



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

EM ENGENHARIA QUÍMICA



DESCONTAMINAÇÃO DE CASCALHOS DE
PERFURAÇÃO UTILIZANDO UM SECADOR MICRO-
ONDAS SEMI-INDUSTRIAL EM REGIME CONTÍNUO

Irineu Petri Júnior

Uberlândia

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA



DESCONTAMINAÇÃO DE CASCALHOS DE
PERFURAÇÃO UTILIZANDO UM SECADOR MICRO-ONDAS
SEMI-INDUSTRIAL EM REGIME CONTÍNUO

Irineu Petri Júnior

Tese submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2017

- P495d Petri Júnior, Irineu, 1989-
2017 Descontaminação de cascalhos de perfuração utilizando um secador
micro-ondas semi-industrial em regime contínuo / Irineu Petri Júnior. -
2017.
148 f. : il.
- Orientador: Claudio Roberto Duarte
Coorientador: Carlos Henrique Ataíde.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Perfuração estratigráfica - Teses.
3. Cascalhos - Teses. 4. Reservatórios - Teses. I. Duarte, Cláudio
Roberto. II. Ataíde, Carlos Henrique. III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDU: 66.0

Tese de doutorado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química em 11 de Setembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



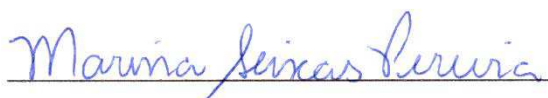
Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte
Orientador (PPG-EQ/UFU)



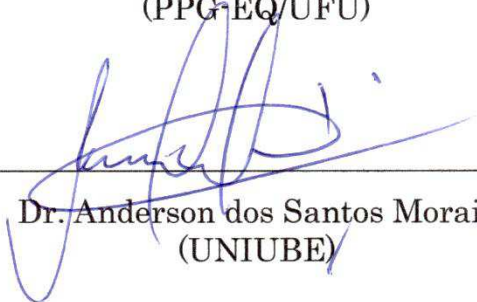
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Orientador (PPG-EQ/UFU)



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



Prof.^a Dr.^a Marina Seixas Pereira
(PPG-EQ/UFU)



Dr. Anderson dos Santos Moraes
(UNIUBE)



Dr. André Leibsohn Martins
(CENPES/Petrobras)

"Sois o meu Senhor, fora de vós não há felicidade para mim."
Salmos 15, 2

Ao meu pai, mãe, irmã e namorada

Agradecimentos

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

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

Agradeço a minha tia Marcia, tio Selim, tio Leandro e a 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 avó Maria, tia Adriana, tia Iliane, tio Ilário, tia Geovana e em memória de meu avô Pedro; aos meus parentes de Brejo Bonito, em especial tia Adelaide, tio Joel e todos os primos e primas. Ao Edmar, Salvador, Miriam e Nine o meu grande agradecimento.

Agradeço a minha companheira e namorada Gabrielle, que sempre me incentivou e me ajudou a superar as dificuldades. Agradeço também toda a sua família, em especial ao Romes, Maria do Anjos e Luan.

Ao André e Dyrney meu agradecimento pela amizade que, mesmo longe, se mantém firme. Agradeço a todos meus amigos do Ministério Universidades Renovadas em especial a Angélica e o GPP São João Paulo II, que sempre estiveram rezando por mim e me proporcionaram momentos felizes.

Aqueles colegas que me ajudaram ao longo do meu trabalho de maneira muito importante: Jéssika, Arley, Marina, Felipe e Giovani. Pelo apoio dos funcionários da Petrobras, André e Curt, que ao longo do tempo acabaram se tornando meus amigos.

Agradeço a todos os professores que me apoiaram desde a graduação até o doutorado, em especial ao professor Marquinhos e Luiz Gustavo.

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

Um agradecimento especial ao meu orientador Claudio Roberto Duarte (Mezenga) por ter sido meu segundo pai e me ajudado ao longo desses 10 anos de pesquisa, me ensinando valores pessoais e profissionais. Um exemplo de pessoa e pesquisador.

A 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	ix
LISTA DE SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos.....	3
1.1.1 – Método híbrido de análise de teor de petróleo e água em cascalhos	4
1.1.2 – Remediação de cascalhos de reservatório em escala de bancada	4
1.1.3 – Descontaminação de cascalhos de perfuração em escala semi-industrial e regime contínuo	4
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 – Processo de perfuração de poços de petróleo e gás	5
2.1.1 – Petróleo	5
2.1.2 – Perfuração	7
2.1.3 – Fluido de perfuração	8
2.1.3.1 – Fluidos pneumáticos	9
2.1.3.2 – Fluidos base aquosa	9
2.1.3.3 – Fluidos base não aquosa	10
2.1.4 – Sistema de controle de sólidos	12
2.1.5 – Tratamento dos cascalhos de perfuração	16
2.1.6 – Remediação de solos contaminados com óleos	19
2.2 – Tecnologia micro-ondas	20
2.2.1 – Guia de ondas.....	26
2.2.2 – Cavidade	28
2.2.3 – Sistema elétrico	31
2.2.4 – Segurança na operação.....	33
2.2.5 – Utilização das micro-ondas.....	34

2.2.5.1 – Descontaminação de cascalhos de perfuração via micro-ondas.....	34
2.2.5.2 – Termorremediação de cascalhos de reservatório via micro-ondas.....	38
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 - Unidade experimental	43
3.1.1 - Unidade de tratamento micro-ondas batelada (UTMB)	43
3.1.2 - Unidade de tratamento micro-ondas contínuo (UTMC)	45
3.2 – Materiais e procedimentos	47
3.2.1 – Materiais utilizados nos ensaios da UTMB	47
3.2.2 – Materiais utilizados nos ensaios da UTMC	48
3.3 – Metodologia experimental	53
3.3.1 – Análises físicas e químicas dos materiais	53
3.3.1.1 – Retorta	53
3.3.1.2 – Fluorescência de raio X.....	55
3.3.1.3 – Picnometria.....	55
3.3.1.4 – Granulometria.....	55
3.3.1.5 – Propriedades dielétricas.....	56
3.3.1.6 – Cromatografia gasosa e líquida de alta eficiência	56
3.3.2 – Método híbrido	57
3.3.3 – Metodologia experimental dos ensaios na UTMB	59
3.3.3.1 – Influência dos parâmetros na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa.....	59
3.3.3.2 - Influência dos parâmetros na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa.....	60
3.3.4 - Metodologia experimental dos ensaios na UTMC	61
3.3.4.1 – Análise do limite máximo/mínimo de teor inicial de fluido no cascalho.	62
3.3.4.2 – Testes da altura da camada de leito	63
3.3.4.3 – Teste dos pontos de exaustão	64
3.3.4.4 – Teste da pressão de operação	64
3.3.4.5 – Planejamento experimental 3^k	65
3.3.4.6 – Planejamento experimental 2^k	67
3.3.4.7 – Secagem do evaporito fabricado	68
3.3.4.8 – Remediação dos cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa	69
3.3.4.9 – Análise do líquido recolhido	70
3.3.4.10 – Comparação dos balanços de massa.....	71

3.3.4.11 – Comparação dos métodos de controle de pressão	72
3.3.4.12 – Monitoramento do vazamento de micro-ondas	74
3.3.4.13 – Monitoramento da dissipação de calor no equipamento.....	74
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1 – Método híbrido para análise de teores de petróleo e água em cascalhos de reservatório	77
4.2 Resultados referentes à UTMB	79
4.2.1 – Influência de parâmetros na remediação de cascalhos de reservatórios perfurados com fluido de perfuração base aquosa.....	79
4.2.1.1 – Influência da temperatura	79
4.2.1.2 – Influência da energia específica.....	81
4.2.2 – Influência de parâmetros na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido de perfuração base não aquosa.....	82
4.2.2.1 – Influência da temperatura	82
4.2.2.2 – Influência da energia específica.....	84
4.3 Resultados referentes à UTM C	85
4.3.1 – Testes preliminares de análise de parâmetros	85
4.3.1.1 – Testes do limite máximo/mínimo de teor inicial de fluido no cascalho ...	85
4.3.1.2 – Teste da altura da camada de leito	88
4.3.1.3 – Teste dos pontos de exaustão.....	89
4.3.1.4 – Teste da pressão de operação.....	90
4.3.2 – Planejamento experimental 3 ^k	92
4.3.2.1 – Análise de superfície de resposta.....	92
4.3.2.2 – Verificação da capacidade preditiva da correlação obtida no planejamento	95
4.3.3 – Planejamento experimental 2 ^k	96
4.3.4 – Secagem do evaporito fabricado.....	99
4.3.5 – Remediação de cascalhos de reservatório com fluido base aquosa e secagem de cascalhos de perfuração com fluido base aquosa	101
4.3.6 – Análise do líquido recolhido	103
4.3.7 – Comparação dos balanços de massa no equipamento.....	106
4.3.8 – Comparação dos métodos de controle de pressão.....	108
4.3.9 – Monitoramento do vazamento de micro-ondas.....	109
4.3.10 – Monitoramento da dissipação de calor no equipamento	110
5 – CONCLUSÕES	113
5.1 Conclusões específicas	113

5.1.1 - Unidade de Tratamento Micro-ondas Batelada.....	113
5.1.2 - Unidade de Tratamento Micro-ondas Contínuo.....	114
5.2 Conclusões gerais.....	118
5.3 Sugestões para trabalhos futuros.....	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
APÊNDICE A.....	127
APÊNDICE B.....	135
APÊNDICE C.....	139
APÊNDICE D.....	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fases da perfuração de um poço de petróleo <i>onshore</i>	8
Figura 2.2 – Esquema da planta de controle de sólidos brasileira.....	13
Figura 2.3 – Esquema das principais partes de um micro-ondas doméstico.....	26
Figura 2.4 – Representação das dimensões de uma guia de onda genérica.	27
Figura 2.5 – Distribuição da densidade de potência em uma cavidade TE ₃₂₄ à uma frequência ressonante de 2452,12 MHz.	29
Figura 2.6 – Representação das dimensões de uma cavidade genérica.....	29
Figura 2.7 – Esquema elétrico de um equipamento emissor de micro-ondas.	32
Figura 2.8 – Componentes de um magnetron refrigerado a ar.	32
Figura 3.1 – Esquema da unidade experimental UTMB.	44
Figura 3.2 – Esquema simplificado da UTMC.....	46
Figura 3.3 – Amostra de cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa.	47
Figura 3.4 – Amostra dos três cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa.	48
Figura 3.5 – Amostra do cascalho de perfuração com fluido base aquosa.....	49
Figura 3.6 – Armazenagem dos bags contendo cascalho <i>offshore</i> utilizado na UTMC.....	49
Figura 3.7 – Amostra do cascalho <i>offshore</i> utilizado na UTMC.....	49
Figura 3.8 – Fluido de perfuração base olefina interna utilizado nos testes da UTMC.	50
Figura 3.9 – Amostra de fluido de perfuração base olefina interna utilizada nos testes da UTMC.....	51
Figura 3.10 – Local de mistura do cascalho <i>offshore</i> e fluido de perfuração.....	52
Figura 3.11 – Amostras de cascalho offshore com teor inicial de fase orgânica de 7,5, 10 e 12,5%.	52
Figura 3.12 – Evaporito fabricado com teor inicial de 7,5% de fase orgânica.....	53
Figura 3.13 – Kit Retorta e seus principais componentes.	54
Figura 3.14 – Principais componentes do extrator Soxhlet.	58
Figura 3.15 – Sistema de alimentação por bomba helicoidal e silo.	63
Figura 3.16 – Esquema de alimentação dos cascalhos perfurados com fluido base aquosa e cascalhos de reservatório.	70
Figura 3.17 – Configuração das placas da esteira montada pelos lados A e B.	72
Figura 3.18 - Detector de micro-ondas utilizado neste trabalho.	74
Figura 3.19 – Termômetro digital utilizado para monitorar a temperatura externa da UTMC.	75

Figura 4.1 – Teores de petróleo no cascalho previstos pelo balanço de massa, método híbrido com troca e sem troca.....	78
Figura 4.2 – Teores de água no cascalho previstos pelo balanço de massa, método híbrido com troca e sem troca.....	78
Figure 4.3 – Teor residual de petróleo e água em função do <i>set-point</i> da temperatura de controle na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa.....	79
Figure 4.4 – Influência da energia específica no teor residual de petróleo e água para remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa.....	81
Figura 4.5 – Teor de óleo nos ensaios da influência da temperatura na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa.	83
Figura 4.6 – Teor de água nos ensaios da influência da temperatura na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa.	83
Figura 4.7 – Teor de óleo nos ensaios da influência da energia específica na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa.	84
Figura 4.8 – Saída do silo e início do helicóide no sistema de alimentação.....	86
Figura 4.9 – Cascalho com 7,5% de teor inicial de fase orgânica passando pela fresta de alimentação.	87
Figura 4.10 – Cascalho com 10,0% de teor inicial de fase orgânica passando pela fresta de alimentação.	87
Figura 4.11 – Cascalho com 12,5% de teor inicial de fase orgânica passando pela fresta de alimentação.	88
Figura 4.12 – Cascalho transbordado pelas laterais da esteira depositado no fundo da cavidade e entupindo a moega de descarte de líquido.....	88
Figura 4.13 – Resultados de teores residuais de fase orgânica relativo aos ensaios variando a altura da camada de leito.....	89
Figura 4.14 – Resultados de teores residuais dos ensaios variando abertura dos pontos de exaustão da cavidade.....	90
Figura 4.15 – Perfil de pressão ao longo do tempo para ensaios da influência da pressão de operação na secagem.....	91
Figura 4.16 – Resultados de teores residuais dos ensaios variando o <i>set-point</i> da pressão de operação.	91
Figura 4.17 – Média das temperaturas do leito nas regiões I, II e III nos ensaios do planejamento 3 ^k	94
Figura 4.18 – Gráfico de resíduos em função dos valores preditos.	94
Figura 4.19 - Superfície de resposta da correlação gerada para o teor residual de fase orgânica.	95
Figura 4.20 – Gráfico bidimensional do teor residual de fase orgânica em função do <i>set-point</i> do <i>set-point</i> da temperatura de controle e da vazão.	96
Figura 4.21 – Gráfico bidimensional do ter residual de fase orgânica em função do <i>set-point</i> da temperatura de controle e do teor inicial de fase orgânica.	97
Figura 4.22 – Teor residual de fase orgânica em função da vazão, do teor inicial e da temperatura.....	98
Figura 4.23 – Energia específica em função da vazão, do teor inicial e da temperatura.	98

Figura 4.24 – Teor residual de fase orgânica dos testes de secagem do evaporito.	99
Figura 4.25 – Aquecimento micro-ondas do cascalho offshore e cascalho evaporito fabricado.	100
Figura 4.26 – Comparação da energia específica gasta nos ensaios de descontaminação de cascalhos evaporito e <i>offshore</i>	101
Figura 4.27 – Amostras líquidas recolhidas nos ensaios feitos na UTMC.	103
Figura 4.28 – Temperatura média do leito na região III para cada teste.	106
Figura 4.29 – Massa acumulada nos testes feitos na UTMC.	106
Figura 4.30 – Massa acumulada de cascalho em função da vazão para a montagem da esteira pelos lados A e B.	107
Figura 4.31 – Resultados médias de pressão dos testes feitos na UTMC.	108
Figura A.1 – Representação das dimensões de uma guia de onda genérica.	131
Figura A.2 – Fluxograma da técnica de simulação do aquecimento eletromagnético.	133
Figura B.1 – Painel de controle virtual da UTMB	135
Figura B.2 – VI do painel de controle virtual da UTMB	136
Figura B.3 – Esquema elétrico dos componentes da UTMB e Retorta.	137
Figura C.1 – Cromatograma do petróleo e olefina recolhido dos cascalhos de reservatório 1 e 2 obtidos por SFC.	142
Figura C.2 - Cromatograma do petróleo recolhido do cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa.	143
Figura D.1 – Cromatograma da amostra 0.	145
Figura D.2 – Cromatograma da amostra 1.	145
Figura D.3 – Cromatograma da amostra 2.	145
Figura D.4 – Cromatograma da amostra 3.	145
Figura D.5 – Cromatograma da amostra 4.	145
Figura D.6 – Cromatograma da amostra 5.	145
Figura D.7 – Cromatograma da amostra 6.	146
Figura D.8 – Cromatograma da amostra 7.	146
Figura D.9 – Cromatograma da amostra 8.	146
Figura D.10 – Cromatograma da amostra 9.	146
Figura D.11 – Cromatograma da amostra 10.	146
Figura D.12 – Cromatograma da amostra 11.	146
Figura D.13 – Cromatograma da amostra 12.	147
Figura D.14 – Cromatograma da amostra 13.	147
Figura D.15 – Cromatograma da amostra 14.	147
Figura D.16 – Cromatograma da amostra 15.	147
Figura D.17 – Cromatograma da amostra 16.	147
Figura D.18 – Cromatograma da amostra 17.	147
Figura D.19 – Cromatograma da amostra 18.	148
Figura D.20 – Cromatograma da amostra 19.	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens do fluido base não aquosa segundo Gonçalves (2003).	11
Tabela 2.2 – Designação das bandas para as faixas micro-ondas.	21
Tabela 2.3 – Propriedades dielétricas e profundidades de penetração para alguns materiais da literatura à 2450 MHz.	25
Tabela 2.4 – Modelo e dimensões de guia de ondas em função da frequência.	28
Tabela 2.5 – Dimensão e potência de saída de alguns fornos micro-ondas domésticos a 2450 MHz.	31
Tabela 3.1 – Condições de operação dos testes da altura da camada de leito.	64
Tabela 3.2 – Codificação das variáveis do planejamento 3^k	66
Tabela 3.3 – Conjunto de experimentos que contemplam o planejamento experimental a três níveis.	66
Tabela 3.4 – Codificação das variáveis do planejamento 2^k	68
Tabela 3.5 – Testes do planejamento de experimentos 2^k	68
Tabela 3.6 – Condições de operação dos testes do evaporito fabricado.	69
Tabela 3.7 – Legenda das amostras líquidas recolhidas nos testes da UTMC.	71
Tabela 3.8 – Legenda dos testes na comparação dos balanços de massa na UTMC.	72
Tabela 3.9 – Legenda dos testes na comparação dos métodos de controle de pressão na UTMC.	73
Tabela 4.1 – <i>Checklist</i> do comportamento do cascalho com diferentes teores iniciais de fluido.	85
Tabela 4.2 – Resultados das variáveis respostas do planejamento de experimentos na forma de tabela.	92
Tabela 4.3 – Correlações obtidas pela regressão múltipla dos resultados do planejamento 3^k	93
Tabela 4.4 – Teor residual do ensaio experimental e o predito no modelo.	96
Tabela 4.5 – Resultados de teor residual e eficiência de remoção do teste de remediação de cascalhos de reservatório e secagem de cascalho com fluido base aquosa.	101
Tabela 4.6 – Resultados de porcentagem de área dos picos da cromatografia feita com as amostras recolhidas.	104
Tabela 4.7 – Vazamento de micro-ondas na UTMC mensurados de acordo com a norma internacional IEC 60335-2-90:2015.	109

Tabela 4.8 – Temperatura média de cada componente da UTMC nos testes de 2014 e 2015.	111
Tabela C.1 – Resultados das análises químicas dos cascalhos utilizados neste trabalho.	139
Tabela C.2 – Resultados das análises físicas dos cascalhos utilizados neste trabalho.....	140
Tabela C.3 – Propriedades dielétricas dos cascalhos utilizados neste trabalho.	141
Tabela C.4 – Resultados de porcentagem de área dos picos do cromatograma do petróleo leve e olefina do fluido recolhido dos cascalhos 1 e 2.....	142

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

a	Largura da cavidade	[m]
A	Altura da guia de onda	[m]
b	Altura da cavidade	[m]
B	Densidade de fluxo magnético	[T]
c	Velocidade da luz no vácuo (299792458 m/s)	[m/s]
c_p	Calor específico à pressão constante	[J/(kg.K)]
d	Comprimento da cavidade	[m]
D	Densidade de fluxo elétrico	[C/m ²]
D_p	Profundidade de penetração à $1/e$ da energia da superfície	[m]
E	Campo elétrico	[N/C]
E_0	Constante de campo elétrico	[N/C]
f	Frequência da onda	[Hz]
f_{cutoff}	Frequência de <i>cutoff</i>	[Hz]
f_r	Frequência ressonante na cavidade	[Hz]
h	Entalpia	[J]
H	Campo magnético	[A/m]
h_v	Entalpia de vaporização	[J/kg]
H_0	Constante de campo magnético	[A/m]
j	Unidade imaginária ($\sqrt{j} = -1$)	[-]
J	Densidade de corrente	[A/m ²]
k	Coefficiente de condutividade térmica	[W/(m.K)]
L	Calor latente de vaporização	[J/kg]
l_c	Espessura crítica do material	[m]
l	Distância do ponto até a superfície	[m]
m	Número de modo na direção x do eixo cartesiano	[-]
M	Massa do material	[kg]
\dot{m}	Vazão mássica	[kg/s]
M_f	Massa final do material	[kg]

M_i	Massa inicial do material	[kg]
n	Número de modo na direção y do eixo cartesiano	[-]
o	Número de modo na direção z do eixo cartesiano	[-]
p	Densidade volumétrica de potência dissipada no material	[W/m ³]
P	Potência de saída do equipamento	[W]
P_d	Potência dissipada	[W]
P_o	Pressão de operação sistema	[Pa]
q	Condutividade térmica	[W/m]
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[K]
T_f	Temperatura final do material	[K]
T_i	Temperatura inicial do material	[K]
V	Volume	[m ³]
\vec{v}	Vetor velocidade	[m/s]
W	Largura da guia de onda	[m]

Símbolos Gregos

α	Constante de atenuação da onda	[1/m]
β	Constante de fase da onda	[1/m]
γ	Constante de propagação ($\gamma = \alpha + \beta j$)	[1/m]
δ	Ângulo de perda dielétrica	[rad]
ε	Permissividade elétrica relativa	[-]
ε'	Constante dielétrica relativa	[-]
ε''	Fator de perda dielétrica relativa	[-]
ε_0	Permissividade elétrica no vácuo ($8,854187817 \cdot 10^{-12}$)	[C ² /(N.m ²)]
λ	Comprimento de onda	[m]
μ''	Parte imaginária da permeabilidade elétrica do material	[N/A ²]
μ_0	Permeabilidade elétrica no vácuo $4\pi \cdot 10^{-7}$	[N/A ²]
ρ	Densidade real do material	[kg/m ³]
$\rho_{\text{água}}$	Densidade da água	[kg/m ³]
$\rho_{\text{petróleo}}$	Densidade do petróleo	[kg/m ³]
ρ_v	Densidade volumétrica de carga	[C/m ³]
σ	Condutividade elétrica	[S/m]
τ	Tensor tensão	[N/m ²]
ϕ	Fração volumétrica de material	[-]
ω	Frequência angular	[rad/s]

Subscrito

x	componente x da variável nas coordenadas cartesianas
y	componente y da variável nas coordenadas cartesianas
z	componente z da variável nas coordenadas cartesianas

Sobrescrito

<i>TE</i>	Variável para cálculo em onda elétrica transversa
<i>TM</i>	Variável para cálculo em onda magnética transversa

RESUMO

No processo de perfuração de poços de petróleo e gás, os fragmentos de rochas chamados de cascalho de perfuração são levados até a superfície através do fluido de perfuração. Ao atingir a rocha geradora de petróleo, os cascalhos gerados durante esta perfuração passam a ser denominados cascalhos de reservatórios e apresentam petróleo em sua composição. Os cascalhos de perfuração devem ser separados do fluido a fim de reaproveitar o fluido de perfuração e de remover os contaminantes do fluido presentes no cascalho, para que o mesmo possa ser descartado. O secador de cascalhos é responsável pela descontaminação destes cascalhos de perfuração, permitindo seu descarte desde que os teores residuais de base não aquosa (olefina e n-parafinas) estejam abaixo de 6,9%, em massa, segundo a legislação ambiental brasileira. A secagem por micro-ondas tem se mostrado uma excelente alternativa como secador de cascalhos, alcançando teores de base orgânica abaixo de 1%. Além disso, o tratamento por micro-ondas tem sido bastante utilizado na remediação de solos contaminados com petróleo, mostrando sua possível aplicação na remediação de cascalhos de reservatório. Neste trabalho, foi desenvolvido um protótipo semi-industrial de secagem micro-ondas em regime contínuo, para descontaminação de cascalhos de perfuração, e foram realizados estudos da remediação de cascalhos de reservatórios em uma unidade de bancada. O protótipo foi testado em condições reais de operação, utilizando vazões entre 250 e 750 kg/h, teores de contaminantes entre 7,5 e 12,5% e cascalhos *offshore*, evaporito e cascalhos de reservatório. Na unidade de bancada foi avaliada a remediação de cascalhos de reservatório perfurados tanto com fluido base aquosa quanto fluido base sintética. O protótipo foi capaz de reduzir, em cascalhos *offshore*, os teores residuais de contaminantes a níveis abaixo de 0,1% com um gasto energético comercialmente competitivo. Mostrou-se também eficaz no tratamento de evaporito e promissor na remediação de cascalhos de reservatório. O tratamento de cascalhos de reservatório na unidade de bancada mostrou que a temperatura e energia específica são importantes fatores para tratamento deste tipo de cascalho e que a tecnologia tem grande potencial de aplicação em escala semi-industrial.

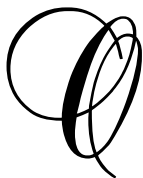
Palavras-chave: protótipo semi-industrial, remediação micro-ondas, fluido de perfuração, petróleo, cascalhos de reservatório.

ABSTRACT

In the process of drilling oil wells, rocks fragments are generated and called drill cuttings. They are brought to the surface through the drilling fluid. When the drill reaches the oil reservoir, the rocks fragments generated are called reservoir drill cuttings, because they have intragranular oil. Drill cuttings and drilling fluids must be separated in order to reuse the drilling fluid and remove contaminants in drill cuttings so that it can be disposed. The cuttings dryer is responsible for the decontamination of these drill cuttings, allowing their disposal as long as the residual contents of synthetic bases (olefin and n-paraffins) are below 6.9%, by mass, according to Brazilian environmental legislation. Microwave drying has proved to be an excellent alternative as a drill cuttings dryer, reaching levels of organic base below 1%. In addition, microwave treatment has been widely used in the remediation of soils petroleum-contaminated, showing its possible application in remediation of reservoir drill cuttings. In this work, a semi-industrial prototype of continuous microwave dryer was developed for the decontamination of drill cuttings, and were evaluated the remediation of reservoir drill cuttings in a bench scale. The prototype was tested under real operating conditions, using mass flow rates between 250-750 kg/h, synthetic base content between 7.5-12.5% and using *offshore* drill cuttings, evaporite and reservoir drill cuttings. In the bench scale was evaluated the remediation of reservoir drill cuttings with water-based fluid and synthetic-based fluid. The prototype was able to reduce the residual content to levels below 0.1%, with low specific energy. It has also been shown to be effective in decontamination of evaporite and promising in remediation of reservoir drill cuttings. The remediation of reservoir drill cuttings in the bench scale showed that temperature and specific energy are important parameters for the treatment of this type of cuttings and the technology is able to remediation of reservoir drill cuttings.

Keywords: semi-industrial prototype, microwave remediation, drilling fluids, petroleum, reservoir drill cuttings.

1 - INTRODUÇÃO



processo de perfuração de poços de petróleo abrange várias etapas, que o tornam um processo de elevado custo e complexidade. Diante disso, visando aumentar a viabilidade do processo de perfuração de poços de petróleo e gás, despertou-se uma crescente necessidade de reduzir os custos, riscos operacionais e ambientais.

Após a prospecção de petróleo, inicia-se a perfuração do mesmo utilizando o método de perfuração rotativo. Este se baseia em pressionar a broca sobre a rocha e realizar um movimento de rotação ocasionando o esmerilhamento da rocha. Estes fragmentos de rochas gerados, chamados cascalhos de perfuração, são levados até a superfície do poço pelo fluido de perfuração, que é injetado pelo interior da coluna de perfuração e retorna pelo espaço anular formado entre a coluna e as paredes do poço.

Além da função básica de transportar cascalhos até a superfície, 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 de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos e, por vezes, gases, e podem ser classificados de acordo com o tipo de fase contínua utilizada. Os fluidos de perfuração base não aquosa são os mais utilizados no cenário brasileiro por apresentarem diversas vantagens em relação aos outros tipos de fluido, como: menores problemas operacionais, baixa interação com argilas, baixos coeficientes de atrito, etc. São formados pela emulsão de água e óleos sintéticos, como a n-parafina, olefina interna, ésteres, dentre outros, além de aditivos que auxiliam na estabilidade da emulsão e ajustam as propriedades físicas e químicas do fluido para cada situação de perfuração.

Uma das desvantagens do fluido de perfuração base não aquosa é o seu alto custo de fabricação, necessitando que haja uma reutilização do mesmo. Para que o fluido possa ser reutilizado é conveniente que o cascalho gerado pela broca seja separado do fluido de perfuração. Desta forma, associado à perfuração tem-se o chamado Sistema de Controle de Sólidos, que envolve diversos equipamentos responsáveis por promover essa separação. O

objetivo dos sistemas modernos de controle de sólidos é a redução global do custo da operação de perfuração, removendo os cascalhos e minimizando a perda de fluido associado a estes. Outro objetivo a ser atingido é o cumprimento da legislação ambiental quanto ao descarte de cascalhos contaminados com fases orgânicas do fluido.

Cascalhos contaminados com fluidos de perfuração base não aquosa apresentam relativa toxicidade e baixa biodegradabilidade (tanto em ambiente aeróbico quanto em anaeróbico), sendo que 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 fluidos de perfuração base não aquosa baseados nas leis da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA-US). A legislação ambiental brasileira atual prevê o limite de 6,9% de teor mássico de n-parafina e/ou olefina interna em cascalhos de perfuração descartados em ambiente *offshore*.

No sistema de controle de sólidos, diversos equipamentos realizam a separação do cascalho e do fluido de perfuração. Porém, um equipamento muito importante no processo de redução dos teores de fase orgânica em cascalhos para posterior descarte é o secador de cascalho. Atualmente, a Petrobras S.A. utiliza centrífugas filtrantes como secadores de cascalhos, que são peças fundamentais na adequação dos resíduos aos padrões ambientais de descarte e secundariamente na máxima recuperação de fluido de perfuração.

A centrífuga filtrante consegue atender a legislação atual, no entanto, devido ao alto custo de manutenção, riscos operacionais ligados a esse equipamento e, a depender da granulometria e tipo de rocha, o teor residual de fase orgânica aderida ao cascalho permanece muito próximo do limite ambiental. Desta maneira, uma tecnologia emergente que vem sendo citada na literatura para descontaminação de cascalhos, em substituição aos secadores convencionais, é a secagem por micro-ondas.

Sabe-se que as micro-ondas são ondas eletromagnéticas que promovem o aquecimento através da vibração/rotação do momento dipolo das moléculas. Por ser um aquecimento seletivo e a nível molecular, este apresenta diversas vantagens, com relação ao aquecimento convencional. Os resultados reportados na literatura mostram que esta tecnologia, em escala de laboratório, tem potencial para descontaminar cascalhos de perfuração, reduzindo os teores de fase orgânica a níveis abaixo de 1%, em massa. Porém, não existe nenhum equipamento de descontaminação micro-ondas em escala industrial capaz de tratar cascalhos de perfuração a altas vazões e baixo consumo energético, obtendo teores residuais abaixo do previsto pela legislação.

Além de tudo, na fase final da perfuração, ao atingir o reservatório de petróleo, a broca utilizada para perfuração do poço fragmenta as rochas da formação gerando os chamados cascalhos de reservatório. Estes se diferem dos cascalhos de perfuração pelo fato de terem em sua composição petróleo da formação. Cascalhos de reservatórios podem ser perfurados com fluido base aquosa, na qual apresenta como contaminante somente o petróleo da formação, ou podem ser perfurados com fluido base não aquosa, que além da contaminação pelo petróleo os cascalhos passam a ter também a contaminação pela fase orgânica do fluido.

Os componentes presentes no petróleo, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), são altamente tóxicos ao meio ambiente, fazendo-se necessário o tratamento dos cascalhos de reservatórios. Segundo a legislação ambiental brasileira, o teor de HPA permitido para descarte destes cascalhos é de 10 ppm (EPA, 2000). Além disso, a determinação do teor de petróleo em cascalhos de reservatório não é trivial, não havendo uma técnica prática para determinação destes a altas concentrações.

A literatura carece de trabalhos a respeito de remediação de cascalhos de reservatório, uma vez que esta é bem mais complexa que a remediação de solos contaminados artificialmente com petróleo, pois, os cascalhos de reservatórios apresentam petróleo intragranular. A remediação de solos contaminados artificialmente com petróleo e seus derivados tem sido estudada recentemente por pesquisadores e constatou-se que a termorremediação micro-ondas apresenta maiores vantagens no tratamento de solos que outros métodos de remediação.

1.1 – Objetivos

O objetivo central deste trabalho foi o estudo da aplicação industrial das micro-ondas no tratamento de cascalhos de perfuração e na remediação de cascalho de reservatório. Para isso, o trabalho foi dividido em três partes. Na primeira parte abordou-se o desenvolvimento de uma nova técnica de análise de teores de petróleo e água em cascalhos de perfuração. A segunda parte do trabalho foi o estudo da remediação por micro-ondas de cascalhos de reservatórios em escala de bancada e regime batelada. Por fim, na terceira parte do trabalho avaliou-se o desempenho do protótipo semi-industrial de secagem micro-ondas para descontaminação de cascalhos de perfuração em regime contínuo, desenvolvido com parceria entre a Faculdade de Engenharia Química da UFU, ONDATEC S.A e PETROBRAS S.A.

1.1.1 – Método híbrido de análise de teor de petróleo e água em cascalhos

Neste trabalho, foi desenvolvida uma técnica de análise de teor de petróleo e água em cascalhos de reservatório denominada método híbrido, por se tratar do conjunto de três técnicas diferentes de análise. Realizaram-se testes de validação do método com cascalhos de perfuração contaminados artificialmente com petróleo a vários teores. Além disso, este método foi utilizado para determinação do teor de petróleo e água nos cascalhos de reservatório utilizados nos ensaios de remediação micro-ondas.

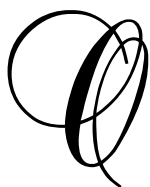
1.1.2 – Remediação de cascalhos de reservatório em escala de bancada

Não havendo estudos reportados na literatura referentes a este tema, foi estudada, em escala de bancada e regime batelada, a remediação micro-ondas de cascalhos de reservatórios perfurados com fluido base aquosa e de cascalhos de reservatórios perfurados com fluido base não aquosa, variando-se o *set-point* da temperatura de controle e energia específica do processo em ambos os estudos.

1.1.3 – Descontaminação de cascalhos de perfuração em escala semi-industrial e regime contínuo

No protótipo semi-industrial foi estudada a viabilidade da unidade na descontaminação de cascalhos contaminados com fluido de perfuração base olefina interna. Foi possível variar a altura da camada de cascalho, pressão de operação, exaustão dos vapores, vazão de alimentação, teor inicial de fase orgânica, set-point da temperatura de controle e tipo de cascalho; obtendo-se como resultados a energia específica, teores residuais de fase orgânica, teores residuais de água, análise química dos líquidos recolhidos, etc. Além disso, foram monitorados os balanços de massa, vazamento de micro-ondas e dissipação de calor pela unidade. Por fim, foi estudada a possível utilização do secador micro-ondas semi-industrial na remediação de cascalhos de reservatório.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



presente capítulo descreve o processo de perfuração de poços de petróleo, assim como as operações destinadas ao tratamento dos cascalhos de perfuração. Além disso, serão abordados alguns aspectos teóricos do aquecimento micro-ondas e sua utilização para descontaminação de cascalhos de perfuração e solos contaminados com petróleo e/ou seus derivados.

2.1 – Processo de perfuração de poços de petróleo e gás

2.1.1 – Petróleo

A principal matéria orgânica que dá origem ao petróleo é originada do processo de sedimentação de micro-organismos e algas marinhas que por milhares de anos sofreram modificações devido à pressão e temperatura. Matérias orgânicas provenientes de vegetais superiores (Gimnospermas e Angiospermas) são mais difíceis de tornar-se matéria-prima do petróleo devido ao meio oxidante onde vivem. (MARQUES, 2011)

Para que o petróleo seja formado, os sedimentos de matéria orgânica devem estar depositados em uma rocha sedimentar, denominada geradora, e livre de circulação de água. Devido ao fluxo de calor oriundo do interior da terra, a temperatura da matéria orgânica vai aumentando e passa por alguns estágios evolutivos. Na faixa de 65°C, fase diagênese, predomina-se a atividade bacteriana que provoca a reorganização celular e transforma a matéria orgânica em querogênio, gerando gases bioquímicos. Em temperaturas de até 165°C, fase catagênese, há a quebra das moléculas de querogênio resultando na formação de hidrocarbonetos líquidos e gás (onde há maior geração de petróleo líquido). Na faixa de 210°C, fase metagênese, as moléculas de hidrocarbonetos líquidos se quebram originando os gases leves, também chamados gases termoquímicos. O incremento de temperatura após essa fase faz com que o petróleo atinja a fase de metamorfismo, na qual há a degradação do hidrocarboneto gerado, deixando como remanescente grafite, gás carbônico e algum resíduo de gás metano. (THOMAS, 2001)

Após ser gerado, o petróleo é migrado da rocha geradora para uma rocha de maior porosidade e permeabilidade chamada rocha reservatório. Não há um consenso sobre os

fenômenos envolvidos nessa migração, que pode ser atribuída à expulsão da água da rocha geradora, que leva consigo o petróleo, ou à existência de micro-fraturas nessa rocha. Para que haja o aprisionamento do petróleo na rocha reservatório, em torno dela é necessário que haja camadas de rochas com baixa porosidade e permeabilidade evitando que o petróleo se desloque até a superfície. Essas rochas são chamadas de rochas selantes e duas classes de rochas selantes por excelência são os folhelhos e rochas salinas (evaporito). (MARQUES, 2011; THOMAS, 2001)

As propriedades físicas do petróleo variam de acordo com o tamanho e proporção dos hidrocarbonetos presentes, teor de enxofre, etc. Para padronizar os tipos de petróleo, em 1921 a *American Petroleum Institute* (API) classificou os petróleos de acordo com seu grau API, que pode ser calculado diretamente através da Equação 2.1, utilizando a densidade do petróleo ($\rho_{\text{petróleo}}$) e da água ($\rho_{\text{água}}$) medidos à 60°F. (PAULINO, 2011; RIAZI, 2005)

$$^{\circ} API = \frac{141,5}{\rho_{\text{petróleo}} / \rho_{\text{água}}} - 131,5 \quad (2.1)$$

Com isso, a classificação API dos petróleos é dividida em:

- **Petróleo leve** - grau API maior que 31,1 (densidade menor que 870 kg/m³);
- **Petróleo médio** - grau API entre 31,1 e 22,3 (densidade entre 870 e 920 kg/m³);
- **Petróleo pesado** - grau API entre 22,3 e 10 (densidade entre 920 e 1000 kg/m³);
- **Petróleo extrapesado** - grau API menor que 10 (densidade maior que 1000 kg/m³);

Outra classificação do petróleo se dá segundo seus constituintes, e visa caracterizar o petróleo de acordo com seus constituintes para medir seu grau de degradação e/ou determinar a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas no seu refino. Segundo Thomas (2001) o petróleo pode ser classificado como:

- **Classe parafínica** (75% ou mais de parafinas) – são petróleos leves ($^{\circ}API > 31,1$) com teor de resinas e asfaltenos menor que 10%, baixa viscosidade, anéis aromáticos simples ou duplos e baixo teor de enxofre;
- **Classe parafínico-naftênico** (50-70% parafinas, >20% de naftênicos) – são petróleos médios com teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%, baixo teor de enxofre, teor de naftênicos entre 25 e 40%;
- **Classe naftênica** (>70% de naftênicos) – Classe aromática intermediária (>50% de hidrocarbonetos aromáticos) – são petróleos não tão comuns, que apresentam baixo

teor de enxofre e se originam da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínico-naftênicos;

- **Classe aromática intermediária** (>50% de hidrocarbonetos aromáticos) – são petróleos pesados, contendo de 10 a 30% de asfaltenos e resinas, teor de enxofre acima de 1%, teor de monoaromáticos baixo e teores de tiofenos e de dibenzotiofenos elevados;
- **Classe aromático-naftênica** (>35% de naftênicos) – são petróleos derivados dos parafínicos e parafínico-naftênicos, teor de resinas e asfaltenos maior que 25% e teor de enxofre entre 0,4 e 1%;
- **Classe aromático-asfáltica** (>35% de asfaltenos e resinas) – são petróleos extrapesados oriundos de um processo de biodegradação avançada com alto teor de asfaltenos e resinas e teor de enxofre de 1 a 9%.

2.1.2 – Perfuração

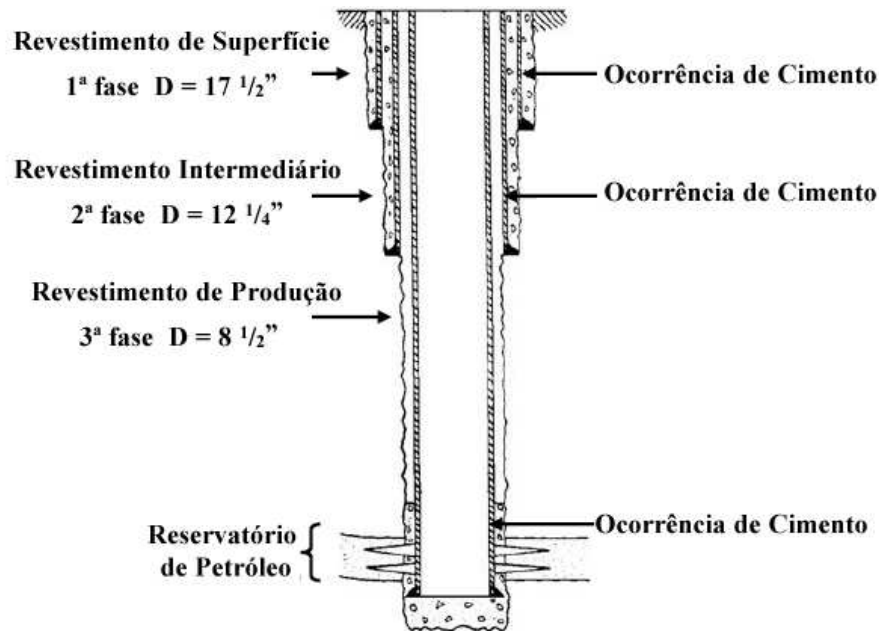
A exploração de petróleo envolve diversas atividades industriais, que podem ser divididas em várias etapas. Primeiramente é feita uma prospecção geofísica, através da qual são encontrados os reservatórios de petróleo sem que haja a necessidade de uma perfuração física. A prospecção também fornece informações sobre a viabilidade econômica da retirada do petróleo do poço, envolvendo todos os custos operacionais de perfuração. (PETRI, 2014)

No local escolhido para a abertura do poço é instalada uma sonda de perfuração, atualmente no Brasil, utiliza-se o método rotativo no qual as rochas são perfuradas pela ação da rotação e peso aplicados a uma broca existente na extremidade da coluna. Os fragmentos de rochas gerados neste processo são denominados cascalhos de perfuração e são transportados, continuamente, até a superfície do poço através do fluido de perfuração. Este fluido é injetado no interior da coluna e retorna à superfície, carreando cascalhos, através do espaço anular formado entre a coluna de perfuração e as paredes do poço. (FIALHO, 2012)

Recentemente, com o intuito de se realizar a perfuração de poços de petróleo sem a utilização de *risers*, o conceito de circulação reversa começou a ser estudado, na qual, é feita a injeção do fluido de perfuração através do espaço anular, entre a coluna e o poço, e o retorno deste fluido é realizado pelo interior da coluna. (SANSONI JÚNIOR, 2005)

O processo de perfuração é realizado por fases, a cada fase perfurada, a coluna é retirada do poço e é inserido um tubo de revestimento posicionado à frente das formações rochosas que estão expostas. Então é bombeada uma pasta de cimento no espaço anular entre

os tubos do revestimento e as paredes do poço. Caso o reservatório de petróleo esteja a uma profundidade maior, a coluna de perfuração é novamente descida no poço, desta vez com um diâmetro de broca menor que a anterior. Na Figura 2.1, pode-se observar um esquema de um poço de petróleo terrestre (*onshore*) perfurado em três fases, com seus respectivos diâmetros, até a chegada do reservatório de petróleo. (PANISSET, 2014)



fonte adaptada: PANISSET, 2014

Figura 2.1 – Fases da perfuração de um poço de petróleo *onshore*.

Como citado anteriormente, o fluido de perfuração é responsável pelo transporte dos cascalhos do fundo do poço até a superfície. Além disso, ele desempenha diversas outras funções importantes. Segundo ASME (2005), o fluido de perfuração promove a estabilidade física e química das paredes do poço sendo ainda responsável pela lubrificação, limpeza da coluna e resfriamento da broca. Além do mais, controla as pressões do poço e transmite carga hidráulica à broca e aos motores de fundo. Ao mesmo tempo atua como canal para a transmissão de informações sobre parâmetros de perfuração ou geológicos obtida pelo sistema de aquisição de dados para a superfície.

A seguir serão apresentadas algumas definições e classificações dos fluidos de perfuração comumente utilizados.

2.1.3 – Fluido de perfuração

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de líquidos e/ou gases, com aditivos químicos que são responsáveis pelo controle de algumas propriedades do mesmo, como: viscosidade, densidade, estabilidade de emulsão, permeabilidade, pH, etc. Esses fluidos

podem ser classificados segundo a fase contínua da emulsão, sendo divididos em Fluidos Pneumáticos (FP), Fluidos Base Aquosa (FBA) e Fluidos Base Não aquosa (FBNA). Normalmente, para a escolha do tipo de fluido, são consideradas as demandas técnicas associadas ao poço, ao seu custo, e as restrições ambientais e logísticas do poço que está sendo perfurado. (PETRI, 2014)

2.1.3.1 – *Fluidos pneumáticos*

Os fluidos pneumáticos são aqueles em que ar puro ou outro gás (nitrogênio usualmente) são usados em parte ou como todo o fluido de perfuração. Por apresentarem baixa densidade são indicados para uso na perfuração de zonas de perda severa de circulação, reservatórios depletados, rochas duras e zonas de interesse sensíveis ao dano à formação (PETRI, 2014). São exemplos de fluidos pneumáticos o ar puro ou gás, a névoa, a espuma e o fluido aerado. Segundo Panisset (2014):

Os fluidos de ar puro ou gás são utilizados quando se necessita de um aumento na taxa de penetração em formações duras como basalto ou diabásio. Neste tipo de fluido o ar (ou gás) é injetado no poço como fluido circulante. O fluido névoa é uma dispersão grosseira de um líquido, com surfactante, em um gás para formar uma névoa. O seu uso visa aumentar a taxa de penetração em formações muito consolidadas.

Já o fluido espuma é obtido pela dispersão de um gás em um líquido com a presença de um agente espumante e por apresentar um excelente carregamento de cascalhos e baixa densidade é utilizado na perfuração de rochas muito consolidadas e em zonas de perda de circulação. O fluido aerado trata-se da dispersão de um gás (ar ou nitrogênio) no fluido de perfuração que reduz a densidade média do mesmo, resultando em menores pressões hidrostáticas ao longo da perfuração.

2.1.3.2 – *Fluidos base aquosa*

O fluido base aquosa é constituído, basicamente, de água (doce, salgada ou dura) misturada com alguns aditivos. Esses aditivos são compostos por material inerte (argila e barita), polímeros altamente biodegradáveis (goma xantana e hidróxi-propil amido) e sais (cloreto de sódio e potássio). Por este motivo eles impactam menos o meio ambiente. Atualmente, o FBA tem sido bastante utilizado na perfuração das fases iniciais de um poço

marítimo, na qual não apresenta retorno de fluido e cascalho até a superfície e por isso o fluido acaba sendo direcionado para o fundo do mar. (PANISSET, 2014)

Conforme descrito por Petri (2014), os fluidos base aquosa podem ser divididos em três subgrupos:

O primeiro subgrupo é composto pelos Fluidos Argilosos, que são à base de água e contém argilas naturais e/ou industrializadas como principal agente viscosificante. São exemplos os fluidos nativos, convencionais, convencionais com obturante, com cal, com hidróxidos metálicos.

