290,0	70,0	100,99	0,262	10,01	17,83	1503,1	Carmópolis	base n-parafina 58/42	3 (cerâmica)	2
	290,0	70,0	100,27	0,274	10,01	17,83	1501,4				
	318,0	70,0	101,22	0,262	10,01	17,86	1502,5	Carmópolis	base olefina interna 58/42	3 (cerâmica)	2
	318,0	70,0	100,46	0,274	10,01	17,86	1502,3				

APÊNDICE D

Fotos das amostras de rochas utilizadas nesse trabalho



BASALTO



GRANODIORITA



CALCITA



DOLOMITA



GIPSITA



TRAVERTINO



HALITA



ARDÓSIA



MÁRMORE



CARMÓPOLIS



CARBONÁTICA



EVAPORITO

APÊNDICE E

Caracterização do material particulado

As rochas utilizadas nos ensaios que visaram avaliar a cinética de secagem foram caracterizadas de modo a obter a densidade bulk e a densidade real de cada material.

A densidade *bulk* foi obtida através de uma proveta graduada e uma balança de precisão. Foram feitos 5 testes para cada amostra de rochas e foi obtido a média e o desvio padrão dos resultados que são apresentados na Figura Ap.1.

A densidade real do material foi determinada pela técnica de picnometria a Hélio realizada no equipamento AccuPyc 1331 da Micromeritics, com precisão de $\pm 10^{-4}$ g/cm³. Para cada amostra de rocha foram feitas tréplicas e obtido a média e o desvio padrão dos resultados são mostrados na Figura Ap.2.

De acordo com ULABY *et al.* (1990), a densidade *bulk* de um material pode ser de grande ajuda para definir a magnitude do parâmetro ε' . Mas para rochas de composições químicas diferentes, o autor propõe modelos para estimar os parâmetros ε' e ε'' .

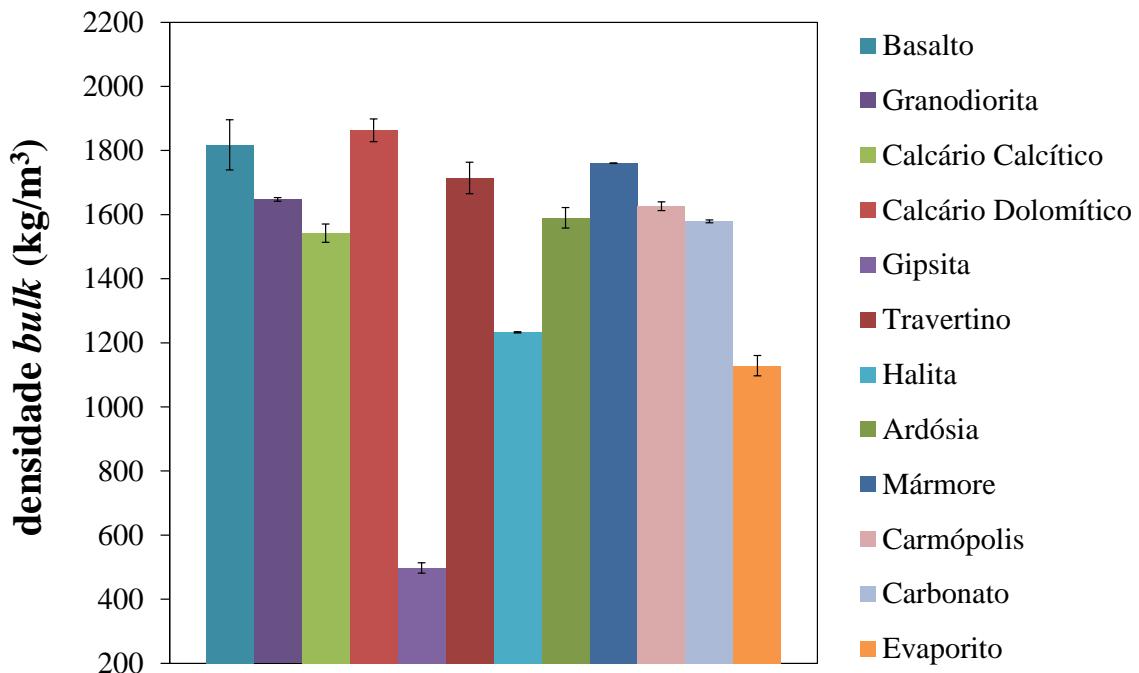


Figura Ap.1 - Gráfico de densidade *bulk* das rochas presentes nesse trabalho.