O segundo subgrupo são os Fluidos Poliméricos, que contém polímeros atuando como agentes viscosificantes, redutores de filtrado, inibidores de hidratação de argila, etc. São indicados para perfuração de zonas de baixa a média reatividade e se destacam neste grupo os fluidos catiônicos, salgados tratados com poliacrilamida, baixo teor de sólidos, salgado com NaCl tratado com polímeros, salgado com KCl tratado com polímeros, isentos de cloretos.

O terceiro subgrupo são os Fluidos *Drill In*, que também são fluidos poliméricos, e que são especialmente formulados para perfuração da zona de interesse gerando rebocos de fácil remoção e baixo potencial de dano. Esses fluidos contemplam características de fluido de perfuração e de fluido de completação. São exemplo os fluidos biopolimérico com CaCO_3 e não aquoso.

Normalmente, os fluidos base aquosa apresentam argilas altamente hidrofílicas em sua composição que reagem quimicamente com a água do fluido de perfuração ou de lençóis d'água, provocando o inchamento da argila. Este fenômeno promove a intrusão de argila nos poros das formações cortadas pela broca, gerando uma barreira que paralisa ou restringe o fluxo da produção de petróleo, além disso, provoca a instabilidade e perda de fluido para as formações. Devido a tais dificuldades, os fluidos de perfuração base aquosa não conseguiram acompanhar os novos desafios que foram surgindo com a evolução da tecnologia, como a perfuração direcional ou em águas profundas. (SCHAFFEL, 2002)

2.1.3.3 – Fluidos base não aquosa

Esse fluido é constituído de uma fase não aquosa hidrofóbica que segundo Gonçalves (2003), lhe conferem vantagens e desvantagens com relação aos fluidos base aquosa, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens do fluido base não aquosa segundo Gonçalves (2003).

Vantagens	Desvantagens
Melhora a estabilidade do poço	São inflamáveis
Pouca interação com argilas reativas	Contém componentes químicos que desgastam elementos de borracha
Redução de problemas na perfuração de evaporitos	Óleos não gelificam
Propriedades do fluido mais estáveis	São difíceis de viscosificar, dificultando adensamento
Maior resistência à contaminação	Contém alguns elementos tóxicos ao meio ambiente
Redução no alargamento do poço	Baixa biodegradabilidade
Melhor produção em arenitos contendo argilas	Alta solvência em gases encontrados durante a perfuração, dificultando a detecção de <i>kicks</i>
Possível reaproveitamento do fluido, tornando-o atrativo economicamente	Descontaminação dos cascalhos devido a restrições ambientais de descarte
Baixa taxa de corrosão e baixo coeficiente de atrito	Menores taxas de penetração

Os fluidos base não aquosa possuem em sua composição um óleo, que é originado desde produtos de refino de petróleo e derivados sintéticos provenientes de óleos vegetais até moléculas sintetizadas a partir de frações de hidrocarbonetos (PANISSET, 2014). Por essa razão, segundo Gonçalves (2003), a fase não aquosa presente no fluido de perfuração pode ser dividida em três grupos (I, II e III).

- **Fluido base não aquosa - Grupo I:** apresentam elevado teor de aromáticos em sua composição (20-40%), obtendo teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos acima de 0,35%. As vantagens de se empregar bases não aquosas deste grupo estão associadas aos seus baixos custos, grande disponibilidade, baixa viscosidade e facilidade em formar emulsões com água devido ao seu alto teor de moléculas aromáticas. Fazem parte desse grupo os fluidos fabricados a partir do óleo diesel e óleo mineral, ambos formados pelo próprio petróleo ou mesmo um produto direto do refino do petróleo.
- **Fluido base não aquosa – Grupo II:** podem apresentar determinados teores de aromáticos, porém não são tão elevados quanto o Grupo I. A destilação controlada de petróleos parafínicos proporciona um teor de teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na faixa de 0,001 % a 0,35%.
- **Fluido base não aquosa – Grupo III:** apresenta baixo ou negligenciável teor de aromáticos e teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos abaixo de 0,001%.

Neste grupo, os óleos utilizados são obtidos através de reações químicas de compostos relativamente puros ou por separações especiais. São chamados de fluido de perfuração base não aquosa, pois, são utilizados como base os óleos sintéticos como: olefinas interna, linear alfa-olefina, n-parafinas, iso-parafinas, éteres, ésteres metílicos ou etílicos, ésteres de cadeia longa, acetais, etc.

Na fabricação do fluido de perfuração base não aquosa, a utilização somente de óleo gera um fluido com propriedades reológicas newtonianas, não podendo ser utilizado no transporte de cascalhos de perfuração. Por essa razão, ao invés de utilizar o óleo puro é utilizado uma emulsão óleo-água para gerar perfis reológicos pseudoplásticos que facilitam a operação com fluido e o transporte, por arraste, do cascalho. (PETRI, 2014)

Porém, a adição de água ao já mencionado problema de interação do fluido com rochas argilominerais, o que pode ser minimizado empregando salmouras de cloreto de sódio ou cloreto de cálcio. Além disso, a emulsão óleo-água deve ser estável, para isso são adicionados agentes tensoativos com características oleofílicas e hidrofílicas. Agentes alcalinizantes, que saponificam os ácidos graxos presentes nos emulsificantes, são utilizados para tornar o fluido alcalino neutralizando qualquer gás ácido presente no poço. São adicionados ao fluido agentes redutores de filtrado para diminuir a permeabilidade do mesmo. Para manutenção ou adaptação das propriedades reológicas e gravimétricas são incorporados agentes viscosificantes e adensantes. (PETRI, 2014; GONÇALVES, 2003)

Durante a perfuração de um poço, o fluido de perfuração chega até a superfície arrastando consigo cascalho da perfuração. Estes cascalhos devem ser separados do fluido para que os mesmos possam ser descartados e o fluido reinjetado no poço. A possibilidade de reutilização do fluido de perfuração é um dos motivos que tornam o fluido base não aquosa mais economicamente viável com relação aos outros tipos de fluidos. A separação de fluido do cascalho é feito através de equipamentos de separação física em um sistema chamado controle de sólidos. (GONÇALVES, 2003)

2.1.4 – Sistema de controle de sólidos

O sistema de controle de sólidos tem por objetivo a redução global do custo de perfuração, removendo de forma eficiente os sólidos perfurados e minimizando a perda de fluidos aderidos aos cascalhos. Os equipamentos utilizados neste sistema são usualmente empregados na indústria da mineração que, com o tempo, foram sendo adaptados e otimizados para operação de separação de cascalhos e fluido de perfuração. (PEREIRA, 2013)

As configurações e equipamentos do sistema de controle de sólidos dependem do tipo e propriedades do fluido. No cenário brasileiro, os equipamentos mais comuns são: desgaseificador, peneiras vibratórias, tanques de decantação, hidrociclones, centrífugas decantadoras e secadores de cascalhos. A Figura 2.2 mostra um esquema da planta de controle de sólidos brasileira de uma perfuração com fluido base não aquosa.

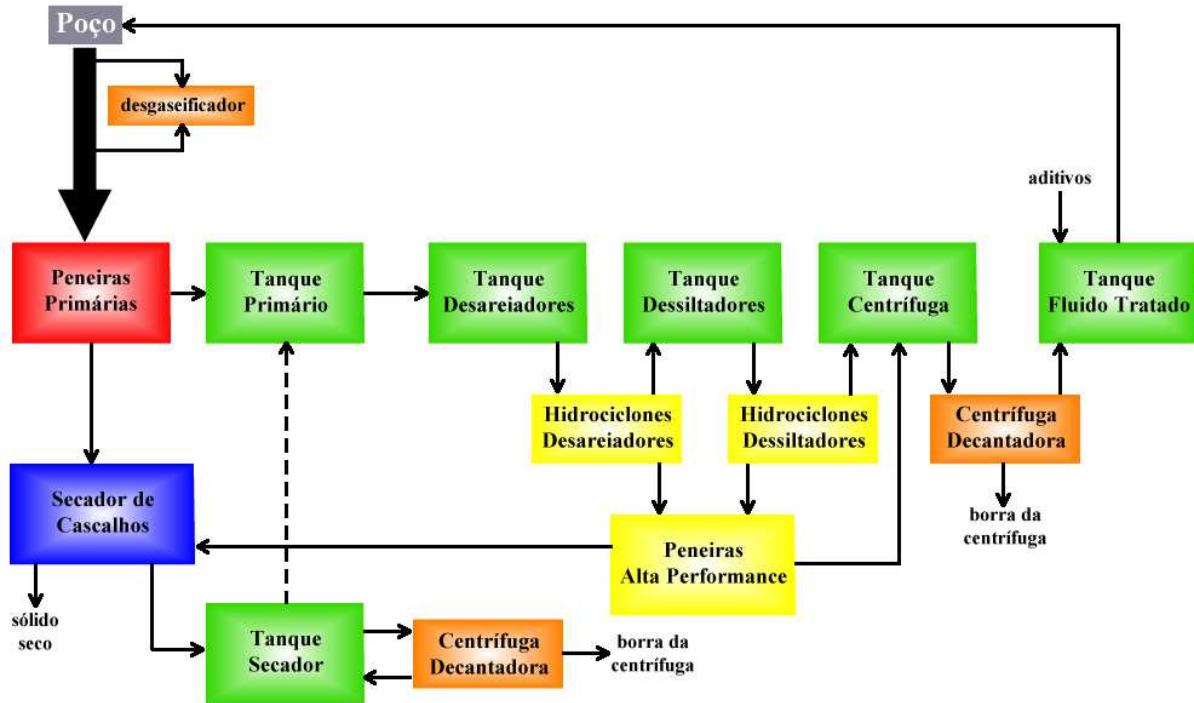


Figura 2.2 – Esquema da planta de controle de sólidos brasileira.

Os fragmentos de rocha e o fluido de perfuração que saem do poço são injetados no sistema de controle de sólidos, passando primeiramente por um desgaseificador atmosférico que só é utilizado quando o fluido encontra-se contaminado por um gás. Após isso, a mistura de cascalhos e fluido de perfuração passa pelas peneiras primárias, também chamadas de *scalper*.

Essas peneiras apresentam um movimento oscilatório elíptico, circular ou linear, que promovem a movimentação das partículas sólidas levando à rápida separação do fluido e dos sólidos. Peneiras com movimento oscilatório elíptico possuem um ângulo de inclinação negativo reduzindo o tempo de retenção do sólido e limitando a capacidade de processamento. Peneiras com movimento circular não apresentam ângulo de inclinação o que possibilita trabalhar com múltiplas telas e malhas mais finas. Já peneiras com movimento linear apresentam ângulo de inclinação positivo, retendo mais fluido e possibilitando trabalhar com telas de malha mais finas (200 *mesh*). (PETRI, 2014; PANISSET, 2014)

Normalmente, as peneiras primárias apresentam abertura entre 10 e 40 mesh e são responsáveis por reter partículas com granulometria na faixa de cascalho e areia segundo a norma ABNT NBR 6502/95. Os sólidos retidos na peneira são levados ao secador de cascalho e o material passante da peneira é levado para um tanque primário. O líquido transbordado deste tanque é levado para o tanque da bateria de hidrociclones desareidores. (ASME, 2005)

Os desareidores são hidrociclones com diâmetros que variam entre 4 e 12 in. Apresentam capacidade de processamento entre 50 e 500 gpm e são utilizados para remover sólidos na faixa granulométrica de areia (ABNT NBR 6502/95). O resíduo que sai do *underflow* da bateria de hidrociclones desareidores é enviado às peneiras de alto desempenho e o líquido do *overflow* é enviado ao tanque da bateria de dessiltadores. (PETRI, 2014)

Os dessiltadores são hidrociclones responsáveis por remover partículas na faixa granulométrica de silte (ABNT NBR 6502/95). Apresentam diâmetro de 4 a 5 in e um ponto de corte médio entre 15 e 20 μm . O resíduo do *underflow* destes hidrociclones é enviado às peneiras de alto desempenho e o líquido do *overflow* é enviado ao tanque da centrífuga decantadora. (PETRI, 2014)

A centrífuga decantadora tem a função de recuperar o restante do fluido aderido aos cascalhos e remover partículas com diâmetro de corte na faixa de 5 a 10 μm . O funcionamento da centrífuga se baseia no princípio de submeter o material a altas forças G, acelerando a taxa de sedimentação dos sólidos. É formada por um tambor rotativo e uma rosca sem fim no centro do tambor. Durante a centrifugação, os líquidos e sólidos finos vão em direção à parede do tambor e são levados ao *overflow* do equipamento. Enquanto as partículas maiores se concentram na parte externa da camada e são transportadas pela rosca sem fim em direção ao *underflow*. (MOREIRA, 2011)

O fluido recuperado pelo *overflow* da centrífuga decantadora é enviado a um tanque de fluido tratado. Neste tanque as propriedades físico-químicas que o fluido perdeu são recuperadas, adicionando alguns aditivos, podendo ser reinjetado ao poço. O resíduo do *underflow* da centrífuga é chamado borra da centrífuga e não há mais tratamento para ele. A borra da centrífuga é misturada com o resíduo do secador de cascalhos até atingir os limites ambientais de descarte. (PANISSET, 2014)

O líquido descartado pelo *underflow* da bateria de desareidores e dessiltadores passa pelas peneiras de alta performance. Essas peneiras são mais complexas e versáteis que as peneiras primárias e conseguem separar partículas mais finas, pois utilizam telas de 200 a 325 API. O material retido pela peneira é enviado ao secador de cascalho, enquanto o líquido

passante é enviado ao tanque da centrífuga decantadora. O conjunto formado pelas baterias de hidrociclones, desareiaadores e dessiltadores, juntamente com a peneira de alta performance são chamado de *Mud Cleaner*. (PETRI, 2014)

Os sólidos retidos pela peneira primária e a peneira de alta performance são tratados pelo secador de cascalho. O líquido recuperado após o tratamento no secador de cascalho é enviado a um tanque do secador e o sólido seco é descartado, desde que o teor de base não aquosa esteja dentro das normas ambientais de descarte.

O líquido do tanque do secador é tratado por uma centrífuga decantadora dedicada, que vai recuperar o restante do fluido e separar os sólidos mais finos. Caso o líquido que sai do secador não apresente sólidos ou esteja dentro dos padrões, a centrífuga decantadora dedicada não é utilizada. A borra da centrífuga dedicada é misturada com o resíduo seco do secador de cascalhos até atingir os limites ambientais de descarte. Já o líquido do tanque do secador retorna para o tanque primário fechando o ciclo de processo.

O secador de cascalhos não é um equipamento integrante do sistema de controle de sólidos, mas é de suma importância para adequação dos cascalhos à legislação ambiental. Na Europa e nos Estados Unidos essa legislação existe há alguns anos e é bastante rígida. A Comissão Oslo/Paris (OSPAR) estabeleceu que o teor de óleo nos cascalhos descartados em alto mar, na costa Européia, deve ser inferior a 1%, em massa. (PEREIRA, 2013)

No Brasil, os limites de hidrocarbonetos presentes nos cascalhos, de descarte em alto mar, são determinados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) e seguem as mesmas exigências ambientais previstas pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA). Essa lei prevê que o teor máximo para descarte de cascalhos de perfuração contaminados com ésteres vegetais ou ésteres de baixa viscosidade é 9,4% e para olefinas internas de C_{16} a C_{18} é 6,9%. Descarte de fluido base diesel é terminalmente proibido, pois contém muitos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de alta toxicidade. (EPA, 2000)

A operação de secagem do cascalho é uma etapa do sistema de controle de sólidos que não necessariamente tem que estar junto com a perfuração. Em perfurações marítimas, por exemplo, o cascalho que sai das peneiras é levado até a costa para que o mesmo seja tratado. No Brasil, existem vários tipos de secadores de cascalhos utilizados para descontaminação de cascalhos de perfuração.

2.1.5 – Tratamento dos cascalhos de perfuração

Na literatura são relatados diferentes tipos de técnicas, empregadas por diferentes secadores, destinados à secagem de cascalhos com fluido de perfuração. Além disso, os resíduos de perfuração, que são cascalhos e fluidos, na maioria das vezes são depositados em aterros industriais monitorados ou em aterros com diluição.

Nos aterros monitorados o cascalho é deixado em um local impermeável por período indeterminado. Nos aterros com diluição, solo sem contaminação é misturado ao cascalho de perfuração para diminuir seu teor de contaminantes ($<3\%$) e é então enterrado a uma profundidade de 1,5 m com solo não contaminado, possibilitando assim a utilização do local para agricultura, uma vez que as raízes não penetram essa profundidade. Porém a técnica de aterro não é muito utilizada atualmente devido ao seu alto custo e pela grande quantidade de cascalho existente para tratamento. (SOUZA & LIMA, 2002)

Existem também alguns pesquisadores que estão estudando a potencialidade de utilização do cascalho de perfuração em materiais de construção. Este cascalho de perfuração funciona como substituinte de parte da areia natural presente em blocos de concretos para pavimentação intertravada, concreto armado, materiais cerâmicos e cimentícios. (MENEZES & PAULA, 2014; PIRES, 2009)

Um método que é utilizado para o descarte do cascalho de perfuração sem utilização de secador de cascalho é a injeção de cascalhos em poços com fratura de formações. Neste método, são feitas injeções periódicas ou contínuas de cascalhos com fluido no poço que apresenta uma fratura na formação. O material escoia pelas camadas permeáveis da formação até encontrar uma rocha impermeável e não fraturável. Após a injeção do cascalho e fluido o revestimento é colocado e a perfuração continua. Para utilizar este método é importante que as formações geológicas estejam situadas abaixo dos aquíferos de água potável. (SOUZA, 2002)

A técnica de micro-encapsulamento apresentada por Quintero *et al.* (2001) apresentou resultados satisfatórios para adequação dos cascalhos, inicialmente a 17% de óleo, à teores residuais abaixo de 0,0097% de óleo. A técnica baseia-se na aplicação de um emulsificante ao cascalho, separando os hidrocarbonetos em gotículas menores que 10 μm , em seguida aplicação de um silicato alcalino ao óleo emulsificado, produzindo capsulas de sílica inerte ao redor das micro-gotas de óleo. O custo desta técnica ainda não é comercialmente competitivo.

A centrífuga filtrante é um equipamento bastante utilizado no tratamento de cascalhos de perfuração e é formada por um tronco cônico rotativo dotado de aletas raspadoras que arremessa o material contra uma tela estacionária (30 a 65 *mesh*), que impede a passagem de

sólidos mais grosseiros. O fluido recuperado juntamente com os sólidos que conseguem passar pela tela são estocados em um tanque enquanto a torta formada sobre a superfície interna da tela é raspado pelas aletas e cai para fora do equipamento. A vazão de processamento deste equipamento chega a 60 t/h e pode chegar a teores entre 1 e 5% de base orgânica aderida no cascalho. Devido à grande variabilidade do tamanho de partículas, forma das partículas e teor de fluido aderido ao cascalho, a centrífuga filtrante não consegue tratar, em fluxo contínuo, o cascalho à teores abaixo dos limites permitidos pela legislação. Além disso o custo de manutenção (troca de telas) deste equipamento é bastante elevado e demanda um grande tempo de parada para manutenção. (PEREIRA, 2013)

No trabalho de Panisset (2014), o autor estuda um novo equipamento utilizado no tratamento de cascalhos de perfuração chamado *Vacuum Conveyed System* (VCS), também conhecido por *Mudcube*. Este equipamento consiste em uma tela metálica (API 120, 170 ou 200) montada em cima de uma esteira transportadora. Durante o transporte do cascalho é aplicado uma pressão inferior à pressão atmosférica, gerando um efeito de sucção na tela. É aplicada também uma vibração nesta tela para auxiliar na movimentação do cascalho e para evitar o tamponamento da tela. Este equipamento consegue operar vazões altas como 140 t/h reduzindo o teor de fase orgânica no cascalho a 2%, em massa.

O método de incineração é mostrado por Toledo (2014) como sendo um processo aplicado para destinação final de vários tipos de resíduos, submetendo-os à queima em altas temperaturas, porém com abundante geração de gases poluentes. Tem por objetivo reduzir ou destruir a matéria orgânica e decompor os poluentes inorgânicos. Porém, essa incineração pode emitir poluentes à atmosfera.

A dessorção térmica tem como princípio a vaporização dos componentes voláteis do cascalho através de alguma fonte de calor. O processo ocorre vaporizando-se primeiramente a água, em seguida ocorre a vaporização da fase orgânica, à medida que vai atingindo as temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos. (PETRI *et al.* 2015)

Segundo EPA (1994), a unidade de dessorção térmica (*Thermal Desorption Unit* – TDU) utiliza um tambor rotativo aquecido indiretamente por queimadores à diesel. Os vapores gerados são exauridos na parte superior do tambor enquanto a poeira arrastada pela fase gasosa é retida por um filtro. O equipamento pode chegar a uma capacidade de 2 t/h, obtém teores de fase orgânica residual entre 0,3 e 1% e pode operar a uma faixa de temperatura entre 150 e 560°C. Pelo fato de apresentar temperaturas de operações altas, este equipamento pode ser categorizado como HTTD (*High Temperature Thermal Desorption*).

Já o equipamento de dessorção por rosca sem fim oca (*Hollow Screw Flight Dryer*) utiliza uma rosca sem fim oca por onde passa o fluido aquecedor. O cascalho vai absorvendo calor enquanto é transportado pela rosca sem fim e os vapores que vão sendo gerados são exauridos pela parte superior do equipamento. Este equipamento é categorizado como LTTD, mas para conservar as propriedades da fase orgânica, trabalham a uma temperatura entre 204 e 260 °C. O teor final de contaminantes orgânicos no cascalho pode chegar a teores inferiores a 1%. (EPA, 1997)

Em equipamentos de dessorção térmica, a geração de calor pode ser feita através de métodos mecânicos. Nas unidades de dessorção termomecânica (*Thermomechanical Cuttings Cleaner – TCC*) o cascalho é moído pelo impacto dos martelos até se converter em um pó muito fino, gerando atrito e calor durante o processo. As temperaturas típicas desta unidade são entre 240°C e 300°C e por essa razão é considerado um LTTD (*Low Temperature Thermal Desorption*). Os vapores gerados passam por um ciclone para retirar a poeira gerada e em seguida em dois estágios de condensadores. Esta unidade consegue operar a uma vazão entre 3 e 5 t/h de cascalhos e uma energia específica entre 0,28 e 0,20 kWh/kg. Esta tecnologia tem potencial para entrega de cascalhos com teor de fase orgânica abaixo de 1%, em massa. (ORMELOH, 2014; PEREIRA, 2013)

Em uma parceria feita entre a Petrobras S.A e a Albrecht Equipamentos Industriais Ltda, foi desenvolvida a tecnologia de Tratamento Térmico de Resíduos e Materiais Multifásicos (TTRM+). Esta tecnologia demonstra um quadro positivo para aplicabilidade em resíduos de alguns subprodutos da cadeia produtiva da Petrobras, assim como para insumos das Unidades de Recuperação Secundária de Hidrocarbonetos (URSH). O material recuperado é de ótima qualidade para ser empregado no refino e os sólidos orgânicos residuais do processo apresentam grande potencial de aplicação. Apresenta 4 estágios, dos quais o 1º estágio é onde ocorre evaporação da água e hidrocarbonetos leves, no 2º estágio ocorre a dessorção térmica do óleo presente no cascalho ou substrato, no 3º estágio ocorre o craqueamento da fração orgânica pesada restante e mantém agregados os sedimentos inorgânicos e o 4º estágio é a zona pós-processamento onde podem ser aplicados os processos de inertização do subproduto sólido gerado. O tempo de residência do material neste equipamento é de 50 minutos. (AZEVEDO, 2014)

Durante a perfuração da rocha reservatório, além da contaminação do cascalho pela fase orgânica do fluido de perfuração, pode ocorrer também a contaminação pelo petróleo da formação, que apresenta compostos muito tóxicos como aromáticos e HPA.

O descarte de cascalhos contaminados com petróleo só é permitido após sua remediação, pois apresentam uma toxicidade muito alta se comparada com a toxicidade de hidrocarbonetos parafínicos. A legislação ambiental prevê um teor máximo de HPA em cascalhos na ordem de 10 ppm. (MELTON *et al.*, 2000)

Além da utilização em tratamento de cascalhos com fluido de perfuração, o TTRM+ também é visto como uma alternativa para a remediação de cascalhos de reservatório, ou seja, cascalhos de perfuração contaminados com petróleo da formação.

Não existe um equipamento específico capaz de promover de forma isolada a remediação de cascalhos de reservatório. Porém, a união de diversas tecnologias é capaz de fazer a remediação de solos contaminados com petróleo. A seguir serão mostradas algumas destas tecnologias.

2.1.6 – Remediação de solos contaminados com óleos

Solos contaminados com hidrocarbonetos provenientes do petróleo representam um perigo ao meio ambiente. A degradação natural do petróleo é lenta e por essa razão a técnica de biorremediação tem sido usada para remediação de solos contaminados com petróleo. Nesta técnica a biodegradação natural do petróleo é acelerada por bactérias ou por tratamentos de controle de aeração e temperatura (QIN *et al.*, 2013). Além disso, a técnica de fitorremediação pode ser usada em conjunto ou de maneira separada para auxiliar neste processo de degradação.

Este método baseia-se na utilização de plantas, pois as raízes de algumas plantas aceleram a degradação de componentes tóxicos do petróleo (MERKL *et al.*, 2005). Ambos os métodos dependem de reações biológicas e por isso apresentam um longo tempo de duração ligado a uma baixa capacidade de processamento e alto custo.

Alguns autores propõem métodos de quimiorremediação para remediação de solos contaminados com petróleo. Este método baseia-se na utilização de produtos químicos para ocorrer reações de oxidação dos hidrocarbonetos do petróleo. Alguns produtos utilizados são: peróxido de hidrogênio, persulfato, peroximonosulfato, permanganato e ozônio (DO *et al.*, 2009; BOCOS *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2007).

Além das reações de oxidação, são utilizadas também as extrações por solventes, extrações por arraste a vapor e flotação na remediação de solos contaminados com petróleo. (GAN *et al.*, 2009, LEE *et al.*, 2001; AL-OTOOM, 2009). Estes métodos apresentam alto custo pelo fato de haver a necessidade de separação e reciclo do solvente após o tratamento.

Métodos térmicos também são usados na remediação de solos com petróleo, é a chamada termorremediação. A incineração, mostrada anteriormente, também pode ser aplicada para retirar todo o petróleo do solo. Para isso são utilizadas temperaturas acima de 800°C, nas quais ocorre a queima dos hidrocarbonetos presentes no petróleo. Porém, esta queima pode emitir poluentes à atmosfera (ANTHONY & WANG, 2006; BUCALA *et al.*, 1994).

Outro método de termorremediação é a dessorção térmica, que é a vaporização dos componentes voláteis do petróleo através de alguma fonte de aquecimento. Pina *et al.* (2002) investigaram a termorremediação, através de dessorção térmica por aquecimento convencional. Estes autores trataram um solo contaminado com diesel a uma temperatura entre 400 e 900°C, e foi obtida uma eficiência de remoção entre 89 e 98%.

Alguns trabalhos da literatura mostram que o tratamento por micro-ondas tem potencial para utilização na descontaminação de cascalhos de perfuração e na remediação de solos contaminados com petróleo e seus derivados. A seguir serão apresentados algumas definições a respeito das micro-ondas e alguns trabalhos referentes à descontaminação e remediação utilizando as micro-ondas.

2.2 – Tecnologia micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequências que variam de 300 a 300000 MHz. Neste intervalo as micro-ondas podem ser divididas em faixas de frequência segundo a Comissão Federal de Comunicações dos EUA (Federal Communications Commission – FCC).

- Faixa entre 300 MHz e 3000 MHz – UHF (*Ultra High Frequencies*);
- Faixa entre 3000 MHz e 30000 MHz – SHF (*Super High Frequencies*);
- Faixa entre 30000 MHz e 300000 MHz – EHF (*Extra High Frequencies*).

Dentro das referidas faixas, as mesmas são divididas em bandas conforme descrito na Tabela 2.2. (MAI *et al.*, 2008)

A aplicação das micro-ondas é diversa e cada equipamento utiliza uma faixa de frequência para seu funcionamento. De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e as Leis internacionais de Rádio, quatro frequências são permitidas mundialmente para uso em fornos micro-ondas sendo elas: 915 MHz (industrial), 2450 MHz (científico e doméstico), 5800 e 24125 MHz (área médica). A frequência mais utilizada para fornos micro-ondas domésticos é 2450 MHz pelo fato de ser a mesma frequência de

ressonância das moléculas de água. A frequência de 915 MHz é bastante utilizada em equipamentos industriais de aquecimento micro-ondas por apresentar uma alta profundidade de penetração. (PECORARO *et al.*, 1997)

Tabela 2.2 – Designação das bandas para as faixas micro-ondas.

Banda	Frequência	Banda	Frequência
L	1 a 2 GHz	Q	30 a 50 GHz
S	2 a 4 GHz	U	40 a 60 GHz
C	4 a 8 GHz	V	50 a 75 GHz
X	8 a 12 GHz	E	60 a 90 GHz
K _u	12 a 18 GHz	W	75 a 110 GHz
K	18 a 26 GHz	F	90 a 140 GHz
K _a	26 a 40 GHz	D	110 a 170 GHz

A eficiência de conversão de energia elétrica em onda eletromagnética em fornos micro-ondas varia de 50 a 75% para frequência de 2450 MHz e 80 a 85% para frequência de 915 MHz. (HAQUE, 1999)

O aquecimento dos materiais através das micro-ondas é feito por meio da rotação dos dipolos permanentes das moléculas. Uma onda eletromagnética se deslocando no espaço gera uma oscilação no campo eletromagnético da região por onde ela passa. Com isso, o dipolo presente nas moléculas tende a se alinhar com o campo magnético, acompanhando as oscilações da onda eletromagnética. Essa rotação do dipolo faz aumentar a energia cinética das moléculas, ocorrendo o aumento da temperatura. Para moléculas com dipolo induzido ocorre o mesmo fenômeno, mas com intensidades menores. (PANISSET, 2014)

Baixas frequências (menores que 100 MHz) fazem com que os dipolos sigam facilmente as mudanças no campo sem haver dissipação de calor. Já nas frequências altas (acima de 1 THz), as moléculas não conseguem responder ao campo eletromagnético. Em frequências na faixa das micro-ondas, o atraso da fase dos dipolos sobre o campo elétrico faz absorver energia e aumenta a perda dielétrica dada pela relaxação do dipolo. (HAQUE, 1999)

Existe outro mecanismo de aquecimento que acontece durante o aquecimento micro-ondas, que é a oscilação de partículas com carga. O calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes com o solvente. Por essa razão, o aquecimento micro-ondas é

dito aquecimento seletivo, pois moléculas com maior afinidade às micro-ondas tendem a aquecer mais rapidamente do que moléculas com baixa afinidade. (SANSEVERINO, 2002)

Em geral, substâncias polares são boas absorvedoras de micro-ondas (H_2O , HCl , CH_3OH). Substâncias menos polares ou substâncias com momento de dipolo nulo absorvem pouco as micro-ondas (C_7H_{16} , CCl_4 , CO_2). Materiais cristalinos com estrutura altamente ordenada e alguns outros materiais são considerados transparentes às micro-ondas (insuladores), pois permitem a passagem da onda eletromagnética sem haver absorção. Metais refletem as ondas eletromagnéticas (condutores), por essa razão não são aquecidos pelas micro-ondas e são indicados para construção das paredes da cavidade e das guias de onda. (SANSEVERINO, 2002)

Existem outros meios de diferenciar materiais bons absorvedores e materiais ruins absorvedores. A propagação da energia eletromagnética através do material é associada com valores numéricos de permissividade elétrica (ϵ) que pode ser expressa em função da constante dielétrica (ϵ') e do fator de perda dielétrica (ϵ'') conforme a Equação 2.2. Além da diferença de valores entre materiais, os valores de permissividade elétrica podem variar com a frequência, temperatura, teor de umidade, estado físico e composição do material. (MEHDIZADEH, 2010; MEREDITH, 1998)

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

O ângulo de perda dielétrica (δ) é a diferença de fase entre o campo elétrico e a polarização do material. Este é um importante fator, pois a $tg(\delta)$ determina o fator de dissipação que é a habilidade do material de transformar energia recebida em calor. A Equação 2.3 mostra a equação para ângulo de perda dielétrica.

$$\delta = \arctg\left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right) \quad (2.3)$$

Materiais com $tg(\delta) < 0,1$ são considerados insuladores, ou seja, são transparentes às micro-ondas. Já materiais com $tg(\delta) > 0,1$ absorvem bem a energia micro-ondas e transformam a energia recebida em calor. Quanto maior o valor da $tg(\delta)$ melhor absorvedor de micro-ondas é o material. (MEREDITH, 1998)

Além da capacidade de absorver as micro-ondas, o material absorvedor de micro-ondas apresenta a chamada profundidade de penetração. Esse parâmetro mostra a distância, a partir da superfície do material, em que a energia absorvida pelo material decai $\frac{1}{e}$ (0,368) do valor de energia na superfície. A profundidade de penetração (D_p) pode ser calculada através das

propriedades dielétricas e o comprimento de onda (λ) utilizando a equação mostrada na Equação 2.4. O comprimento de onda pode ser calculado pela Equação 2.5, na qual c é a velocidade da luz no vácuo com valor de 299792458 m/s e f é a frequência da onda. O comprimento de onda para fornos micro-ondas de 2450 MHz é de 12,236 CM. (MEREDITH, 1998)

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'}} \frac{1}{\sqrt{\left\{ \left[1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2 \right]^{0.5} - 1 \right\}}} \quad (2.4)$$

$$\lambda = c/f \quad (2.5)$$

Como $\varepsilon'' \leq \varepsilon'$, a Equação 2.4 pode ser simplificada para a Equação 2.6, com uma margem de erro de 10%. A profundidade de penetração não significa que distâncias a partir de D_p não irão ser aquecidas, significa que distâncias a partir de D_p receberão 63,2% ou menos da energia que incidiu sobre o material.

$$D_p = \frac{\lambda\sqrt{\varepsilon'}}{2\pi\varepsilon''} \quad (2.6)$$

Segundo Meredith (1998), a densidade de potência volumétrica (p) dissipada em um material sendo aquecido pelas micro-ondas pode ser calculada pela Equação 2.7, que é derivada das relações de Maxwell, e representa o aquecimento dielétrico do material. Esta equação leva em consideração parâmetros operacionais como frequência da onda e magnitude do campo elétrico ($|E|$), além de parâmetros físicos do material a ser aquecido como fator de perda dielétrica, onde ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo e tem valor de $8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$.

$$p = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon'' f |E|^2 \quad (2.7)$$

Segundo Jia & Jolly (1992), a densidade de potência dissipada em um material dielétrico pode ser escrita integrando o vetor de Poynting, produto vetorial entre campo elétrico e magnético ($E \times H$), sobre uma superfície fechada de um elemento tetraédrico da malha numérica. A Equação 2.8 mostra a fórmula da potência volumétrica dissipada em um material dielétrico. A modelagem completa do aquecimento micro-ondas de um material dielétrico é mostrada no Apêndice A.

$$p = \frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{1}{2} \oint_s (E \times H) dS \right) \quad (2.8)$$

Outra metodologia de calculo da potência dissipada no material é através da Lei de Lambert. Que somente pode ser aplicada se o material, com geometria simples (placa, cilindro ou esfera), apresentar uma espessura maior que a espessura crítica (l_c), calculada através da Equação 2.9. Segundo a Lei de Lambert, a absorção da energia no interior do material se dá de maneira exponencial através do decaimento da energia, assim como mostrado pela Equação 2.10. Onde, p_0 é a densidade de potência na superfície do material, l é a distância de um ponto até a superfície e α é o fator de atenuação mostrada pela Equação 2.11. (AYAPPA *et al.*, 1991)

$$l_c = \frac{2,7}{D_p} - 0,08 \quad (2.9)$$

$$p = p_0 \exp(-2l\alpha) \quad (2.10)$$

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon' \left((1 + tg^2 \delta)^{1/2} - 1 \right)}{2}} \quad (2.11)$$

A densidade de potência volumétrica dissipada pode ser calculada também utilizando calores sensíveis e latentes (quando há mudança de fase), pois, quando não ocorre reação química, a potência dissipada durante o aquecimento micro-ondas apresenta-se como a soma de ambos. Com isso, pode-se calcular a potência dissipada em um material segundo a Equação 2.12, em que M_i e M_f são massa inicial e final do material, respectivamente, T_i e T_f são a temperatura inicial e final do material, c_p é o calor específico à pressão constante e L é o calor latente de vaporização. (MEREDITH, 1998)

$$p = \frac{1}{V} \left[M_i \int_{T_i}^{T_f} c_p dT + (M_i - M_f)L \right] \quad (2.12)$$

A Equação 2.8 é comumente utilizada para padronização de cálculos de potência de saída e eficiência energética, em fornos micro-ondas, de acordo com a norma IEC 60705 (*International Electrotechnical Commission*) e Portaria nº 174/2012 do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). Nesta norma, utiliza-se uma massa inicial de água de 1000g à 22°C, a qual é aquecida pelo equipamento micro-ondas. Durante o aquecimento são monitoradas a temperatura da água e a energia elétrica consumida. A razão entre a potência de saída e a potência dada pela energia elétrica consumida fornece a eficiência energética do equipamento.

A Tabela 2.3 mostra exemplos de valores da constante dielétrica, fator de perda dielétrica, fator de dissipação e profundidade de penetração para alguns materiais da literatura a uma frequência de 2450 MHz e temperatura de 25°C, segundo e Rossi *et al.* (2017).

Tabela 2.3 – Propriedades dielétricas e profundidades de penetração para alguns materiais da literatura à 2450 MHz.

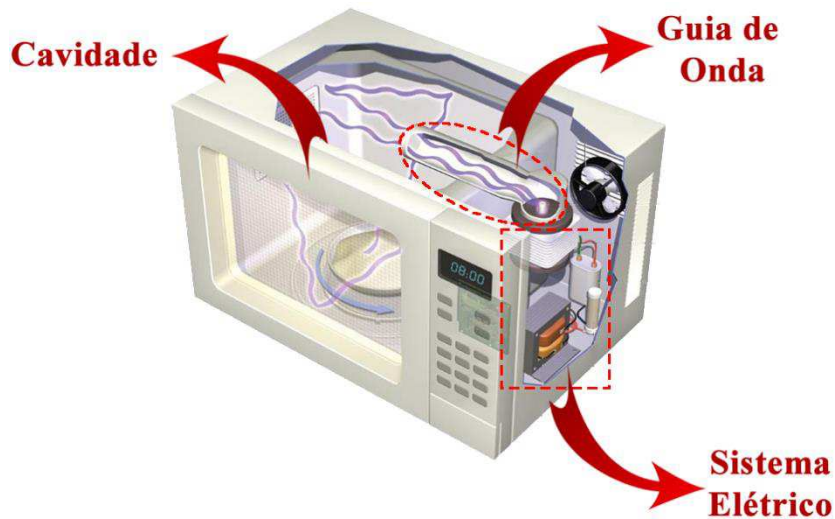
Material	ε' [-]	ε'' [-]	$tg(\delta)$ [-]	D_p [cm] *	Referência
Água (85°C)	56	3	0,0536	4,86	Meredith (1998)
Água (25°C)	77	13	0,1688	1,32	Meredith (1998)
Água (gelo -12°C)	3,2	0,003	0,0009	1165,6	Meredith (1998)
Salmoura (0,5 molal)	68	54	0,7941	0,32	Meredith (1998)
Vidro Borossilicato	4,05	0,005	0,0012	784,1	Meredith (1998)
Porcelana	8,9	0,009	0,0010	645,7	Meredith (1998)
Teflon	2,06	0,0004	0,0002	6989,9	Meredith (1998)
Cascalho de perfuração (0% fluido)	2,101	0,547	0,260	5,20	Rossi <i>et al.</i> (2017)
Fluido de perfuração base n-parafina	8,037	1,409	0,175	3,93	Rossi <i>et al.</i> (2017)
Fluido de perfuração base olefina interna	8,191	1,979	0,241	2,84	Rossi <i>et al.</i> (2017)
n-parafina pura	2,536	0,078	0,031	39,76	Rossi <i>et al.</i> (2017)
olefina interna pura	2,577	0,151	0,058	20,71	Rossi <i>et al.</i> (2017)

* profundidade de penetração calculado através da Equação 2.4

Em equipamentos térmicos, inclusive de aquecimento micro-ondas, um parâmetro muito importante utilizado para comparar os gastos energéticos é a energia específica (EE). A Equação 2.13 mostra a equação da energia específica inicial que expressa a quantidade de potência de saída do equipamento (P) em um determinado tempo (t) por unidade de massa inicial de material (M). (PETRI, 2014)

$$EE = \frac{P \cdot t}{M} \quad (2.13)$$

Um equipamento de aquecimento por micro-ondas pode ser dividido em três partes: Guia de Onda, Cavidade e Sistema Elétrico, que são ilustrados pela Figura 2.3.



Fonte adaptada: <http://www.zmescience.com/science/physics/microwave-oven-from-ww2/>
 Figura 2.3 – Esquema das principais partes de um micro-ondas doméstico.

2.2.1 – Guia de ondas

Guias de onda são estruturas responsáveis por guiar as ondas eletromagnéticas de um ponto a outro. As guias de onda podem ser retangulares, cilíndricas ou coaxiais e a propagação da onda se dá pelas reflexões ocorridas pelas paredes. Um guia de onda ideal é aquele em que as paredes são condutores perfeitos e o interior são isoladores perfeitos, pois desta maneira não haverá dissipação das ondas pelos condutores nem pelos meios dielétricos. Quando as paredes e o interior da guia de ondas não são condutores e isoladores perfeitos, respectivamente, há perdas durante a passagem da onda. Essa potência perdida se chama atenuação e é medida por mW ou dB por comprimento da guia de onda. (POZAR, 1998; MEHDIZADEH, 2010; VIEIRA, 2003)

A propagação da onda no interior da guia de onda pode ser do tipo TE (*transversal electric*) e TM (*transversal magnetic*). Na propagação TE o campo elétrico é transversal à direção de propagação da onda, enquanto o campo magnético é normal à direção de propagação da onda. Na propagação TM ocorre o inverso, o campo elétrico é normal e o campo magnético é transversal à direção de propagação da onda. (IDA E BASTOS, 1997; POZAR, 1998)

A guia de onda deve ser dimensionada para que se propaguem ondas monomodo (*single-mode*), ou seja, permitem que apenas um modo da onda se propague na guia. Isso significa que terá apenas uma região específica onde ocorrerá o acúmulo do campo eletromagnético. (MEREDITH, 1998)

A Figura 2.4 mostra uma representação das dimensões de uma guia de onda retangular, levando em consideração que o comprimento da guia de onda não interfere na formação da onda estacionária. O projeto das guias de ondas é possível por meio da equação da frequência de *cutoff*, mostrada na Equação 2.14. (HAYT & BUCK, 2003)

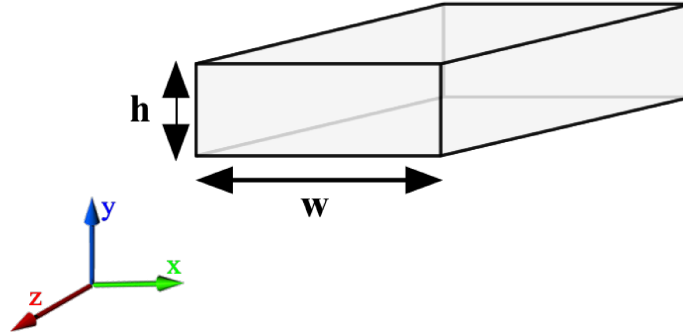


Figura 2.4 – Representação das dimensões de uma guia de onda genérica.

$$f_{cutoff} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{m}{w}\right)^2 + \left(\frac{n}{h}\right)^2} \quad (2.14)$$

Nesta equação, a largura (w) e a altura (h) da guia de onda não podem ser inferiores a meio comprimento de onda ($w, h > \lambda/2$). As variáveis m e n representam o índice da frequência de *cutoff* que acompanha o tipo de propagação da onda (Ex.: $TE_{m,n}$ ou $TM_{m,n}$). O índice m é o número de modos de onda presentes na direção x e n o número de modos na direção y . Os valores m e n devem ser números inteiros e não podem ser iguais a zero simultaneamente. Para dimensionar a guia de onda, é gerada uma lista de combinações de valores de m e n . Daí os valores de w e h devem ser ajustados para que a frequência de *cutoff* seja menor que a frequência do magnetron e para que a combinação de valor de m e n resulte em um guia monomodo. (MEHDIZADEH, 2010. MEREDITH, 1998)

Os guias de ondas mais utilizados em fornos micro-ondas comerciais são guias retangulares retos ou retos com curvas, com paredes de liga de alumínio (ou bronze). A espessura da parede não deve ser menor que 1,5 mm em frequências de 2450 MHz e 2,5 mm em frequência de 896 MHz. A Tabela 2.4 mostra alguns modelos padrões e dimensões internas de guias de onda (w e h) em função da frequência utilizada segundo a *Electronic Industries Alliance Standards* (EIA). (MEREDITH, 1998)

Tabela 2.4 – Modelo e dimensões de guia de ondas em função da frequência.

Padrão	Frequência	w	h	Atenuação (alumínio)
EIA	[GHz]	[cm]	[cm]	[dB/cm]
WR975	0,75-1,15	24,8	12,4	0,003
WR430	1,70-2,60	10,92	5,46	0,020
WR340	2,20-3,30	8,64	4,32	0,030
WR284	2,60-3,95	7,21	3,40	0,036
WR159	4,90-7,05	4,04	2,02	0,075
WR90	8,20-12,40	2,29	1,02	0,213
WR42	18,0-26,50	1,07	0,43	0,679

Fonte: <http://www.microtech-inc.com/Products/Waveguide-Rigid-Rectangular/p6/>

2.2.2 – Cavidade

A cavidade é um recipiente de metal enclausurado colocada ao final da guia de onda por onde as micro-ondas emitidas pelo magnetron vão ser refletidas sobre o material a ser aquecido.

As cavidades podem ser monomodo (*single-mode*) ou multimodo (*multi-mode*). Como visto anteriormente, as cavidades monomodo são cavidades que permitem que apenas um modo da onda se propague no interior dela. Já as cavidades multimodo apresentam vários modos de frequência ressonante, resultando numa distribuição heterogênea do campo eletromagnético, gerando vários *hotspots*. (MEREDITH, 1998)

Na cavidade existem três maneiras de como a onda eletromagnética se propaga no seu interior. A propagação da onda pode ser do tipo TE ou TM, como nas guias de onda, mas também podem se do tipo TEM (*transversal electric-magnetic*). Na propagação TEM, tanto o campo elétrico quanto o campo magnético são transversais à direção de propagação e perpendiculares entre eles. (POZAR, 1998)

Podem existir três geometrias diferentes de cavidades: retangulares, cilíndricas e esféricas. As cavidades retangulares são as mais utilizadas em regime batelada pelo fato de apresentarem uma melhor acomodação do material a ser aquecido. Em cavidades retangulares multimodo, o número de modos nas direções x, y e z são representados por índices (m , n e o) juntamente com o tipo de propagação da onda (Ex. $TE_{m,n,o}$). Por exemplo, se uma cavidade é TE_{324} , ela apresenta 3 modos de onda na direção x, 2 modos em y e 4 modos em z. A Figura 2.5 mostra a simulação da onda elétrica em uma cavidade TE_{324} com dimensões para operação a uma frequência ressonante de 2452,12 MHz, segundo MEHDIZADEH (2010).

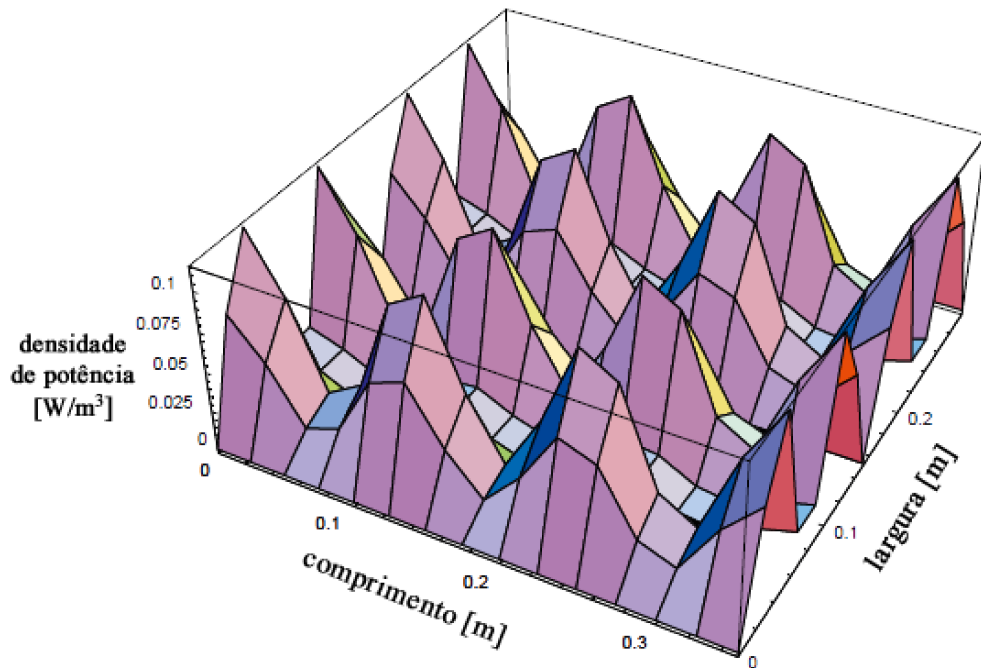


Figura 2.5 – Distribuição da densidade de potência em uma cavidade TE_{324} à uma frequência ressonante de 2452,12 MHz.

O projeto das dimensões de uma cavidade é uma etapa fundamental para o desenvolvimento de um equipamento de aquecimento micro-ondas. Cavidades de equipamentos de aquecimento micro-ondas domésticos e laboratoriais são, normalmente, de formato retangular e apresentam as dimensões a , b e d conforme Figura 2.6.

Na estimativa dos valores de a , b e d considera-se que estes sejam superiores a um comprimento de onda e que, preferencialmente, sejam múltiplos inteiro de meio comprimento de onda ($\beta \times 6,12 \text{ cm} \mid \beta \in \mathbb{N}$). Por convenção, $a \geq d \geq b$. (MAI *et al.* 2008; MEHDIZADEH, 2010)

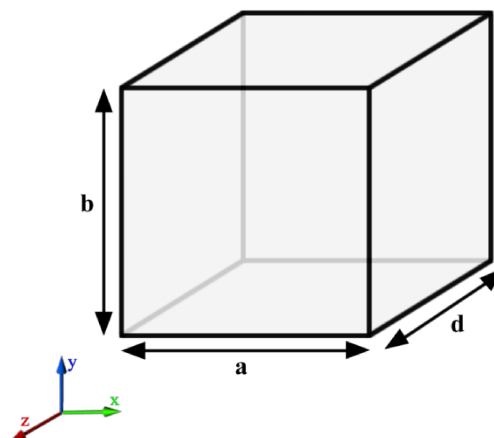


Figura 2.6 – Representação das dimensões de uma cavidade genérica.

Nem sempre o dimensionamento de uma cavidade utilizando múltiplos inteiros de meio comprimento de onda gera uma boa distribuição do campo eletromagnético no interior da cavidade. Desta forma, para projetar as dimensões da cavidade é utilizada a Equação 2.15 da frequência ressonante (f_r). (MEREDITH, 1998; MEHDIZADEH, 2010)

$$f_r = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{d}\right)^2} \quad (2.15)$$

Nesta equação, são atribuídos aos índices m , n e o números inteiros que obedecem algumas regras. Para ondas TE os valores de m e n não podem ser iguais à zero ao mesmo tempo, além disso, o deve ser diferente de zero. Para ondas TM os valores de m e/ou n não podem ser iguais a zero. Se m , n e o forem todos diferentes de zero já se define a onda como sendo TEM. Se houver algum valor igual a zero a onda é TE ou TM, nunca TEM. (HAIDER *et al.*, 2013)

Feita uma lista com todas as combinações possíveis de valores de m , n e o , estima-se valores para a , b e d utilizando como referência os valores múltiplos de meio comprimento de onda. Para cada combinação de m , n e o terá um valor de frequência ressonante na cavidade. Basta encontrar a combinação de valores de m , n e o que gere uma frequência ressonante dentro da margem de frequência gerada pelo magnetron utilizado. Para uma frequência de 2450 MHz a margem de variação da onda é entre 2425 e 2475 MHz. (MEREDITH, 1993; MEHDIZADEH, 2010)

Este procedimento irá prever a disposição dos modos na cavidade com as dimensões especificadas para a , b e d . Caso a disposição dos modos não esteja adequada, alteram-se os valores, um por um, de a , b e d até chegar a uma disposição de modos desejada. Por exemplo, se os valores de referência de a , b e d for 30,6 cm ($5 \times \lambda/2$), 30,6 cm ($5 \times \lambda/2$) e 18,36 cm ($3 \times \lambda/2$) cm, respectivamente, não haveria nenhuma combinação de m , n e o que atingisse a frequência ressonante entre 2425 e 2475 MHz. Alterando os valores de a , b e d para 32,5 cm, 32,5 cm e 18,10 cm, respectivamente, a cavidade apresentará ondas TEM₃₄₁, na qual apresentará, teoricamente, 3 modos na direção x, 4 modos na direção y e 1 modo na direção z. (MEREDITH, 1998; MEHDIZADEH, 2010)

A Tabela 2.5 mostra alguns exemplos de dimensões de cavidade encontradas em fornos micro-ondas domésticos com frequência de 2450 MHz.

Tabela 2.5 – Dimensão e potência de saída de alguns fornos micro-ondas domésticos a 2450 MHz.

Modelo	<i>a</i> [mm]	<i>b</i> [mm]	<i>d</i> [mm]	<i>P</i> [W]
SAMSUNG GE732K	330	211	309	750
LG MH7044L	358	226	366	900
ESMALTEC EM20	306	230	301	800
MIDEA LIVA MTAG41	334	228	371	850
SHARP R-220k	319	204	336	800
DAEVOO KOR-6L77	295	210	303	700
FRIGIDAIRE FGMV154CLF	514	227	254	900

2.2.3 – Sistema elétrico

O sistema elétrico de um equipamento emissor de micro-ondas é constituído, basicamente, dos seguintes componentes: placa de controle, transformador de alta tensão (trafo), diodo de alta tensão, capacitor de alta tensão e magnetron.

O painel de controle apresenta uma fonte de alimentação de baixa tensão, um micro-controlador e relés para que o mesmo receba informações do usuário e controle o magnetron através do trafo. Pode conter também alguns dispositivos de segurança que monitoram o superaquecimento do trafo, magnetron, exaustor da cavidade, etc. Além de apresentar componente de segurança da trava da porta, evitando que o equipamento funcione com a porta aberta, e controle das ventoinhas de arrefecimento de todo sistema elétrico. (MAI *et al.*, 2008)

A Figura 2.7 mostra o esquema de ligação do transformador, capacitor e diodo para funcionamento do magnetron. O transformador é alimentado com uma tensão de 127/220 Vac e vai gerar uma tensão de 2000 Vac no enrolamento maior e uma tensão de 3 Vac no enrolamento menor, usado para acender o filamento do magnetron. Quando o terminal de cima do enrolamento secundário fica positivo, o diodo conduz e carrega o capacitor com 2.000 Vac. Quando o terminal de cima do secundário fica negativo, o diodo não conduz e a carga do capacitor (2.000 Vac) se soma com a tensão do secundário (2.000 Vac), resultando numa tensão contínua de 4.000 Vac aplicada no filamento. (PETRI, 2014; MAI *et al.*, 2008)

O capacitor de alta tensão é refrigerado a óleo com capacitância entre 0,8 e 0,97 μF e apresenta um resistor embutido (9 a 10 $\text{M}\Omega$) para descarregá-lo assim que o forno é desligado. Normalmente, o diodo retificador utilizado no sistema elétrico apresenta as propriedades de 12 kV e 350 mA, denominado HVM12. O magnetron é o principal componente de um

equipamento micro-ondas, pois é onde irá ocorrer a geração das ondas eletromagnéticas. Alguns magnetrons comerciais apresentam refrigeração a água ou ar. A Figura 2.8 mostra os componentes de um magnetron refrigerado a ar. (PECORARO *et al.*, 1997; PETRI, 2014)

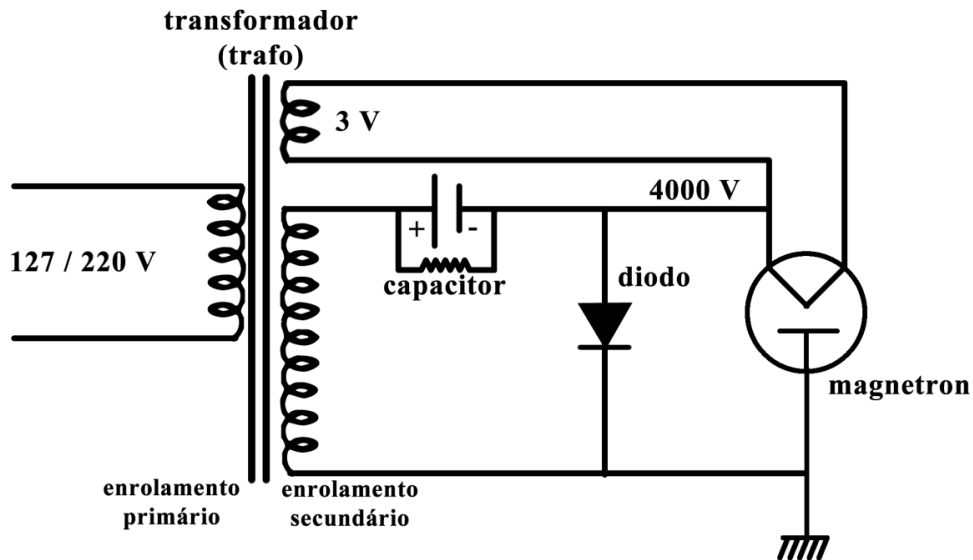
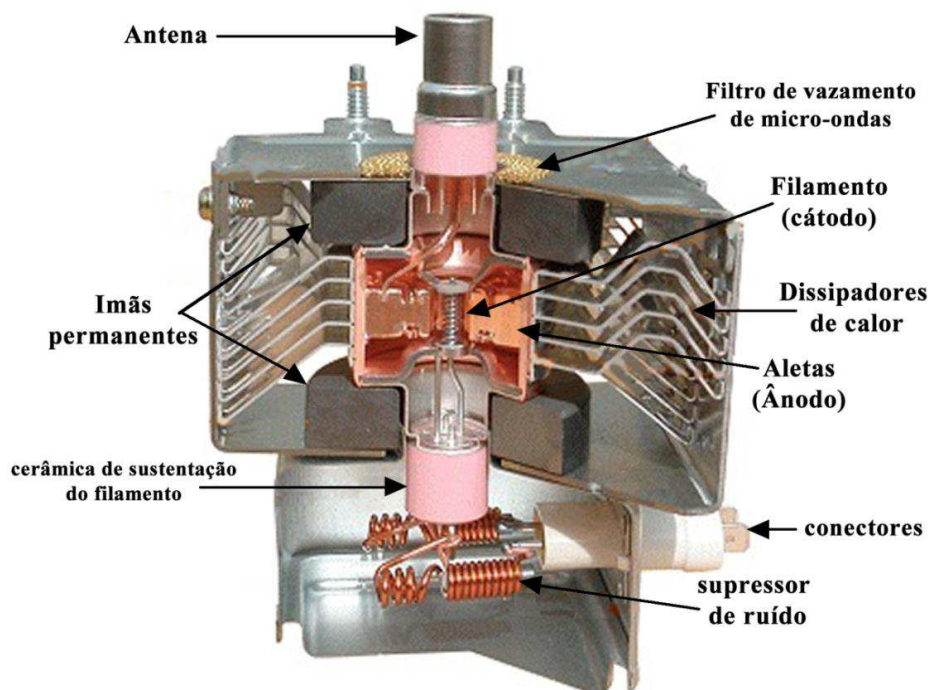


Figura 2.7 – Esquema elétrico de um equipamento emissor de micro-ondas.

O funcionamento do magnetron segue o mesmo princípio de um circuito de bobinas e capacitores gerando campos elétricos e magnéticos variáveis. Como os valores de indutância e capacitância são pequenos, o circuito emite oscilações em uma frequência de $2,45 \times 10^9$ vezes por segundo, gerando as ondas eletromagnéticas na faixa das micro-ondas. (PETRI, 2014)



Fonte adaptada: http://educypedia.karadimov.info/library/e5500_sm_guide_photo.gif

Figura 2.8 – Componentes de um magnetron refrigerado a ar.

Uma análise mais detalhada mostra que quando o cátodo é aquecido ele emite elétrons que vão em direção ao ânodo. Porém, devido à ação do campo magnético criado pelos dois ímãs circulares, posicionados entre o cátodo e o ânodo, estes elétrons descrevem uma trajetória circular antes de alcançarem o ânodo. Enquanto os elétrons giram e passam próximos das aletas, eles vão alternando as cargas elétricas positivas e negativas da aleta se comportando como uma bobina e o espaço formado entre as placas das aletas se comportam como um capacitor gerando um circuito ressonante. As micro-ondas geradas são captadas e irradiadas pela antena que é posicionada no interior da guia de onda. (MAI *et al.*, 2008)

2.2.4 – Segurança na operação

Diferente dos raios ultravioletas, raios x e raios γ , as micro-ondas são ondas eletromagnéticas com baixa energia ionizante. A radiação ionizante é aquela que tem energia suficiente para arrancar elétrons dos átomos e causar alterações moleculares com efeitos cumulativos e danos permanentes aos tecidos. A energia que um fóton de radiação ionizante necessita para arrancar um elétron de um átomo depende do elemento e varia entre 2,5 e 25 eV. As micro-ondas, numa frequência de 2450 MHz, possuem energia de $1,013 \cdot 10^{-5}$ eV, insuficiente para arrancar um elétron, logo, não sendo considerada uma radiação ionizante. Porém, como visto anteriormente, as micro-ondas apresentam energia suficiente para aumentar a energia cinética das moléculas, aumentando assim a temperatura das mesmas. (MAI *et al.*, 2008)

Por essa razão, as micro-ondas causam queimaduras na pele e tecidos humanos. Segundo Mumford (1961), uma exposição de 20 min a uma densidade de potência de micro-ondas de 400 mW/cm^2 pode causar catarata em olhos de coelhos e uma exposição contínua de 50 mW/cm^2 pode ser letal para coelhos e cachorros. Daily *et al.* (1952) afirma que uma exposição de 240 mW/cm^2 aos olhos humanos pode causar dor e desconforto, podendo deixar a pessoa cega. Além dos danos nos tecidos dos olhos, as micro-ondas podem aumentar a temperatura da pele, músculos, gordura e nervos causando queimaduras. (MEREDITH, 1998)

Todos os equipamentos micro-ondas devem operar dentro dos limites de segurança prescritos pelo seu país. Segundo as normas internacionais IEC 60335-2-90:2015 e IEC 60705:2010, os limites aceitáveis de vazamento de micro-ondas por um equipamento são de 5 mW/cm^2 para frequência de 2450 MHz, medidos à uma distância de 50 mm do equipamento. A exposição a esta densidade de potência não pode ser superior a 0,1 h. Os medidores de vazamento de micro-ondas devem estar calibrados e ter uma precisão de $\pm 0,5 \text{ dB}$ e uma faixa

de medida de 1-100 mW/cm² (MEREDITH, 1998). O INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia) também adota como limites aceitáveis de vazamento de micro-ondas, em território brasileiro, a valor de 5 mW/cm² segundo a Portaria Inmetro nº 174/2012.

2.2.5 – Utilização das micro-ondas

As vantagens da utilização das micro-ondas para o aquecimento são diversas, além de promoverem um aquecimento rápido e seletivo, as micro-ondas podem apresentar um alto nível de automação e rápido *start-up/stopping*. Existem diversos pesquisadores que estudam a utilização das micro-ondas como forma de aquecimento de materiais conhecidos, porém uma aplicação nobre das micro-ondas é o aquecimento de cascalhos de perfuração para seu tratamento. O tratamento de cascalhos de perfuração contaminados com fluido base não aquosa utilizando as micro-ondas é recente e mostra-se um grande potencial de aplicação. A seguir serão apresentados alguns trabalhos utilizando o aquecimento micro-ondas para descontaminação de cascalhos de perfuração.

2.2.5.1 – Descontaminação de cascalhos de perfuração via micro-ondas

Shang *et al.* (2005) estudaram a secagem por micro-ondas, em uma cavidade *single-mode*, e reduziram o teor de fase orgânica contaminante do cascalho de perfuração a níveis abaixo a 1%. Realizaram também um planejamento fatorial, mostrando que o tempo de aquecimento e a potência aplicada foram os fatores que mais afetaram a secagem dos cascalhos.

Shang *et al.* (2006) realizaram estudo de descontaminação de cascalhos com fluido de perfuração base não aquosa alterando parâmetros como vazão de nitrogênio, tempo de tratamento, potência aplicada, teor inicial de água e composição da fase orgânica antes e depois da secagem micro-ondas. Constataram que o uso das micro-ondas para esse fim é promissor e que foi possível obter teores residuais da fase orgânica abaixo do permitido pela legislação europeia (1%). Verificou-se que o teor residual de fase orgânica diminui com aumento da potência aplicada, tempo de residência do material e teor inicial de água.

Shang *et al.* (2007) realizaram estudos sobre a influência da água nas propriedades dielétricas dos cascalhos, na taxa de aquecimento do cascalho e no ponto de ebulição da fase orgânica. Realizaram-se simulações do campo elétrico e da densidade de potência variando o

teor de água. Analisaram a eficiência e custo da tecnologia de aquecimento por micro-ondas. Constataram que a água é o material mais dielétrico presente no fluido de perfuração. Foi verificado que a água livre (extragranular) é o principal responsável pelo aquecimento e a água intersticial (intragranular) tem a função de arrastar os componentes orgânicos do cascalho contaminado. O aquecimento via micro-ondas é cerca de 20 vezes mais econômico do que o aquecimento convencional.

Robinson *et al.* (2008) analisaram a utilização da injeção de um gás *stripping* passando por um leito fixo durante a secagem micro-ondas do cascalho de perfuração. Foram utilizados o gás nitrogênio e o vapor de água, ambos a 120°C e 10 l/min, como gases de *stripping*. Os resultados mostraram que a utilização do nitrogênio aumentou a descontaminação de fase orgânica atingindo uma eficiência de remoção próxima a 70%. Já a injeção do vapor de água aumentou ainda mais a descontaminação do cascalho - cerca 80% de eficiência de remoção - pelo fato da água realizar o arraste da fase orgânica livre presente no cascalho.

Robinson *et al.* (2009^a) desenvolveram uma unidade contínua de secagem de cascalhos contaminados com fluido de perfuração via micro-ondas. Este contava com um conjunto de magnetrons gerando potências entre 5 e 30 kW, operando a uma vazão de alimentação entre 100 e 250 kg/h, uma vazão de gás inerte aquecido de 50 L/min e teores iniciais de fase orgânica e água de 10% cada. Os resultados mostraram que foi possível obter teores residuais próximos a 0,1% a uma vazão de 107 kg/h e energia específica de 0,14 kWh/kg. Teores abaixo de 1% foram obtidos a vazões menores que 150 kg/h e energia específica de 0,1 kWh/kg. Constatou-se que unidades contínuas de descontaminação micro-ondas conseguem mesmos teores residuais, em comparação a unidades em batelada, mas com energias específicas menores.

Robinson *et al.* (2010) realizaram simulações para verificar a influência da largura da cavidade, dimensão do aplicador cônico, altura da camada de leito, distância entre o leito e a porta da guia de onda. Os resultados das simulações numéricas se mostraram de boa concordância com os resultados experimentais de descontaminação de cascalhos. Além disso, por meio dessas simulações foram propostas geometrias e condições ótimas de operação do equipamento.

Robinson *et al.* (2012) realizaram testes de descontaminação de cascalhos via micro-ondas utilizando três configurações de cavidade: cavidade *single-mode*, cavidade *multi-mode* com leito fixo e cavidade *multi-mode* com agitador. Os resultados mostraram que a eficiência

de remoção do processo passou de 30-50% (leito fixo) para 85-95% (leito agitado). Esse aumento na remoção é devido à influência que a agitação do material tem na profundidade de penetração das micro-ondas. Para altas energias específicas a cavidade *single-mode* apresentou resultados melhores de remoção do que a cavidade *multi-mode* com leito fixo.

Pereira (2013) estudou a descontaminação de cascalhos de perfuração via micro-ondas e constatou que a água livre é totalmente removida do cascalho e a n-parafina continua a ser removida mesmo após a água ser evaporada. O *set-point* da temperatura de controle do vapor, na faixa estudada, não influenciou na secagem, mas teve influência na degradação da fase orgânica recolhida. O aumento da potência aplicada, mantendo fixa a energia específica, piora a descontaminação. Uma menor taxa de aquecimento faz com que haja uma melhor vaporização da n-parafina e, conseqüentemente, uma melhor secagem.

Panisset (2014) estudou novas alternativas de equipamentos para o 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 tem possibilidade de tratamento na centrífuga filtrante da Petrobras S.A. Os resultados mostraram que a tecnologia micro-ondas é eficaz na descontaminação deste resíduo. Análises cromatográficas indicaram que a fase orgânica recuperada não sofreu alteração química e pôde ser reaproveitada para a fabricação de fluidos de perfuração. Através dos resultados do planejamento de experimento, observou-se que quanto maior a energia específica maior a remoção de fase orgânica, porém, menor a vazão de processamento. O *set-point* da temperatura de controle alta é sempre favorável à remoção de fase orgânica, porém deve-se evitar condições que promovam a pirólise da n-parafina.

Pereira *et al.* (2014) estudaram a descontaminação de cascalhos de perfuração utilizando um secador micro-ondas batelada. Realizou-se um planejamento de experimentos para verificar a influência do teor inicial de fluido, massa inicial de cascalho e energia específica na secagem micro-ondas. Os resultados mostraram essas três variáveis são importantes e que o aumento do teor inicial de fluido provoca uma diminuição na eficiência de descontaminação do cascalho. Já o aumento da massa inicial de cascalho e da energia específica gera um aumento dessa eficiência. Um teor de 0,4% de n-parafina residual foi obtido utilizando uma energia específica de 0,9 kWh/kg e um teor inicial de fluido de 16%.

Petri (2014) estudou a influência da temperatura e vazão de inerte na descontaminação de cascalhos de perfuração, sendo que o *set-point* da temperatura de controle a ser utilizada

deve ser superior à faixa de ebulição da fase orgânica do cascalho. A vazão de inerte não exerce influência na secagem micro-ondas do equipamento estudado. Além disso, verificou que o aquecimento e secagem micro-ondas de fluidos base n-parafina e base olefina interna não apresentam diferença, desde que os fluidos tenham mesma razão O/A e que se alcance a temperatura de ebulição dos hidrocarbonetos do fluido.

Santos *et al.* (2014) avaliaram o efeito do tamanho de partícula, altura da camada de leito, composição óleo/água do fluido de perfuração e injeção de gás de arraste na secagem de cascalhos de perfuração utilizando um equipamento micro-ondas batelada com 6 emissores micro-ondas de 1 kW cada. Os resultados mostraram que o aumento do diâmetro das partículas e da altura da camada de leito de cascalho melhora a remoção de fluido. O aumento da altura da camada de 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 secagem sem injeção de inerte apresentou uma remoção de fluido de 75%; já a presença do inerte aumenta a remoção de fluido para 90%, sendo que o aumento da vazão de inerte não apresentou influência na remoção. A n-parafina recolhida dos ensaios não apresentou modificação química, sendo apta a ser reutilizada como fluido de perfuração.

Pereira *et al.* (2015) estudaram os aspectos cinéticos do aquecimento e secagem dos cascalhos de perfuração utilizando um equipamento micro-ondas batelada. Os resultados mostraram que foi possível obter três regiões de aquecimento: 1ª região, onde ocorre o aquecimento do cascalho, óleo e água; 2ª região, onde ocorre a vaporização de água e onde parte da fase orgânica livre é retirada do cascalho através do arraste; 3ª região, onde não há mais variação da umidade do cascalho e inicia-se a vaporização da fase orgânica via dessorção térmica.

Petri *et al.* (2015) estudaram a influência de alguns parâmetros na secagem de cascalhos de perfuração em um micro-ondas comercial adaptado para descontaminação de cascalhos. Constatou-se a heterogeneidade da secagem em uma cavidade *multi-mode* através do mapeamento do teor residual de fase orgânica. Verificou-se que fatores como as bordas do recipiente, localização do exaustor, posição do poço do termopar e *hotspots*, contribuem para a heterogeneidade da secagem. Analisou-se a influência do teor inicial de fluido e a agitação mecânica do leito de cascalhos, verificando uma variação da remoção de fluido de 66% para 84% em um sistema com leito fixo e leito agitado, respectivamente.

Petri *et al.* (2017) investigaram a influência do tipo de rocha no aquecimento e secagem via micro-ondas. Os autores constataram que, para alguns tipos de rochas, a taxa de aquecimento da rocha é maior que a taxa de aquecimento da água e do óleo, sendo a rocha o material mais dielétrico do meio. Constatou-se que condições com altas taxas de aquecimento promovem uma menor descontaminação quando comparadas com condições com baixas taxas de aquecimento.

Rossi *et al.* (2016) estudaram a cinética de secagem de cascalhos de perfuração e seus componentes. Foi possível constatar que durante a evaporação da água, a fase orgânica do fluido sofre um arraste pela água, favorecendo a remoção da mesma. Após a vaporização da água, o cascalho continua se aquecendo e a remoção da fase orgânica se dá por vaporização dos hidrocarbonetos.

2.2.5.2 – Termorremediação de cascalhos de reservatório via micro-ondas

Na fase final da perfuração de um poço de petróleo, a broca começa a triturar as rochas do reservatório. Estas rochas apresentam petróleo em sua composição, desta maneira se faz necessário a remediação destes cascalhos para seu descarte. A literatura carece de informações sobre a utilização das micro-ondas para remediação de cascalhos de reservatório contaminados com petróleo. A seguir serão apresentados alguns trabalhos utilizando a termorremediação via micro-ondas em solos contaminados com hidrocarbonetos provenientes do petróleo.

Li *et al.* (2009) investigaram a utilização das micro-ondas na remediação de solos contaminados com petróleo cru e auxiliado por fibra de carbono. Os autores afirmam que a utilização das micro-ondas para remediação de solos contaminados com petróleo não geram poluentes secundários. Houve um aumento na eficiência de descontaminação utilizando a fibra de carbono, alcançando temperaturas de 700°C em 4 minutos de aquecimento, sendo que sem a presença da fibra de carbono a temperatura chegava apenas a 200°C, neste mesmo tempo. Foi alcançada uma eficiência de recuperação de petróleo entre 94 e 99%. O petróleo recuperado apresentou hidrocarbonetos muito semelhantes ao petróleo original, não havendo então a modificação química do petróleo após a remediação micro-ondas.

Robinson *et al.* (2009^b) utilizaram um equipamento de aquecimento micro-ondas em batelada para remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) leves e pesados. A parte líquida dos solos possuía entre 64% e 71% de HPA e 8 a 15%

de água em sua composição. Os HPA leves se comportaram como material transparente frente às micro-ondas, no entanto sua eficiência de remoção chegou aos 100%, mesmo em temperaturas baixas. Os HPA pesados apresentaram boa absorção de micro-ondas, contudo sua eficiência de remoção está fortemente ligada à temperatura de controle.

Cione & Petarca (2011) estudaram a remediação micro-ondas de solos contaminados com hidrocarbonetos, querosene sintético e comercial. Os resultados mostraram a forte influência da água na remediação de componentes voláteis, podendo desta maneira utilizar-se temperaturas mais baixas de trabalho (140°C). Foi possível obter uma eficiência de remoção de 100% para os hidrocarbonetos leves e 99% para hidrocarbonetos pesados do querosene. Foi encontrado também um teor de água ótimo (0,15 kg água/kg solo seco) para remover todos os componentes voláteis do querosene.

Chien (2012) desenvolveu a tecnologia e o equipamento de aquecimento micro-ondas para remediação de solos *in situ* contaminados com petróleo. Este equipamento consiste em um gerador de micro-ondas conectado a uma antena que é aterrada a 4 metros de profundidade no solo, realizando o aquecimento até completa descontaminação. Os resultados mostraram que houve uma boa descontaminação do solo, sendo possível a utilização do mesmo para a agricultura. Além disso, os hidrocarbonetos lineares (C₆-C₄₀), xileno, tolueno e etilbenzeno apresentaram teores baixos mesmo a uma distância de 1 metro da antena. A tecnologia e o equipamento foram patenteados e os autores sugerem a troca do gerador de micro-ondas de 2 kW por outros geradores mais baratos (750 W) trabalhando em paralelo.

Falciglia *et al.* (2013) estudaram a remediação de solos contaminados artificialmente com diesel utilizando um forno micro-ondas de laboratório com variação da potência de 0,1 a 1 kW. Os resultados mostram que quanto maior a potência e tempo aplicados, menor é o teor residual de hidrocarbonetos no solo remediado. Foi possível obter teores residuais menores que 10 mg/kg utilizando temperatura de 250°C e uma completa remoção do diesel utilizando uma temperatura acima de 300°C. Os autores afirmam que a remediação via micro-ondas é a melhor escolha para tratar solos quando comparados a processos biológicos, físico-químicos ou aquecimento convencional, devido à alta eficiência de remoção alcançada.

Falciglia & Vagliasindi (2015) realizaram um estudo para verificar a influência do tamanho da partícula na remediação via micro-ondas de solos contaminados artificialmente com diesel. Os resultados mostraram que solos com faixa granulométrica de areia são melhores para se remediar do que solos na faixa de silte e argila. Solos na faixa da areia

também atingem temperaturas maiores, em todas as potências estudadas, seguidos do silte e da argila. Por fim, para potência de 1 kW e tempo de aquecimento superior a 30 minutos foi possível obter uma eficiência de remoção acima de 85% para todos os tipos de solos, sendo que o solo na faixa da areia chegou a remoções de 97%.

Falciglia *et al.* (2015) conduziram simulações eletromagnéticas unidimensionais transientes de um equipamento micro-ondas de remediação de solos *in situ* contaminados com diesel. O solo foi contaminado a um teor inicial de 5122 mg/kg de diesel em base seca. Uma antena micro-ondas foi inserida em um volume de 2 m³ de solo contaminado durante 144h. Os resultados das simulações de temperatura do solo e campo elétrico apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. Após 6 dias de tratamento, houve uma eficiência de remoção de 99% para solos a uma distância de 20 cm da antena e 52% para distância de 80 cm da antena. Os resultados mostraram a boa aplicabilidade da tecnologia e das simulações, sendo possível a criação de um protótipo através das simulações.

Buttress *et al.* (2016) desenvolveram uma unidade contínua em escala semi-industrial para remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno. O equipamento apresentava uma potência de 15 kW e vazão de 150 kg/h. O teor inicial de contaminantes no cascalho foi entre 1,5 e 2,5% e teor de água entre 8,4 e 16%. Os resultados mostram que aplicando uma energia específica de 0,1 kWh/kg, foi possível obter uma eficiência de remoção entre 60 e 70% de contaminantes e 75 e 90% de água. Nesse protótipo, houve alguns problemas com a formação de arcos voltaicos que prejudicaram alguns testes. Os teores residuais e as energias específicas obtidas foram satisfatórios, tornando viável a operação de remediação neste equipamento.

Falciglia *et al.* (2016) estudaram a remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e hidrocarbonetos policíclicos nitro-aromáticos (n-HPA) utilizando um equipamento micro-ondas escala de bancada. Os teores iniciais de HPA e n-HPA no solo foram 226,9 mg/kg e 0,84 µg/kg, respectivamente. A eficiência de remoção de HPA e n-HPA, obtida após 60 minutos de tratamento, chegou a níveis acima de 90%. Foi constatado que a remoção de HPA e n-HPA seguem quatro etapas de um mecanismo: vaporização por dessorção térmica, quebra das moléculas, vaporização por aquecimento seletivo e arraste devido à vaporização dos componentes voláteis.

Falciglia *et al.* (2017) analisaram a influência de alguns parâmetros na remediação de solos *in situ* utilizando antenas micro-ondas aterradas no solo. Verificou-se que o diâmetro de

partícula (chamado textura do solo), umidade do solo e incidência do campo elétrico influenciam bastante na penetração e induzem diferenças nas temperaturas alcançadas. A uma distância de 100 cm da antena, o solo na faixa granulométrica da areia chegou a temperaturas de 400°C e o solo na faixa de argila chegou apenas a 200°C. Após 15 dias, os solos na faixa da areia apresentaram relevante remediação a uma distância de 145 cm, enquanto solos na faixa da argila apresentaram relevante remediação a uma distância de 76 cm. As simulações realizadas apresentaram boa predição dos resultados experimentais, validando o modelo utilizado.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS



ste capítulo apresenta a descrição das unidades experimentais, as condições operacionais utilizadas, os materiais empregados, os procedimentos de fabricação e as análises das propriedades físicas e químicas dos mesmos.

3.1 - Unidade experimental

Para a execução dos experimentos, foram utilizadas duas unidades experimentais.

1 - Unidade de secagem por micro-ondas escala de bancada denominada UTMB (Unidade de Tratamento por Micro-ondas em Batelada) utilizada nos testes em batelada para remediação de cascalhos de reservatórios e cascalhos de perfuração contaminados com petróleo. Esta unidade fica localizada na Unidade Avançada de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

2 - Unidade semi-industrial contínua de secagem por micro-ondas denominada UTMC (Unidade de Tratamento por Micro-ondas em Contínuo) desenvolvida para descontaminação de cascalhos de perfuração em regime contínuo em escala semi-industrial. Atualmente este equipamento está localizado nas dependências da empresa Alliance Ambiental na unidade CETTRO em Itaboraí-RJ.

3.1.1 - Unidade de tratamento micro-ondas batelada (UTMB)

A UTMB compõe-se de um forno micro-ondas doméstico adaptado para realizar o aquecimento e secagem de cascalhos de perfuração em regime batelada. Esta unidade é composta por dois magnetrons, que operam de maneira alternada, com potência de saída de 800 W cada (total 1600 W), eficiência de conversão de energia elétrica em onda eletromagnética de 62%, frequência de 2450 MHz, cavidade com dimensões de 330x330x181 mm (19,7 L) e guia de onda de alumínio com dimensões de 90x20 mm. A Figura 3.1 mostra o esquema do forno micro-ondas e as adaptações realizadas para promover o estudo de descontaminação de cascalhos de perfuração.

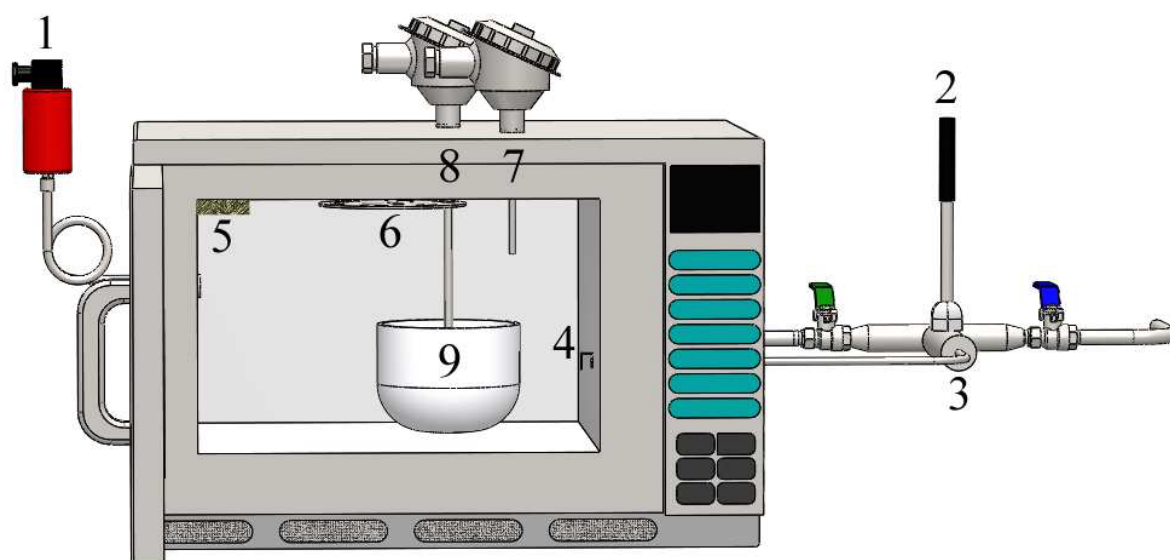


Figura 3.1 – Esquema da unidade experimental UTMB.

Em que,

1 – manômetro NOVUS TP-691 com transmissor na faixa de -1 a +1 bar e 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 com visor digital;

3 – sistema de válvulas de alimentação de inerte (N_2);

4 – dissipador de gás na cavidade;

5 – exaustor de vapores;

6 – disco giratório de alumínio para distribuição das micro-ondas;

7 – termopar tipo K com transmissor microprocessado na faixa 20°C a 300°C para aferição de temperaturas do vapor;

8 – termopar tipo K com transmissor microprocessado na faixa 20°C a 1000°C para aferição de temperaturas do leito;

9 – recipiente de cerâmica (700 mL) onde o material é alocado.

A aquisição de sinais de pressão e temperatura foi feita através de uma placa NI USB-6009 e o monitoramento e registro desses dados foram implementados no *software* LabVIEW 2015. Também foi desenvolvido um controle, do tipo *on/off*, dos magnetrons para controlar a temperatura dos cascalhos com base em um *set-point*. O Apêndice B mostra o painel de controle virtual da UTMB que monitora e registra, em tempo real, os dados de temperatura e pressão; apresenta também o diagrama de blocos da programação (VI) e o esquema elétrico de ligação dos componentes da UTMB e Retorta (descrita na seção 3.3.1.1) na placa NI USB-6009.

Inicialmente o cascalho com teores conhecidos era inserido no recipiente de cerâmica e então posicionado no interior da cavidade. Um termopar era introduzido no leito, a porta do equipamento era fechada e vedada com fita Silver Tape 3M, evitando que houvesse entrada de O_2 e saída de vapores pela porta. Em seguida, injetava-se N_2 (inerte) visando a retirada de todo ar originalmente presente no interior da cavidade. O painel de controle virtual era ajustado, definia-se um tempo de aquecimento e iniciava-se o ensaio.

Durante o ensaio, o cascalho era aquecido até atingir a temperatura do *set-point*, chamada *set-point* da temperatura de controle. O painel de controle iniciava o processo de liga/desliga do magnetron para que a temperatura se mantivesse constante até o fim do tempo de aquecimento.

Finalizado o ensaio, o magnetron era interrompido e abria-se a porta do equipamento. O recipiente de porcelana com cascalho era levado a um dessecador com sílica para que o cascalho retornasse à temperatura ambiente e, durante esse processo de resfriamento, ele não absorvesse umidade do ambiente. O cascalho à temperatura ambiente era homogeneizado e armazenado em uma embalagem Zip Lock, a fim de ter seus teores residuais de óleo e água analisados posteriormente.

3.1.2 - Unidade de tratamento micro-ondas contínuo (UTMC)

A UTMC é um equipamento de descontaminação de cascalhos de perfuração via micro-ondas em escala semi-industrial operando em regime contínuo. A Figura 3.2 mostra um esquema simplificado deste equipamento. Esta unidade apresenta uma potência de saída de 84.000 W, distribuída em 56 magnetrons (refrigerados à água) de 1500 W cada com frequências de 2458 MHz. A cavidade retangular em aço carbono é revestida externamente por isolante térmico (lã de rocha) e apresenta um volume interno de 28.000 L.

A unidade apresenta portas de inspeção, para realizar a manutenção da cavidade e dos componentes da moega de descarte de sólido seco e moega de descarte de líquido condensado. A água de refrigeração dos magnetrons e do condensador é bombeada a uma vazão de 7000 L/h e 3400 L/h, respectivamente. A cavidade apresenta uma inclinação positiva de 2°, para que o líquido condensado nas paredes da cavidade possa ser escoado até a moega de descarte de líquido condensado. As válvulas de segurança são acionadas quando a pressão interna da cavidade atinge valores superiores a 200 mmH₂O, realizando o alívio da pressão

através de sua abertura. Para revolver os cascalhos durante a secagem, a unidade conta com três reviradores de cascalhos que eram localizados nas regiões I, II e III.

Para realização dos ensaios, o cascalho contaminado com fluido de perfuração era inserido na moega de alimentação, com o auxílio de uma retroescavadeira hidráulica. Este cascalho descia até a esteira e passava por um anteparo, por onde era regulada a altura da camada de cascalho na esteira. Com o movimento da esteira, o cascalho passava sob os emissores de micro-ondas e era aquecido até atingir a temperatura controle. Ao atingir esta temperatura os emissores de micro-ondas se desligavam até que a temperatura do leito atingisse valores menores que o *set-point*, neste momento os emissores micro-ondas eram ligados novamente aquecendo o cascalho e mantendo-o à temperatura ao redor do *set-point*. O controle de temperatura do cascalho era ajustado por regiões, ou seja, para cada região (I, II ou III) poderia se ajustar um *set-point* diferente.

Ao serem aquecidas, a água e a fase orgânica (óleo do fluido) presentes no cascalho se vaporizavam e esses gases eram succionados pelo exaustor através dos três pontos de exaustão presentes na cavidade. Os vapores eram levados até o condensador, que fazia a condensação dos mesmos e o líquido, então, era armazenado em contentores de plástico. A parte do vapor que não era succionada pelos exaustores, condensava nas paredes internas da cavidade, escoando até a moega de descarga do líquido condensado. O cascalho seco, sobre a esteira, era levado até o final da cavidade, descarregado na moega de descarga de sólidos secos e, era então, enviado para uma caçamba para receber sua destinação final.

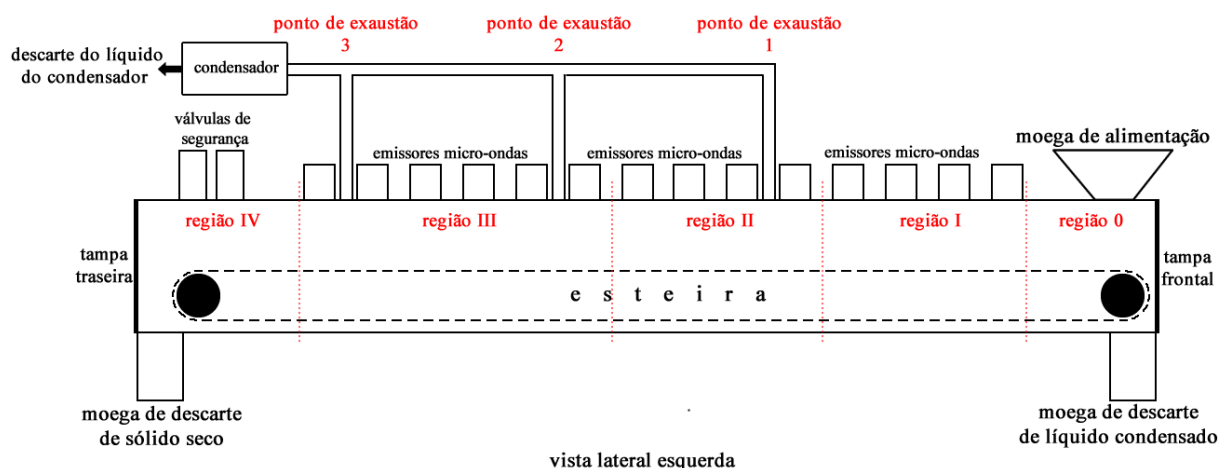


Figura 3.2 – Esquema simplificado da UTM.

3.2 – Materiais e procedimentos

Ao longo deste trabalho serão apresentados os termos descontaminação, remediação e secagem de cascalhos. Por essa razão, optou-se por padronizar o termo descontaminação para o processo de remoção da fase orgânica de cascalhos de perfuração contaminados com fluido base não aquosa; o termo remediação foi empregado para o processo de remoção de petróleo de cascalhos de reservatórios; e o termo secagem foi utilizado para o processo de remoção de água de cascalhos perfurados com fluido base aquosa.

3.2.1 – Materiais utilizados nos ensaios da UTMB

Para realização dos ensaios de remediação de cascalhos de reservatório via UTMB, foram utilizados os seguintes cascalhos: cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa e cascalhos de reservatório perfurados com fluido de perfuração base não aquosa.

O cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa é um cascalho provindo da perfuração de poços da Bacia de Campos e cerca de 200 kg deste foram doados pela Petrobras S.A para realização dos testes. Este cascalho apresenta em sua composição fluido base aquosa e petróleo. A Figura 3.3 mostra uma amostra de cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa e o Apêndice C mostra a caracterização química e física do cascalho.



Figura 3.3 – Amostra de cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa.

Os cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa são três tipos de cascalhos provindos da perfuração de poços do pré-sal utilizando um fluido base olefina interna, doados pela Petrobras S.A.. O cascalho de reservatório 1 (CR1) e o cascalho de reservatório 2 (CR2) são provenientes de um mesmo poço, porém de profundidades de perfuração diferentes. Já o cascalho de reservatório 3 (CR3) é proveniente de outro poço de perfuração. A Figura 3.4 ilustra as amostras destes cascalhos e o Apêndice C mostram a caracterização física e química das mesmas. Nota-se que estes cascalhos apresentam grande

quantidade de fase orgânica (petróleo + olefina do fluido), pois os mesmos foram recolhidos antes de passarem pela bateria de hidrociclones desareiaadores e dessiltadores, equipamentos que reduzem grande quantidade de líquido dos cascalhos.

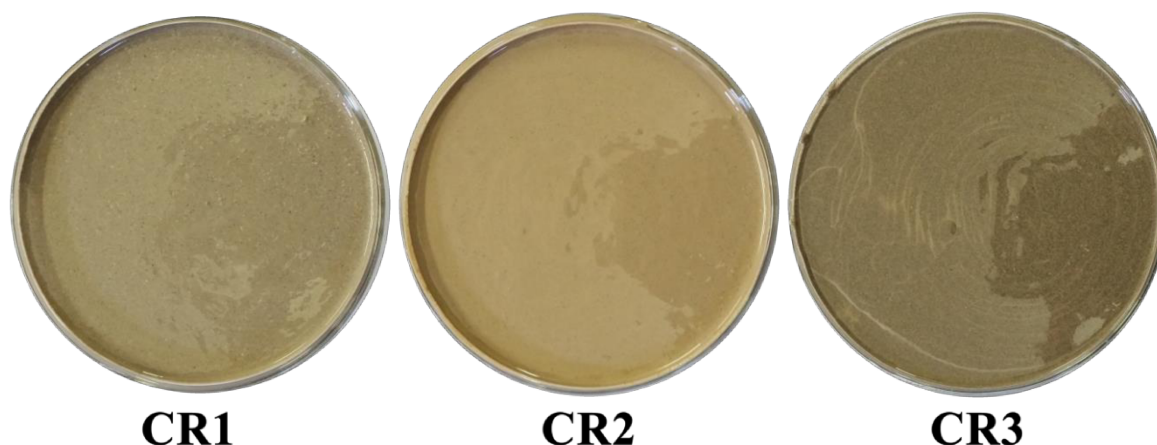


Figura 3.4 – Amostra dos três cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa.

3.2.2 – Materiais utilizados nos ensaios da UTM C

Nos ensaios realizados na UTM C foram testados quatro tipos de cascalhos, sendo eles: cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa, cascalho de perfuração com fluido base aquosa, cascalho *offshore* e evaporito fabricado.

Com o intuito de testar a UTM C na remediação de cascalhos contaminados com petróleo, a Petrobras S.A fez a doação de cerca de 200 kg de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa. As propriedades físicas e químicas deste cascalho são mostradas no Apêndice C.

O cascalho de perfuração com fluido base aquosa é proveniente de poços *offshore*, porém com a utilização de fluido base aquosa. Cerca de três toneladas desse cascalho foram doadas pela Alliance Ambiental para realização dos experimentos. A Figura 3.5 representa uma amostra do cascalho de perfuração com fluido base aquosa e as propriedades físicas e químicas podem ser vislumbradas no Apêndice C.