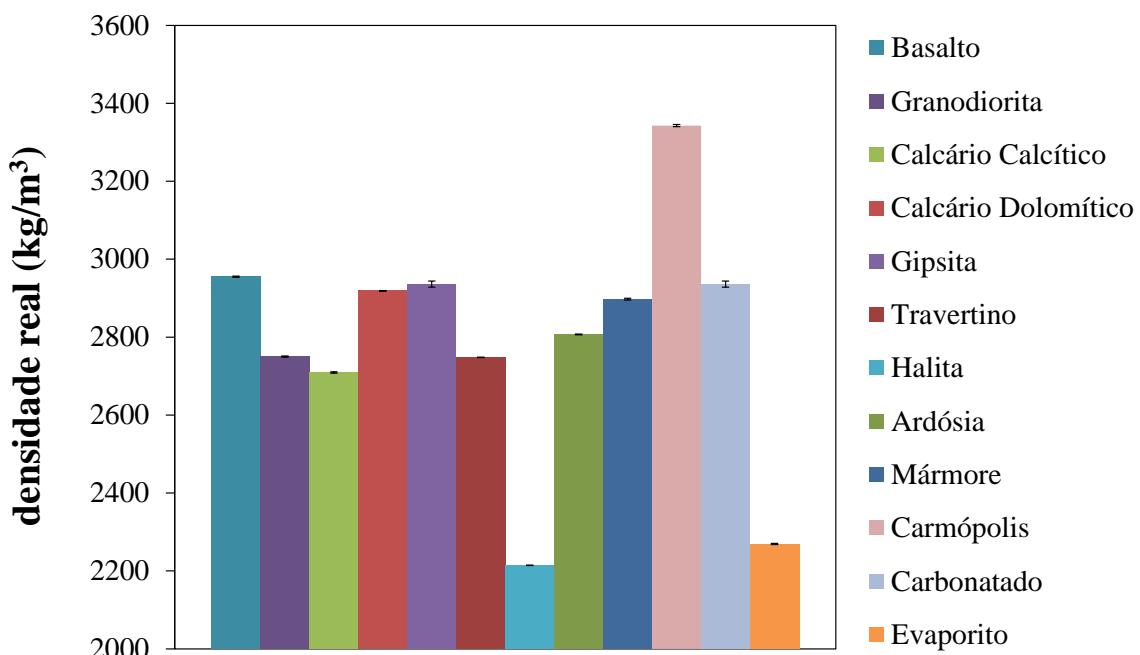


Figura Ap.2 - Gráfico de densidade real das rochas presentes nesse trabalho.

APÊNDICE F

Influência do teor de sal na evaporação de água

De acordo com a seção 2.1, os fluidos base não-aquosa são misturas de compostos orgânicos apolares de cadeia linear com a água e alguns aditivos. Um desses aditivos é o sal (NaCl), que tem a função de diminuir a atividade da água do fluido e impedir que se perca fluido pela formação. A salmoura utilizada, geralmente, tem uma concentração de sal em torno de 120-311 g/L de água.

Em exploração de poços de petróleo em locais onde exista domos salinos, como o caso do pré-sal, o cascalho pode apresentar um teor de sal de mais de 75% de NaCl (Tabela 4.2), o que faz com que a concentração de sal no fluido aumente. Há também o acúmulo de sal presente no cascalho quando este é submetido a algum tipo de secagem.

Por isso, a primeira etapa foi realizar ensaios de evaporação de água por micro-ondas utilizando 750 g de salmoura em várias concentrações de sal. A Figura Ap.3 mostra a porcentagem de água removida em função da salinidade da água, sendo que 0 g/L é água pura e 260 g/L é água em sua saturação de NaCl. A energia específica utilizada foi 0,2 kWh/kg, o que corresponde a um tempo de 5 minutos e 40 segundos de aquecimento.