O cascalho *offshore* utilizado nos experimentos foi oriundo do processo da perfuração de poços de petróleo com fluido base n-parafina e foi doado pela empresa Petrobras S.A., advindo da Central de Cascalhos da Petrobras situada em Carmópolis-SE. Cerca de 60 toneladas de cascalho foram utilizadas nos testes na UTM C, os *bags* contendo o cascalho foram armazenados em local seco e arejado, conforme ilustrado na Figura 3.6. A Figura 3.7

ilustra uma amostra deste cascalho, e as propriedades químicas e físicas do mesmo podem ser vistas no Apêndice C. Nas análises físicas, nota-se que há um maior desvio padrão com relação ao teor de n-parafina e água entre o cascalho contido nos diferentes *bags* (ilustrado na Figura 3.6), pois se trata de um conjunto de cascalhos de várias fases de perfuração.



Figura 3.5 – Amostra do cascalho de perfuração com fluido base aquosa.



Figura 3.6 – Armazenagem dos bags contendo cascalho *offshore* utilizado na UTMC.



Figura 3.7 – Amostra do cascalho *offshore* utilizado na UTMC.

A fim de se estudar o efeito do teor de fase orgânica no desempenho da secagem, foram preparadas misturas entre o cascalho *offshore* (teor de n-parafina médio de 7,12%) e fluido de perfuração base olefina interna de maneira a se obter teores de 7,5, 10 e 12,5%.

O fluido de perfuração base olefina interna utilizado foi doado pela Petrobras S.A e armazenado em 18 contentores de 1 m³ conforme ilustra a Figura 3.8.

Devido ao elevado tempo de armazenagem do fluido, a emulsão óleo e água foi quebrada, separando-se em duas fases. A fase inferior se tratava de água, sólidos decantados e uma pequena porcentagem de olefina interna e a fase superior se tratava de olefina interna com alguns poucos sólidos em suspensão. Por essa razão, o fluido de perfuração teve que ser homogeneizado por meio de um agitador, tipo hélice com motor de 2 hp acoplado a um inversor de frequência CFW09. A agitação do fluido era realizada de maneira contínua e garantia a homogeneização do mesmo.



Figura 3.8 – Fluido de perfuração base olefina interna utilizado nos testes da UTMC.

Uma vez homogeneizado, amostras do fluido de perfuração (Figura 3.9) utilizado no preparo das misturas foram caracterizados química e fisicamente conforme mostradas no Apêndice C.

Para obter os teores iniciais de fase orgânica supramencionados (7,5, 10 e 12,5%), os cascalhos *offshore* dos *bags* eram misturados com o fluido de perfuração. Para estimar a quantidade de fluido necessário a ser adicionado no cascalho, primeiramente, realizava-se a homogeneização do cascalho. Neste processo, enchia-se betoneiras (capacidade 300 L) com cascalho e iniciava-se a homogeneização por 5 minutos. Após o material estar todo

homogeneizado, recolhia-se uma amostra de cascalho e fazia-se o teste da Retorta. Com base neste teste, determinava-se o teor de fase orgânica presente no cascalho. Fazendo um balanço de massa, estimava-se a quantidade de fluido necessária para alcançar o teor de fase orgânica desejado.



Figura 3.9 – Amostra de fluido de perfuração base olefina interna utilizada nos testes da UTM.

Para realizar a mistura do fluido com o cascalho, adicionava-se a quantidade de fluido calculada na etapa anterior e cada betoneira era deixada ligada por 10 minutos. Após isso, recolhia-se uma amostra para o teste da Retorta. Com base no resultados da Retorta, se o teor de fase orgânica fosse satisfatório, o cascalho era retornado para os *bags* e prosseguia para a próxima batelada de alimentação. Caso não fosse satisfatório, refaziam-se os cálculos e adicionava-se mais fluido ou cascalho na betoneira, conforme a necessidade, que funcionava por mais 10 minutos.

A Figura 3.10 mostra o local de mistura do cascalho *offshore* com o fluido de perfuração, juntamente com a betoneira e a balança utilizada para pesar o cascalho. Amostras de cascalhos *offshore* contaminados a 7,5, 10 e 12,5% de fase orgânica são mostradas na Figura 3.11 e as propriedades dielétricas destes cascalhos, no Apêndice C. Lembrando que as fases orgânicas presentes nestes cascalhos são a n-parafina proveniente do cascalho e a olefina interna proveniente do fluido de perfuração.

Como não foi possível receber a doação de um cascalho salino da perfuração de poços do pré-sal, a opção encontrada foi fabricar um cascalho que continha os mesmos teores salinos de um evaporito. Por essa razão, o evaporito fabricado foi obtido através da mistura de sal marinho e cascalho *offshore* em uma proporção que mantivesse os teores de sal próximos ao teor presente no evaporito de campo (típico de poços de pré-sal). O Apêndice C mostra a

composição química do evaporito de campo e do evaporito fabricado a uma proporção de 21% de cascalho *offshore* e 79% de sal marinho, e sua caracterização física.



Figura 3.10 – Local de mistura do cascalho *offshore* e fluido de perfuração.

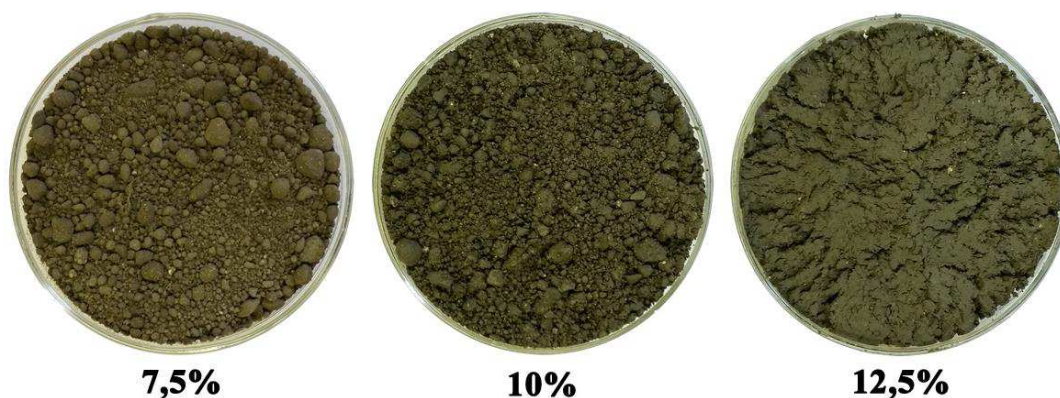


Figura 3.11 – Amostras de cascalho *offshore* com teor inicial de fase orgânica de 7,5, 10 e 12,5%.

A fabricação do evaporito seguiu duas etapas. Na primeira etapa, os cascalhos *offshore* dos *bags* eram homogeneizados utilizando a betoneira, e após 5 minutos, recolhia-se uma amostra de cascalho e fazia-se o teste da Retorta. Com base neste teste, encontrava-se o teor de fase orgânica e água presentes no cascalho. Realizava-se os cálculos da quantidade de cascalho *offshore* e sal marinho necessários para atingir a proporção de 21/79; em seguida essas quantidades eram colocadas na betoneira e misturadas por 2 minutos. Com isso o evaporito fabricado já estava pronto para receber o fluido de perfuração.

A segunda etapa do processo consistia em adicionar o fluido de perfuração ao cascalho para atingir o teor de 7,5% de fase orgânica, que foi o teor utilizado nos testes de descontaminação na UTM. Através do resultado da Retorta na etapa anterior, determinava-se a quantidade de fluido necessário para atingir os 7,5% de fase orgânica no cascalho evaporito fabricado. O fluido era adicionado ao cascalho na betoneira e realizava-se a homogeneização por 10 minutos. Após isso, recolhia-se uma amostra desta mistura para o teste da Retorta. Com base no resultado dessa Retorta, se o teor de fase orgânica fosse satisfatório, o cascalho era armazenado em uma caçamba e, então, seguia para a próxima batelada de alimentação. Caso o teor não fosse satisfatório, refaziam-se os cálculos e adicionava-se mais fluido ou cascalho na betoneira, conforme a necessidade, e permanecia por mais 10 minutos. A Figura 3.12 mostra uma amostra de evaporito fabricado com teor de 7,5% de fase orgânica. Foram utilizadas cerca de oito toneladas de cascalho evaporito fabricado.



Figura 3.12 – Evaporito fabricado com teor inicial de 7,5% de fase orgânica.

3.3 – Metodologia experimental

3.3.1 – Análises físicas e químicas dos materiais

3.3.1.1 – Retorta

A Retorta é um procedimento bastante utilizado para obtenção de teores de água, fase orgânica e sólidos em cascalhos de perfuração. Neste trabalho foi utilizado um kit Retorta FANN de 50 mL com 700W de potência acoplado a uma placa NI USB-6009 ligada a um computador como mostrado no Apêndice B. O controle e registro da temperatura da Retorta eram feitos através do *software* LabVIEW 2015 garantindo uma melhor precisão ($\pm 3^{\circ}\text{C}$) no

controle da temperatura do que o controlador original do equipamento. ($\pm 55^{\circ}\text{C}$). A automatização da Retorta via placa de aquisição, foi desenvolvido neste trabalho a fim de se obter menores desvios padrões nos resultados das análises, visto que o equipamento original, aplicando a norma API-RP 13 B-2, apresenta um desvio padrão médio de 4%.

O procedimento de análise de teores mássicos via Retorta consiste em aquecer um cascalho até temperaturas acima da faixa de ebulição da água e da fase orgânica para que as mesmas se vaporizem passando por um condensador e sendo recolhidas em uma proveta, determinando assim o teor de água, fase orgânica e sólidos segundo a norma API-RP 13 B-2.

A Figura 3.13 mostra a Retorta e seus principais componentes. A análise inicia-se com a inserção de uma lã de aço no interior do copo da Retorta (câmara de aquecimento) e a inserção de graxa lubrificante para altas temperaturas na rosca do mesmo. Esse conjunto é pesado e, então, o cascalho ou fluido é inserido no copo da Retorta e pesado novamente. Após isso, o condensador é rosqueado ao conjunto e inserido na Retorta. Duas gotas de tensoativo são colocadas na proveta, e que deve ser pesada e posicionada na saída do condensador. O equipamento é ligado por um tempo mínimo de 60 minutos a um *set-point* da temperatura de controle de 500°C , assim como o previsto pela norma API-RP 13 B-2. Ao término desse período, desliga-se o equipamento e retira-se o copo, deixando-o esfriar para ser pesado. A proveta com o líquido recolhido é pesada e faz-se a leitura do volume de água e fase orgânica recuperadas.



Fonte adaptada: <http://hamdon.net/products/oil-water-retort-10-ml-50-ml/>

Figura 3.13 – Kit Retorta e seus principais componentes.

Alguns cuidados devem ser tomados durante o teste da Retorta, são eles: todos os equipamentos que entram em contato com o fluido e seus vapores devem estar limpos e secos antes da realização dos testes; antes do início do teste, a Retorta deve estar a uma temperatura

inferior a 93 °C, ou seja, ao terminar um teste o equipamento deve esfriar antes que se possa começar uma nova análise; é preciso ter cuidado ao coletar uma amostra de cascalho a ser analisada para que ela seja representativa; é necessário ter certeza de que a proveta a ser usada terá a capacidade para alocar todo o líquido recolhido durante o teste.

3.3.1.2 – *Fluorescência de raio X*

Os teores de óxidos dos cascalhos foram obtidos por meio de análises de fluorescência de raio X. Primeiramente, a fase orgânica e a água dos cascalhos eram retiradas através da extração Soxhlet por 48h com álcool isopropílico, em seguida fazia-se a secagem do cascalho em estufa por 24h à 105°C.

Na preparação das pastilhas eram utilizados 1 grama de cascalho e 9 gramas do fundente tetraborato de lítio anidro ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). O cascalho e fundente eram homogeneizados e alocados dentro de cadinhos de platina, que eram inseridos na máquina de fusão a gás Vulcan 2MA. O material era fundido e as pastilhas vitrificadas formadas eram analisadas no equipamento RFX S8 Tiger utilizando o método QUANT-EXPRESS.

Os resultados obtidos pelas análises no RFX mostram somente os elementos com número atômico entre Berílio e Urânio.

3.3.1.3 – *Picnometria*

A densidade *bulk* dos cascalhos foi obtida utilizando-se de uma proveta graduada de 50 mL e uma balança analítica. Foram feitas 10 análises de densidade para cada amostra de cascalho obtendo um resultado médio juntamente com o desvio padrão dos testes.

Para realização das análises de densidade real, primeiramente, as amostras de cascalho eram submetidas à extração Soxhlet por 48h com álcool isopropílico, em seguida fazia-se a secagem em estufa por 24h a 105°C. A densidade real do cascalho e a densidade dos líquidos foram determinadas pela técnica de picnometria a gás Hélio realizada no equipamento AccuPyc 1331 da Micromeritics, com precisão de $\pm 10^{-4}$ g/cm³. Para cada amostra de rocha foram feitas três análises obtendo a média e o desvio padrão dos testes.

3.3.1.4 – *Granulometria*

Para as análises granulométricas, os cascalhos eram submetidos à extração Soxhlet por 48h com álcool isopropílico, em seguida fazia-se a secagem em estufa por 24h a 105°C. Para

evitar o entupimento dos canais do analisador, este cascalho passava por um peneiramento para classificação das partículas maiores que 2,0 mm. Então, as amostras de cascalho eram analisadas através da metodologia de difração de raio laser, utilizando o equipamento MASTERSIZER 2000 e o modelo de Fraunhofer. Foi utilizado como diluente o álcool isopropílico e, para cada amostra analisada, foi utilizado o banho ultrassônico por um período de 4 minutos, para que houvesse a quebra dos aglomerados de partículas.

3.3.1.5 – Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas dos cascalhos e fluidos de perfuração foram mensuradas por meio do analisador RF Fieldfox Keysight N9913A utilizando a sonda N1501A *High Performance* à temperatura ambiente. Os parâmetros utilizados foram: potência de -45 dBm, IFBW de 10 Hz e faixa de frequência entre 300 MHz e 4 GHz.

As amostras a serem analisadas foram homogeneizadas e colocadas em um béquer de 100 mL. Em seguida, após calibrar o equipamento, a sonda era inserida na amostra em diversas posições para obter um valor médio da propriedade dielétrica do material. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra e obtidos os valores médios de ε' , ε'' e $tg\delta$.

3.3.1.6 – Cromatografia gasosa e líquida de alta eficiência

A extração do petróleo presente no cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa foi realizado por meio de um extrator Soxhlet e posterior destilação do solvente, utilizando um evaporador rotativo IKA RV 10 Control, para a concentração do petróleo recuperado.

O petróleo recolhido do cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa e as amostras de olefina recolhida nos ensaios da UTMIC foram filtradas através de um filtro de seringa 0,22 μ m e analisadas via cromatografia gasosa acoplado ao espectro de massas.

As análises de cromatografia gasosa foram feitas utilizando-se um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS) da marca SHIMADZU modelo GCMS-QP2010, com uma coluna modelo Rxi-1ms de 30 m. Como diluente foi utilizado o dissulfeto de carbono, de acordo com a norma internacional ASTM D2887, com uma injeção de 0,2 μ L. Utilizou-se rampas de aquecimento de 40°C até 300°C e 40°C até 250°C (ambos no vácuo) com taxa de aquecimento de 10°C/min, e permanecendo durante 10 min à temperatura final da rampa. Visto que não houve diferença significativa nos picos gerados nessas duas rampas de

aquecimento, optou-se por utilizar a rampa de aquecimento de 40°C até 250°C. As temperaturas do injetor e do detector foram de 300°C e 250°C, respectivamente.

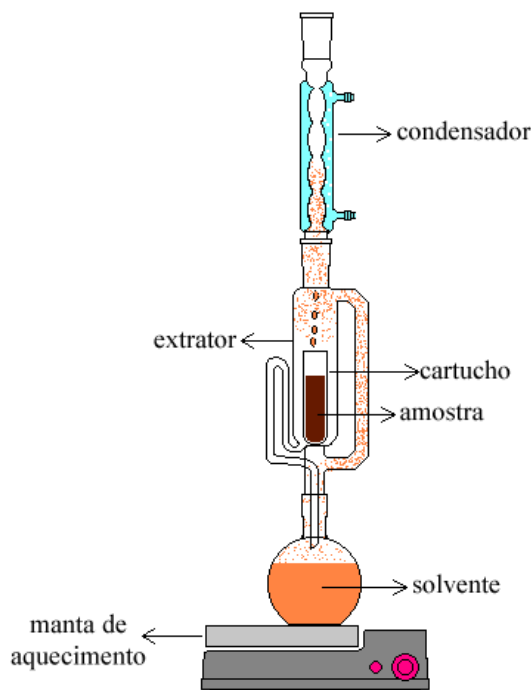
As fases orgânicas (petróleo e olefina) presentes no cascalho de reservatório perfurado com fluido base não aquosa foram recolhidas pela centrifugação do cascalho em uma centrífuga a 4000 RPM. A fase orgânica recolhida foi filtrada em um filtro de seringa de 0,22 mL e enviadas para o CENPES/Petrobras para análises via cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector FID com fluido supercrítico como solvente de arraste (HPLC/FID), também denominado cromatografia por fluido supercrítico (SFC).

Para realização das análises de SFC as amostras de óleo (petróleo + olefina), primeiramente, eram submetidas à secagem (60°C) sob jato de nitrogênio para obtenção de teores de hidrocarbonetos com baixos pontos de ebulição. Em seguida, o óleo era submetido à extração com CS₂ utilizando um cartucho de sílica para retenção do material polar presente. O solvente era retirado através da secagem (60°C) sob jato de nitrogênio e o óleo era analisado no cromatógrafo para determinação dos teores de olefinas, saturados, resinas e aromáticos. O teor total de petróleo era calculado através da soma dos teores de hidrocarbonetos com baixos pontos de ebulição, hidrocarbonetos saturados, resinas e aromáticos totais.

Optou-se por utilizar o SFC somente para análise das amostras de óleo dos cascalhos de reservatórios perfurados com fluido base não aquosa, pois, esta técnica permite diferenciar os teores de olefina e teores de petróleo (aromáticos, saturados e resinas), separadamente, com maior precisão.

3.3.2 – Método híbrido

A análise do teor de petróleo em um cascalho é bastante complexa, pois métodos analíticos são demorados e apresentam alto custo. Métodos térmicos de análise, como a Retorta, não conseguem vaporizar hidrocarbonetos pesados com alto ponto de ebulição. Por essa razão, neste trabalho foi desenvolvida uma técnica de análise do teor de petróleo e água no cascalho de perfuração denominada Método Híbrido. A origem do nome se deu pelo fato de se utilizar o conjunto de três técnicas diferentes de análise, são elas: Retorta, Estufa e Soxhlet (Figura 3.14).



Fonte adaptada: https://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_extractor
 Figura 3.14 – Principais componentes do extrator Soxhlet.

No método híbrido, o cascalho contaminado com petróleo e água é homogeneizado e uma amostra de 50 gramas é submetida ao teste da Retorta segundo a norma API-RP 13 B-2. Nesta análise são aproveitados somente os resultados de teor de água, pois a retorta não atinge temperatura altas o suficiente para vaporizar hidrocarbonetos pesados do petróleo.

No procedimento da estufa, pesa-se o cartucho do Soxhlet e em seguida é adicionado cerca de 30 gramas da amostra que é inserida em uma estufa a 105°C por 3,5 h. Após este tempo, pesa-se a amostra e encontra-se o teor de líquido evaporado na estufa. Se esse teor de líquido evaporado for, aproximadamente, igual ao teor de água encontrado pela Retorta, conclui-se que o petróleo presente no cascalho não apresenta hidrocarbonetos leves que vaporizam a uma temperatura abaixo de 105°C. Caso contrário, se o teor de líquido evaporado for maior que o teor de água encontrado na retorta, conclui-se que, além de água, há também petróleo que sofreu vaporização à temperatura de 105°C na estufa. Logo, o teor de petróleo vaporizado na estufa será a diferença entre o teor de líquido evaporado na estufa e o teor de água da Retorta.

Após o procedimento da estufa, os mesmos cartuchos com as amostra são colocados no extrator Soxhlet e inicia-se o processo de extração por 48h, utilizado o álcool isopropílico como solvente do processo. Pode-se utilizar também o n-hexano ou solução 1:1 de diclorometano|cetona como solvente do processo, neste caso o tempo de extração necessário é de 24h.

Ao finalizar a extração Soxhlet, o cartucho é reinserido em estufa por mais 3h a 105°C e pesado novamente em balança analítica. A diferença de massa de cascalho antes e depois da extração fornece o teor de petróleo retirado pelo Soxhlet. A soma do teor de petróleo vaporizado pela estufa e o teor de petróleo retirado pelo Soxhlet gera o teor total de petróleo no cascalho.

O método descrito acima é denominado método híbrido sem troca. Há também o método híbrido com troca, que difere unicamente no procedimento da extração Soxhlet, pois, neste método, o álcool isopropílico é trocado a cada 24h para evitar que parte do petróleo arrastado pelo solvente retorne para o cascalho.

Tanto o método híbrido sem troca quanto o método híbrido com troca são teorias bastante válidas para determinar o teor de petróleo e água em cascalhos de perfuração. Para a utilização destes métodos, é preciso que se façam testes para avaliar a eficácia dos mesmos. Por isso, foram testados esses dois métodos em cascalhos de perfuração *offshore* contaminados artificialmente com petróleo parafínico de densidade média (28,1° API) e água, com teores conhecidos por meio de balanços de massa.

O cascalho de perfuração utilizado foi o cascalho *offshore*, que foi purificado por meio de extrações Soxhlet e secagem em estufa, apresentando teores nulos de fase orgânica e água. Em seguida, este cascalho foi misturado com água deionizada e petróleo até atingir teores de 10% de água e teores de petróleo de 1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 12% e 15%.

Para validação do método estes cascalhos contaminados artificialmente com petróleo foram submetidos à análise pelo método híbrido sem troca e com troca em triplicata e seus resultados foram comparados com o balanço de massa.

3.3.3 – Metodologia experimental dos ensaios na UTMB

3.3.3.1 – Influência dos parâmetros na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa

Para avaliar a remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa foram utilizados dois parâmetros: *set-point* da temperatura de controle e energia específica. Estes parâmetros foram aqueles que mais influenciaram os resultados de teores residuais em testes de secagem de cascalhos de perfuração, segundo Panisset (2014) e Petri (2014).

Para os ensaios de avaliação da influência do *set-point* da temperatura de controle no cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa (teor inicial de petróleo de 6,78% e teor inicial de água de 25,21%), foi empregada uma massa de 500 g de cascalho e um tempo de aquecimento de 10 min, resultando numa energia específica de 0,533 kWh/kg. O *set-point* da temperatura de controle foi variada de 100 a 700°C, em intervalos de 100°C, para analisar o efeito da mesma no teor residual de petróleo no cascalho. A vazão de inerte (N₂) injetada na cavidade foi de 103 l/min.

A influência da energia específica também foi realizada variando a massa inicial de cascalho e mantendo fixo o tempo de aquecimento em 10 minutos. Os valores de massa inicial de cascalhos utilizados foram: 500g, 400g, 300g, 250g, 200g, 150g, 125g e 100g, que correspondem a energias específicas de 0,53 kWh/kg, 0,67 kWh/kg, 0,89 kWh/kg, 1,07 kWh/kg, 1,33 kWh/kg, 1,78 kWh/kg, 2,13 kWh/kg e 2,67 kWh/kg, respectivamente. Também foi utilizada uma vazão de inerte (N₂) de 103 l/min e um *set-point* da temperatura de controle de 500°C.

3.3.3.2 - Influência dos parâmetros na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa

Cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa são bastante comuns e podem ser encontrados tanto em poços *onshore* quanto poços *offshore*. Durante a remediação desses cascalhos, para avaliar a viabilidade da mesma, foi analisada a influência do *set-point* da temperatura de controle e energia específica.

Para os testes avaliando a influência do *set-point* da temperatura de controle, foram utilizados os três cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa com teores iniciais de fase orgânica (petróleo e olefina) de 16,5%, 15,3% e 13,0% e teor inicial de água de 10,2%, 9,0% e 13,8%, para os cascalhos CR1, CR2 e CR3, respectivamente. Foi utilizada uma massa de 300 g de cascalho e um tempo de aquecimento de 10 min, resultando numa energia específica de 0,888 kWh/kg. O *set-point* da temperatura de controle foi variada de 100 a 300°C, em intervalos de 50°C, para analisar o efeito da mesma no teor residual de petróleo no cascalho. A vazão de inerte (N₂) utilizada foi de 172 l/min.

A influência da energia específica foi realizada variando a massa inicial de cascalho e mantendo fixo o tempo de aquecimento em 10 minutos. Os valores de massa inicial de cascalho utilizados foram: 300g, 250g, 200g, 150g e 100g que correspondem a energias

específicas de 0,88 kWh/kg, 1,07 kWh/kg, 1,33 kWh/kg, 1,78 kWh/kg e 2,67 kWh/kg, respectivamente. Também foi utilizada uma vazão de inerte (N₂) de 172 l/min e um *set-point* da temperatura de controle de 300°C.

Nesses testes, foram utilizadas temperaturas de controle mais baixas e vazões de inerte mais altas, quando comparado com ensaios de secagem de Petri (2014), pois o cascalho testado apresentava um elevado teor de fase orgânica causando, à altas temperaturas, uma alta quantidade de vapores no interior da cavidade prejudicando a continuação do teste.

3.3.4 - Metodologia experimental dos ensaios na UTM C

Para iniciar a operação na UTM C era preciso realizar o *start-up* do equipamento. O procedimento era feito acionando-se a esteira e alimentando cascalho *offshore* a 7,5% de fase orgânica, a uma vazão de 750 kg/h. À medida que a esteira se movimentava e o cascalho ia passando sob os magnetrons, os mesmos iam sendo ligados pela resposta de um sensor de presença de cascalho. O cascalho ia se aquecendo e, com isso, a água e a fase orgânica presentes no mesmo eram gradativamente vaporizadas. Esse processo também provocava o aquecimento da esteira e das paredes da cavidade. Quando a primeira porção de cascalho seco chegava à moega de descarte de sólidos secos, a temperatura do leito era analisada. Caso a temperatura estivesse próxima ao *set-point*, concluía-se que toda a cavidade havia completado o seu aquecimento, caso contrário, a esteira era parada até que se completasse o aquecimento por completo da cavidade. Após o *start-up*, iniciava-se o processo de alimentação do cascalho do ensaio a ser realizado.

No início do ensaio, a velocidade da esteira era definida de acordo com a vazão de cascalho desejada. O *set-point* da temperatura de controle de cada região, o *set-point* da pressão e a escolha dos pontos de exaustão também eram ajustados. Durante o ensaio, a cada 20 segundos, eram registradas informações sobre: temperatura do vapor na entrada e saída do condensador, pressão da cavidade, velocidade da esteira, temperatura do leito e do vapor nas regiões I, II e III.

Após o tempo de residência do cascalho na cavidade, iniciava-se a coleta de amostras. A amostragem do cascalho seco era feita a cada 15 minutos, recolhendo cerca de 500 g de cascalho na descarga de sólidos secos. Este cascalho recolhido era mantido em um recipiente de metal até que retornasse à temperatura ambiente e, então, era armazenado para posterior

análise de Retorta. A amostragem do líquido condensado era feita a cada 30 minutos e era recolhida uma amostra de 100 ml da descarga do líquido do condensador.

O balanço de massa foi feito recolhendo e pesando todos os materiais sólidos e líquidos gerados durante o ensaio. A pesagem do cascalho era feita pesando-se uma caçamba de cascalhos, posicionada na saída da moega de descarte de sólido seco, no início e no fim de cada teste. Já o líquido da descarga do condensador e da descarga de líquido condensado era recolhido por meio de baldes e transferido para um contentor (1 m^3) que também era pesado no início e no fim de cada experimento.

A energia específica do processo era medida através de um contador de consumo energético instalado no painel de energia da UTMC. O contador era zerado no início do experimento e ao fim realizava-se a leitura da energia total gasta no ensaio.

3.3.4.1 – *Análise do limite máximo/mínimo de teor inicial de fluido no cascalho*

Os primeiros testes preliminares realizados foram para determinação dos limites máximo e mínimo de teor inicial de fluido no cascalho da alimentação. Estes testes tiveram como finalidade verificar a possibilidade fazer-se a alimentação por bomba helicoidal (Figura 3.15). Para isso, foram preparadas alimentações a 16%, 18%, 20%, 22%, 24%, 26%, 28% e 30% de teor inicial de fluido de perfuração no cascalho, sendo um teor inicial de fase orgânica de 10%, 10,7%, 11,9%, 12,5%, 13,4%, 15,5%, 16,1% e 17,2%, respectivamente. O bombeamento do material foi analisado e feito um *checklist* do comportamento de cada cascalho. Este *checklist* continha informações sobre: a possibilidade de fabricação da mistura de cascalho e fluido; a possibilidade de transporte do local de fabricação até a entrada do silo de alimentação; o comportamento do escoamento do cascalho no interior do silo; o bombeamento do cascalho pela bomba helicoidal e entupimento da tubulação. Ele teve por finalidade mostrar todas as informações auxiliar na escolha dos teores mínimo e máximo de fluido com os quais o equipamento conseguisse operar.

No entanto, o bombeamento do material, do silo até a moega de alimentação da UTMC, não resultou em um processo eficaz, sendo necessária a utilização de outro processo de alimentação.

Uma nova unidade de alimentação foi desenvolvida, utilizando uma empilhadeira e uma caixa de metal. Desta vez, o cascalho dentro da caixa de metal era colocado diretamente na moega de alimentação de maneira manual. Este tipo de alimentação apresentou bons

resultados, mas, pelo fato de ser um processo demorado, ocasionou algumas falhas na alimentação. A partir disso, foi adquirida uma retroescavadeira hidráulica para realizar a alimentação do cascalho na UTM.



Figura 3.15 – Sistema de alimentação por bomba helicoidal e silo.

Para verificar a viabilidade de transporte dos cascalhos pela esteira foram testados cascalhos com teores iniciais de fase orgânica de 7,5%, 10%, 12,5 e 15%. Estes testes tiveram como finalidade observar o escoamento do material dentro da moega de alimentação, a acomodação do cascalho sobre a esteira e a qualidade da camada de leito formada sobre a mesma.

3.3.4.2 – Testes da altura da camada de leito

Objetivando-se determinar a melhor altura da camada de cascalho sobre a esteira, foram testadas duas alturas de leito, 9 e 12 cm. Não foi possível testar uma quantidade maior de alturas devido à dificuldade de se realizar a modificação manual deste parâmetro. O procedimento de *stopping* do equipamento durava cerca de 30h e, além disso, após a modificação da altura da fresta de alimentação, era necessário realizar o *start-up* da unidade. Para cada altura testada era necessário, no mínimo, 40 horas de parada e cerca de 2,9 toneladas de cascalho.

Nestes testes foram utilizados todos os três pontos de exaustão abertos, o *set-point* da pressão de operação foi fixado a 50 mmH₂O, a velocidade da esteira foi ajustada para obter uma vazão de alimentação de 500 kg/h, o teor inicial de fase orgânica do cascalho *offshore* foi

de 12,5%, *set-point* da temperatura de controle das regiões I, II e III eram de 200, 220, 240°C, respectivamente, e a altura de alimentação era de 9 e 12 cm. Depois de realizados os ensaios, foram analisados o comportamento da operação na UTMC e os teores residuais de fase orgânica e água no cascalho, para definir a melhor altura da camada de leito a ser utilizada.

A Tabela 3.1 mostra o nome do experimento e a condição experimental de altura da camada de leito utilizada.

Tabela 3.1 – Condições de operação dos testes da altura da camada de leito.

Teste	Altura [cm]
Altura_1	9
Altura_2	12

3.3.4.3 – Teste dos pontos de exaustão

Para definir a melhor configuração de utilização dos pontos de exaustão foram realizados três testes variando-se a configuração de pontos de exaustão abertos. A numeração dos pontos de exaustão pode ser vista na Figura 3.2.

No primeiro teste foi utilizado o ponto de exaustão 1 aberto, o ponto de exaustão 2 fechado e o ponto de exaustão 3 fechado. No segundo teste foi utilizado o ponto de exaustão 1 fechado, o ponto de exaustão 2 fechado e o ponto de exaustão 3 aberto. E no terceiro teste foi utilizado o ponto de exaustão 1 aberto, o ponto de exaustão 2 aberto e o ponto de exaustão 3 aberto.

A velocidade da esteira foi ajustada para uma vazão de alimentação de 500 kg/h, o *set-point* da pressão de operação foi fixado em 50 mmH₂O, a altura da camada do leito foi de 9 cm e o teor inicial de fase orgânica no cascalho *offshore* de 12,5%. O *set-point* da temperatura de controle utilizado nas regiões I, II e III foi de 200, 220, 240°C, respectivamente,

O comportamento da operação na cavidade, bem como os teores residuais de fase orgânica e água, foi analisado para definir a melhor configuração de pontos de exaustão abertos.

3.3.4.4 – Teste da pressão de operação

A última etapa dos testes preliminares foi para verificar o comportamento da pressão no interior da cavidade, comparando os ensaios realizados nas mesmas condições, exceto de pressão, que teve condições distintas.

O objetivo de se utilizar uma pressão positiva no interior da cavidade do equipamento é evitar a entrada de O_2 do ambiente, para que não haja combustão dos vapores da fase orgânica. Com isso, há um aumento na segurança de operação do equipamento. Ao mesmo tempo, utilizando uma pressão negativa, haverá uma menor condensação de vapor no interior do equipamento, pois o exaustor funcionará por mais tempo promovendo uma maior remoção dos vapores no interior da cavidade.

Nestes ensaios, a esteira foi ajustada para operar a uma vazão de 500 kg/h, todos os pontos de exaustão foram deixados abertos, a altura da camada de leito foi de 9 cm, o *set-point* da temperatura de controle das regiões I, II e III de 200, 220, 240°C, respectivamente, com um teor inicial de fase orgânica no cascalho *offshore* de 12,5%.

Na primeira condição de pressão, utilizou-se um *set-point* da pressão acima da pressão atmosférica com valor de 50 mmH₂O. A outra condição foi a utilização de um *set-point* abaixo da pressão atmosférica com valor de -50 mmH₂O.

3.3.4.5 – Planejamento experimental 3^k

A técnica de planejamento de experimentos pode ser utilizada nas etapas de projeto preliminar, de processo de fabricação, de avaliação e de melhoria. O planejamento de experimentos consiste no estudo dos métodos da amostragem e dos problemas correlatos que surgem. Seu princípio básico permite variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis, de maneira programada e racional. Os objetivos do planejamento são coletar os dados das variáveis dependentes, em função das variáveis independentes e obter uma correlação entre essas variáveis capaz de prever o desempenho do processo da UTMC.

Devido à dificuldade de se ajustar os níveis de teor inicial de fase orgânica, optou-se por não utilizar um planejamento composto central (PCC), já que este exige cinco níveis. Nesse sentido, optou-se por um planejamento a três níveis.

A seguir, são apresentadas as variáveis do planejamento experimental a três níveis:

Variáveis dependentes:

- teor residual de fase orgânica no cascalho - Y_1 [%];
- teor residual de água no cascalho - Y_2 [%];
- energia específica do processo - Y_3 [kWh/kg].

Variáveis independentes:

- teor inicial de fase orgânica no cascalho - X_1 [-];
- vazão de processamento - X_2 [-].

A Tabela 3.2, fornece os valores dos parâmetros utilizados no planejamento, assim como suas respectivas variáveis codificadas.

Tabela 3.2 – Codificação das variáveis do planejamento 3 ^k .			
Variáveis Codificadas	-1	0	+1
Teor inicial de fase orgânica no cascalho [%]	7,5	10	12,5
Vazão de processamento [kg/h]	250	500	750

Uma vez definidos os valores das variáveis e suas respectivas codificações, segundo Box *et al.* (2005), o conjunto de experimentos necessários para concluir o planejamento a três níveis é mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Conjunto de experimentos que contemplam o planejamento experimental a três níveis.

Teste	X_1	X_2
3k-1	-1	+1
3k-2	-1	-1
3k-3	0	+1
3k-4	0	-1
3k-5	-1	0
3k-6	0	0
3k-6_réplica	0	0
3k-7	+1	+1
3k-8	+1	-1
3k-9	+1	0

As outras condições de operação foram mantidas fixas com *set-point* da pressão de operação em -50 mmH₂O, altura da camada do leito de 9 cm e utilização de todos os pontos de exaustão abertos. O *set-point* da temperatura de controle das regiões I, II e III foi fixado em 200, 220, 240°C, respectivamente.

A fim de verificar a capacidade preditiva da correlação obtida no planejamento experimental a três níveis, realizou-se um ensaio adicional em uma condição experimental diferente daquela testada no planejamento, mas dentro do intervalo do mesmo.

A condição escolhida foi com teor inicial de fase orgânica de 11,25% ($X_1 = 0,5$) e uma vazão de 375 kg/h ($X_2 = -0,5$). As condições de pressão de controle, pontos de exaustão,

altura de leito e o *set-point* da temperatura de controle foram mantidos fixos e iguais aos utilizadas no planejamento de experimentos.

3.3.4.6 – Planejamento experimental 2^k

Experimentos conduzidos por Petri (2014) mostraram a grande influência do *set-point* da temperatura de controle na descontaminação do cascalho de perfuração em secadores batelada em escala de bancada. Por essa razão, testar a influência do *set-point* da temperatura de controle na UTMC é bastante justificável, podendo ser um importante fator para redução do teor residual de fase orgânica.

Os testes da influência da temperatura foram realizados utilizando-se um planejamento experimental a dois níveis (2^k). Este tipo de planejamento não gera uma correlação capaz de prever o comportamento da UTMC, mas mostra o comportamento das variáveis dependentes ao se modificar as variáveis independentes.

A seguir, são mostradas as variáveis do planejamento experimental a dois níveis:

Variáveis dependentes:

- teor residual de fase orgânica no cascalho – Y_1 [%];
- energia específica do processo – Y_2 [kWh/kg].

Variáveis independentes:

- teor inicial de fase orgânica no cascalho - X_1 [-];
- vazão de processamento - X_2 [-];
- perfil do *set-point* da temperatura de controle – X_3 [-]

A Tabela 3.4 mostra as variáveis independentes e suas codificações. As temperaturas utilizadas no perfil de *set-point* da temperatura de controle denominado T_a foram de 180, 200, 220°C para as regiões I, II e III, respectivamente. Já as temperaturas utilizadas no perfil do *set-point* da temperatura de controle denominado T_b foram 200, 220, 240°C para as regiões I, II e III, respectivamente.

Uma vez definidos os valores das variáveis e suas respectivas codificações, segundo Box *et al.* (2005), o conjunto de experimentos necessários para concluir o planejamento a dois níveis é mostrado na Tabela 3.5.

As condições de operação foram mantidas fixas com *set-point* da pressão de operação em -50 mmH₂O, altura da camada do leito de 9 cm e utilização de todos os pontos de exaustão abertos.

Tabela 3.4 – Codificação das variáveis do planejamento 2^k.

Variáveis Codificadas	-1	+1
Teor inicial de fase orgânica no cascalho [%]	7,5	12,5
Vazão de processamento [kg/h]	500	750
<i>Set-point</i> da temperatura de controle [°C]	T _a	T _b

Tabela 3.5 – Testes do planejamento de experimentos 2^k.

Teste	X ₁	X ₂	X ₃
2k-1	-1	1	-1
2k-2	1	1	-1
2k-3	-1	-1	-1
2k-4	1	-1	-1
2k-5	-1	1	1
2k-6	1	1	1
2k-7	-1	-1	1
2k-8	1	-1	1

3.3.4.7 – Secagem do evaporito fabricado

Em perfuração de poços de petróleo, para atingir as camadas do pré-sal, é necessário perfurar camadas de rochas salinas. O evaporito é um exemplo destas rochas e apresenta uma alta taxa de aquecimento pelo fato de que o sal (NaCl), presente em, aproximadamente, 76% da composição do evaporito, interage muito fortemente com as micro-ondas. Isso faz com que o cascalho seja um bom absorvedor de micro-ondas, transformando-as em calor mais rapidamente. Assim como visto por Petri (2014), a secagem de rochas com altas taxas de aquecimento resulta num teor residual mais alto que a secagem de rochas com baixas taxas de aquecimento.

Para verificar se o equipamento é viável na descontaminação de evaporito, foram feitos testes comparativos entre o evaporito fabricado e o cascalho *offshore*, nas mesmas condições

de operação e contaminação. O teor inicial de fase orgânica utilizado foi de 7,5% e as vazões de alimentação utilizadas foram de 250, 500 e 750 kg/h tanto para o evaporito fabricado quanto para o cascalho *offshore*. Também foram utilizados todos os pontos de exaustão abertos, altura da camada do leito de 9 cm, *set-point* da temperatura de controle das regiões I, II e III de 180, 200 e 220°C, respectivamente, e uma pressão de operação de -50 mmH₂O.

A Tabela 3.6 mostra o nome do experimento e a condição experimental de vazão e tipo de cascalho para cada ensaio.

Tabela 3.6 – Condições de operação dos testes do evaporito fabricado.

Teste	Vazão [kg/h]	Tipo de Cascalho
Evaporito_1	250	evaporito
Evaporito_2	500	evaporito
Evaporito_3	750	evaporito
Evaporito_4	250	<i>offshore</i>
Evaporito_5	500	<i>offshore</i>
Evaporito_6	750	<i>offshore</i>

3.3.4.8 – Remediação dos cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa

A quantidade de cascalho de reservatório, enviada pela Petrobras, não foi suficiente para preencher totalmente a esteira. Por isso, foi utilizado o cascalho de perfuração com fluido base aquosa para realizar o *start-up* e o *stopping* da UTMC. Optou-se por utilizar esse tipo de cascalho, pois o mesmo não apresenta um teor elevado de fase orgânica e apresenta teores de água próximos aos do cascalho de reservatório.

O *start-up* do equipamento foi feito com cascalho perfurado com fluido base aquosa a um *set-point* da temperatura de controle de 300°C, que foi mantido neste valor até o fim do experimento. Após isso foi deixado um espaço vazio de 1 m na esteira para que não houvesse contato entre o cascalho perfurado com fluido base aquosa e o cascalho de reservatório. O cascalho de reservatório foi totalmente alimentado no equipamento e em seguida foi deixado outro espaço vazio na esteira, também para evitar o contato entre os cascalhos. Por fim, foi alimentado o cascalho perfurado com fluido base aquosa a uma vazão de 250 kg/h até que todo o cascalho de reservatório fosse descartado, realizando o *stopping* do equipamento. A Figura 3.16 ilustra o processo descrito anteriormente.

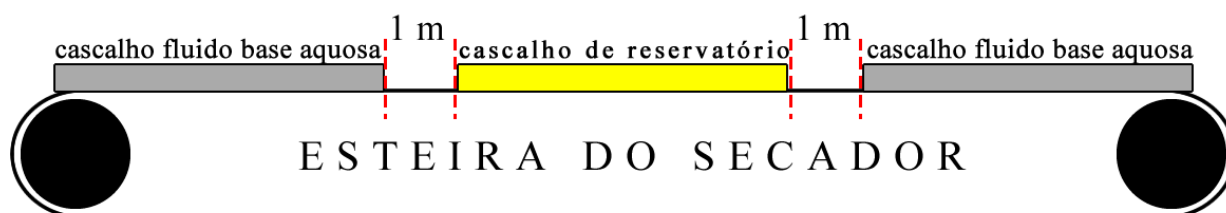


Figura 3.16 – Esquema de alimentação dos cascalhos perfurados com fluido base aquosa e cascalhos de reservatório.

No momento de descarte de cascalho seco, o cascalho de perfuração e o cascalho de reservatório foram descartados em caçambas diferentes, evitando o contato entre eles para não prejudicar a amostragem. As amostras de cascalho de reservatório foram retiradas a cada cinco minutos e as amostras de cascalho perfurado com fluido base aquosa a cada trinta minutos.

Foram utilizadas também as seguintes condições experimentais: todos os pontos de exaustão abertos, altura da camada do leito de 9 cm e pressão de operação de -50 mmH₂O.

3.3.4.9 – Análise do líquido recolhido

Testes de cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas foram realizados para verificar se a descontaminação do cascalho de perfuração utilizando a UTMC provocou alteração química da fase orgânica recuperada.

Os líquidos recolhidos de alguns ensaios foram submetidos à homogeneização e filtração com filtros de seringa de 0,22 µm. Em seguida, retirou-se de cada amostra uma alíquota que foi analisada no GCMS de acordo com o procedimento mostrado no item 3.3.1.6.

As legendas das amostras líquidas recolhidas, juntamente com suas condições de operação, são mostradas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Legenda das amostras líquidas recolhidas nos testes da UTMTC.

Amostra nº	Legenda do ensaio	Teor inicial fase orgânica [%]	Vazão [kg/h]	Temperatura de controle	Tipo de cascalho
0	olefina interna do fluido*	-	-	-	-
1	Altura_1	12,5	500	T _b	Offshore
2	Altura_2	12,5	500	T _b	Offshore
3	3k1	7,5	750	T _b	Offshore
4	3k2	7,5	250	T _b	Offshore
5	3k3	10,0	750	T _b	Offshore
6	3k4	10,0	250	T _b	Offshore
7	3k5	7,5	500	T _b	Offshore
8	3k6	10,0	500	T _b	Offshore
9	3k7	12,5	750	T _b	Offshore
10	3k8	12,5	250	T _b	Offshore
11	3k9	12,5	500	T _b	Offshore
12	2k1	12,5	500	T _a	Offshore
13	2k2	12,5	750	T _a	Offshore
14	2k3	7,5	500	T _a	Offshore
15	2k4	7,5	750	T _a	Offshore
16	Evaporito_4	7,5	250	T _a	Offshore
17	Evaporito_1	7,5	250	T _a	Evaporito fabricado
18	Evaporito_2	7,5	500	T _a	Evaporito fabricado
19	Evaporito_3	7,5	750	T _a	Evaporito fabricado

* amostra recolhida do fluido antes de passar pela UTMTC

3.3.4.10 – Comparação dos balanços de massa

As placas da esteira da UTMTC apresentavam duas configurações de montagem, exemplificada pela Figura 3.17. O primeiro conjunto de experimentos na UTMTC foi realizado utilizando a esteira montada pelo lado A, enquanto o segundo conjunto de experimentos foi realizado com a esteira montada pelo lado B. Para avaliar a melhor configuração de montagem das placas da esteira, foi analisado o vazamento de cascalho por entre as mesmas por meio do balanço de massa no equipamento, recolhendo e pesando o cascalho e o líquido nas saídas. Foram comparados os resultados de acúmulo de cascalho dentro da cavidade nos experimentos com a esteira montada pelo lado A e pelo lado B.

A Tabela 3.8 mostra a legenda dos testes, juntamente com o nome do ensaio, vazão, teor inicial de fase orgânica e o lado em que as placas da esteira foram montadas.

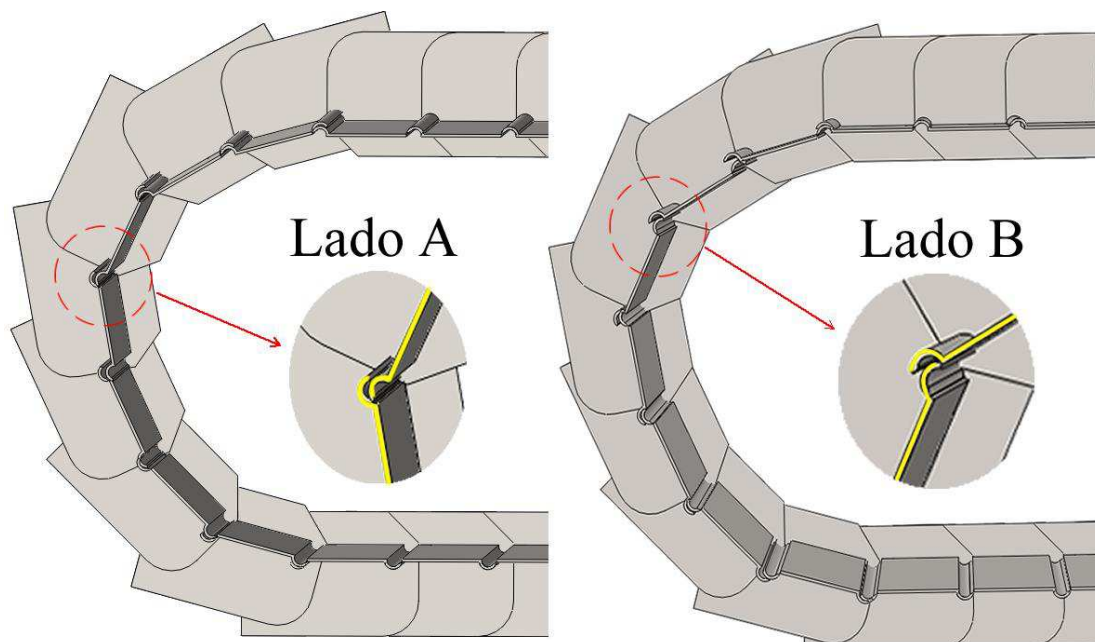


Figura 3.17 – Configuração das placas da esteira montada pelos lados A e B.

Tabela 3.8 – Legenda dos testes na comparação dos balanços de massa na UTM.

Teste n°	Nome do ensaio	Teor inicial fase orgânica [%]	Vazão [kg/h]	Temperatura de controle
3	3k1	7,5	750	Lado A
4	3k2	7,5	250	Lado A
5	3k3	10,0	750	Lado A
6	3k4	10,0	250	Lado A
7	3k5	7,5	500	Lado A
8	3k6	10,0	500	Lado A
9	3k7	12,5	750	Lado A
10	3k8	12,5	250	Lado A
11	3k9	12,5	500	Lado A
12	2k1	12,5	500	Lado B
13	2k2	12,5	750	Lado B
14	2k3	7,5	500	Lado B
15	2k4	7,5	750	Lado B
16	Evaporito_4	7,5	250	Lado B
17	Evaporito_1	7,5	250	Lado B
18	Evaporito_2	7,5	500	Lado B
19	Evaporito_3	7,5	750	Lado B

3.3.4.11 – Comparação dos métodos de controle de pressão

A sucção dos gases no interior da cavidade era feita por um exaustor, conectado à tubulação do condensador, que era acionado com base na pressão interna da cavidade medida

por meio de um manômetro. Foram utilizados dois métodos de controle da pressão interna da cavidade. No primeiro método utilizou-se um controlador PID para acionar o exaustor e manter a pressão da cavidade ao redor de um *set-point*. Os parâmetros do controlador foram ajustados em testes preliminares pela empresa ONDATEC e foram utilizados os seguintes valores: $K_p = 7$, $K_i = 0,001$, $K_d = 0,0002$. O segundo método foi a utilização de um controlador *on/off*, no qual foi mantida a frequência do motor do exaustor em 60 Hz para a configuração *on* e 0 Hz para a configuração *off*.

Para os dois métodos, foi utilizada uma pressão de segurança entre -100 e 200 mmH₂O. Caso a pressão atingisse um valor inferior a -100 mmH₂O, o exaustor era desligado instantaneamente e, caso a pressão atingisse um valor maior que 200 mmH₂O, a válvula de segurança era acionada para diminuir a pressão da cavidade.

A eficiência dos dois métodos foi comparada por meio dos resultados de média da pressão na cavidade durante os testes. A Tabela 3.9 mostra a legenda dos testes, juntamente com o nome do ensaio e o método de controle utilizado.

Tabela 3.9 – Legenda dos testes na comparação dos métodos de controle de pressão na UTM.

Teste nº	Nome do ensaio	Método de controle da pressão
3	3k1	PID
4	3k2	PID
5	3k3	PID
6	3k4	PID
7	3k5	PID
8	3k6	PID
9	3k7	PID
10	3k8	PID
11	3k9	PID
12	2k1	<i>on/off</i>
13	2k2	<i>on/off</i>
14	2k3	<i>on/off</i>
15	2k4	<i>on/off</i>
16	Evaporito_4	<i>on/off</i>
17	Evaporito_1	<i>on/off</i>
18	Evaporito_2	<i>on/off</i>
19	Evaporito_3	<i>on/off</i>

3.3.4.12 – Monitoramento do vazamento de micro-ondas

Como visto na seção 2.2.4, a exposição prolongada ao vazamento de micro-ondas pode causar queimaduras, catarata e o desenvolvimento de células cancerígenas. Para monitorar o vazamento de micro-ondas na UTM C foi utilizado um detector digital de micro-ondas da marca WCM-5M com range de 0-9,99 mW/cm², frequência de 2,45 GHz, precisão de +/- 1 dB, visto na Figura 3.18.

Durante os ensaios com vazão de 250 kg/h e teor inicial de fase orgânica de 7,5% no cascalho *offshore*, foram feitos monitoramentos de vazamento de micro-ondas na parte externa da UTM C. O padrão de medição do vazamento de micro-ondas utilizado foi de acordo com o proposto pelo IRPA (*International Radiation Protection Association*) e o NCRP (*National Council on Radiation Protection and Measurement*), que determina os limites aceitáveis de vazamento de micro-ondas, por um equipamento, de 5 mW/ cm² para frequência de 2450 MHz, medidos à uma distância de 50 mm da superfície do equipamento.



Fonte: www.portableappliance testers.com.au/Microwave_Leakage_detector

Figura 3.18 - Detector de micro-ondas utilizado neste trabalho.

3.3.4.13 – Monitoramento da dissipação de calor no equipamento

Na seção 2.2.4 foi visto que um contato da pele por 60s em uma superfície a 59°C provoca necrose da pele. O mesmo efeito pode ser observado quando a pele é exposta a 67°C por 20s. Uma exposição da pele a 55°C por 60s já é o bastante para provocar uma queimadura moderada. Para verificar se a UTM C apresenta locais em que possa por em risco a segurança dos operadores, com relação a queimaduras, foram monitoradas a dissipação de calor na superfície externa do equipamento. Esse monitoramento foi feito durante os ensaios com vazão de 250 kg/h e teor inicial de fase orgânica de 7,5% no cascalho *offshore* realizados no protótipo inicial (2014) e no protótipo após algumas melhorias estruturais (2015)

Para monitorar e registrar a temperatura da superfície externa da UTMC foi utilizado um termômetro digital tipo espeto INCOTERM 9791.16.1.00 com escala -50 a +300°C, resolução de 1°C e precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$. A Figura 3.19 mostra o termômetro utilizado neste experimento.

A ponta do termômetro era posicionada na superfície, em que se queria medir a temperatura, e o mesmo era coberto por uma lã de vidro (material isolante) para evitar ruído durante a medição. Uma vez registrada a temperatura de vários pontos próximos, era feita uma média da temperatura do local medido.



Fonte: www.fibracirurgica.com.br/termometro-digital-espeto-com-alarme-incoterm/p

Figura 3.19 – Termômetro digital utilizado para monitorar a temperatura externa da UTMC.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os principais resultados do método híbrido de análise de teor de petróleo e água em cascalhos. Além disso serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos na UTMB para remediação de cascalhos de reservatórios perfurados com fluido base aquosa e perfurados com fluido base não aquosa. Esta seção também descreve os principais resultados dos seguintes experimentos utilizando-se a UTMC: testes preliminares; descontaminação de cascalho de perfuração *offshore* e cascalho evaporito fabricado; secagem de cascalhos perfurados com fluido base aquosa e remediação de cascalhos de reservatório.

4.1 – Método híbrido para análise de teores de petróleo e água em cascalhos de reservatório

O método híbrido de análise foi desenvolvido neste trabalho para determinar os teores de petróleo e água em qualquer tipo de cascalho de perfuração. A validação do método é de fundamental importância para sua incorporação em análises laboratoriais. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os resultados de validação do método de determinação do teor de petróleo e água, respectivamente, no cascalho, empregando o método híbrido com troca e sem troca de solvente; as Figuras 4.1 e 4.2 trazem, ainda, o teor real obtido pelo balanço de massa.

Analisando a Figura 4.1 verifica-se que os teores de petróleo obtidos pelo método híbrido sem troca apresentaram valores sempre abaixo dos obtidos pelo balanço de massa. Para valores mais altos, maior foi a diferença entre os teores obtidos pelo método e os do balanço de massa. Isso indica que o método sem troca não consegue extrair todo petróleo do cascalho e à medida que o cascalho apresenta quantidade maior de petróleo, a diferença entre os teores torna-se mais evidente. O método híbrido com troca, também mostrado na Figura 4.1, se revelou bastante eficiente na previsão do teor de petróleo no cascalho, pois os teores obtidos em todos os casos testados se mostraram muito próximos dos valores do balanço de massa. Isso indica que o problema da não remoção de todo petróleo na extração Soxhlet foi solucionado e que o método aplicado é válido para prever o teor de petróleo nos cascalhos.

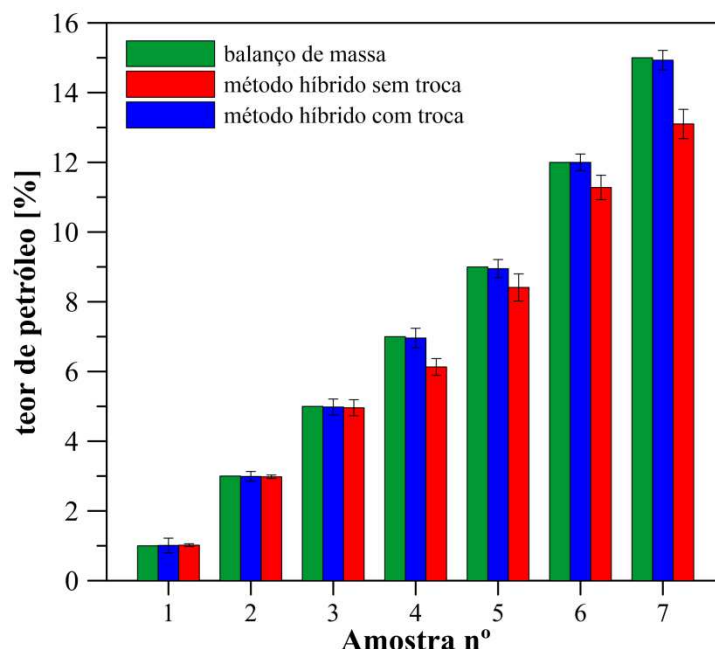


Figura 4.1 – Teores de petróleo no cascalho previstos pelo balanço de massa, método híbrido com troca e sem troca.

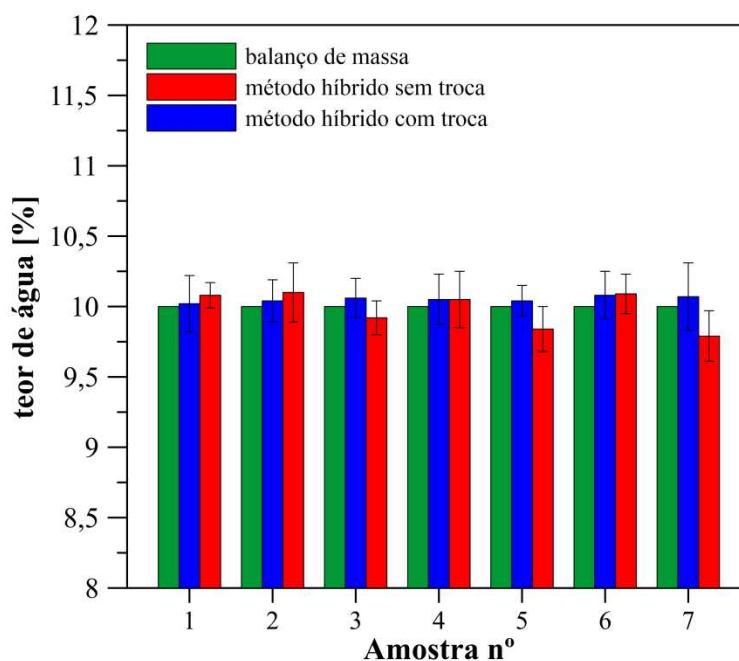


Figura 4.2 – Teores de água no cascalho previstos pelo balanço de massa, método híbrido com troca e sem troca.

Já para a Figura 4.2, os teores de água obtidos pelo método híbrido sem troca e método híbrido com troca não apresentaram diferença entre eles, pois ambos apresentaram resultados médios com flutuações próximos ao teor obtido pelo balanço de massa. Dessa maneira, verifica-se que a troca do álcool da extração Soxhlet não influencia na análise do teor de água. Os altos valores de desvio padrão dos teores de água pelo método híbrido são, possivelmente, causados pela dificuldade de se controlar a hidratação do cascalho, pelo ambiente, durante a

fabricação das amostras. Esses desvios também podem ser ocasionados por imprecisões na leitura de parâmetros de volume de água assim como prevista pela norma API-RP 13 B-2.

4.2 Resultados referentes à UTMB

4.2.1 – Influência de parâmetros na remediação de cascalhos de reservatórios perfurados com fluido de perfuração base aquosa

4.2.1.1 – Influência da temperatura

Os resultados referentes à influência da temperatura na remediação do cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa são mostrados na Figura 4.3. Vale ressaltar que o teor inicial de petróleo no cascalho foi de 6,78%.

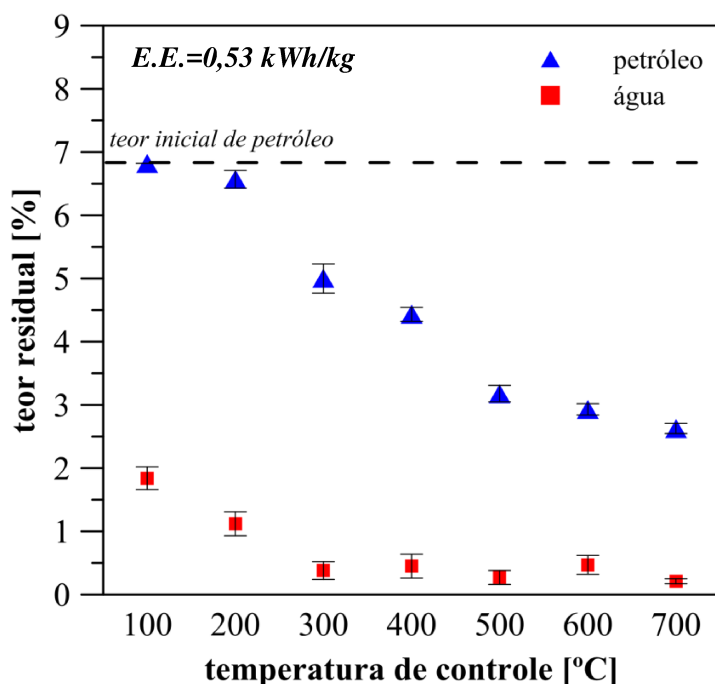


Figure 4.3 – Teor residual de petróleo e água em função do *set-point* da temperatura de controle na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa.

Analisando esses resultados, verifica-se que, de maneira geral, o aumento do *set-point* da temperatura de controle gera uma diminuição no teor residual de petróleo, ou seja, há uma melhora na vaporização dos componentes do petróleo. Para um *set-point* da temperatura de controle de 100°C não houve descontaminação significativa de petróleo, pois como visto no Apêndice C, não há presença significativa de hidrocarbonetos com cadeia carbônica menor que nove.

Para um *set-point* da temperatura de controle de 700°C, foi possível obter teores residuais de petróleo de 3,8%. Nessa temperatura, as faixas de ebulição de todos os hidrocarbonetos do petróleo são contempladas, desta maneira o esperado seria a total vaporização do petróleo. Porém, os resultados apresentados na Figura 4.3 mostram que apenas 44% do petróleo foi removido durante a secagem, logo, se conclui que o tempo de secagem utilizado não foi suficiente para vaporizar completamente o petróleo do cascalho. Com isso, verifica-se que, além da temperatura, a energia específica é um importante parâmetro na remediação de cascalhos de reservatório, pois o tempo de exposição do cascalho às micro-ondas pode influenciar no teor residual do mesmo.

Analisando os teores residuais de água, percebe-se que os mesmos permaneceram baixos pelo fato da temperatura utilizada nos experimentos ser igual ou maior que a temperatura de ebulição da mesma. A partir do *set-point* da temperatura de controle de 300°C o teor de água permaneceu constante, o que permite inferir o teor de equilíbrio da água no cascalho.

Esses resultados mostram que a influência da temperatura na remediação de cascalhos com petróleo é bastante pronunciada. Em situações como essa, faz-se necessário utilizar uma alta temperatura para obter baixos teores residuais. Tais resultados são semelhantes àqueles encontrados no trabalho de Petri *et al.* (2015), no qual foi constatado que, em secagem por micro-ondas, é preciso utilizar um *set-point* da temperatura de controle acima do ponto de ebulição do hidrocarboneto mais pesado presente no cascalho de perfuração, para que todos os hidrocarbonetos possam ser removidos por vaporização.

A vantagem da remediação de cascalhos contaminados com petróleo, utilizando o equipamento empregado neste trabalho, é que mesmo utilizando elevadas temperaturas (ex. 700°C) não houve combustão do petróleo vaporizado, pois a atmosfera isenta de oxigênio presente na cavidade não permitiu a reação de oxidação dos hidrocarbonetos. Isso é bastante desejável, visto que a oxidação dos hidrocarbonetos do petróleo geram gases nocivos ao meio ambiente (ANTHONY & WANG, 2006). A ausência de oxigênio na cavidade faz com que não ocorra a oxidação, mas pode favorecer a pirólise de alguns componentes do petróleo, assim como observado por Li *et al.* (2009) e Pina *et al.* (2002).

4.2.1.2 – Influência da energia específica

A Figura 4.4 mostra os resultados de teores residuais de petróleo e água após os ensaios de remediação variando a massa inicial de cascalho, ou seja, variando a energia específica da operação.

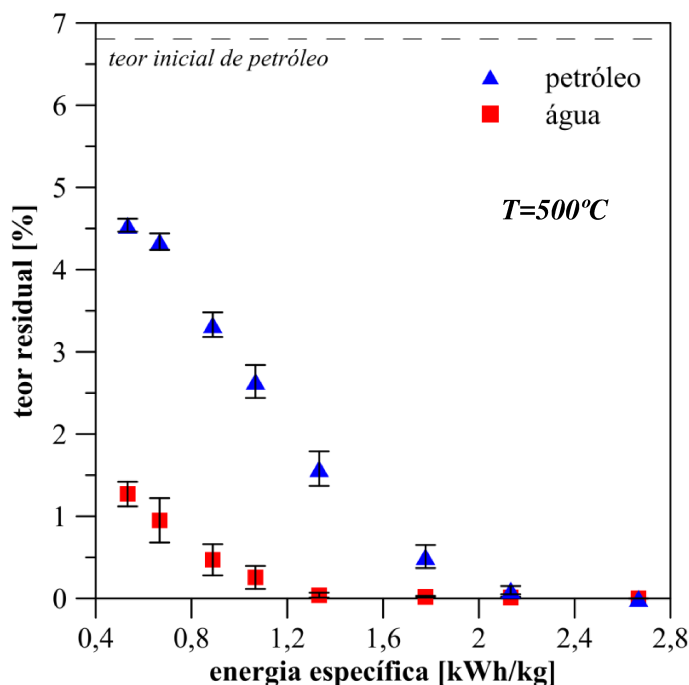


Figure 4.4 – Influência da energia específica no teor residual de petróleo e água para remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa.

Os resultados observados na Figura 4.4 mostram que a energia específica utilizada na operação tem influência considerável na remediação de cascalhos de reservatório. À medida que aumenta a energia específica, os teores residuais de petróleo e água diminuem de forma acentuada. Utilizando uma energia específica mais baixa, no caso 0,53 kWh/kg, foi possível obter um teor residual de 4,5% de petróleo e 1,27% de água, correspondendo a uma eficiência de remoção de 33,6% e 94,9% de petróleo e água, respectivamente. A maior eficiência de remoção da água se dá devido à maior facilidade de vaporização da mesma na temperatura de 500°C. Ao se utilizar uma energia específica de 2,13 kWh/kg os teores residuais foram reduzidos a, aproximadamente, 0,10% de petróleo e 0,02% de água, o que corresponde a uma eficiência de remoção de 98,5% de petróleo e 99,9% de água. Tais resultados são bastante satisfatórios, visto que o equipamento utilizado conseguiu reduzir significativamente o teor de petróleo. Ao se utilizar uma energia específica de 2,67 kWh/kg, houve a descontaminação total de petróleo do cascalho, sendo adequado para descarte ao meio ambiente.

Os resultados denotam que a tecnologia de secagem por micro-ondas é eficaz na remediação de cascalhos contaminados com petróleo, sendo possível a sua utilização para esta finalidade. Constata-se também que o equipamento de secagem, utilizado neste trabalho, tem a capacidade de operar em condições nas quais se pode obter a descontaminação praticamente total de petróleo além da secagem total da água do cascalho.

A energia específica gasta para se atingir baixos teores de petróleo foi relativamente alta, pois a vaporização do petróleo é mais difícil do que a vaporização, por exemplo, da base não aquosa de um fluido de perfuração, pelo fato do primeiro conter componentes de estrutura mais complexas. No trabalho de Petri *et al.* (2015), utilizando condições operacionais semelhantes e cascalho de perfuração contaminado com fluido de perfuração base à base de n-parafina, foi possível obter uma eficiência de remoção de 79% de n-parafina com 0,28 kWh/kg de energia específica. No presente trabalho, por interpolação, para se obter uma eficiência de remoção de 79% de petróleo, estima-se ser necessário uma energia específica de aproximadamente 1,32 kWh/kg.

4.2.2 – Influência de parâmetros na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido de perfuração base não aquosa

4.2.2.1 – Influência da temperatura

Cascalhos de reservatório contaminados com petróleo leve e perfurados com fluido base não aquosa são muito comuns no cenário brasileiro, pois são cascalhos derivados da perfuração da reserva do pré-sal. A influência da temperatura na remediação destes tipos de cascalhos foi analisada e os teores de óleo (petróleo + olefina do fluido) e água são mostrados na Figura 4.5 e 4.6, respectivamente.

Analisando a Figura 4.5, percebe-se, pelos resultados, que os teores residuais dos cascalhos 1 e 2 apresentaram um comportamento muito próximo entre si. Isso se dá pelo fato de serem cascalhos de um mesmo reservatório de petróleo, porém de diferentes profundidades de perfuração. O cascalho 3 apresentou um teor residual mais baixo em todas as temperaturas testadas, chegando a teores de óleo de 4,12%.

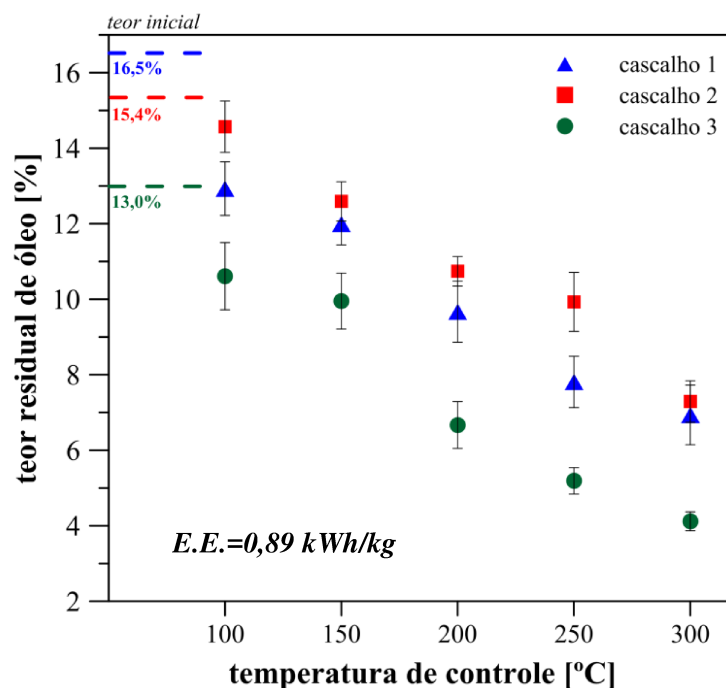


Figura 4.5 – Teor de óleo nos ensaios da influência da temperatura na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa.

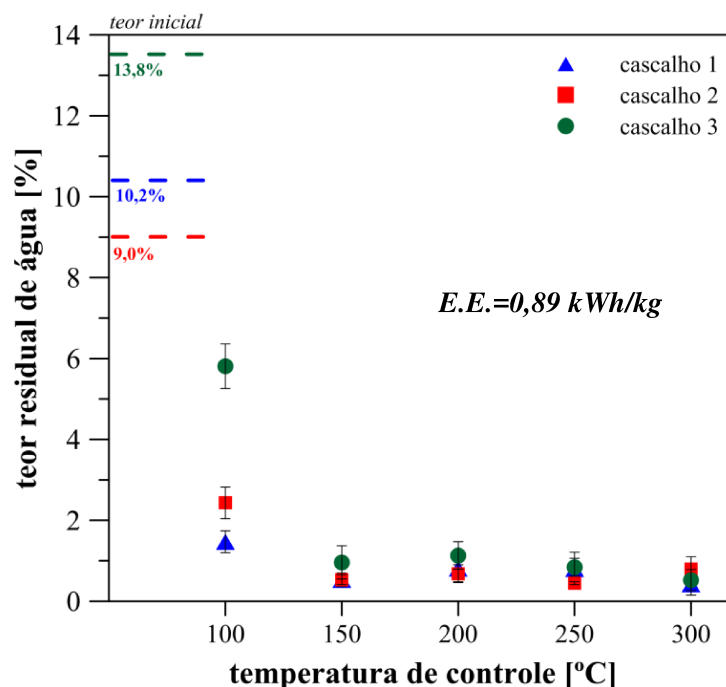


Figura 4.6 – Teor de água nos ensaios da influência da temperatura na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa.

No geral, quanto maior o *set-point* da temperatura de controle, menor o teor residual de óleo, ou seja, maior a descontaminação do cascalho, pois componentes com pontos de ebulição mais elevados vão sendo vaporizados. O cascalho 1 apresenta teor inicial de óleo maior que o cascalho 2, porém o teor residual do cascalho 1 é ligeiramente mais baixo que do cascalho 2. Isso se dá devido ao fato de que o cascalho 2 apresenta uma granulometria

consideravelmente menor do que o cascalho 1. A granulometria afeta a secagem de forma que, quanto menor o tamanho da partícula menor a eficiência de secagem, ou seja, menor a quantidade de fase orgânica removida (Santos *et al.*, 2014).

Os teores de água apresentados pela Figura 4.6 mostram o bom desempenho de secagem de água apresentado pela UTMB. Em temperaturas acima de 150°C o teor residual de água se manteve constante em valores próximos a 0,8%, teor esse que representa uma remoção de água de 94%, 92% e 91% para os cascalhos 1, 2 e 3, respectivamente.

4.2.2.2 – Influência da energia específica

Outro parâmetro analisado na remediação de cascalhos de reservatório contaminados com petróleo leve e perfurados com fluido base não aquosa foi a energia específica. A Figura 4.7 mostra os resultados de teor residual de óleo (petróleo e olefina do fluido) em função da energia específica gasta no processo.

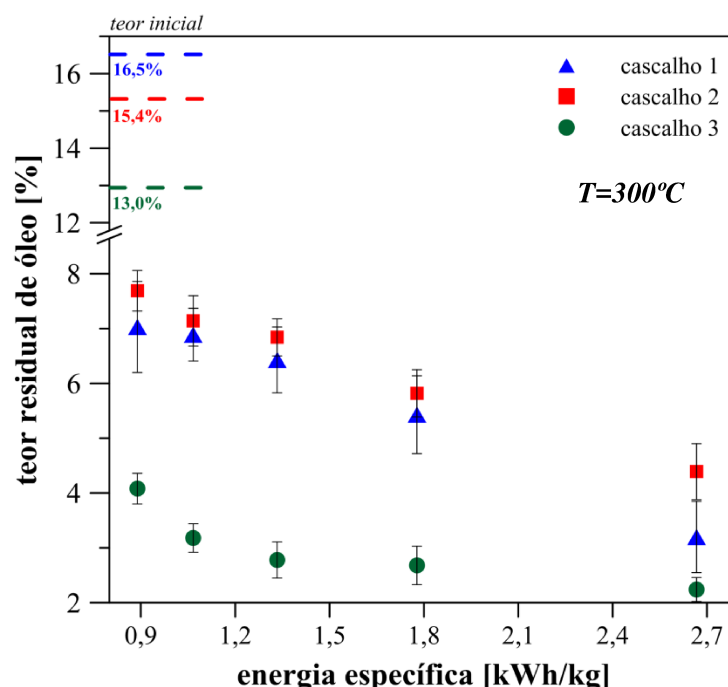


Figura 4.7 – Teor de óleo nos ensaios da influência da energia específica na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa.

O comportamento dos teores residuais de óleo dos cascalhos 1 e 2, mostrado na Figura 4.7, são semelhantes, pois trata-se de cascalhos do mesmo reservatório. Assim como nos testes da influência da temperatura, o cascalho 1, que possui teor inicial maior que o cascalho 2, apresentou um teor residual menor em todas as energias específicas utilizadas, pois houve a influência da granulometria discutida anteriormente.

O aumento da energia específica faz com que o teor residual de óleo diminua, pois esse aumento implica numa maior quantidade de energia que é adicionada a um sistema com mesmo tempo de operação e massa de material. Esse aumento da energia específica faz com que o petróleo, presente no interior do cascalho, seja removido por vaporização. O cascalho 3 apresentou os menores teores residuais de óleo, chegando a 2,2% de teor residual com uma energia específica de 2,67 kWh/kg. Uma maior descontaminação não foi alcançada, pois o *set-point* da temperatura de controle (300°C) não conseguiu abranger toda a faixa de ebulição da olefina interna, que varia entre 196,0 e 340,8°C.

4.3 Resultados referentes à UTMC

4.3.1 – Testes preliminares de análise de parâmetros

4.3.1.1 – Testes do limite máximo/mínimo de teor inicial de fluido no cascalho

A primeira parte do estudo dos limites máximo e mínimo de teor inicial de fluido no cascalho foi o teste da unidade de alimentação utilizando o silo e a bomba helicoidal. Para isso, foram preparadas alimentações com teor inicial de fluido de 16%, 18%, 20%, 22%, 24%, 26%, 28% e 30%. Cada cascalho com teor inicial de fluido diferente era colocado no silo de alimentação separadamente e ligava-se a bomba helicoidal. Analisava-se o comportamento fluidodinâmico de cada alimentação. O *checklist* de cada amostra é mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – *Checklist* do comportamento do cascalho com diferentes teores iniciais de fluido.

Teor inicial de fluido [%]	16	18	20	22	24	26	28	30
Teor inicial de fase orgânica [%]	10	10,7	11,9	12,5	13,4	15,5	16,1	17,2
Possibilidade de fabricação?	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Possibilidade de ser transportado?	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Escoamento em silos com vibração?	✓	×	×	×	✓	✓	✓	✓
Escoamento em silos sem a vibração?	×	×	×	×	×	×	×	×
Bombeamento por bomba helicoidal?	×	×	×	×	×	✓	✓	✓
Entupimento da tubulação?	-	-	-	-	✓	✓	×	×
Conclusão - apto?	×	×	×	×	×	×	✓	✓

legenda: (✓) sim; (×) não; (-) inconclusivo.

Como visto na Tabela 4.1, o teor mínimo de fluido aderido ao cascalho apto a ser bombeado foi de 28% (16,1% fase orgânica). Este teor de fase orgânica está muito acima do teor inicial de fase orgânica que chega, atualmente, ao secador de cascalhos empregado pela

Petrobras S.A. no circuito de tratamento de cascalhos. Portanto, o sistema de alimentação pelo método da bomba helicoidal não pôde ser utilizado.

Uma vez que o helicóide da bomba estava instalado muito longe da saída do silo, alguns cascalhos com baixos teores de fluido não puderam ser bombeados. Já que para teores baixos de fluido, o cascalho não consegue chegar até o helicóide. A Figura 4.8 mostra o local do helicóide da bomba e a saída do silo.



Figura 4.8 – Saída do silo e início do helicóide no sistema de alimentação

Após a alteração no sistema de alimentação, foram testados os limites máximo e mínimo de teor inicial de fluido no cascalho, verificando o comportamento deste cascalho na moega, esteira e fresta de alimentação.

O cascalho foi inserido diretamente no silo e com o movimento da esteira associado à fresta de alimentação, o cascalho formava uma camada de leito. As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram a camada de cascalho, com teor inicial de fase orgânica de 7,5%, 10% e 12,5%, respectivamente, à jusante da fresta de alimentação. Estas figuras mostram o bom acondicionamento e a boa qualidade da camada de cascalhos formada com estes três teores iniciais de fase orgânica.

O cascalho com um teor inicial de 15% não gerou bons resultados. Ao ser inserido na moega de alimentação, pelo fato de apresentar grande fluidez, começou a vazar pelas laterais

da esteira. A camada de cascalho formada ficou maior que a altura da fresta, até um ponto em que começou a transbordar por cima da esteira. A Figura 4.12 mostra o cascalho a 15%, de teor inicial de fase orgânica transbordado dentro da cavidade.

Portanto, o limite máximo de teor inicial de fase orgânica no cascalho foi fixado em 12,5%. O limite mínimo foi fixado em 7,5%, pois valores abaixo desse ficariam muito próximos do teor limite de fase orgânica (olefina/parafina) permitida pela legislação brasileira (6,9%).



Figura 4.9 – Cascalho com 7,5% de teor inicial de fase orgânica passando pela fresta de alimentação.



Figura 4.10 – Cascalho com 10,0% de teor inicial de fase orgânica passando pela fresta de alimentação.



Figura 4.11 – Cascalho com 12,5% de teor inicial de fase orgânica passando pela fresta de alimentação.

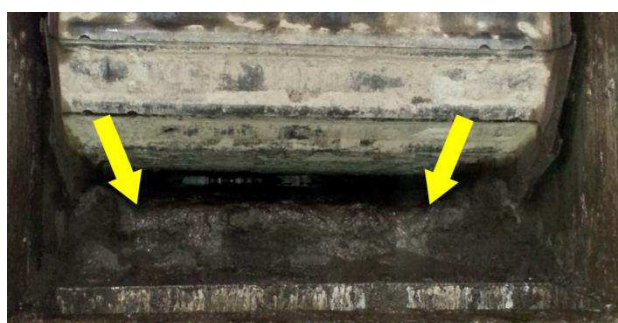


Figura 4.12 – Cascalho transbordado pelas laterais da esteira depositado no fundo da cavidade e entupindo a moega de descarte de líquido.

4.3.1.2 – *Teste da altura da camada de leito*

Os primeiros ensaios de secagem feitos na UTMC avaliaram a melhor altura da camada de leito durante a secagem. Os resultados de teores residuais dos testes preliminares de influência da altura da camada de leito na UTMC são mostrados na Figura 4.13.

Analisando os resultados de teores residuais de fase orgânica e água, pode-se concluir que os teores de água não tiveram influência da altura da camada de leito. Já na fase orgânica, a altura da camada de leito teve uma importante influência, pois utilizando uma camada de 12 cm, obteve-se um teor residual de fase orgânica de 9,74% e para uma altura de 9 cm, o teor residual de fase orgânica ficou em torno de 5,75%. Essa diferença de teores residuais se dá, possivelmente, pela dificuldade de saída dos vapores utilizando-se uma camada mais espessa. Além disso, utilizando uma camada mais espessa, o material da parte inferior da camada recebe uma carga de ondas eletromagnéticas menor, devido à baixa profundidade de penetração das ondas.

Portanto, para que houvesse uma melhor descontaminação do cascalho, optou-se por utilizar uma altura de leito de 9 cm para todos os testes subsequentes.

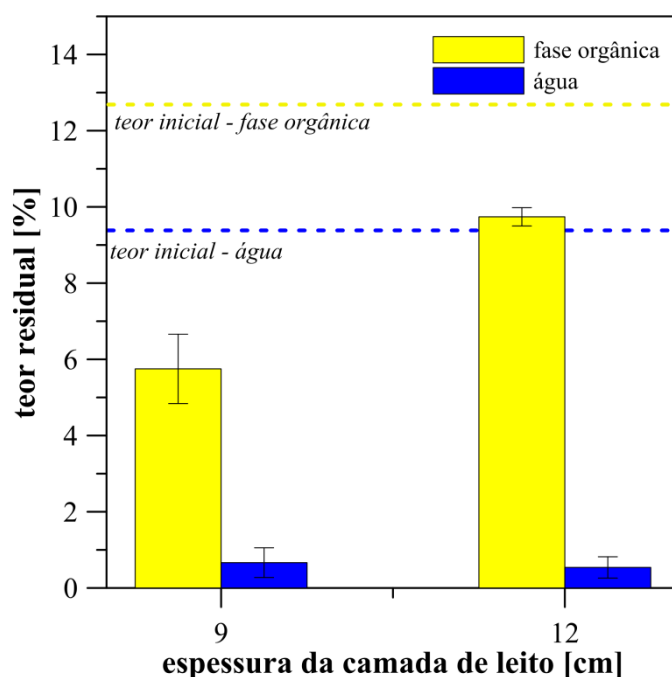


Figura 4.13 – Resultados de teores residuais de fase orgânica relativo aos ensaios variando a altura da camada de leito.

4.3.1.3 – Teste dos pontos de exaustão

Com o intuito de avaliar a influência dos pontos de exaustão, distribuídos ao longo do secador, na eficiência de remoção da fase orgânica, foram realizados três ensaios. Esses experimentos mantiveram as mesmas condições, com exceção da abertura dos pontos de exaustão. Os resultados de teores residuais são mostrados na Figura 4.14.

A Figura 4.14 mostra que houve uma grande influência dos exaustores com o teor residual de fase orgânica e água no cascalho. Comparando a utilização de apenas um ponto de exaustão aberto com a utilização de três pontos de exaustão abertos, esta última obteve teores residuais menores. Isso se deu devido à menor condensação de vapores no interior do equipamento, pois havia três pontos para que os vapores fossem sugados, o que reduzia a condensação e retorno dos mesmos para o cascalho.

Comparando agora a utilização somente do ponto de exaustão 1 aberto com a utilização somente do ponto de exaustão 3 aberto, esta última obteve teores residuais relativamente baixos quando comparada à primeira. Esta melhora na secagem é, possivelmente, devido à diminuição da condensação de vapores na região III e IV. A melhora pode ser atribuída também ao maior arraste de fase orgânica pelos vapores de água provindos das regiões I e II.

Portanto, para melhorar a secagem e diminuir a condensação de vapores no interior da cavidade, durante todos os testes subsequentes foram empregados os três pontos de exaustão abertos.

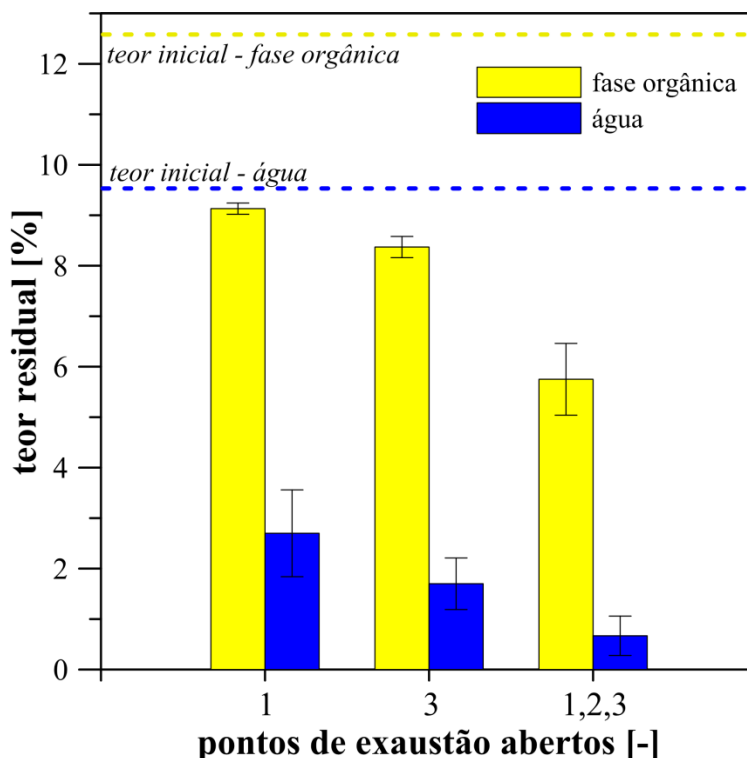


Figura 4.14 – Resultados de teores residuais dos ensaios variando abertura dos pontos de exaustão da cavidade.

4.3.1.4 – Teste da pressão de operação

Para avaliar o efeito da pressão no desempenho do equipamento foram realizados dois ensaios nas mesmas condições de operação, modificando o *set-point* da malha de controle de pressão em dois níveis: 50 mmH₂O e -50 mmH₂O. A malha de controle de pressão estava operando em automático, com um controlador PID. Porém, mesmo assim, a variação da pressão em torno do *set-point* foi alta, como visto na Figura 4.15. Isso se dá pela má sintonia dos parâmetros proporcionais, integrais e derivativos do controlador ou pelos ruídos dos transdutores de pressão.

Os resultados dos teores residuais dos ensaios variando a pressão de controle da cavidade são mostrados na Figura 4.16. Analisando esta figura, verifica-se que tanto o teor residual de água quanto o teor residual de fase orgânica sofreram influência significativa da pressão, pois, utilizando uma pressão positiva ao invés de negativa, o teor residual de fase orgânica passou de 5,75% para 2,70%. Na condição de pressão negativa, o exaustor funciona

por mais tempo e de maneira mais intensa, para alcançar a pressão negativa, o que faz com que ele succione mais vapores no interior da cavidade, evitando a condensação dos mesmos.

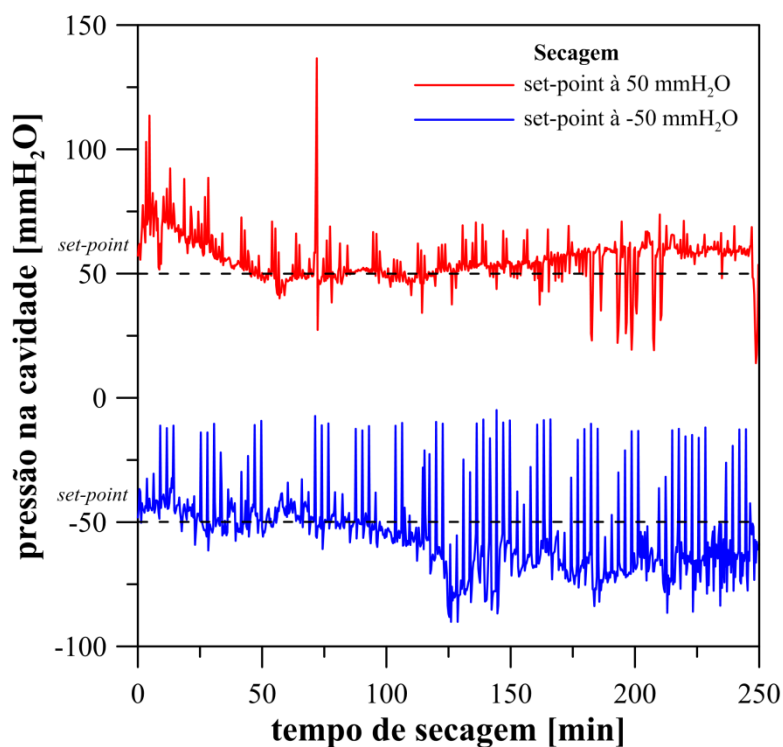


Figura 4.15 – Perfil de pressão ao longo do tempo para ensaios da influência da pressão de operação na secagem.

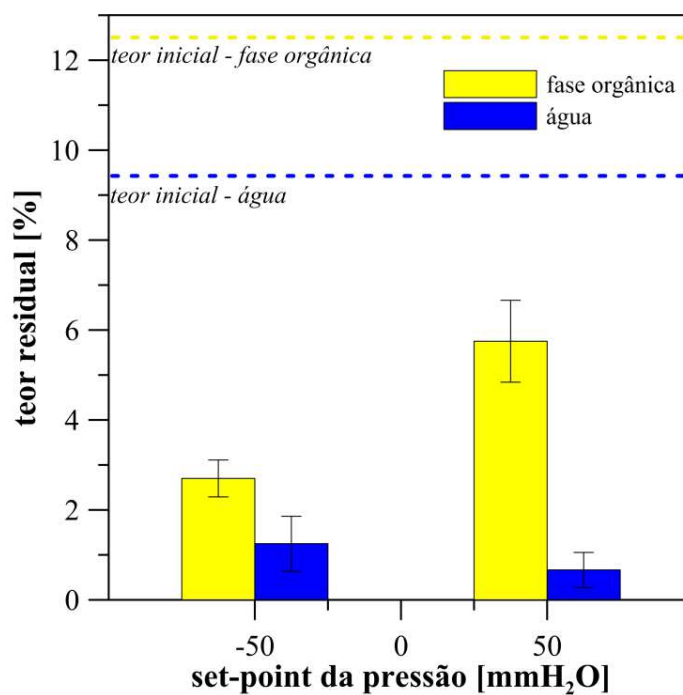


Figura 4.16 – Resultados de teores residuais dos ensaios variando o *set-point* da pressão de operação.

Então, utilizando uma pressão negativa (-50 mmH₂O) há uma maior remoção de fase orgânica do cascalho. Logo, optou-se por utilizar nos ensaios subsequentes um *set-point* de -50 mmH₂O de pressão de operação.

4.3.2 – Planejamento experimental 3^k

4.3.2.1 – Análise de superfície de resposta

A influência do teor inicial de fase orgânica (X₁) e da vazão de alimentação (X₂) foi analisada através do planejamento experimental a três níveis. Os resultados de teor residual de fase orgânica (Y₁), teor residual de água (Y₂) e energia específica (Y₃), são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultados das variáveis respostas do planejamento de experimentos na forma de tabela.

Nome do ensaio	X ₁ [-]	X ₂ [-]	Y ₁ [%]	Y ₂ [%]	Y ₃ [kWh/kg]
3k-1	-1	+1	4,47	1,20	0,122
3k-2	-1	-1	0,10	0,61	0,279
3k-3	0	+1	7,43	1,57	0,159
3k-4	0	-1	0,82	0,95	0,336
3k-5	-1	0	2,37	1,66	0,222
3k-6	0	0	2,42	1,66	0,213
3k-6_rep	0	0	2,12	1,02	0,214
3k-7	+1	+1	8,04	2,08	0,146
3k-8	+1	-1	2,43	1,07	0,314
3k-9	+1	0	2,70	1,25	0,235

Observando os resultados da Tabela 4.2, percebe-se que em apenas duas condições (3k-3 e 3k-7) propostas pelo planejamento, o equipamento não conseguiu reduzir os teores de fase orgânica para níveis abaixo do permitido pela legislação (6,9% em massa). Percebe-se também que no ensaio 3k-2, o teor residual de fase orgânica atingiu um valor bastante baixo (0,1%), mostrando a grande eficiência de secagem do equipamento. A ampla diferença entre o teor residual de fase orgânica do ensaio 3k-2 e 3k-7, mostra que os limites (+1) e (-1) das variáveis utilizadas foram adequadamente escolhidos. Percebe-se que o teor residual de água não sofre muita influência dos parâmetros utilizados no planejamento. Os resultados de

energia específica mostraram, no geral, que o equipamento proposto conseguiu ser mais eficiente termicamente do que equipamentos de secagem micro-ondas encontrados na literatura (PANISSET, 2014; PEREIRA, 2013; PETRI *et al.* 2015; SANTOS *et al.*, 2015).

Com os resultados do planejamento, foram utilizadas ferramentas estatísticas para obter informações acerca do comportamento da secagem na UTMC. Foram obtidas correlações por regressão múltipla para cada resposta do planejamento. A Tabela 4.3, apresentada a seguir, mostra as correlações obtidas considerando um nível de significância das variáveis de 95%.