A Figura Ap.4 mostra a influência do tempo de secagem na evaporação de água saturada com NaCl (260 g/L).

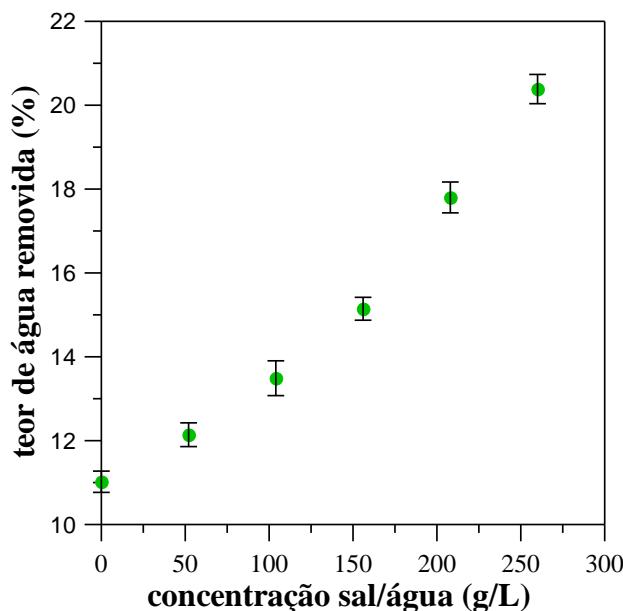


Figura Ap.3 - Evaporação de água em função da do teor de salinidade da água.

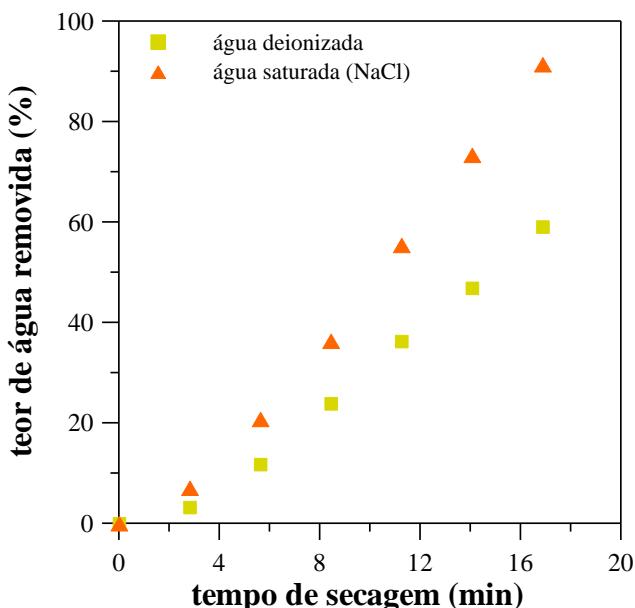


Figura Ap.4 - Evaporação de água em função da energia específica da salmoura e da água deionizada.

De acordo com os resultados da Figura Ap.3, pode-se constatar que há influência na remoção de água ao se adicionar sal em várias concentrações. Isso indica que pode haver uma diferença na secagem de um cascalho contaminado com um fluido de perfuração com diferentes teores salinos. Esse resultado pode ser confirmado observando os resultados de Shang *et al.* (2006), onde foi constatado um aumento do fator de dissipação ($tg\delta$) com o aumento da concentração de sal em água.

Os resultados da Figura Ap.4 mostram que a evaporação de salmoura saturada em função da energia específica é bem maior que a evaporação da água deionizada. Essa diferença na evaporação é mais pronunciada quanto maior for a energia específica utilizada, ou seja, maior for o tempo de aquecimento.

A segunda etapa desse estudo foi realizar alguns testes para medir o teor de salinidade do fluido base n-parafina de campo e fluido base n-parafina laboratorial. O objetivo foi de quantificar o teor de sal presente no fluido e verificar se estão dentro das especificações da Petrobras S.A.