Tabela 4.3 – Correlações obtidas pela regressão múltipla dos resultados do planejamento 3^k.

correlação	coeficiente de determinação (r^2)
$Y_1 = 3,388 + 1,038X_1 + 2,765X_2 - 0,739X_2^2$	0,937
$Y_2 = 1,307 + 0,370X_2$	0,488
$Y_3 = 0,228 - 0,091X_2$	0,535

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 4.3, nota-se que as correlações obtidas para o teor residual de água (Y_2) e energia específica (Y_3) apresentaram um coeficiente de determinação muito baixo (<0,54), logo essas correlações serão consideradas como não representativas. Um motivo para que o teor residual de água não tenha sido representativo foi a dificuldade em controlar o teor inicial de água no cascalho, pois este não é um parâmetro independente. Ao se adicionar fluido ao cascalho, conseguia-se somente fixar o teor de fase orgânica ou o teor água, nunca os dois ao mesmo tempo. A energia específica não se tornou representativa, pois em alguns testes a temperatura do leito não conseguiu chegar ao *set-point*, enquanto que em outros testes a temperatura, em algumas regiões da cavidade, conseguiu atingir ao *set-point* e, portanto, houve o controle de temperatura. Esse controle da temperatura do leito faz com que haja uma economia de energia e, conseqüentemente, uma redução na energia específica do processo. A Figura 4.17 mostra a temperatura média nas regiões I, II e III para os ensaios do planejamento 3^k, indicando que nem todos os testes alcançaram a o *set-point* da temperatura de controle de 200, 220 e 240 °C para as regiões I, II e III, respectivamente.

O modelo gerado para o teor residual de fase orgânica (Y_1) apresentou um coeficiente de determinação de 0,937, para um nível de significância das variáveis de 95%. Os resíduos entre os valores preditos pela equação e aqueles observados experimentalmente se mostraram

aleatórios, conforme apresentado na Figura 4.18. Todas essas informações levam a considerar a correlação, obtida para resposta Y_1 , representativa.

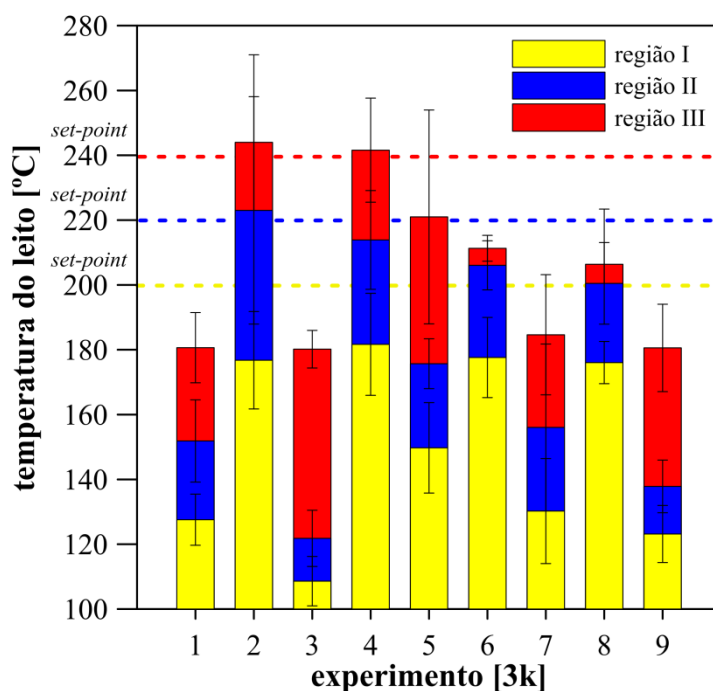


Figura 4.17 – Média das temperaturas do leito nas regiões I, II e III nos ensaios do planejamento 3^k .

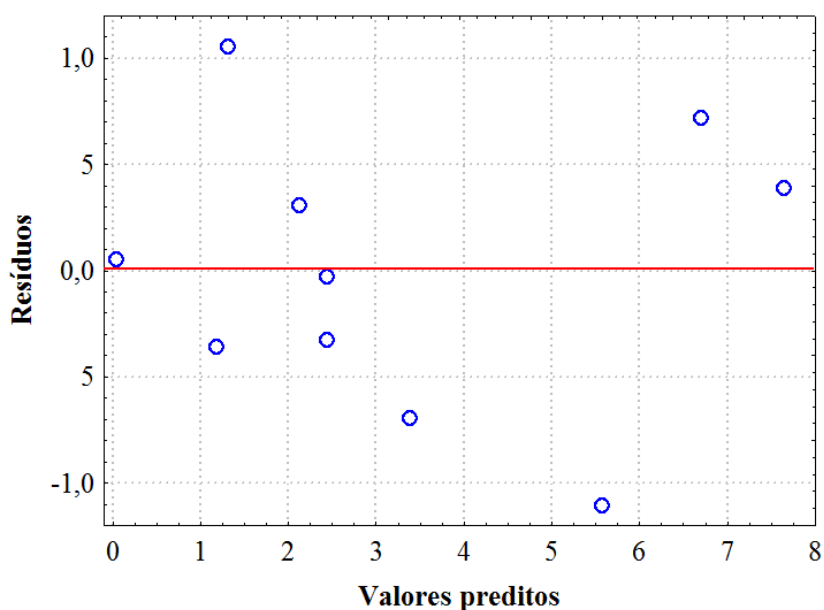


Figura 4.18 – Gráfico de resíduos em função dos valores preditos.

A Figura 4.19 mostra a superfície de resposta da correlação obtida para o teor residual de fase orgânica. Pela análise deste gráfico é possível afirmar que quanto menor a vazão e o teor inicial de fase orgânica, menor será o teor residual de fase orgânica. Inversamente, é possível afirmar que quanto maior a vazão e o teor inicial de fase orgânica, maior será o teor

residual de fase orgânica. Observa-se também que, tanto pelo modelo quanto pela superfície de resposta, a vazão tem mais influência na secagem do que o teor inicial de fase orgânica.

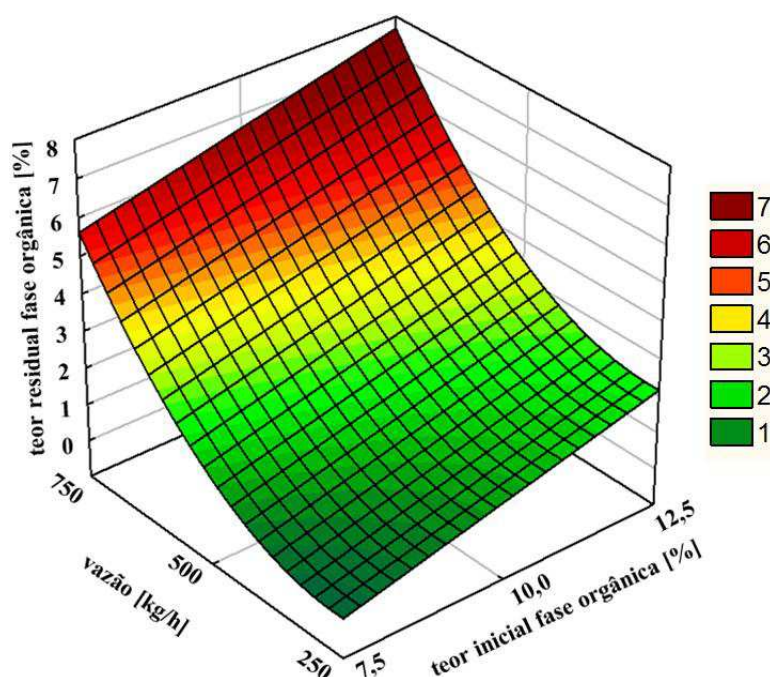


Figura 4.19 - Superfície de resposta da correlação gerada para o teor residual de fase orgânica.

Tanto a correlação quanto a superfície de resposta dão informações muito importantes a respeito da descontaminação dos cascalhos de perfuração na UTM. Um exemplo: se um cascalho chega com um teor inicial de fase orgânica de 11,6%, para que esse teor seja reduzido até 2%, qual seria a vazão necessária? A correlação prediz uma vazão de processamento de 341 kg/h. Outro exemplo: qual é o teor residual de fase orgânica operando-se a UTM com um cascalho a 9,2% de fase orgânica e uma vazão de 640 kg/h? Através da correlação obtida, a resposta é 4,38% de teor residual de fase orgânica.

4.3.2.2 – Verificação da capacidade preditiva da correlação obtida no planejamento

Para verificação da capacidade preditiva da correlação obtida, foi feito um ensaio de secagem em condições diferentes daquelas testadas no planejamento 3^k , porém dentro do intervalo estudado. A Tabela 4.4 mostra a média e o desvio padrão do resultado do teor residual de fase orgânica obtido experimentalmente e o resultado de teor residual de fase orgânica predito pelo modelo do planejamento. Para verificar se o valor predito pela correlação empírica condizia com o valor experimental, foi feito um teste de hipótese utilizando a distribuição de *t-student*. O teste mostra que, com uma confiança de 95%, o valor predito pela correlação é igual ao valor experimental, logo, a equação prevista pelo planejamento experimental foi satisfatória.

Tabela 4.4 – Teor residual do ensaio experimental e o predito no modelo.

	Teor residual de fase orgânica [%]	
	média	desvio
Valor experimental	2,15	0,23
Valor predito no modelo	2,34	-

4.3.3 – Planejamento experimental 2^k

Para testar a influência da vazão, do teor inicial de fase orgânica e do *set-point* da temperatura de controle sobre o teor residual de fase orgânica, foram realizados os ensaios de secagem do planejamento experimental 2^k. Os resultados do planejamento foram tratados utilizando o *software* STATISTICA 7 e os gráficos bidimensionais do teor residual em função do teor inicial de fase orgânica e vazão para os dois *set-points* da temperatura de controle, são mostradas nas Figuras 4.20 e 4.21.

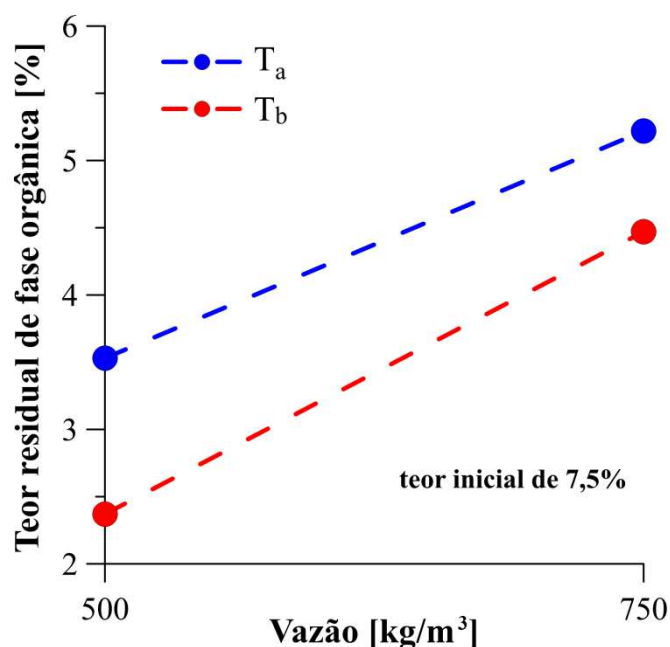


Figura 4.20 – Gráfico bidimensional do teor residual de fase orgânica em função do *set-point* da temperatura de controle e da vazão.

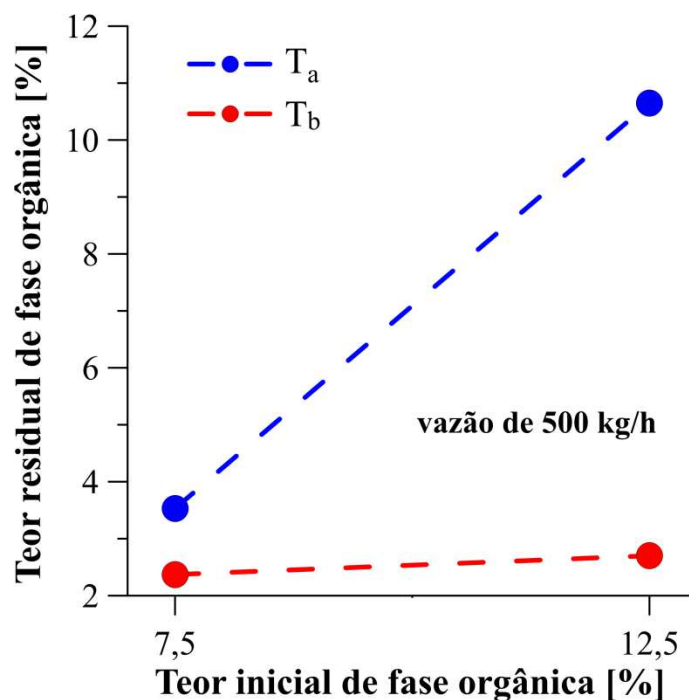


Figura 4.21 – Gráfico bidimensional do teor residual de fase orgânica em função do *set-point* da temperatura de controle e do teor inicial de fase orgânica.

A Figura 4.20 mostra que tanto a vazão quanto o *set-point* da temperatura de controle influenciam bastante no teor residual de fase orgânica. Uma vazão maior gera teores residuais altos, já uma vazão mais baixa gera teores residuais também baixos. Já para o *set-point* da temperatura de controle, a tendência é invertida, pois quanto maior a temperatura utilizada (T_b) menor o teor residual, e quanto menor a temperatura utilizada (T_a) maior o teor residual. Isso corrobora o trabalho de Petri *et al.* (2015), que diz que quanto maior a temperatura utilizada melhor é a secagem pois ocorre vaporização dos hidrocarbonetos mais pesados presentes no cascalho.

A Figura 4.21 mostra a mesma tendência do *set-point* da temperatura de controle, porém a influência do teor inicial de fase orgânica, para temperaturas mais baixas, é bem pequena. Utilizando uma temperatura maior, o teor inicial de fase orgânica apresenta forte influência no teor residual de fase orgânica. O motivo deste comportamento é que utilizando-se uma temperatura mais baixa (T_a), não há uma grande evaporação dos hidrocarbonetos da fase orgânica, não evidenciando bem a influência causada pelo teor inicial.

Outras análises que podem ser retiradas deste planejamento são do teor residual de fase orgânica e da energia específica em função da vazão, teor inicial e temperatura, as quais podem ser vistas nas Figuras 4.22 e 4.23, respectivamente.

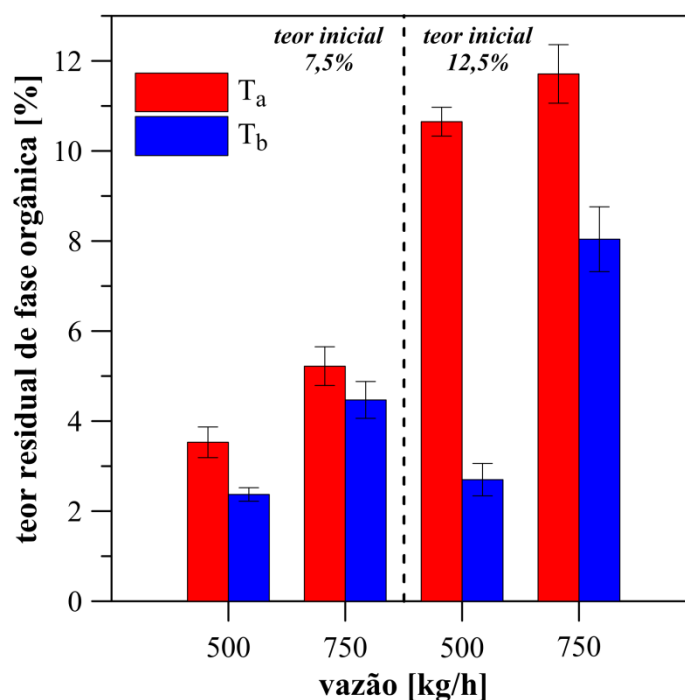


Figura 4.22 – Teor residual de fase orgânica em função da vazão, do teor inicial e da temperatura.

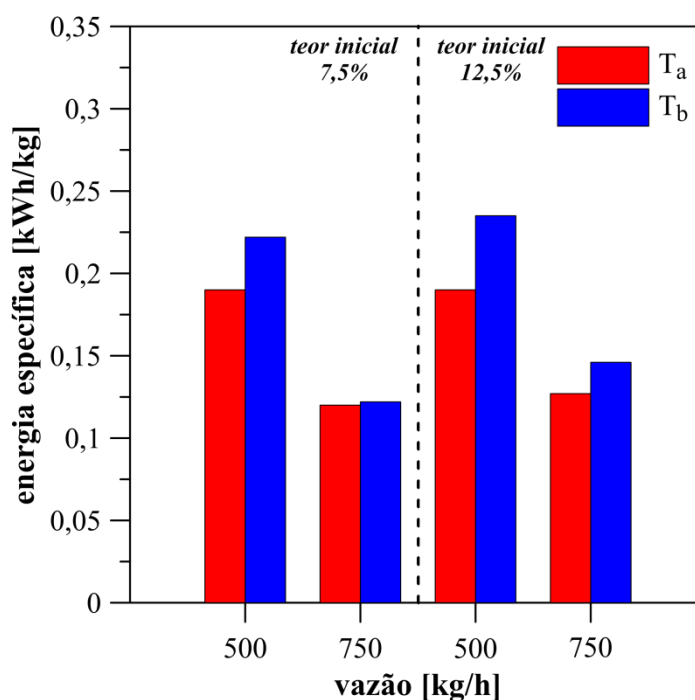


Figura 4.23 – Energia específica em função da vazão, do teor inicial e da temperatura.

A Figura 4.22 mostra que todos os testes feitos utilizando o perfil de temperatura T_a obtiveram um teor residual maior que testes feitos a um perfil de temperatura T_b. Essa diferença é maior quando se utiliza um teor inicial de 12,5% de fase orgânica. A temperatura de controle utilizada não abrange o limite máximo da faixa de ebulição dos hidrocarbonetos

da fase orgânica. Porém, devido aos *hotspots* presentes na cavidade, há, possivelmente, pontos em que a temperatura do cascalho é maior que o *set-point* da temperatura de controle.

Analisando a Figura 4.23, observa-se que a energia específica gasta nos testes com *set-point* da temperatura de controle mais alta (T_b), foram maiores que os testes utilizando o *set-point* da temperatura de controle mais baixa (T_a). Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que para atingir temperaturas maiores na cavidade, os emissores de micro-ondas ficam mais tempo ligados, gastando mais energia por unidade de massa.

4.3.4 – Secagem do evaporito fabricado

Além da alta taxa de aquecimento, cascalhos contendo sal podem gerar arcos voltaicos e sobreaquecer os emissores de micro-ondas. Isso pode ocorrer pois o NaCl é muito reativo às micro-ondas. Porém, durante os ensaios de descontaminação do evaporito fabricado não ocorreu formação de arcos voltaicos e não houve sobreaquecimento dos emissores de micro-ondas. Os resultados de teor residual dos testes são mostrados na Figura 4.24.

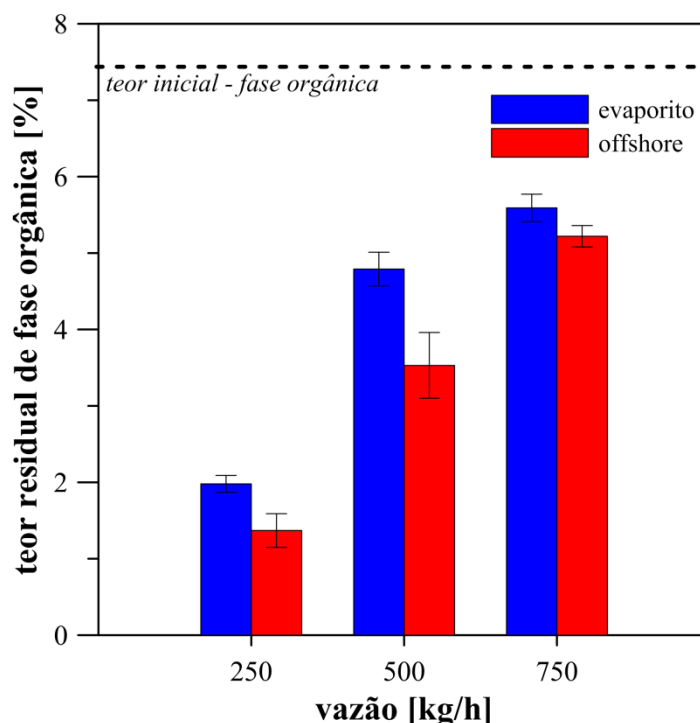


Figura 4.24 – Teor residual de fase orgânica dos testes de secagem do evaporito.

Os resultados mostrados na Figura 4.24 indicam que, em todas as condições de vazões, o evaporito apresentou teor residual superior ao cascalho *offshore*, o que pode ser justificado pelo fato de que o evaporito tem uma taxa de aquecimento mais alta que o cascalho *offshore*. A Figura 4.25 mostra a comparação do aquecimento micro-ondas de uma amostra de 200 g de

cascalho *offshore* e 200 g cascalho evaporito fabricado via UTMB. Segundo Petri *et al.* (2015), cascalhos com alta taxa de aquecimento tendem a apresentar pior secagem do que cascalhos que aquecem mais lentamente. Mesmo com as flutuações na medida da média dos resultados, a secagem do evaporito se mostrou tão promissora quanto à do cascalho *offshore*, o que sugere que este equipamento é capaz, também, de realizar a descontaminação de cascalhos provenientes da perfuração de poços do pré-sal.

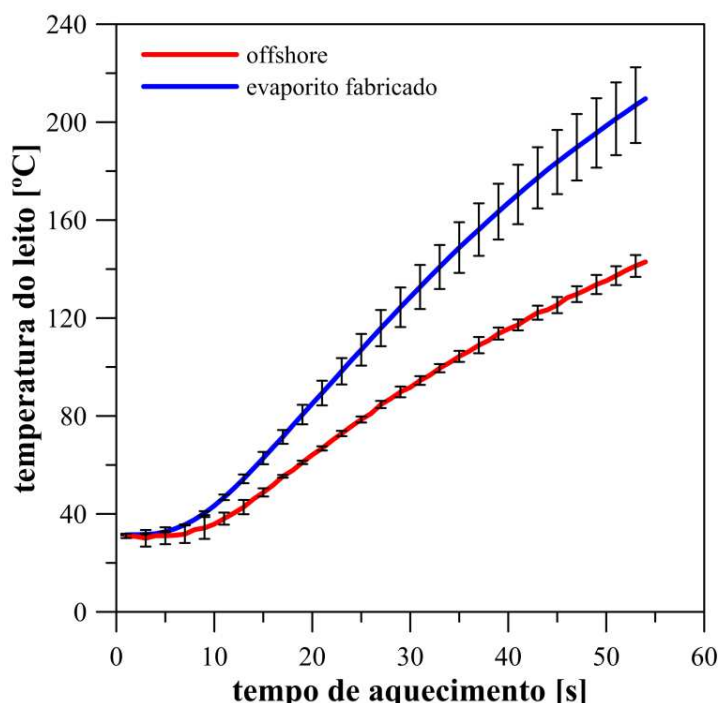


Figura 4.25 – Aquecimento micro-ondas do cascalho offshore e cascalho evaporito fabricado.

A Figura 4.26 mostra os resultados de energia específica gasta nos ensaios de descontaminação do evaporito fabricado e do cascalho *offshore*. Nota-se que não houve diferença significativa entre a energia gasta durante a descontaminação do cascalho *offshore* e durante a descontaminação do evaporito fabricado. Isso mostra que, durante o aquecimento micro-ondas, esses dois tipos de cascalhos exercem uma maior influência no teor residual do que na energia específica gasta. A energia específica gasta para descontaminação do evaporito (0,122 - 0,259 kWh/kg) é relativamente baixa, validando a utilização da UTMC para descontaminação de cascalhos do pré-sal.

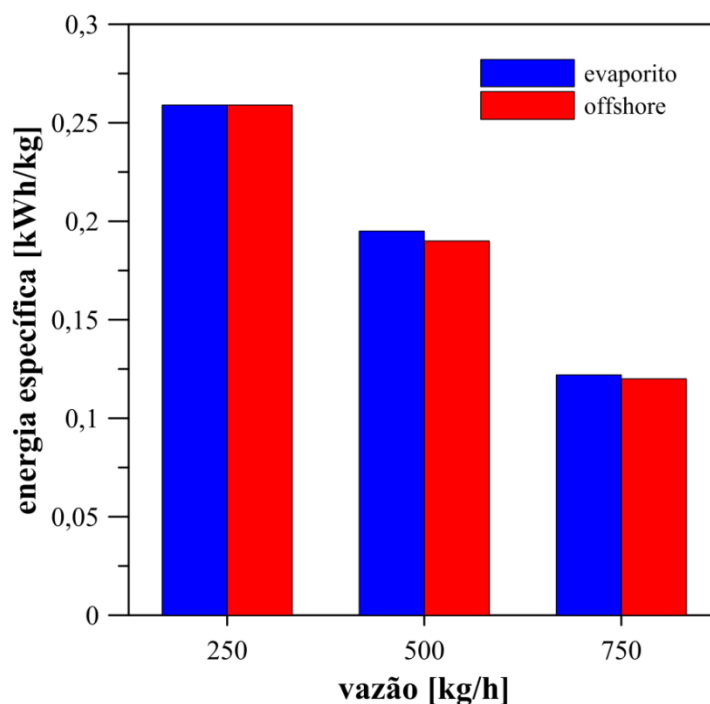


Figura 4.26 – Comparação da energia específica gasta nos ensaios de descontaminação de cascalhos evaporito e *offshore*.

4.3.5 – Remediação de cascalhos de reservatório com fluido base aquosa e secagem de cascalhos de perfuração com fluido base aquosa

O método de *start-up* e *stopping* utilizado nestes testes foram satisfatórios, pois não houve nem interferência nem contato entre o cascalho de reservatório e o cascalho de perfuração com fluido base aquosa. Os resultados de teor residual e eficiência de remoção deste teste são mostrados na Tabela 4.5. Lembrando que a eficiência de remoção é a razão entre o teor evaporado e teor inicial. A vazão de processamento foi de 250 kg/h e *set-point* da temperatura de controle foi de 300°C para as regiões I, II e III.

Tabela 4.5 – Resultados de teor residual e eficiência de remoção do teste de remediação de cascalhos de reservatório e secagem de cascalho com fluido base aquosa.

Cascalho		Teor inicial [%]	Teor residual [%]	Eficiência de remoção [%]
Reservatório	Petróleo	6,78 +/-3,44	2,45 +/-2,11	64,1
	Água	25,21 +/-2,11	0,06 +/-0,02	99,8
Base aquosa	Fase orgânica	0,36 +/-0,06	0,01 +/-0,00	97,2
	Água	30,0 +/-2,01	0,05 +/-0,03	99,8
Energia Específica			0,295 kWh/kg	

Os resultados da Tabela 4.5 mostram que a secagem da água, presente no cascalho de reservatório e no cascalho de perfuração, foi extremamente eficiente nas condições operacionais utilizadas, pois foi possível reduzir o teor de água em 99,8%, lembrando que o teor inicial de água em ambos os cascalhos era considerado relativamente alto.

O teor inicial de fase orgânica presente no cascalho de perfuração com fluido base aquosa era muito baixo, mas mesmo assim as condições operacionais utilizadas conseguiram levar esses teores a níveis próximos a 0,01%. Isso mostra a boa descontaminação via UTMC de cascalhos de perfuração com fluido base aquosa e os baixos teores que esta unidade é capaz de alcançar.

O cascalho de reservatório apresentou um teor residual médio de 2,45% com um desvio padrão de 2,11%. Esse alto desvio se dá devido a grande variabilidade de teores iniciais de petróleo presentes no cascalho. A descontaminação do mesmo atingiu uma eficiência de 64,1%, bem mais baixa que as outras eficiências obtidas neste trabalho. Isso pode ser justificado pela larga faixa de ebulição do petróleo, já que o *set-point* da temperatura de controle utilizado foi relativamente baixa (300°C) e para remediação de cascalhos de reservatório a UTMC deve operar a altas temperaturas.

Comparando a secagem de cascalho de reservatório, obtidas na UTMC, com os resultados da seção 4.2.1, observa-se que a UTMC apresentou um melhor desempenho na remoção de petróleo. Pode-se afirmar isso uma vez que, com uma energia específica de 0,295 kWh/kg, a UTMC conseguiu reduzir o petróleo a teores residuais de 2,45% a uma vazão de 250 kg/h em regime contínuo, já a UTMB, mesmo com uma energia específica mais alta (0,500 kWh/kg), conseguiu reduzir somente a 5,0% o teor residual de petróleo a uma vazão de 3 kg/h em regime batelada. Tal comparação foi feita entre mesmos tipos de cascalhos e mesmo *set-point* da temperatura de controle.

Esses resultados mostram que o equipamento é promissor na descontaminação de cascalhos de reservatório e na secagem de cascalhos de poços perfurados com fluido base aquosa. É preciso fazer algumas adaptações para alcançar temperaturas de controle mais altas, mas, uma vez alcançadas, o equipamento possivelmente conseguirá obter uma descontaminação total do cascalho assim como obtido pela UTMB (seção 4.2.1.2). A energia específica e a vazão de processamento do cascalho de reservatório são parâmetros viáveis economicamente. Além disso, a descontaminação via micro-ondas é vantajosa ambientalmente, pois não emite poluentes à atmosfera.

4.3.6 – Análise do líquido recolhido

As amostras líquidas recolhidas dos ensaios preliminares de altura da camada de leito, planejamento 3^k, planejamento 2^k e descontaminação do evaporito podem ser vistos na Figura 4.27. A numeração das amostras foi feita seguindo a sequência dos experimentos realizados e é definida segundo a legenda mostrada anteriormente na Tabela 3.7.



Figura 4.27 – Amostras líquidas recolhidas nos ensaios feitos na UTMC.

As propriedades organolépticas das amostras da Figura 4.27 mostram que existem diferenças de coloração entre as amostras de líquido recolhidas. Analisando essa diferença de cor, nota-se que as amostras 4, 6, 7, 8, 11, 14, 16 e 17 apresentam uma coloração mais amarelada, diferente das outras amostras que são incolores. Estas amostras também apresentaram um odor ácido. Essa diferença de cor e odor entre as amostras pode indicar que há a presença de alguns outros compostos diferentes da fase orgânica do fluido (olefina interna e n-parafina).

Uma análise mais detalhada foi feita para averiguar os componentes presentes nestas amostras recolhidas, pois essa diferença de cor e cheiro pode indicar que houve certa modificação química da fase orgânica durante o tratamento na UTMC. A Tabela 4.6 mostra os resultados de porcentagem de área dos picos dos hidrocarbonetos presentes em cada amostra nos testes de cromatografia gasosa. O gráfico com os picos do cromatograma é mostrado no apêndice C.

Tabela 4.6 – Resultados de porcentagem de área dos picos da cromatografia feita com as amostras recolhidas.

% Área dos picos																					
Amostra	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	Temperatura ebulição * [°C]
C ₁₁ H ₂₄	0,7	3,5	4,8	1,2	0,8	2,6	1,3	0,8	1,2	3,9	0,9	1,5	1,6	1,9	0,7	1,2	0,6	0,7	1,6	1,9	196,0
C ₁₂ H ₂₆	1,6	5,4	6,9	2,8	1,8	4,7	2,7	1,8	2,5	5,9	2,0	3,5	3,2	3,7	1,9	2,9	1,4	1,3	3,1	3,6	214,5
C ₁₃ H ₂₈	14,5	36,1	41,1	24,6	25,4	29,6	23,1	25,9	23,6	38,0	16,6	30,4	22,9	23,9	21,6	33,0	12,9	10,7	22,7	29,5	234,0
C ₁₄ H ₃₀	24,6	35,7	35,3	33,6	45,3	35,0	39,2	46,3	40,8	36,2	49,0	38,8	30,2	29,9	38,0	45,2	22,5	18,4	29,5	38,1	251,0
C ₁₅ H ₃₂	9,1	5,9	4,6	8,5	11,6	7,5	10,3	11,6	10,1	5,6	7,7	7,5	8,4	8,1	10,8	8,6	8,3	8,2	8,5	8,2	271,0
C ₁₆ H ₃₄	5,5	2,8	1,9	6,9	2,5	5,3	3,1	1,8	2,7	1,9	2,4	3,3	5,4	6,2	3,7	1,3	6,2	7,3	6,2	3,7	251,0
C ₁₆ H ₃₂	26,5	8,6	4,7	18,0	5,1	13,1	9,9	5,2	9,7	7,3	14,7	11,6	21,5	20,7	11,8	5,9	25,9	31,1	22,4	12,1	284,5
C ₁₈ H ₃₆	6,5	0,9	0,5	2,1	1,1	1,3	1,9	0,9	1,5	0,7	2,7	1,0	3,1	2,8	2,0	0,9	6,9	6,6	2,9	1,5	315,0
C ₂₀ H ₄₀	11,1	1,0	0,4	2,4	2,6	1,1	3,0	1,9	2,5	0,7	4,2	1,9	3,7	3,0	4,1	1,0	12,4	12,3	3,2	1,5	340,8
C ₁₆ H ₂₈ O ₄	-	-	-	-	0,7**	-	-	3,1**	-	-	-	-	-	-	-	-	2,4**	0,7**	-	-	321,0
C ₁₈ H ₃₂ O ₄	-	-	-	-	3,2	-	0,9	0,6	0,7	-	-	0,4	-	-	1,0	-	0,5	2,7	-	-	345,9
C ₂₀ H ₃₆ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	369,1
C ₁₆ H ₃₄ O	-	-	-	-	0,7**	-	3,9	3,1**	3,8	-	-	-	-	-	4,5	-	2,4**	0,7**	-	-	323,0
C ₂₀ H ₄₂ O	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	377,9

*Dados obtidos a partir da base de dados da US Environmental Protection Agency's EPISuite a 760 mmHg.

** Espectro de massas registrou a mesma probabilidade de ser um éster ou um álcool.

ALCANO		ALCENO		ÉSTER		ÁLCOOL	
C ₁₁ H ₂₄ C ₁₂ H ₂₆ C ₁₃ H ₂₈ C ₁₄ H ₃₀ C ₁₅ H ₃₂ C ₁₆ H ₃₄	Undecano Dodecano Tridecano Tetradecano Pentadecano Hexadecano	C ₁₆ H ₃₂	1-Hexadeceno	C ₁₆ H ₂₈ O ₄ C ₁₈ H ₃₂ O ₄ C ₂₀ H ₃₆ O ₄	Allyl Undecyl Oxalate Allyl Tridecyl Oxalate Allyl Pentadecyl Oxalate	C ₁₆ H ₃₄ O C ₂₀ H ₄₂ O	2-Hexyldecan-1-ol 1-Eicosanol
			3-Hexadeceno				
			5-Hexadeceno				
		C ₁₈ H ₃₆	1- Octadeceno				
			3- Octadeceno				
		C ₂₀ H ₄₀	5- Octadeceno				
			1-Eicoseno				
			3-Eicoseno				
			5-Eicoseno				

As amostras referentes aos testes do efeito da altura da camada de leito na secagem são representadas pelos números 1 e 2, sendo que a amostra 1 é referente ao ensaio a uma altura de 9 cm e a amostra 2 ao ensaio a uma altura de 12 cm. Analisando tais amostras, constata-se que não houve modificação química da olefina interna. Há uma presença maior de alcanos (C_{12-16}) no líquido recolhido, pois se trata da n-parafina presente inicialmente no cascalho. Percebe-se ainda uma menor presença dos alcenos C_{16} , C_{18} e C_{20} nas amostras recolhidas, quando comparada à amostra de olefina do fluido, pois as temperaturas de controle utilizadas nos ensaios não atingiram o ponto de ebulição de tais hidrocarbonetos.

Analisando as amostras do planejamento 3^k (amostras 3 a 11), percebe-se que a olefina interna das amostras 4, 6, 7, 8 e 11 apresentaram uma ligeira modificação química. Possivelmente houve um rearranjo estrutural, com a adição de moléculas de O, formando ésteres e álcoois.

As amostras 12 a 19 são referentes aos experimentos realizados no planejamento 2^k e teste com evaporito, que foram realizados a um *set-point* da temperatura de controle mais baixa, assim como visto na seção 3.3.4.6. Essa diminuição do *set-point* da temperatura de controle não foi suficiente para evitar a modificação química da olefina interna, pois as amostras 14, 16 e 17 apresentaram certa quantidade de ésteres e álcoois.

No geral, condições de baixas vazões combinadas a condições de baixos teores iniciais provocaram esta modificação química da olefina na UTM. Tais condições também geraram uma maior temperatura média do leito na região III. A Figura 4.28 mostra a temperatura média do leito, nesta região da cavidade, juntamente com seus desvios.

Não existem estudos referentes à ligação entre a temperatura do leito e a modificação química da olefina, mas analisando a Figura 4.28 percebe-se uma forte relação entre as duas. Nos testes em que a temperatura média do leito atingiu valores superiores a 197°C houve modificação química da olefina. Vale ressaltar que, mesmo ocorrendo a modificação química da olefina interna, apenas parte dos alcenos se transformou em éster/álcool, o que pode não comprometer a fabricação de um novo fluido.

Por fim, verificou-se que a n-parafina não sofreu modificação na parte estrutural da molécula em nenhuma condição utilizada, assim como verificado por trabalhos de Santos *et al.* (2014).

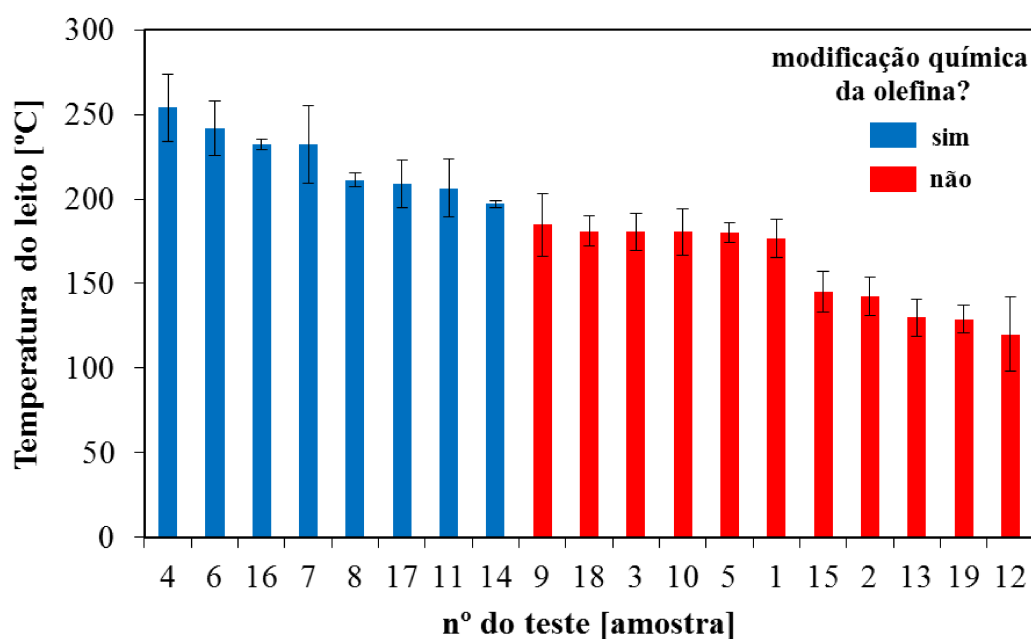


Figura 4.28 – Temperatura média do leito na região III para cada teste.

4.3.7 – Comparação dos balanços de massa no equipamento

Foram feitos os balanços de massa de alguns testes realizados na UTMC, tanto com a esteira montada pelo lado A quanto com a esteira montada pelo lado B. A Figura 4.29, apresentada a seguir, mostra a massa acumulada por unidade de tempo dentro da cavidade em cada um dos testes nomeados, anteriormente, segundo a Tabela 3.8.

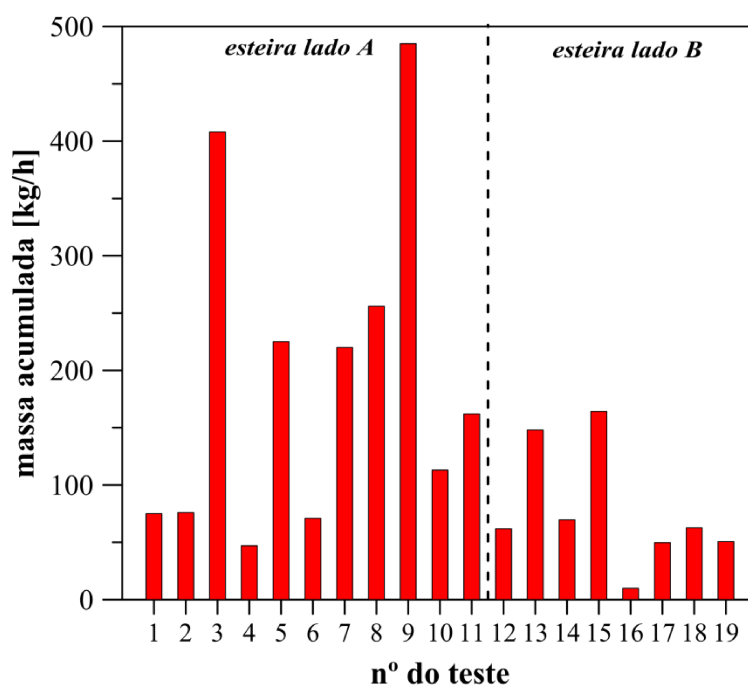


Figura 4.29 – Massa acumulada nos testes feitos na UTMC.

A Figura 4.29 mostra que havia um grande acúmulo de cascalho dentro da esteira quando a mesma estava montada pelo lado A (teste 1 a 11). Já quando a esteira foi montada pelo lado B, não houve um grande acúmulo de cascalho no interior da cavidade. Ao final dos testes realizados com a esteira montada pelo lado B (teste nº 12 a 19) foi analisado o interior da cavidade e verificou-se que não havia cascalho acumulado em seu interior. Por essa razão, o acúmulo de material, mostrado nos testes 12 a 19, pode ser devido a perdas de material durante o recolhimento e transporte de cascalho e líquido no procedimento de pesagem. O acúmulo pode ser justificado, ainda, por falhas na alimentação, as quais geram lacunas na camada de cascalho na esteira, podendo, em determinados momentos, reduzir a vazão de material alimentado.

A Figura 4.30 mostra a massa acumulada de cascalho a diferentes vazões com a esteira montada pelos lados A e B. Estes resultados mostram, claramente, que a esteira montada pelo lado A acumulava mais cascalho no seu interior que a esteira montada pelo lado B. Verifica-se também que à medida que a vazão aumenta, a massa acumulada de cascalho também aumenta, e a recíproca é válida. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que utilizando-se uma vazão maior, há uma maior quantidade de cascalho entrando e saindo por unidade de tempo, o que provoca um maior vazamento de cascalho por entre as placas da esteira e uma maior incidência de falhas na camada de cascalho.

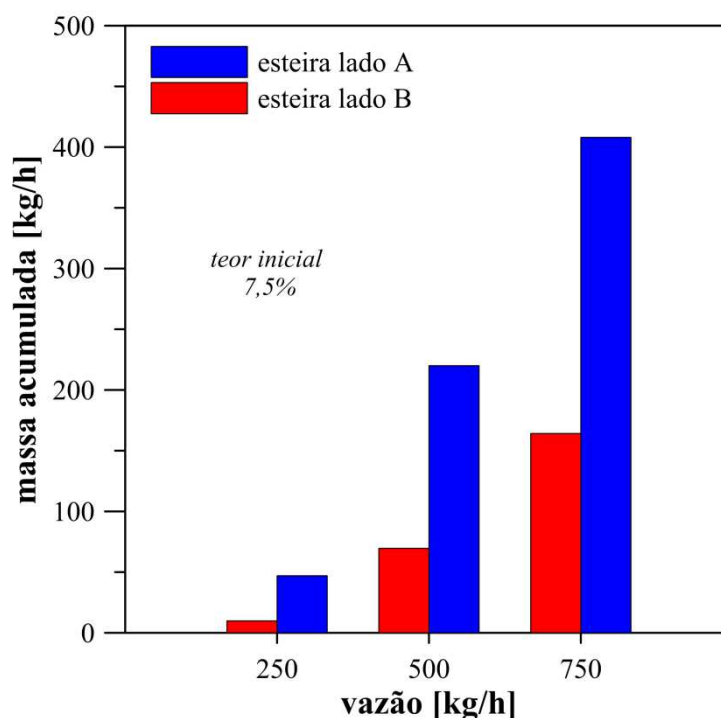


Figura 4.30 – Massa acumulada de cascalho em função da vazão para a montagem da esteira pelos lados A e B.

4.3.8 – Comparação dos métodos de controle de pressão

A pressão de operação dos testes foi controlada em um *set-point* de -50 mmH₂O, mas muitos fatores alteram essa pressão durante a secagem, por isso a necessidade de um controle eficiente. Os resultados das médias de pressão dos testes feitos na UTMC são mostrados na Figura 4.31. A legenda dos testes foi mostrada anteriormente na Tabela 3.9.

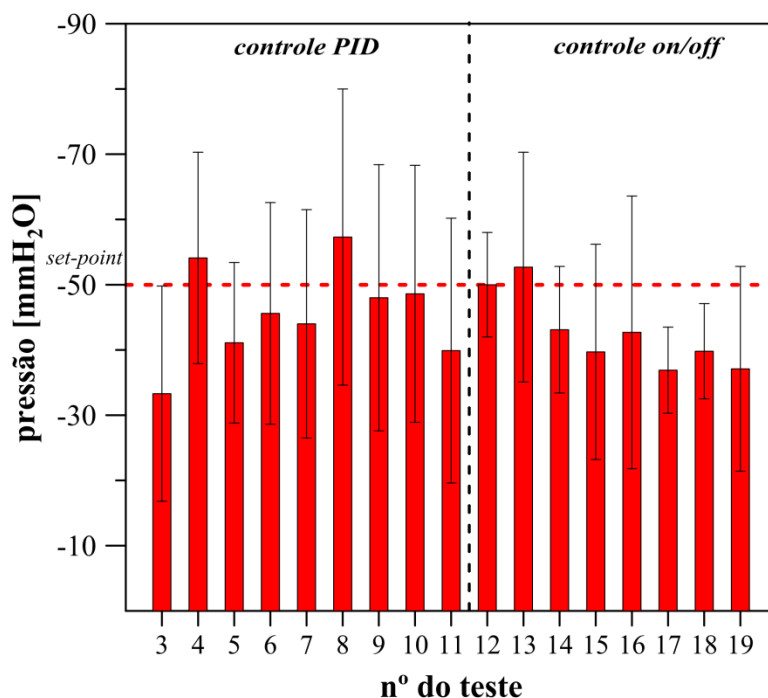


Figura 4.31 – Resultados médias de pressão dos testes feitos na UTMC.

A Figura 4.31 mostra, no geral, que a média da pressão de operação para os testes utilizando um controle PID obtiveram resultados semelhantes ao do controle *on/off*. Porém, ambos não obtiveram um bom desempenho para manter a média da pressão a -50 mmH₂O com baixos desvios padrões.

Durante os testes com controle PID, o exaustor ficava ligado durante todo o tempo variando, de maneira proporcional, sua frequência de operação. Contudo, os parâmetros do PID não se ajustaram bem à algumas condições operacionais. Já quando se utilizou o controle *on/off*, o exaustor ficava ligado, em sua frequência máxima, até que atingia o *set-point*, neste momento o exaustor desligava totalmente. Essa interrupção, na exaustão dos gases, fazia com que a pressão aumentasse no interior da cavidade de maneira muito rápida, exigindo um longo tempo de utilização do exaustor para que a pressão começasse a diminuir novamente.

Desta forma, o controle PID da pressão da cavidade se mostrou, teoricamente, mais promissora sendo necessário um estudo mais aprofundado para estimação dos parâmetros do PID para otimizar o controle da pressão.

4.3.9 – Monitoramento do vazamento de micro-ondas

Durante os ensaios de descontaminação do cascalho *offshore* com vazão de 250 kg/h e teor inicial de 7,5% de olefina, foram feitos monitoramentos de vazamento de micro-ondas na parte externa da UTM. Os resultados foram registrados manualmente e a Tabela 4.7 mostra uma lista com os locais de vazamento de micro-ondas e seus respectivos valores médios de densidade de potência.

Tabela 4.7 – Vazamento de micro-ondas na UTM mensurados de acordo com a norma internacional IEC 60335-2-90:2015.

Local		Dens. de Potência [mW/cm ²]
Área externa dos emissores de micro-ondas		>9,99
Portas de inspeção laterais	Direita	6,4
	Esquerda	7,2
Mancais do eixo traseiro da esteira	Direita	4,3
	Esquerda	4,7
Porta de inspeção superior		2,6
Bases das válvulas de segurança		7,5
Emenda da capa do isolamento da cavidade entre as regiões n°	0-I	8,4
	I-II	7,1
	II-III	8,7
	III-IV	6,2
	IV-IV	5,9
Flange que conecta a parte superior e inferior da capa do isolamento da cavidade na região n°	0	8,6
	I	7,3
	II	8,3
	III	8,5
	IV	6,5

Os resultados da Tabela 4.7 mostram que a parte externa dos kits geradores de micro-ondas é um local onde há vazamento consideravelmente alto (maior que 9,99 mW/cm²). Esse vazamento se dá, possivelmente, devido a frestas ou defeitos nos filtros da antena do magnetron ou no encaixe das guias de onda. Vazamentos desta magnitude podem ser perigosos à saúde causando riscos de queimadura da pele e outros tecidos.

As portas de inspeção laterais, as bases das válvulas de segurança, os flanges que conectam a parte superior e inferior da capa do isolamento da cavidade e as emendas da mesma entre as regiões também são locais onde o vazamento de micro-ondas é alto, acima dos limites permitidos pela norma internacional ($5\text{mW}/\text{cm}^2$).

Locais como mancais do eixo traseiro da esteira e porta de inspeção superior apresentam certo vazamento de micro-ondas, porém, mesmo com os desvios, o mesmo não é alto o suficiente para alcançar os limites impostos pela legislação internacional.

Todos os outros locais não citados na Tabela 4.7 são aqueles em que o vazamento de micro-ondas não alcançou nem $1\text{ mW}/\text{cm}^2$, sendo então classificados como livres de vazamento micro-ondas. São exemplos desses locais: moega de descarga de cascalho, moega de descarga do líquido condensado, passarelas, escadarias, painel de energia e parte inferior da cavidade.

Para que o equipamento possa ser comercializado, algumas medidas devem ser tomadas para garantir que não haja vazamento micro-ondas em quantidade superior à determinada pelas normas internacionais.

4.3.10 – Monitoramento da dissipação de calor no equipamento

Os valores de temperatura obtidos na UTMC, em 2014 e 2015, se tratam de uma média feita da dissipação de calor, nos ensaios com vazão de 250 kg/h e teor inicial de fase orgânica de $7,5\%$. A Tabela 4.8 mostra as temperaturas médias obtidas em cada ponto de medição na UTMC.

Em 2014, percebe-se que graças ao isolamento da cavidade, feito por lã de rocha, a dissipação de calor é baixa permanecendo em 30°C , 40°C , 45°C , 50°C e 45°C , para as regiões 0, I, II, III e IV, respectivamente. A moega de alimentação permanece sempre à temperatura de 25°C , pois o cascalho é sempre alimentado à temperatura ambiente. A moega de descarte de cascalho seco apresentou uma temperatura bastante elevada (150°C), pois ela está em contato com cascalho quente que cai da esteira. Esta moega não apresenta nenhum isolamento, sendo o componente onde há maior dissipação de calor na cavidade. A moega de descarte do líquido apresentou uma temperatura média de 95°C , pois nela há líquido condensado que escorre pelas paredes do forno.

Tabela 4.8 – Temperatura média de cada componente da UTM C nos testes de 2014 e 2015.

Local		Temperatura [°C]	
		2014	2015
Região 0		30	32
Região I		40	37
Região II		45	42
Região III		50	49
Região IV		45	45
Porta de inspeção lateral	Direita	58	66
	Esquerda	58	65
Mancal do eixo traseiro da esteira	Direito	69	42
	Esquerdo	78	59
Mancal do eixo dianteiro da esteira	Direito	90	95
	Esquerdo	75	68
Tampa da cavidade	Frontal	65	62
	Traseira	65	62
Porta de inspeção superior		50	56
Tubulações das válvulas de segurança		35	55
Moega de descarte do líquido condensado		95	63
Moega de descarte de cascalho seco		150	69
Tubulações dos pontos de exaustão		39	35
Moega de alimentação		25	28

Há outros componentes da cavidade que não apresentam uma estrutura de isolamento, são eles: mancal do eixo dianteiro da esteira (75-90°C), mancal do eixo traseiro da esteira (69-78°C), portas de inspeção superior e laterais (50-58°C) e tampas frontal e traseira da cavidade (65°C). Todos esses componentes apresentam uma alta dissipação de calor para o ambiente e podem apresentar risco de queimaduras, pois estão posicionados muito próximos à passarela, por onde há trânsito de pessoas. As tubulações dos pontos de exaustão e as válvulas de segurança apresentaram temperaturas de 39°C e 35°C, respectivamente, não apresentando grande dissipação de calor.

O equipamento sofreu algumas mudanças estruturais em 2015, por isso o perfil térmico em alguns locais teve seu valor modificado. Não foram observadas mudanças significativas de temperatura nas regiões 0, I, II, III e IV da cavidade, permanecendo em 32°C, 37°C, 42°C, 49°C e 45°C, respectivamente. A moega de alimentação foi substituída, porém não houve variação significativa da temperatura, permanecendo à temperatura ambiente, 28°C. A moega de descarte de cascalho seco também foi substituída e com a nova configuração, por não permitir grande acúmulo de cascalho quente, apresentou uma temperatura de 69°C, que corresponde a 81°C abaixo da temperatura obtida na mesma em 2014. A moega de descarte de

líquido condensado também sofreu modificações estruturais, impedindo o acúmulo de sólidos e líquidos no seu interior, reduzindo de 95°C para 63°C a temperatura de sua superfície.


Sobre os componentes da cavidade, as únicas modificações que ocorreram foram a inserção de um ventilador para resfriar o mancal do eixo traseiro da esteira e a eliminação da tampa de proteção do mancal do eixo dianteiro da esteira. Por essa razão a temperatura do mancal do eixo traseiro da esteira foi reduzida para valores entre 42 e 59°C. Não houve diferença significativa na temperatura do mancal do eixo dianteiro da esteira. As portas de inspeção laterais aumentaram um pouco sua temperatura, de 58°C para 66°C. Tanto as tampas frontais e traseiras quanto as tubulações dos pontos de exaustão não variaram significativamente sua temperatura. Por fim, as tubulações das válvulas segurança aumentaram sua temperatura em 20°C, pois, na configuração de 2015, foi retirado o isolamento térmico deste componente.

Através dos resultados mostrados neste trabalho, pode-se perceber que o desempenho da UTMC se mostrou muito superior a qualquer outra unidade de descontaminação micro-ondas de cascalhos existente até a presente data. Após algumas modificações estruturais para diminuir o vazamento de micro-ondas e dissipação de calor, a unidade estará apta a ser comercializada. Além disso, os baixos teores de fase orgânica alcançados e a baixa energia específica de operação colocam a UTMC como uma boa alternativa para descontaminação de cascalhos de perfuração, no futuro, quando a legislação ambiental brasileira definir uma redução maior nos teores de fase orgânica aderidos ao cascalho de descarte (< 1%).

O protótipo avaliado neste trabalho se encontra em operação na empresa Alliance Ambiental, unidade CETTRO, em Itaboraí-RJ. O equipamento se mostrou economicamente viável nas operações de secagem de cascalhos na empresa e apresentou alto nível de segurança na operação. Ainda se fazem necessárias algumas adaptações na UTMC para que a mesma seja apta a remediar cascalhos de reservatório a níveis abaixo de 10 ppm. Porém, como visto neste trabalho, a tecnologia é uma alternativa promissora, alcançando altas vazões de processamento e baixos teores residuais.

Através da experiência gerada pelo autor e a fim de melhorar o processo de secagem de cascalhos por micro-ondas, a Faculdade de Engenharia Química da UFU em parceria com a Petrobras S.A. está desenvolvendo um protótipo de secador micro-ondas com pás mecanizadas e manta aquecida, denominado *Paddle Dryer*, cujo desempenho será avaliado em trabalhos futuros.

5 – CONCLUSÕES

s principais conclusões feitas a partir do estudo da descontaminação micro-ondas de cascalhos de perfuração e da remediação de cascalhos de reservatório serão mostradas neste capítulo. Além disso, algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros serão apresentadas.

5.1 Conclusões específicas

5.1.1 - Unidade de Tratamento Micro-ondas Batelada

- ❖ O método híbrido sem troca não apresentou resultados satisfatórios para previsão do teor de petróleo em cascalhos, pois apresentou erro relativo entre 0,67% e 12,67%. De maneira oposta, o método híbrido com troca apresentou excelentes resultados na previsão tanto do teor de petróleo quanto do teor de água. O erro relativo para determinação do teor de petróleo permaneceu entre 0,0 e 0,57%. Já para o o teor de água, o erro relativo foi entre 1,6 e 3,8%, devido à absorção de umidade do ambiente.
- ❖ O aumento do *set-point* da temperatura de controle melhora o processo de remediação de cascalhos de reservatório. Pelo fato da remediação micro-ondas ser um processo de dessorção térmica, o *set-point* da temperatura de controle deve sempre estar acima do ponto de ebulição do hidrocarboneto mais pesado do petróleo. Se a temperatura não for superior ao PE dos hidrocarbonetos, a energia específica apresenta pouca influência no teor residual de petróleo.
- ❖ A energia específica tem forte influência na remediação de cascalhos de reservatório, um aumento na energia específica causa uma redução no teor residual de petróleo. A energia gasta para remediar o petróleo de cascalhos de reservatório é maior que a energia gasta para descontaminar a fase orgânica presente no cascalho de perfuração.
- ❖ Teores residuais nulos de petróleo foram obtidos com 2,67 kWh/kg de energia específica na remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base aquosa a uma temperatura de 500°C.

- ❖ Teores residuais de fase orgânica entre 2,2 e 4,4% foram obtidos na remediação de cascalhos perfurados com fluido base não aquosa a uma E.E. de 2,67 kWh/kg, utilizando baixas temperaturas (300°C).
- ❖ A granulometria dos cascalhos de reservatório influenciou de maneira significativa os teores residuais de petróleo, pois, cascalhos com partículas maiores apresentaram uma melhor descontaminação comparada à descontaminação de cascalhos com partículas de menores diâmetros. Resultados similares foram encontrados em cascalhos de perfuração em trabalhos de Santos *et al.* (2014)
- ❖ Tanto os ensaios de remediação de cascalhos de reservatório com fluido base aquosa quanto com fluido base não aquosa mostraram boa secagem da água, alcançando teores residuais de água menores que 1% em temperaturas maiores que 100°C e energias específicas de 0,53 kWh/kg.

5.1.2 - Unidade de Tratamento Micro-ondas Contínuo

- ❖ A unidade de alimentação, composta por silo e bomba helicoidal, não conseguiu alimentar o cascalho *offshore* com teor inicial de fase orgânica menor que 16,1%, devido ao fato da saída do silo estar longe do início do helicóide da bomba. A alimentação, feita com auxílio da empilhadeira e da caixa de metal, funcionou bem para cascalhos com teor de fase orgânica abaixo de 12,5%, porém a alimentação pela retroescavadeira apresentou melhores resultados na alimentação de cascalhos na UTMC.
- ❖ Cascalhos *offshore* com teores iniciais de fase orgânica iguais ou superiores a 15,0% não puderam ser utilizados, pois os mesmos transbordavam pela esteira não formando uma camada uniforme. Foi constatada uma boa qualidade na camada de cascalho formada por cascalhos com teores iniciais de fase orgânica de 7,5%, 10,0% e 12,5%.
- ❖ A altura da camada de leito teve forte influência na secagem, pois uma camada de leito de 9 cm apresentou teores residuais de fase orgânica menores que quando se utilizou uma camada de leito de 12 cm. Essa diferença de teores residuais nas duas alturas pode ser devido a uma maior dificuldade de saída dos vapores em camadas mais espessas. Além de que utilizando uma camada mais espessa, o material da parte inferior da camada receberá uma carga de ondas eletromagnéticas menor, devido à baixa profundidade de penetração das ondas no cascalho.
- ❖ A utilização de apenas um ponto de exaustão, em relação à utilização de três pontos, não obteve resultados satisfatórios, pois gerou muita condensação de vapores no interior do

equipamento, recontaminando o cascalho já seco. Comparando a utilização de somente um ponto de exaustão, notou-se que a utilização somente do ponto de exaustão 3 aberto obteve teores residuais mais baixos quando comparada à utilização apenas do ponto de exaustão 1 aberto. Esta melhora na secagem é, possivelmente, devido à diminuição da condensação de vapores nas regiões III e IV.

- ❖ Utilizando *set-point* negativo da pressão de operação (-50 mmH₂O) foi possível obter uma maior remoção de fase orgânica do cascalho. Nessa condição, o exaustor funciona por mais tempo, fazendo com que haja a sucção de uma quantidade maior de vapores do interior da cavidade evitando a sua condensação e consequente recontaminação dos cascalhos secos.
- ❖ O equipamento se mostrou bastante eficaz na descontaminação de cascalhos *offshore* e apenas duas condições experimentais do planejamento apresentaram resultados de teor residual de fase orgânica acima do permitido pela legislação ambiental brasileira (6,9%, em massa). O teor residual mínimo de fase orgânica obtido pelo equipamento (0,1%) foi bastante satisfatório, pois é um nível muito difícil de se alcançar em escala semi-industrial.
- ❖ A correlação obtida para o teor residual de água e para a energia específica mostrou-se não representativa. Em contrapartida, através do coeficiente de determinação, análise de resíduos e teste de hipótese dos resultados do experimento de validação, a correlação encontrada para o teor residual de fase orgânica mostrou-se representativa e pode ser utilizada para prever condições experimentais da UTMC, dentro da faixa das variáveis estudadas.
- ❖ Por meio dos resultados de energia específica dos experimentos do planejamento a três níveis, a UTMC mostrou-se tão energeticamente eficiente (0,12-0,34 kWh/kg) quanto equipamentos renomados de dessorção termomecânica (0,2-0,28 kWh/kg).
- ❖ Pela análise da superfície de resposta obtida no mesmo planejamento foi possível afirmar que quanto menores a vazão e o teor inicial de fase orgânica, menor será o teor residual de fase orgânica. Também é possível afirmar que a vazão de processamento exerce maior influência no teor residual do que o teor inicial.
- ❖ Os testes do *set-point* da temperatura de controle mostraram que tanto a vazão quanto a temperatura influenciam bastante no teor residual de fase orgânica. A combinação de baixas vazões, baixos teores iniciais e altas temperaturas gera um ponto de mínimo no

teor residual de fase orgânica, enquanto o inverso gera um ponto de máximo no teor residual de fase orgânica.

- ❖ A utilização de um *set-point* da temperatura de controle mais alto favorece a descontaminação do cascalho de perfuração, porém podem ocorrer mudanças químicas na estrutura da olefina interna do fluido. Já uma temperatura mais baixa pode não promover a modificação química da olefina, mas diminui consideravelmente a eficiência de secagem, pois não atinge os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos mais pesados do fluido.
- ❖ Nos ensaios de descontaminação do evaporito fabricado não houve formação de arcos voltaicos e nem sobreaquecimento dos emissores de micro-ondas. Em todas as condições de vazão, o evaporito apresentou teor residual superior ao teor dos testes feitos com cascalho *offshore*, o que é justificado pelo fato de que o evaporito apresenta uma taxa de aquecimento bem mais alta que cascalhos *offshore*. Trabalhos de Petri *et al.* (2014) mostraram que cascalhos com baixa taxa de aquecimento apresentam melhor descontaminação que cascalhos com alta taxa.
- ❖ Apesar dos cascalhos evaporito fabricado apresentarem maiores teores residuais que cascalhos *offshore*, nas mesmas condições experimentais, o equipamento e a tecnologia se mostraram bastante promissores, conseguindo reduzir seus teores de fase orgânica abaixo do permitido pela legislação ambiental brasileira (6,9%, em massa).
- ❖ A secagem do cascalho com fluido base aquosa se mostrou extremamente eficiente, reduzindo em 99,8% o teor de água do cascalho e a fase orgânica chegou a um teor residual de 0,01%, ou seja, 100 ppm, o que mostra o potencial da UTMC em alcançar remediação total da fase orgânica dos cascalhos.
- ❖ A remediação de cascalhos de reservatório alcançou uma eficiência de 64,1%, chegando a teores residuais de petróleo de 2,45% com uma energia específica de 0,295 kWh/kg. Tal teor mostra a maior complexidade na remediação de cascalhos de reservatório frente à descontaminação de cascalhos de perfuração.
- ❖ A UTMC apresentou melhores desempenhos em todos os quesitos para remediação de cascalhos de reservatório, pois, com uma energia específica de 0,295 kWh/kg, a UTMC conseguiu reduzir o petróleo a teores residuais de 2,45% com uma vazão de 250 kg/h em regime contínuo; já a UTMB, com uma energia específica maior, de 0,500 kWh/kg, conseguiu alcançar teores residuais de petróleo mais altos (5,0%) a uma vazão de 3 kg/h

em regime batelada. Tal comparação foi feita num mesmo *set-point* da temperatura de controle.

- ❖ No que se refere à coloração das amostras líquidas recolhidas dos experimentos, observa-se que existe grande diferença quanto à coloração entre as mesmas. Nota-se também que quanto mais alaranjada a amostra, mais odor ácido a mesma apresenta.
- ❖ Com relação aos resultados de cromatografia, não foram gerados compostos derivados da modificação química da n-parafina, assim como observado em trabalhos de Santos *et al.* (2014). A recuperação da n-parafina foi maior que da olefina interna em todos os experimentos, pois foi possível alcançar os pontos de ebulição da maioria dos alcanos presentes na n-parafina. O mesmo não foi observado para os alcenos mais pesados presentes na olefina interna.
- ❖ Foi observada a modificação química da olefina interna nas amostras 4, 6, 7, 8, 11, 14, 16 e 17, as quais também apresentaram coloração alaranjada e odor ácido. De maneira geral, os testes nos quais houve a modificação química da olefina foram feitos em condições de baixas vazões combinadas a baixos teores iniciais. Ensaios nos quais foram utilizadas tais combinações são os mesmos que apresentaram maiores temperaturas médias na região III. Por isso, há uma forte ligação entre as altas temperaturas do leite e a modificação estrutural da olefina interna.
- ❖ A configuração de montagem da esteira pelo lado A apresentou grande acúmulo de cascalho no interior da cavidade sendo refletido negativamente nos resultados do balanço de massa. Já a configuração de montagem da esteira pelo lado B conseguiu reduzir o acúmulo de cascalho na cavidade, promovendo uma melhor operação da esteira. Conclui-se também que, para as duas configurações de montagem da esteira, o aumento da vazão de processamento ocasiona um aumento na massa acumulada de cascalho.
- ❖ Constatou-se que tanto o controle PID quanto o controle *on/off*, de pressão da cavidade, geram resultados médios aquém do *set-point*. Os parâmetros K_p , K_i e K_d do controlador PID não foram ajustados corretamente, pois mesmo com a variação ponderada da frequência do exaustor, o resultados médios de pressão, em alguns testes, não conseguiram atingir o *set-point*. No controle *on/off*, a brusca interrupção na exaustão dos gases fazia com que a pressão da cavidade aumentasse de maneira muito rápida, exigindo um longo tempo de utilização do exaustor para que a pressão começasse a diminuir novamente.

- ❖ Pelo monitoramento do vazamento de micro-ondas na UTMC, conclui-se que há alguns locais com vazamento com altas densidades de potência, entre 5 e 9,99 mW/cm², esses são valores acima da faixa permitida pelas normas internacionais IEC 60335-2-90:2015 e IEC 60705:2010. Tais vazamentos podem ser prejudiciais a saúde humana se a pessoa é exposta ao mesmo por longos períodos. Porém, durante a operação de descontaminação, esses locais com alto vazamento são ocasionalmente acessados, podendo ser evitada a exposição às micro-ondas sem prejuízo da operação da UTMC.
- ❖ Pelo monitoramento da dissipação de calor pela carcaça da UTMC, conclui-se que há locais de fácil acesso humano que apresentam temperaturas muito altas. Logo, há um grande risco de acidente por queimaduras durante a operação do equipamento. No geral, a lã de rocha utilizada como isolante nas regiões 0, I, II, III e IV promoveu uma boa isolamento, o que aumenta a eficiência energética do processo.
- ❖ Comparando a dissipação de calor do equipamento nos anos 2014 e 2015, o último apresentou uma menor dissipação de calor para o ambiente, pois algumas medidas foram tomadas para se evitar a essa dissipação.

5.2 Conclusões gerais

- ❖ O método híbrido com troca se mostrou bastante eficaz na previsão de teores de petróleo e água de cascalhos de perfuração, podendo o procedimento ser aplicado em análises de campo e/ou laboratoriais.
- ❖ Tanto a tecnologia quanto o equipamento (UTMB) foram aptos na remediação de cascalhos de reservatório em escala de bancada, alcançando teores residuais nulos com energias específicas de 2,67 kWh/kg, desde que o *set-point* da temperatura de controle fosse maior que a temperatura de ebulição do hidrocarboneto mais pesado do petróleo presente no cascalho.
- ❖ Através dos resultados de descontaminação do cascalho *offshore* foi possível concluir que a unidade desenvolvida pela Faculdade de Engenharia Química da UFU (UTMC) é apta a ser empregada comercialmente para tratamento de cascalhos de perfuração, pois apresenta grande robustez na operação, altas eficiências de secagem alcançando teores residuais entre 0,1% e 8,0% de fase orgânica, vazões de processamento da ordem de 250 a 750 kg/h e energias específica entre 0,12 e 0,34 kWh/kg.
- ❖ A UTMC apresentou resultados bastante satisfatórios na descontaminação de evaporitos, podendo ser empregada no tratamento de cascalhos provindos da perfuração de poços do

pré-sal. Evaporitos tratados por essa unidade alcançaram teores de olefina abaixo do especificado pela legislação ambiental, podendo ser realizado o descarte dos mesmos

- ❖ A utilização do protótipo semi-industrial para secagem de cascalhos perfurados com fluido base aquosa foi muito satisfatória, alcançando eficiências de remoção de água e fase orgânica de 99,8% e 97,2%, respectivamente.
- ❖ A remediação de cascalhos de reservatório na UTMC se mostrou promissora, apresentando melhores resultados de vazão, energia específica e teor residual que a UTMB, operando a baixas temperaturas (300°C). A utilização de altas temperaturas de controle na UTMC pode levar à remoção total do petróleo no cascalho.
- ❖ Mesmo ocorrendo a modificação química da olefina interna em alguns testes, a quantidade de álcoois e ácidos formados não prejudicaram a reutilização da fase orgânica para fabricação de novos fluidos de perfuração.

5.3 Sugestões para trabalhos futuros

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

- ❖ Avaliação da UTMC para remediação de cascalhos de reservatório perfurados com fluido base não aquosa;
- ❖ Verificação de aplicabilidade da descontaminação da borra da centrífuga na UTMC;
- ❖ Remediação de cascalhos de perfuração contaminados artificialmente com derivados do petróleo, na UTMB;
- ❖ Análise de viabilidade da remoção do excesso de água em fluidos base não aquosa utilizando as micro-ondas;
- ❖ Estudo da modificação química da olefina interna durante o aquecimento micro-ondas;
- ❖ Modelagem e simulação do aquecimento por micro-ondas através das correlações mostradas no Apêndice A ou outras da literatura;
- ❖ Simulação da secagem micro-ondas de cascalhos utilizando *softwares* comerciais como COMSOL Multiphysics ou Ansys HFSS;
- ❖ Simulação e aplicação experimental de focalizadores de micro-ondas;
- ❖ Mapeamento da distribuição das micro-ondas no interior da cavidade utilizando chapas de fibra de carbono e papel térmico entre placas de vidro;
- ❖ Estudo da utilização de materiais auxiliares, com alta $tg\delta$, no aquecimento micro-ondas (carvão ativo, óxido de ferro, etc);

- ❖ Avaliação da descontaminação de cascalhos de perfuração *in situ*;
- ❖ Mapeamento experimental da temperatura do material, utilizando uma câmera térmica, durante a secagem micro-ondas de cascalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-OTOOM, A.; ALLAWZI, M.; AL-HARAHSEH, A.M.; AL-HARAHSEH, M.; AL-GHBARI, R.; AL-GHAZO, R.; AL-SAIFI, H. A parametric study on the factors affecting the froth floatation of Jordanian tar sand utilizing a fluidized bed floatator. *Energy*, v. 34, p. 1310-1314, 2009. DOI:10.1016/j.energy.2009.05.019
- ANTHONY, E.J. & WANG, J. Pilot plant investigations of thermal remediation of tar-contaminated soil and oil-contaminated gravel. *Fuel*, v. 85, p. 443-450, 2006. DOI:10.1016/j.fuel.2005.08.012
- ASME. *Drilling Fluids Processing Handbook*. Estados Unidos: Elsevier, 2005.
- AYAPPA, K. G.; DAVIS, H. T.; CRAPISTE, G.; DAVIS, E. A.; GORDON, J. Microwave Heating: An Evaluation of Power Formulations. *Chemical Engineering Science*, v. 46(1), p. 1005-1016, 1991. DOI: 10.1016/0009-2509(91)85093-D
- AZEVEDO, E. M. *Avaliação de Pirólises de Resíduos Industriais por Análises Térmicas*. Dissertação (Mestrado) | Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*, United States: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- BOCOS, E.; FERNÁNDEZ-COSTAS, C.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M.A. Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. *Chemosphere*, v. 125, p. 168-174, 2015. DOI:10.1016/j.chemosphere.2014.12.049
- BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. *Statistics for Experimenters – Design, Innovation and Discovery*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- BUCALA, V.; SAITO, H.; HOWARD, J.B.; PETERS, W.A. Thermal Treatment of Fuel Oil-Contaminated Soils under Rapid Heating Conditions. *Environmental Science & Technology*, v. 28(11), p. 1801-1807, 1994. DOI:10.1021/es00060a008
- BUTTRESS, A. J.; BINNER, E.; YI, C.; PALADE, P.; ROBINSON, J. P.; KINGMAN, S. W. Development and Evaluation of a Continuous Microwave Processing System for Hydrocarbon Removal from Solids. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 215-222, 2016. DOI:10.1016/j.cej.2015.07.030
- CHIEN, Y. C. Field Study of in situ Remediation of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil on Site using Microwave Energy. *Journal of Hazardous Materials*, v. 199-200, p. 457-461, 2012. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.11.012
- CIONI, B. & PETARCA, L. Petroleum Products Removal from Contaminated Soils using Microwave Heating. *Chemical Engineering Transactions*, v. 24, p. 1033-1038, 2011.
- DAILY, L.; WAKIM, K.; HERRICK, J. F.; BENEDICT, W. L. The Effects of Microwave Diathermy on the Eye of the Rabbit. *American Journal of Ophthalmology*, v. 35(7), p.1001-1017, 1952.
- DEV, S. R. S.; GARIEPY, Y.; ORSAT, V.; RAGHAVAN, G. S. V. Finite Element Modeling for Optimization of Microwave Heating of In-Shell Eggs and Experimental Validation. *International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields*. v. 25, p. 275-287, 2012. DOI: 10.1002/jnm
- DEV, S. R. S.; GERIEPY, Y.; ORSAT, V.; RAGHAVAN, G. S. V. FDTD Modeling and Simulation of Microwave Heating of In-Shell Eggs. *Progress In Electromagnetics Research M*, v. 13, p. 229-243, 2010.

- DO, S.; JO, J.; JO, Y.; LEE, H.; KONG, S. Application of a peroxymonosulfate/cobalt (PMS/Co(II)) system to treat diesel-contaminated soil. *Chemosphere*, v. 77, p. 1127-1131, 2009 DOI:10.1016/j.chemosphere.2009.08.061
- FALCIGLIA, P. P. & VAGLIASINDI, F. G. A. Remediation of Hydrocarbon Polluted Soils using 2.45 GHz Frequency-heating: Influence of Operating Power and Soil Texture on Soil Temperature Profiles and Contaminant Removal Kinetics. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 151, p. 66-73, 2015. DOI:10.1016/j.gexplo.2015.01.007
- FALCIGLIA, P. P.; URSO, G.; VAGLIASINDI, F. G. A. Microwave Heating Remediation of Soils Contaminated with Diesel Fuel. *Journal of Soils and Sediments*, v. 13, p. 1396-1407, 2013. DOI:10.1007/s11368-013-0727-x
- FALCIGLIA, P. P.; MANCUSO, G.; SCANDURA, P.; VAGLIASINDI, F. G. A. Effective Decontamination of Low Dielectric Hydrocarbon-polluted Soils using Microwave Heating: Experimental Investigation and Modelling for in situ Treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 480-488, 2015. DOI:10.1016/j.seppur.2015.10.038
- FALCIGLIA, P. P.; GUIDI, G.; CATALFO, A.; VAGLIASINDI, F. G. A. Remediation of Soils Contaminated with PAHs and nitro-PAHs using Microwave Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 296, p. 162-172, 2016. DOI:10.1016/j.cej.2016.03.099
- FALCIGLIA, P. P.; SCANDURA, P.; VAGLIASINDI, F. G. A. Modelling of in situ Microwave Heating of Hydrocarbon-polluted Soils: Influence of Soil Properties and Operating Conditions on Electric Field Variation and Temperature Profiles. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 174, p. 91-99, 2017. DOI:10.1016/j.gexplo.2016.06.005
- FIALHO, P. F. *Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo e Gás. Estudo do Potencial de Aplicação em Concreto*. Dissertação (Mestrado) | Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- GAN, S.; LAU, E.V.; NG, H.K. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Material*, v. 172, p. 532-549, 2009. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.07.118
- GONÇALVES, J. T. *Fluidos Não Aquosos: Apostila do Curso de Formação em Química de Petróleo*. Salvador: Universidade Corporativa – Petrobras, 2003.
- HAIDER H.; SIDDIQUE, M. F.; ABBAS, S. H.; AHMED, A. Eigenvalue Analysis of Microwave Oven. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, v. 4(9), p. 2473-2476, 2013.
- HAQUE, K. E. Microwave Energy for Mineral Treatment Processes – A Brief Review. *International Journal of Mineral Processing*, v. 57, p. 1-24, 1999.
- HAYT, W. H. J. & BUCK, J. A. *Eletromagnetismo*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2003.
- IDA, N. & BASTOS, J. P. A. *Electromagnetics and Calculation of Fields*, Springer-Verlag, 1997.
- JANG, J. & ARASTOOPOUR, H. CFD Simulation of a Pharmaceutical Bubbling Bed Drying Process at Three Different Scales. *Powder Technology*, v. 263, p. 14-25, 2014. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.04.054
- JIA, X. & JOLLY, P. Simulation of Microwave Field and Power Distribution in a Cavity by a Three-Dimensional Finite Element Method. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v. 27(1), p. 11-22, 1992 .
- LI, D.; ZHANG, Y.; QUAN, X.; ZHAO, Y. Microwave Thermal Remediation of Crude Oil Contaminated Soil Enhanced by Carbon Fiber. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, p. 1290-1295, 2009.

- LEACH, E. H., PETERS, R. A., ROSSITER, R. J. Experimental thermal burns, especially the moderate temperature burn. *Experimental Physiology*, v. 32, 1943. DOI:10.1113/expphysiol.1943.sp000875
- LEE, J.Y.; LEEM C.H.; LEE, K.K.; CHOI, S.I. Evaluation of soil vapor extraction and bioventing for a petroleum-contaminated shallow aquifer in Korea. *Soil Sedimentation and Contamination*, v. 10, p. 439–458, 2001.
- MAI, I.; BALZARETTI, N. M.; SCHMIDT, J. E. Utilizando um Forno de Microondas e um Disco Rígido de um Computador como Laboratório de Física. *Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física*, v. 18(6), p. 1-89, 2007.
- MARQUES, E. A. R. *Caracterização de Reservatórios Petrolíferos – Análise Comparativa de dois Métodos para a Caracterização de Propriedades de um Reservatório Petrolífero*. Dissertação (Mestrado) | Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.
- MCMASTER, P. D. & PARSONS, R. J. The Effect of the Pulse on the Spread of Substances Through Tissues. *The Journal of Experimental Medicine*, v. 68(3), p. 377–400, 1938.
- MEHDIZADEH, M. *Microwave/RF Applicators and Probes for Material Heating, Sensing and Plasma Generation – A Design Guide*. London: Elsevier, 2010.
- MELTON, H. R.; SMITH, J. P.; MARTIN, C. R.; NEDWED, T. J.; MAIRS, H.L.; RAUGHT, D. L. Offshore Discharge of Drilling Fluids and Cuttings – A Scientific Perspective on Public Policy, *In: Rio Oil & Gas Conference*, Rio de Janeiro, 2000.
- MENESES, C. G. & PAULA, G. A. Avaliação do Resíduo de Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo da Bacia Potiguar e Alternativas para sua Destinação e Reaproveitamento. *Revista Eletrônica de Petróleo e Gás*, v. 3(1), p. 29-38, 2015.
- MEREDITH, R. J. *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. London: The Institution of Electrical Engineers, 1998.
- MEREDITH, R. J. A Three Axis Model of The Mode Structure of Multimode Cavities. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v. 29(1), p. 31-44, 1993.
- MERKL, N.; SCHULTZE-KRAFT, R.; INFANTE, C. Phytoremediation in the tropics e influence of heavy crude oil on root morphological characteristics of graminoids. *Environmental Pollution*, v. 138, p. 86-91, 2005. DOI:10.1016/j.envpol.2005.02.023
- MOREIRA, C. B. *Um Estudo sobre os Aspectos Ambientais Relacionados à Utilização de Fluidos de Perfuração em Áreas Offshore*. Monografia (Graduação) | Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.
- MUMFORD, W. W. Some Technical Aspects of Microwave Radiation Hazards. *In: Proceedings of Institute Radio Engineering*, p. 427-447, 1961
- ORMELOH, J. *Thermomechanical Cuttings Cleaner – Qualification for Offshore Treatment of Oil Contaminated Cuttings on the Norwegian Continental Shelf and Martin Linge Case Study*. Tese (Doutorado) | Universidade de Stavanger, 2014.
- 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*. Tese (Doutorado) | Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- PAULINO, A. A. D. *Degradação Térmica e Catalítica da Borra Oleosa de Petróleo com Materiais Nanoestruturados Al-MCM-41 e Al-SBA-15*. Tese (Doutorado) | Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- PECORARO, E.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. Adaptações em Forno de Microondas Doméstico para Utilização em Laboratório. *Química Nova*, v. 20(1), p. 89-92, 1997.

- PEREIRA, M. S. *Aplicação de Secagem por Microondas no Tratamento de Cascalho de Perfuração*. Tese (Doutorado) | Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- PEREIRA, M. S.; PANISSET, C. M. A.; MARTINS, A. L.; MARQUES de SÁ, C. H.; BARROZO, M. A. S.; ATAIDE, C. H. Microwave Treatment of Drilled Cuttings Contaminated by Synthetic Drilling Fluid. *Separation and Purification Technology*, v. 124, p. 68-73, 2014. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.01.011
- PEREIRA, M. S.; SANTOS, J. M.; BARROZO, M. A. S.; ATAIDE, C. H.; MARTINS, A. L. Decontamination of Drilled Cuttings by Microwave Drying: Kinetics Aspects. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 9(1), p. 1-10, 2015. DOI:10.5419/bjgp2015-0001
- PETRI, I. J.; MARTINS, A.; L.; ATAIDE, C. H.; DUARTE, C. R. Microwave Drying Remediation of Petroleum-Contaminated Drill Cuttings. *Journal of Environmental Management*, v. 196, p. 659-665, 2017. DOI:10.1016/j.jenvman.2017.03.068
- PETRI, I. J. *Secagem por Micro-ondas na Descontaminação de Cascalhos de Perfuração*. Dissertação (Mestrado) | Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- PETRI, I.J.; PEREIRA, M.S.; SANTOS, J.M.; DUARTE, C.R.; ATAÍDE, C.H.; PANISSET, C.M.S. Microwave remediation of oil well drill cuttings. *Journal Petroleum Science and Engineering*, v. 134, p. 23–29, 2015. DOI:10.1016/j.petrol.2015.07.022
- PIÑA, J.; MERINO, J.; ERRAZU, A.F.; BUCALÁ, V. Thermal treatment of soils contaminated with gas oil: influence of soil composition and treatment temperature. *Journal of Hazardous Material*, v. B94, p. 273-290, 2002.
- PIRES, P. J. M. *Utilização de Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo para a Produção de Cerâmica Vermelha*. Tese (Doutorado) | Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- POZAR, D. M. *Microwave Engineering*. United States: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- QIN, G.; GONG, D.; FAN, M.Y. Bioremediation of petroleum-contaminated soil by biostimulation amended with biochar. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 85, p. 150-155, 2013. DOI:10.1016/j.ibiod.2013.07.004
- QUINTERO, L.; LIMIA, J. M.; FISCHER, S. S. Silica Micro-Encapsulation Technology for Treatment of Oil and/or Hydrocarbon-Contaminated Drill Cuttings. *Society of Petroleum Engineers*, v. 6(1), p. 57-60, 2001. DOI: 10.2118/69675-PA
- RIAZI, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. Estados Unidos: ASTM, 2005.
- ROBINSON, J. P.; KINGMAN, S. W.; ONOBRAKPEYA, O. Microwave-assisted Stripping of Oil Contaminated Drill Cuttings. *Journal of Environmental Management*, v. 88, p. 211-218, 2008. DOI:10.1016/j.jenvman.2007.02.009
- 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, p. 458-463, 2009. DOI:10.1016/j.cej.2009.05.008
- ROBINSON, J. P.; KINGMAN, S. W.; SNAPE, C. E.; SHANG, H.; BARRANCO, R.; SAEID, A. Separation of Polyaromatic Hydrocarbons from Contaminated Soils using Microwave Heating. *Separation and Purification Technology*, v. 69, p. 249-254, 2009. DOI:10.1016/j.seppur.2009.07.024
- 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, p. 146-154, 2010. DOI:10.1016/j.cherd.2009.07.011

- ROBINSON, J. P.; KINGMAN, S. W.; LESTER, E. H.; YI, C. Microwave Remediation of Hydrocarbon-contaminated Soils – Scale-up using Batch Reactors. *Separation and Purification Technology*, v. 96, p. 12-19, 2012. DOI:10.1016/j.seppur.2012.05.020
- ROSSI, A. S.; FARIA, M. G.; PEREIRA, M. S.; ATAÍDE, C. H.; Kinetics of Microwave Heating and Drying of Drilling Fluids and Drill Cuttings, *Drying Technology*, v. ?, p. 1-11, 2016. DOI:10.1080/07373937.2016.1233425.
- ROSSI, A. S.; PETRI, I. J.; MARTINS, R. A.; ATAIDE, C. H. Dielectric Properties of Solid Wastes Generated in Oil and Gas Well Drilling. ?, v. ?, p. ?- ?, 2017.
- SANSEVERINO, A. M. Microondas em Síntese Orgânica. *Química Nova*, v. 25(4), p. 660-667, 2002.
- SANSONI JUNIOR, U. *Avaliação por Simulação Computacional da Circulação Reversa na Perfuração de Poços de Petróleo*. Dissertação (Mestrado) | Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- SANTOS, J. M.; PEREIRA, M. S.; PETRI, I. J.; PENA, M. M. R.; ATAIDE, C. H. Microwave Drying of Drilled Cuttings in the Context of Waste Disposal and Drilling Fluid Recovery. *Energy Technology*, v. 2, p. 832-838, 2014. DOI: 10.1002/ente.201402053
- SCHAFFEL, S. B. *A Questão Ambiental na Etapa de Perfuração de Poços Marítimos de Óleo e Gás no Brasil*. Dissertação (Mestrado) | Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- SHANG, H.; SNAPE, C. E.; KINGMAN, S. W.; ROBINSON, J. P. Treatment of Oil-Contaminated Drill Cuttings by Microwave Heating in a High-Power Single-Mode Cavity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44(17), p. 6837-6844, 2005. DOI:10.1021/ie0500772
- 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, p. 84-90, 2006. DOI:10.1016/j.seppur.2005.08.012
- 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. DOI:10.1002/ceat.200600279
- SHUKLA, A. K.; MONDAL, A.; UPADLYAYA, A. Numerical Modeling of Microwave Heating. *Science of Sintering*, v. 42, p. 99-124, 2010. DOI: 10.2298/SOS1001099S
- SOUZA, P. J. B. & LIMA, V. L. *Avaliação das Técnicas de Disposição de Rejeitos da Perfuração Terrestre de Poços de Petróleo*, Monografia (Graduação) | Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.
- THOMAS, J. E. *Fundamentos da Engenharia do Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- TOLEDO, A. L. L. *Comportamento Geotécnico de Misturas de Solo e Resíduos de Perfuração Onshore*. Dissertação (Mestrado) | Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- U.S. EPA. *Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for Synthetic-Based Drilling Fluids and other Non-Aqueous Drilling Fluids in the Oil and Gas Extraction Point Source Category*. Washington: Office of Water, 2000.
- U.S. EPA. *Innovative Site Remediation Technology: Thermal Desorption*. Office of Solid Waste and Emergency Response, 1997.
- U.S. EPA. *Engineering Bulletin: Thermal Desorption Treatment*. Cincinnati: Office of Research & Development, 1994.
- VIEIRA, J. S. *Estudo de Propagação de Onda Eletromagnética em Estrutura Geológica Estratificada*. Dissertação (Mestrado) | Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

- YU, D.Y.; KANG, N.; BAE, W.; BANKS, M.K. Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel. *Chemosphere*, p. 66, p. 799-807, 2007. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.06.053
- ZHANG, Q.; JACKSON, T. H.; UNGAN, A. Numerical Modeling of Microwave Induced Natural Convection. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 43, p. 2141-2451, 2000.
- ZHAO, X.; YAN, L.; HUANG, K. *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Material – Review of Numerical Simulation of Microwave Heating Process*. InTech, 2011.

APÊNDICE A

Modelagem do aquecimento micro-ondas

A distribuição do campo elétrico (E) e do campo magnético (H) em uma cavidade pode ser descrita através das Equações de Maxwell, que são comumente resolvidas através do método das diferenças finitas no domínio do tempo (FDTD) ou método dos elementos finitos (FEM). As equações de Maxwell para campos variantes com o tempo são mostradas pela Equação A.1-A.4 e as equações auxiliares de Maxwell são mostradas pela Equação A.5-A.7. Estas equações são válidas para meios não-homogêneos, não lineares e não isotrópicos, que estejam em repouso em relação ao sistema de coordenadas utilizado. (ZHAO *et al.*, 2011; VIEIRA, 2003; DEV *et al.*, 2010)

$$\nabla \cdot D = \rho_v \text{ (Lei de Gauss – Eletricidade)} \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \cdot B = 0 \text{ (Lei de Gauss – Magnetismo)} \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \text{ (Lei de Faraday)} \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \text{ (Lei de Ampère-Maxwell)} \quad (\text{A.4})$$

$$J = \sigma E \text{ (Densidade de corrente – Equação de Ohm)} \quad (\text{A.5})$$

$$D = \varepsilon E \text{ (Densidade de fluxo elétrico)} \quad (\text{A.6})$$

$$B = \mu_0 H \text{ (Densidade de fluxo magnético)} \quad (\text{A.7})$$

em que,

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon' \omega \quad (\text{A.8})$$

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{A.9})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon' \quad (\text{A.10})$$

Onde: ρ_v é a densidade volumétrica de carga, σ a condutividade elétrica, ε a permissividade elétrica do material, ε' a constante dielétrica, ε'' o fator de perda dielétrica, ε_0 a permissividade elétrica no vácuo, μ_0 a permeabilidade elétrica no vácuo, f a frequência de onda e ω a frequência angular da onda.

Substituindo a Equação A.7 em A.3, obtêm-se a Equação A.11, que é a equação geral do campo magnético.

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times E \quad (\text{A.11})$$

Substituindo a Equação A.5, A.6, A.8, A.9 e A.10 em A.4, gera-se a Equação A.12, que é a equação geral do campo elétrico.

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon'} \nabla \times H - \frac{2\pi f \varepsilon''}{\varepsilon'} E \quad (\text{A.12})$$

As Equações A.12 e A.13 são equações que regem o comportamento do campo magnético e campo elétrico. Abrindo estas equações em coordenadas cartesianas obtêm-se as Equações A.13- A.18 a seguir.

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon'} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) - \frac{2\pi f \varepsilon''}{\varepsilon'} E_x \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon'} \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) - \frac{2\pi f \varepsilon''}{\varepsilon'} E_y \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon'} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) - \frac{2\pi f \varepsilon''}{\varepsilon'} E_z \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right) \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right) \quad (\text{A.18})$$

Segundo JIA & JOLLY (1992), a potência dissipada (P_d) em cada elemento numérico de um material dielétrico pode ser escrita integrando o vetor de Poynting ($E \times H$) sobre uma superfície fechada de um elemento tetraédrico da malha numérica. A Equação A.19 mostra a potência dissipada em um material dielétrico durante o aquecimento micro-ondas. (POZAR, 1998)

$$P_d = -\frac{1}{2} \oint_s (E \times H) dS \quad (A.19)$$

Para o caso de campos eletromagnéticos harmônicos no estado estacionário, segundo SHUKLA *et al.* (2010), a potência dissipada pode ser calculada de acordo com a Equação A.20. Onde, μ'' representa a parte imaginária da permeabilidade elétrica do material.

$$P_d = 2\omega\epsilon_0\epsilon''|E|^2 + 2\omega\mu_0\mu''|H|^2 \quad (A.20)$$

O termo volumétrico de geração de calor no elemento numérico de malha (p) pode ser escrito da forma mostrada pela Equação A.21. (DEV *et al.*, 2012)

$$p = \frac{\partial P_{d(x)}}{\partial V} + \frac{\partial P_{d(y)}}{\partial V} + \frac{\partial P_{d(z)}}{\partial V} \quad (A.21)$$

A equação da conservação da energia na sua forma derivada é mostrada pela Equação A.22. (JANG & ARASTOOPOUR, 2014)

$$\frac{\partial(\phi\rho h)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\phi\rho h\vec{v}) - \phi \frac{\partial P_o}{\partial t} + \bar{\tau} : \nabla \vec{v} + \nabla \cdot q + p + \dot{m}\Delta h_v \quad (A.22)$$

Onde, ϕ é fração volumétrica de material, ρ representa a densidade real do material, h a entalpia, $\bar{\tau}$ tensor tensão, \vec{v} vetor velocidade, P pressão do sistema, q condutividade térmica, \dot{m} vazão mássica e h_v entalpia de vaporização.

O primeiro termo da Equação A.22 é a variação da entalpia, o segundo termo é referente à convecção, o terceiro termo é a energia do trabalho de expansão, o quarto termo a energia dissipada pela tensão, quinto termo referente à condução térmica, sexto termo a geração/dissipação de calor por alguma fonte externa (ex. aquecimento micro-ondas) e o sétimo termo é referente à mudança de fase. (BIRD *et al.*, 2002)

Considerando que a pressão seja constante durante o aquecimento e que não haja entrada/saída de material a Equação A.22 resume-se à Equação A.23.

$$\frac{\partial(\Phi\rho h)}{\partial t} = \nabla \cdot q + p + \dot{m}\Delta h_v \quad (A.23)$$

Supondo ainda que não haja mudança de fase, a Equação A.23 simplifica-se à Equação A.24.

$$\frac{\partial(\Phi\rho h)}{\partial t} = \nabla \cdot q + p \quad (\text{A.24})$$

em que,

$$q = k\nabla T \quad (\text{A.25})$$

$$h = \int c_p dT \quad (\text{A.26})$$

Onde, k é o coeficiente de condutividade térmica e c_p é o calor específico à pressão constante.

Substituindo a Equação A.25 e A.26 em A.24, considerando o material incompressível e calor específico constante, obtém-se a Equação A.27, que é a equação geral do balanço de energia. (ZHANG *et al.*, 2000)

$$\Phi\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k\nabla^2 T + p \quad (\text{A.27})$$

Parâmetros e condições de contorno

Na cavidade, as paredes metálicas podem ser consideradas condutores elétricos perfeitos, logo utiliza-se a condição de contorno na parede descrita pela Equação A.28. (JIA & JOLLY 1992)

$$\vec{E} \approx 0 \quad (\text{A.28})$$

Segundo Dev *et al.* (2010), os parâmetros ε' e ε'' são fortemente influenciadas pelas variações em f e T . Rossi *et al.* (2017) desenvolveram correlações para o cascalho de perfuração utilizados neste trabalho e os parâmetros ε' e ε'' em função de f e T são mostrado pela Equação A.29 e A.30.

$$\varepsilon' = 5,1728 - 0,0176T + 1,9125 \cdot 10^{-9} f \quad (\text{A.29})$$

$$\varepsilon'' = 8,1568 - 0,000726T - 2,7975 \cdot 10^{-9} f \quad (\text{A.30})$$

A excitação da porta emissora de micro-ondas é feita através das equações de propagação das ondas eletromagnéticas na guia de onda. Para uma guia de onda retangular, como mostrada pela Figura A.1, a propagação da onda eletromagnética é feita de maneira *single-mode*, ou seja, permite somente que um *mode* se propague na guia de onda. (MEREDITH, 1998)

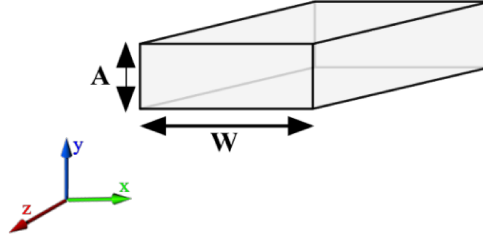


Figura A.1 – Representação das dimensões de uma guia de onda genérica.