Para estes testes, coletaram-se amostras de 1 mL do fluido após agitação. Cada amostra foi misturada com 20 mL de uma solução 1:1 de xilol-isopropanol para quebrar a emulsão. Após a quebra da emulsão, a solução foi diluída com 79 mL de água destilada e foram adicionados 10 gotas de fenolftaleína. Foi então titulada com H_2SO_4 N/10 e diluída até atingir 200 mL. Foi adicionado 15 gotas do indicador K_2CrO_4 e titulado com $AgNO_3$ 0,282 N até a viragem. Os resultados de salinidade do fluido são mostrados na Tabela Ap.1

Tabela Ap.1 – Teores de salinidade dos fluidos de perfuração analisados.

	Fluido base n-parafina laboratorial.	Fluido base n-parafina
Teor de água	18,95%	29,41%
Teor de n-parafina	21,62%	43,88%
Teor de sólidos	59,43%	26,71%
Teor de sal (NaCl)	235,32 +/- 5,47 g/L	227,67 +/- 9,42 g/L

Através dos resultados de salinidade da Tabela Ap.1, pode-se concluir que o fluido de perfuração base n-parafina está dentro da margem de salinidade prevista em sua formulação e muito próximo do fluido base n-parafina laboratorial.

APÊNDICE G

Gráficos dos testes de cromatografia gasosa

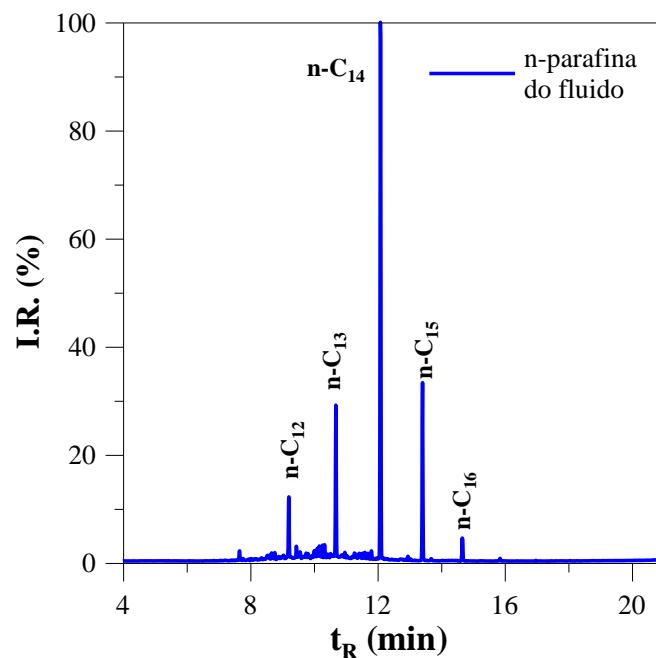


Figura Ap.5 – Gráfico dos picos da cromatografia gasosa da n-parafina recolhida do fluido feita na seção 4.1 e 4.9.

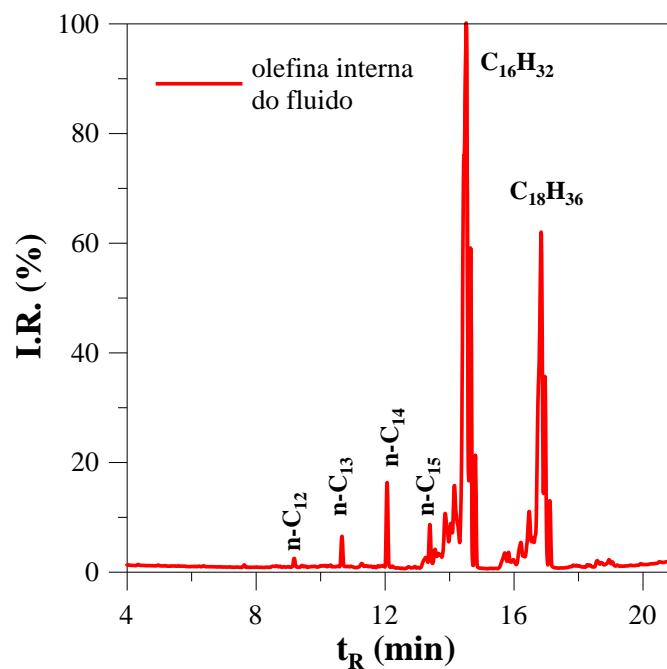


Figura Ap.6 – Gráfico dos picos da cromatografia gasosa da olefina interna recolhida do fluido feita na seção 4.9.