Então, considerando a propagação da onda no eixo cartesiano “z”, as equações do campo elétrico e magnético na porta da guia de onda para uma propagação elétrica transversa (TE) ou magnética transversa (TM) são mostradas pela Equação A.31- A.36 e Equação A.37- A.42, respectivamente. (HAYT & BUCK, 2003; MEREDITH, 1993)

$$E_x^{TE} = j \frac{\omega \mu_0 n \pi}{s^2 A} H_0 \cos \frac{m \pi x}{W} \sin \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.31})$$

$$E_y^{TE} = -j \frac{\omega \mu_0 m \pi}{s^2 W} H_0 \sin \frac{m \pi x}{W} \cos \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.32})$$

$$E_z^{TE} = 0 \quad (\text{A.33})$$

$$H_x^{TE} = j \frac{Y m \pi}{s^2 W} H_0 \sin \frac{m \pi x}{W} \cos \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.34})$$

$$H_y^{TE} = j \frac{Y n \pi}{s^2 A} H_0 \cos \frac{m \pi x}{W} \sin \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.35})$$

$$H_z^{TE} = H_0 \cos \frac{m \pi x}{W} \cos \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.36})$$

$$E_x^{TM} = -j \frac{\beta m \pi}{s^2 W} E_0 \cos \frac{m \pi x}{W} \sin \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.37})$$

$$E_y^{TM} = -j \frac{\beta n \pi}{s^2 A} E_0 \sin \frac{m \pi x}{W} \cos \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.38})$$

$$E_z^{TM} = E_0 \sin \frac{m \pi x}{W} \sin \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.39})$$

$$H_x^{TM} = j \frac{\omega \epsilon_0 n \pi}{s^2 A} E_0 \sin \frac{m \pi x}{W} \cos \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.40})$$

$$H_y^{TM} = -j \frac{\omega \epsilon_0 m \pi}{s^2 W} E_0 \cos \frac{m \pi x}{W} \sin \frac{n \pi y}{A} e^{-j \beta z} \quad (\text{A.41})$$

$$H_z^{TM} = 0 \quad (A.42)$$

sendo,

$$s^2 = \left(\frac{m\pi}{W} \right)^2 + \left(\frac{n\pi}{A} \right)^2 \quad (A.43)$$

$$Y = \sqrt{\omega^2 \mu_0 c - \left(\frac{m\pi}{W} \right)^2 - \left(\frac{n\pi}{A} \right)^2} \quad (A.44)$$

Onde, A é altura da guia de onda, W largura da guia de onda, c velocidade da luz no vácuo, E_0 constante de campo elétrico e H_0 constante de campo magnético.

As variáveis m e n representam o índice da frequência de *cutoff* que acompanha o tipo de propagação da onda (Ex.: $TE_{m,n}$ ou $TM_{m,n}$). Estes parâmetros são definidos de acordo com a geometria da guia de onda, vista na seção 2.2.1.

A constante de fase da onda (β) é obtida através da parte imaginária da constante de propagação (γ) da onda que pode ser obtida segundo a Equação A.45. (IDA E BASTOS, 1997)

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{W} \right)^2 + \left(\frac{n\pi}{A} \right)^2 - \omega^2 \mu_0 \epsilon_0} \quad (A.45)$$

A Figura A.2 mostra um fluxograma da técnica de simulação do aquecimento de um material utilizando as ondas eletromagnéticas. Neste esquema, a geometria e malha numérica são construídas e testadas através de testes de independência de malha. Os parâmetros e condições iniciais são definidos e iniciam-se as simulações dos campos eletromagnéticos através das equações de Maxwell. Após a convergência, os parâmetros de potência dissipada, calculado por essas equações, são utilizados na simulação do balanço de energia. A cada passo de tempo (*time-step*), o valor de temperatura do material é atualizado, e com este valor recalcula-se os parâmetros ϵ' e ϵ'' , retornando ao cálculo das equações de Maxwell com os novos valores de parâmetros. Ao atingir o tempo de aquecimento desejado a simulação é finalizada.

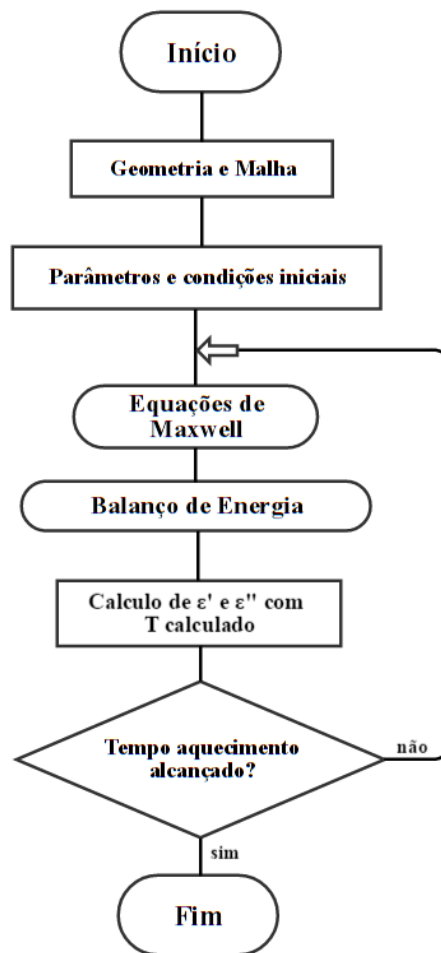


Figura A.2 – Fluxograma da técnica de simulação do aquecimento eletromagnético.

APÊNDICE B

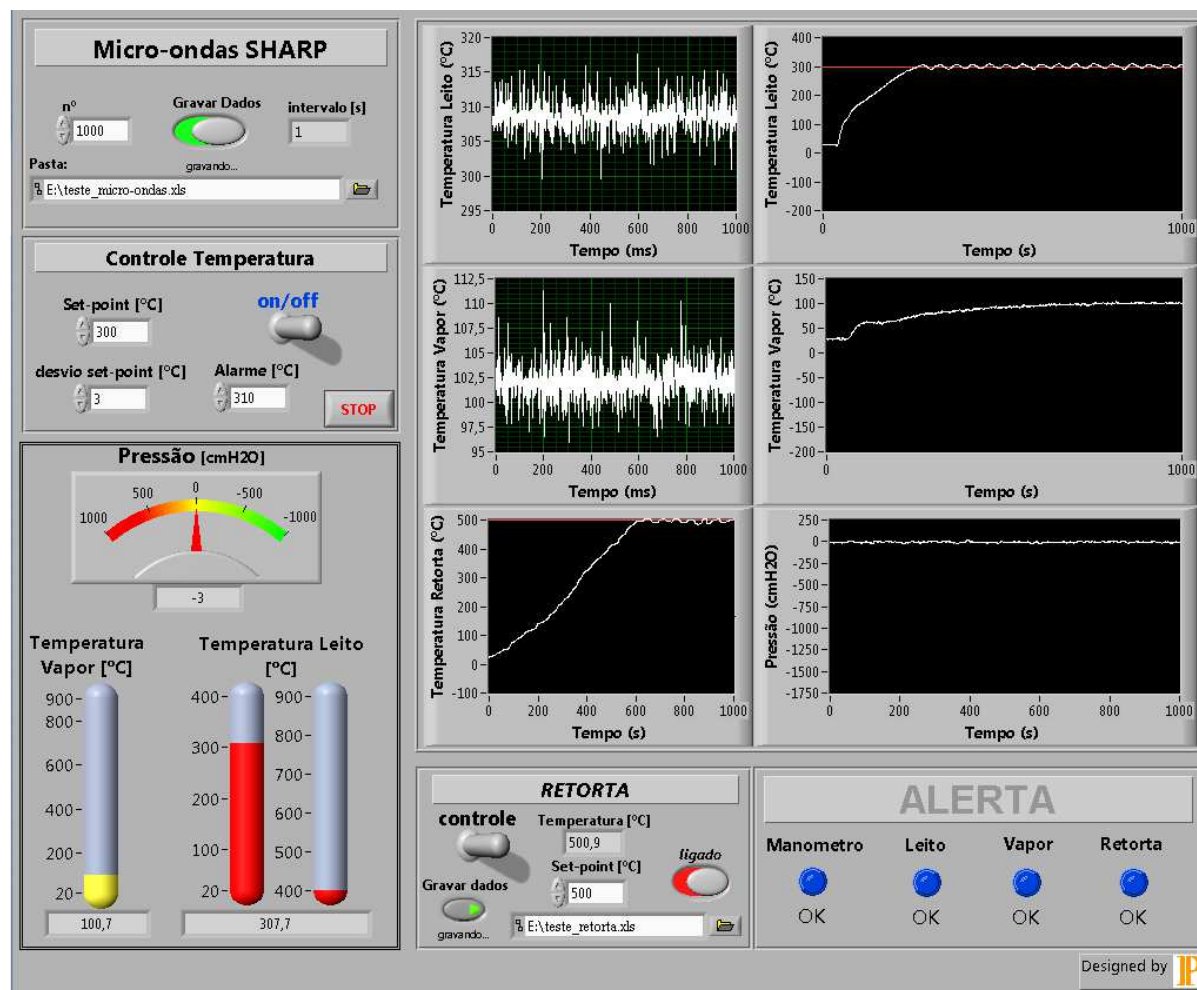


Figura B.1 – Painel de controle virtual da UTMB

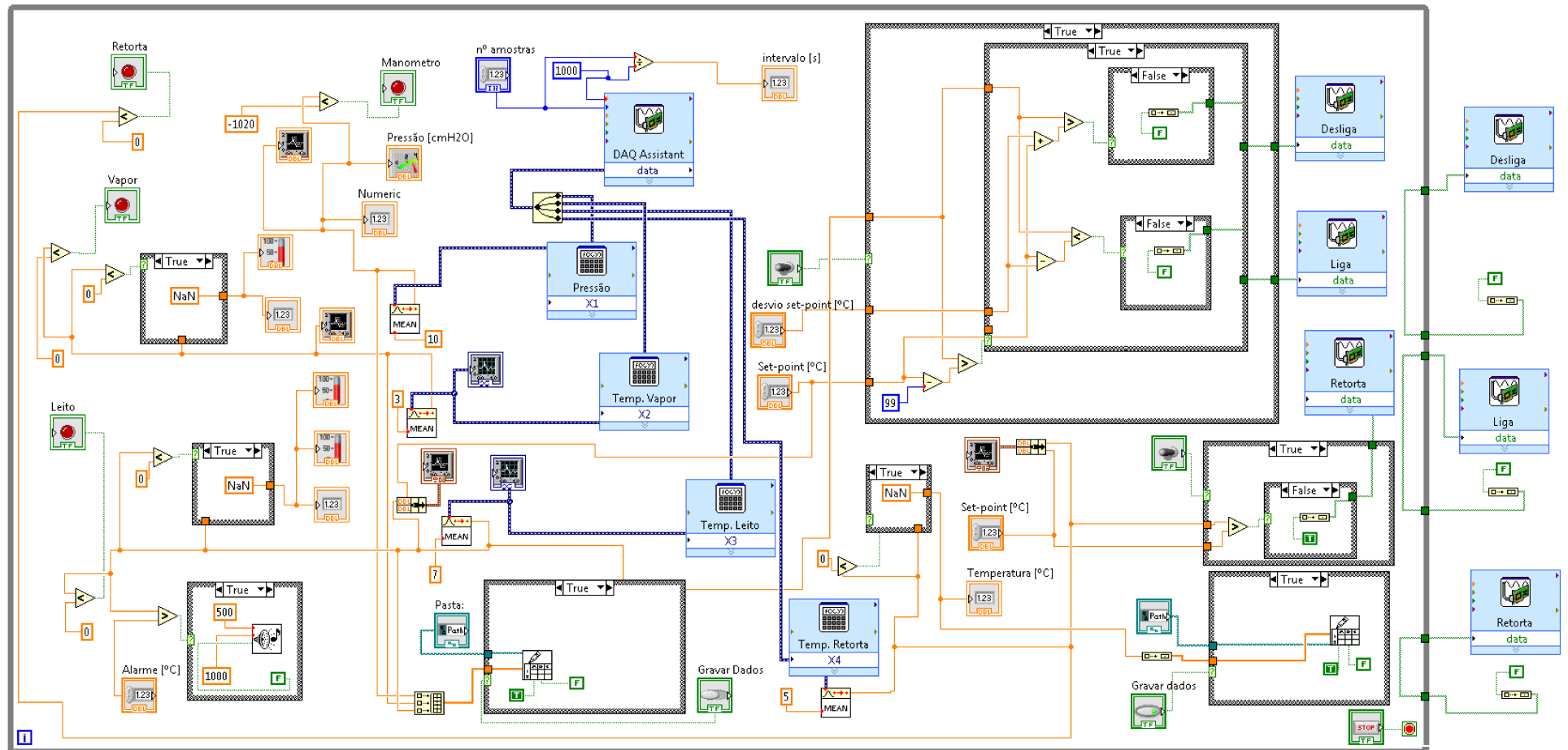


Figura B.2 – VI do painel de controle virtual da UTMB

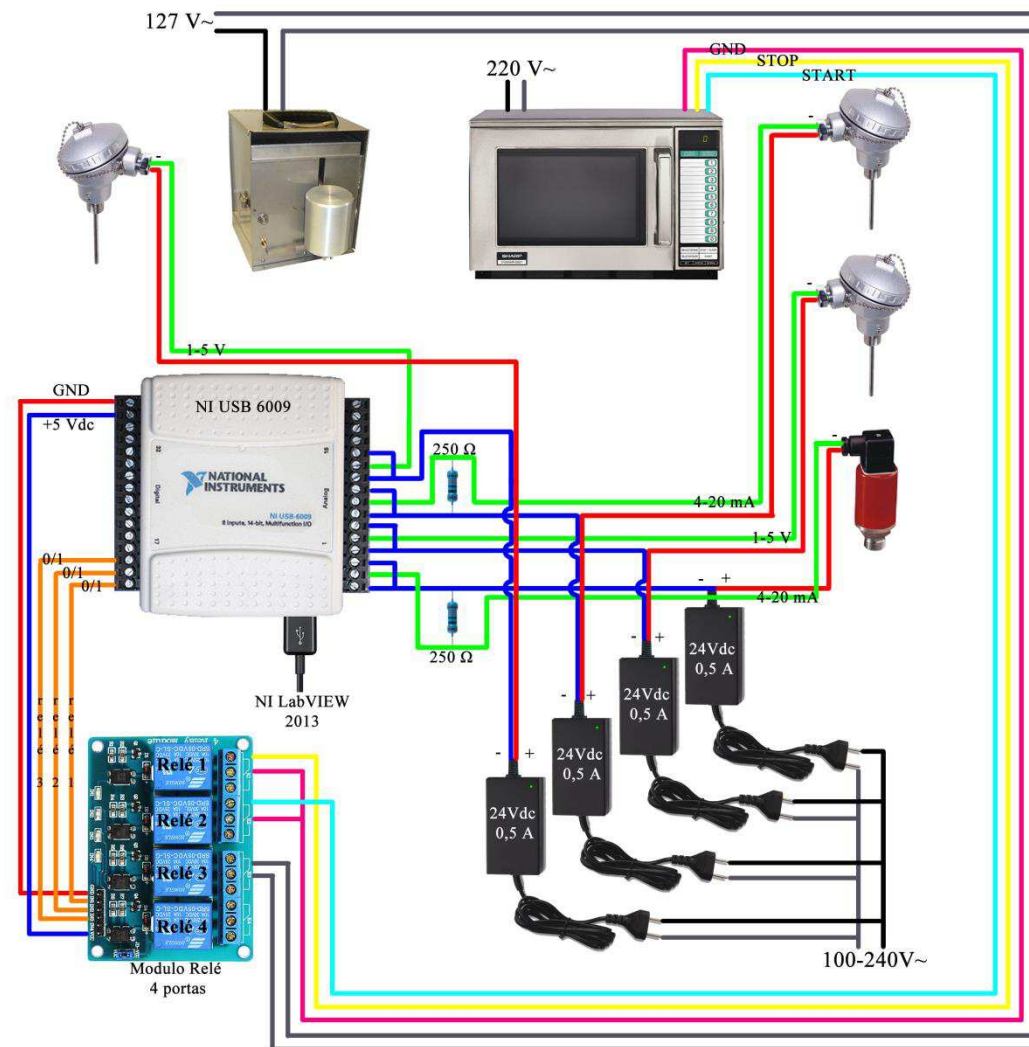


Figura B.3 – Esquema elétrico dos componentes da UTMB e Retorta

APÊNDICE C

Na Tabela C.1 serão apresentados os resultados das análises de óxidos nos cascalhos de perfuração utilizados neste trabalho, obtidos por meio de análises de fluorescência de raio X. Os resultados das análises de propriedades físicas são mostrados na Tabela C.2, para isso foram utilizadas as técnicas de análise por Retorta, picnometria a hélio e granulometria por difração a laser. As propriedades dielétricas dos cascalhos, obtidos pela sonda apresentada na seção 3.3.1.5, são mostradas na Tabela C3.

Tabela C.1 – Resultados das análises químicas dos cascalhos utilizados neste trabalho.

Composição química [%]	Cascalho de reservatório (base aquosa)	CR1	CR2	CR3	Cascalho de perfuração (base aquosa)	Cascalho <i>Offshore</i>	Evaporito fabricado	Evaporito de campo	Fluido de perfuração (base olefina)
Fe	2,7	3,8	2,0	14,5	3,2	36,0	7,6	0,1	12,9
Mg	7,9	5,2	7,0	3,2	4,5	2,4	0,5	1,7	0,8
S	1,5	2,7	1,9	6,5	1,3	0,9	2,2	12,2	2,3
Al	2,3	2,2	0,7	1,7	7,9	10,0	2,1	-	3,3
K	0,4	0,8	0,2	0,4	3,5	3,8	0,8	0,1	1,0
Zr	-	-	-	-	0,1	2,2	-	-	0,5
Zn	-	-	-	-	-	0,3	-	-	0,3
P	0,1	0,6	0,2	0,2	0,3	-	-	-	-
Ca	49,2	52,5	64,3	18,1	28,1	8,5	2,0	6,8	10,5
Si	25,1	15,3	10,2	20,8	40,3	18,1	3,8	1,5	6,6
Ti	0,2	0,2	-	0,1	0,4	1,7	0,4	-	9,7
Ba	1,8	6,0	5,2	11,8	1,6	11,7	2,5	1,2	20,9
Na	4,8	4,7	3,5	13,4	4,3	-	-	-	6,8
Cl	3,5	5,3	4,1	8,8	4,3	-	76,6	76,4	18,7
Sr	0,3	0,4	0,6	0,3	0,1	3,7	0,8	-	5,7
Outros	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,7	0,7	-	-

Apêndices

Tabela C.2 – Resultados das análises físicas dos cascalhos utilizados neste trabalho.

Propriedade	Cascalho de reservatório (base aquosa)	CR1	CR2	CR3	Cascalho de Perfuração (base aquosa)	Cascalho <i>Offshore</i>	Evaporito Fabricado	Fluido de Perfuração (base olefina)	
Teor de olefina [%]	-	11,03±0,1	9,91±0,6	13,0±0,2	0,36±0,1	7,12±4,8	1,29±1,0	44,8±1,2	
Teor de petróleo [%]	6,78±3,4	5,47±0,1	5,39±0,3	-	-	-	-	-	
Teor de água [%]	25,21±2,1	10,2±0,1	9,0±1,1	13,8±1,6	30,0±2,0	5,43±3,4	3,22±2,8	28,2±1,2	
Teor sólidos [%]	68,01±0,9	73,3±0,1	75,7±0,2	73,2±0,4	69,64±2,0	87,45±4,1	95,49±2,1	27,0±1,2	
Densidade real [kg/m³]	2572,6±2,2	2776,5±12,3	2770,3±8,9	3178,8±19,9	2532,5±7,0	2683,2±14,8	2158,0±10,2	1010,5±14,1	
Densidade bulk [kg/m³]	1307,0±66,3	1291,1±87,4	1627,7±89,6	1511,7±72,4	1157,7±13,0	1299,8±52,1	1142,4±21,1	1010,5	
Grau API do petróleo	30,2±0,1	32,1±0,1	32,0±0,1	33,2±01	-	-	-	-	
Classificação do petróleo	Parafínico médio	Parafínico leve	Parafínico leve	Parafínico leve	-	-	-	-	
Granulometria (RRB)	D _{63,2} [µm]	24,0	80,1	14,0	66,9	50,0	23,7	-	13,21
	n	0,82	0,53	0,76	0,80	1,01	0,83	-	1,044
Propriedades dielétricas (25°C e 2450 MHz)	ε'	7,3	10,3	9,2	14,8	7,8	2,60	-	13,78
	ε''	3,3	1,05	0,88	3,5	3,4	0,62	-	2,61
	tgδ	0,451				0,44	0,24	-	0,189

Apêndices

Tabela C.3 – Propriedades dielétricas dos cascalhos utilizados neste trabalho.

Propriedades dielétricas (25°C e 2450 MHz)	ε'	ε''	$tg\delta$
Cascalho offshore (0%)	3,13	0,39	0,126
Cascalho offshore (7,5%)	4,7	1,17	0,249
Cascalho offshore (10%)	5,04	1,62	0,321
Cascalho offshore (12,5%)	11,21	4,78	0,426
Cascalho de reservatório base aquosa	7,31	3,30	0,453
Evaporito fabricado	3,89	1,39	0,360
Evaporito de campo	10,64	3,89	0,366
Cascalho perfuração base aquosa	7,75	3,37	0,430
CR1	10,3	1,05	0,101
CR2	9,24	0,88	0,096
CR3	14,84	3,45	0,233

A Figura C.1 mostra o cromatograma do óleo (petróleo + olefina) recolhido dos cascalhos de reservatórios 1 e 2 analisados via cromatografia por fluido supercrítico e a Tabela C.4 mostra os resultados de porcentagem de área dos picos do cromatograma.

Através da Figura C.1 e da Tabela C.4 verifica-se que o óleo recolhido dos cascalhos de reservatório apresentam maiores quantidades de olefinas, que são provenientes do fluido de perfuração. O petróleo presente neste cascalho é contabilizado como resultados de saturados, aromáticos e resinas. Por apresentar alta grau API, baixos teores de resinas (menores que 10%) e altos teores de saturados (parafinas), o mesmo pode ser classificado como petróleo parafínico de densidade leve.

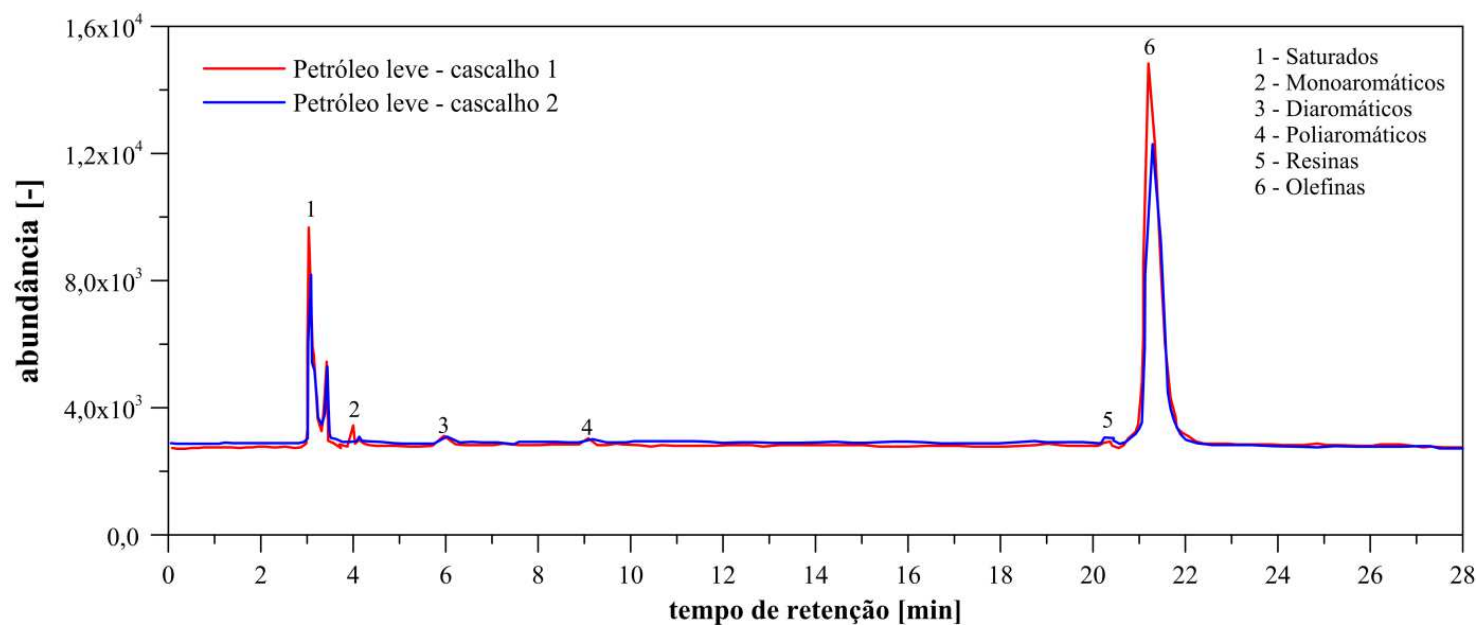


Figura C.1 – Cromatograma do petróleo e olefina recolhido dos cascalhos de reservatório 1 e 2 obtidos por SFC.

Tabela C.4 – Resultados de porcentagem de área dos picos do cromatograma do petróleo leve e olefina do fluido recolhido dos cascalhos 1 e 2.

Classe	% Área de picos	
	Cascalho 1	Cascalho 2
Olefinas	81,0	79,3
Saturados	17,2	17,7
Aromáticos totais	1,3	2,2
Resinas	0,5	0,8

Os resultados obtidos pela cromatografia gasosa, acoplada ao espectro de massas, do petróleo recolhido dos cascalhos de reservatório perfurado com fluido base aquosa são mostradas na Figura C.2.

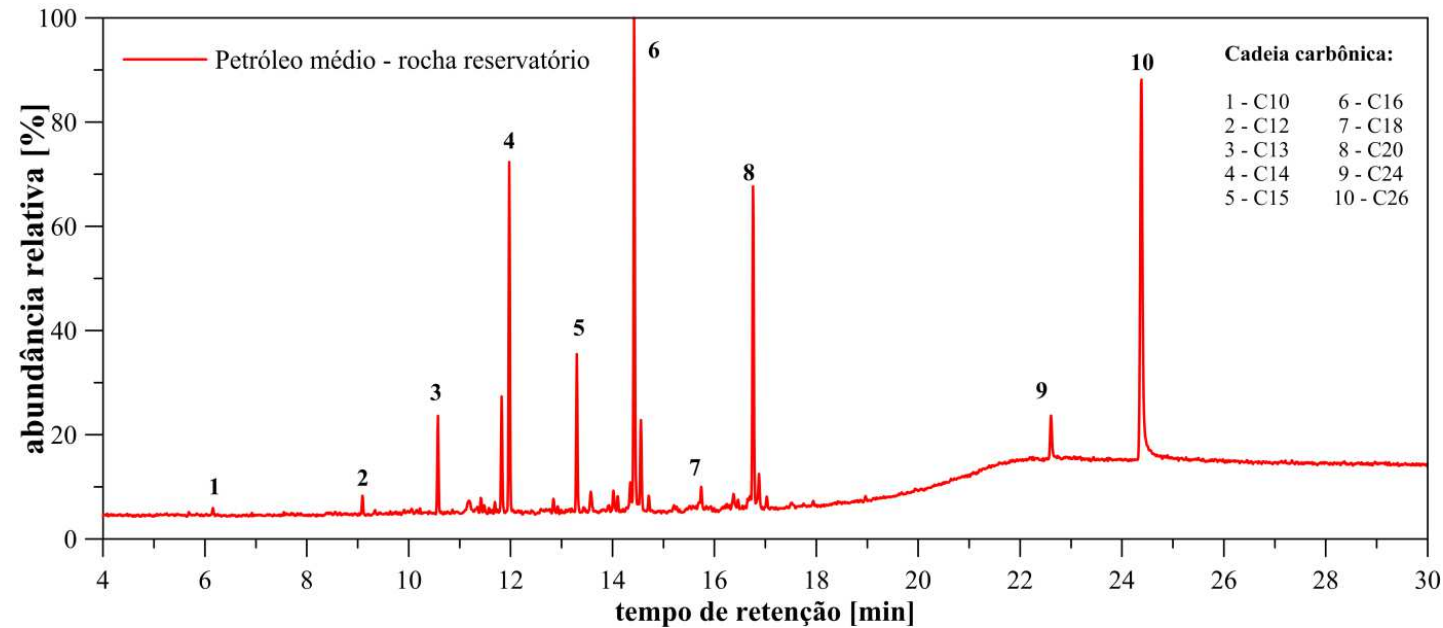


Figura C.2 - Cromatograma do petróleo recolhido do cascalho de reservatório perfurado com fluido base aquosa.

O cromatograma mostrado pela Figura C.2 mostra que o petróleo recolhido do cascalho de reservatório apresenta hidrocarbonetos de 10 a 26 carbonos em sua composição. Sendo que as maiores quantidades são obtidas em hidrocarbonetos com 14, 16, 20 e 26 carbonos. A presença desses hidrocarbonetos corrobora a classificação do petróleo como de densidade média. Além disso, pela baixa quantidade de aromáticos presentes neste petróleo (C_{10} , C_{12} e C_{18}), o mesmo pode ser classificado como um petróleo parafínico.

APÊNDICE D

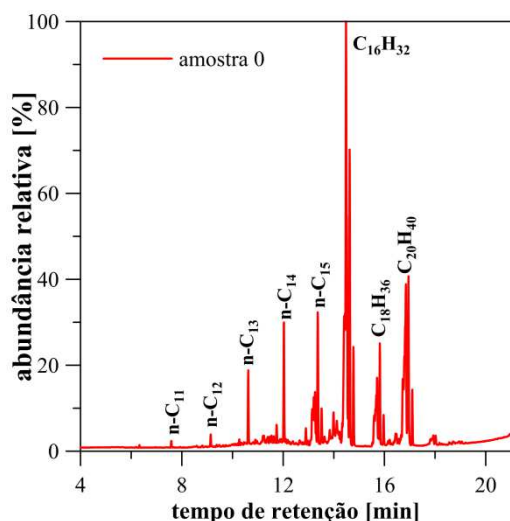


Figura D.1 – Cromatograma da amostra 0.

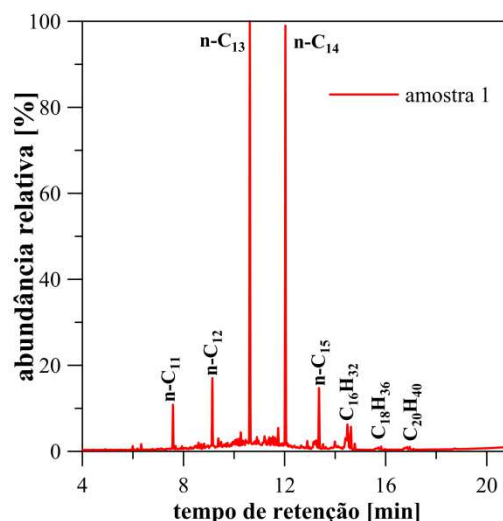


Figura D.2 – Cromatograma da amostra 1.

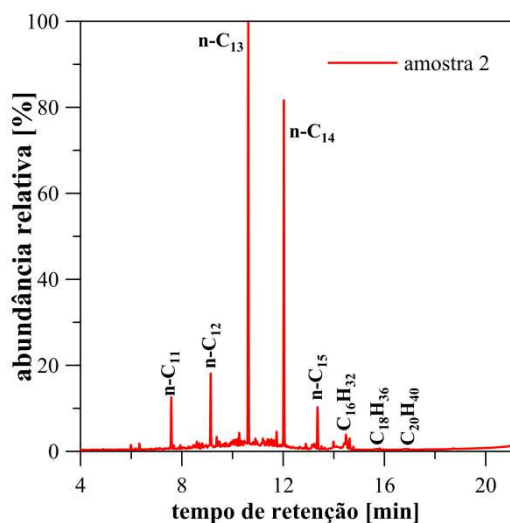


Figura D.3 – Cromatograma da amostra 2.

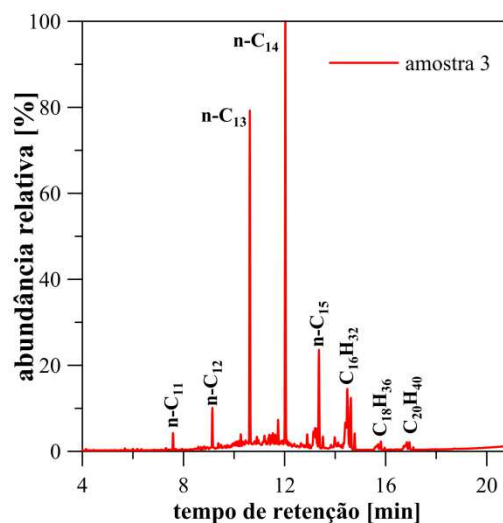


Figura D.4 – Cromatograma da amostra 3.

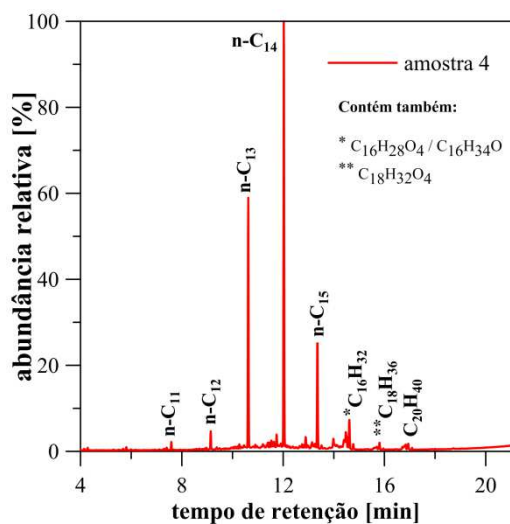


Figura D.5 – Cromatograma da amostra 4.

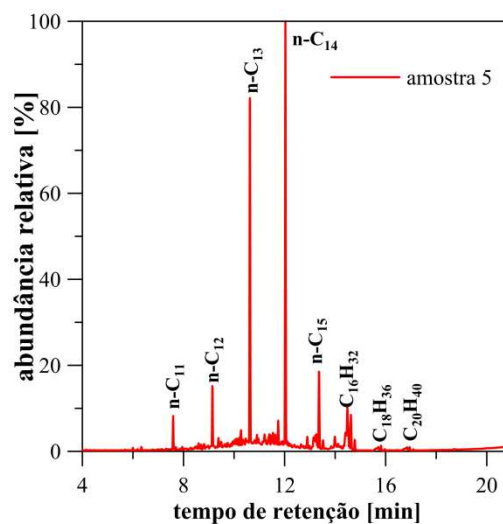


Figura D.6 – Cromatograma da amostra 5.

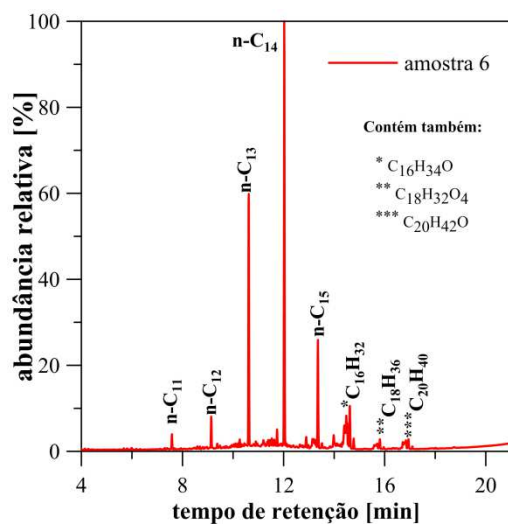


Figura D.7 – Cromatograma da amostra 6.

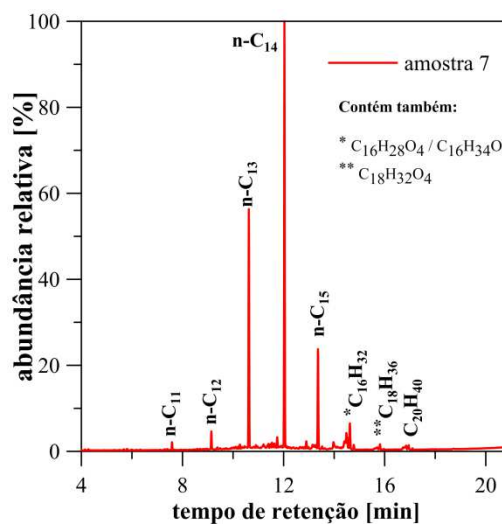


Figura D.8 – Cromatograma da amostra 7.

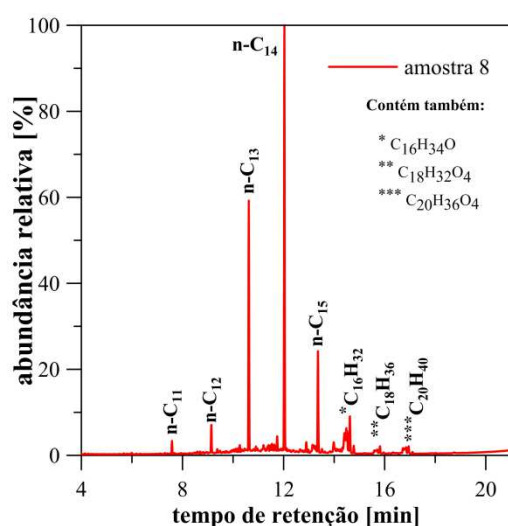


Figura D.9 – Cromatograma da amostra 8.

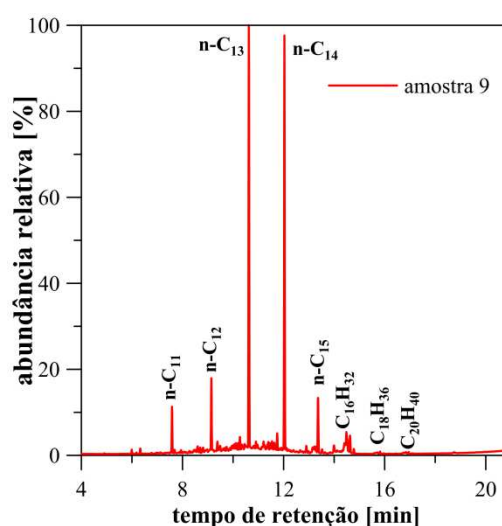


Figura D.10 – Cromatograma da amostra 9.

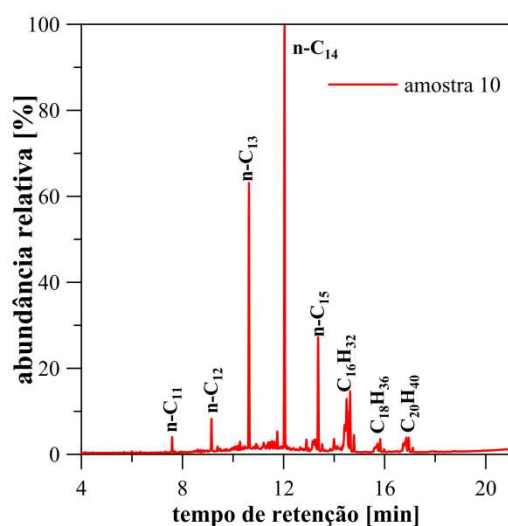


Figura D.11 – Cromatograma da amostra 10.

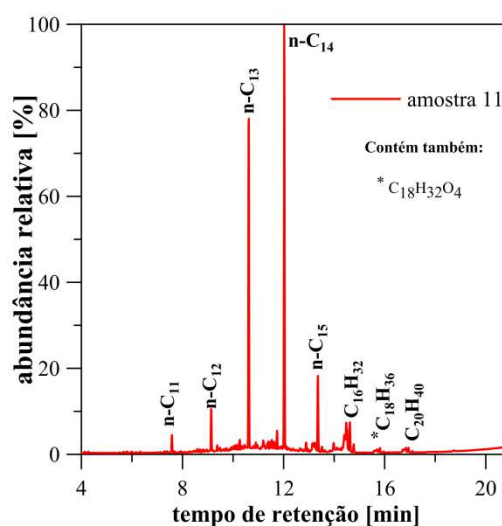


Figura D.12 – Cromatograma da amostra 11.

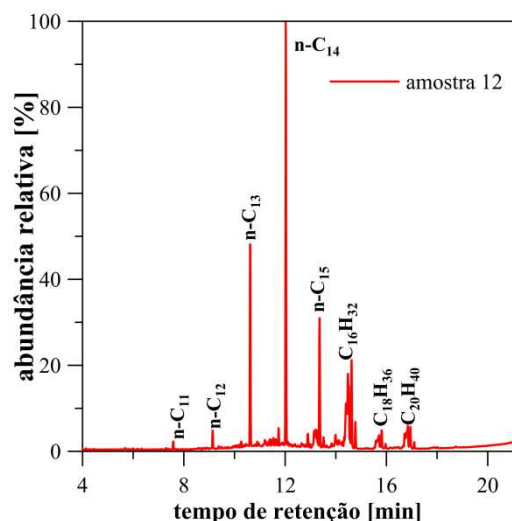


Figura D.13 – Cromatograma da amostra 12.

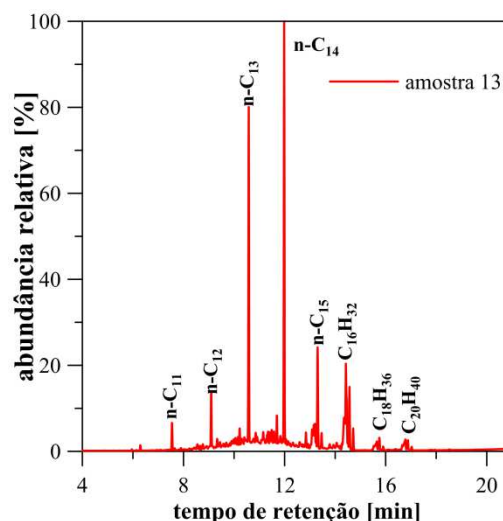


Figura D.14 – Cromatograma da amostra 13.

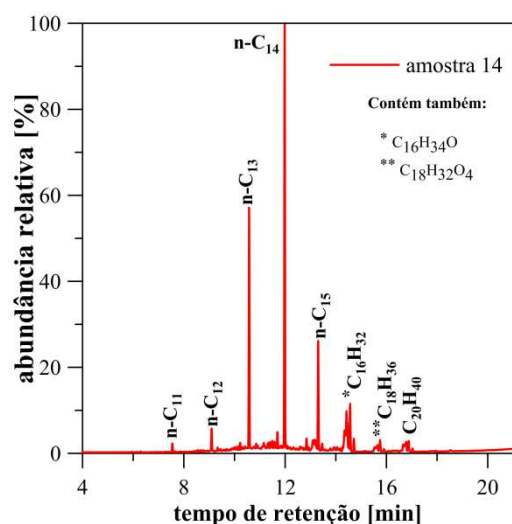


Figura D.15 – Cromatograma da amostra 14.

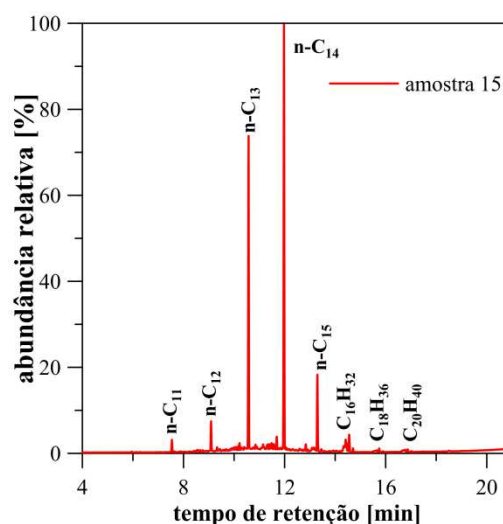


Figura D.16 – Cromatograma da amostra 15.

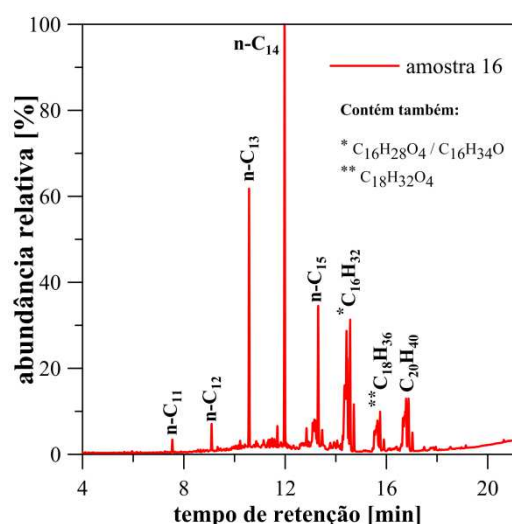


Figura D.17 – Cromatograma da amostra 16.

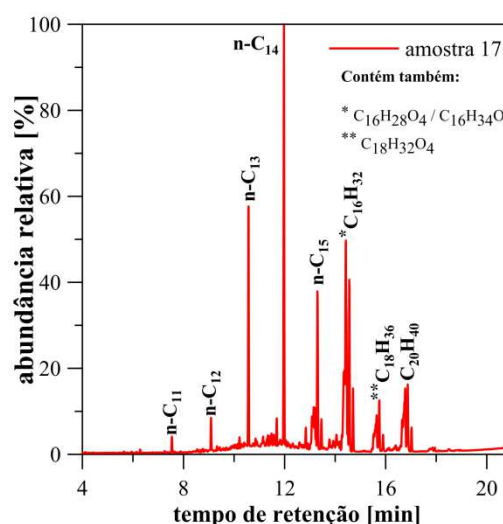


Figura D.18 – Cromatograma da amostra 17.

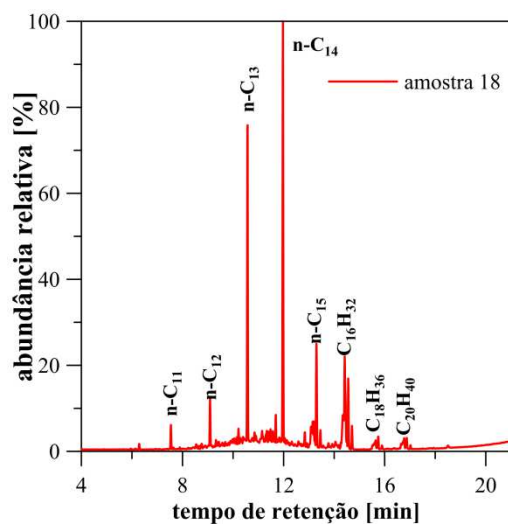


Figura D.19 – Cromatograma da amostra 18.

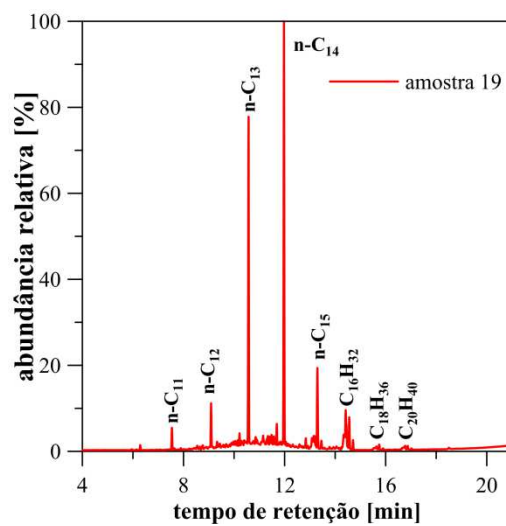


Figura D.20 – Cromatograma da amostra 19.