



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



***OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO EM
BATELADA DE DESCONTAMINAÇÃO
DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO VIA
AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS***

Jéssika Marina dos Santos

Uberlândia – MG

2018

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

***OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO EM
BATELADA DE DESCONTAMINAÇÃO
DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO VIA
AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS***

Jéssika Marina dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Tese de doutorado apresentada 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

2018

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

S237o Santos, Jéssika Marina dos, 1989-
2018 Otimização do processo em batelada de descontaminação de cascalho de perfuração via aquecimento por micro-ondas / Jéssika Marina dos Santos. - 2018.

136 f. : il.

Orientador: Carlos Henrique Ataíde.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.48>

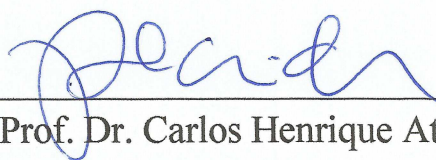
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Poços de petróleo - Fluidos de perfuração - Teses. 3. Cromatografia - Teses. I. Ataíde, Carlos Henrique. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

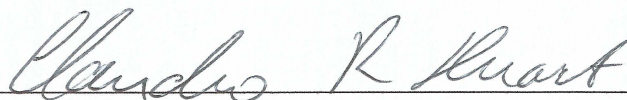
CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR
EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 26 DE FEVEREIRO DE 2018.

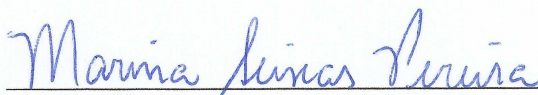
BANCA EXAMINADORA



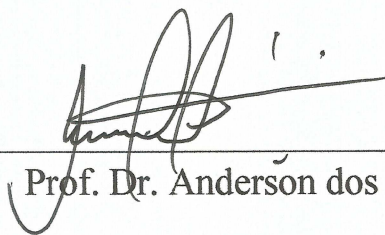
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
(Orientador – PPGEQ – FEQUI – UFU)



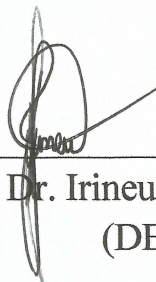
Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte
(PPGEQ – FEQUI – UFU)



Prof. Dr.ª Marina Seixas Pereira
(PPGEQ – FEQUI – UFU)



Prof. Dr. Anderson dos Santos Moraes
(UNIUBE)



Prof. Dr. Irineu Petri Júnior
(DEQ – UFLA)

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

Aos amigos Irineu, Moroni, Giovani, Felipe, e Ana, companheiros de laboratório, por toda ajuda e ensinamentos durante a execução deste trabalho.

A CAPES pelo financiamento através da bolsa de mestrado.

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

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

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Abreviaturas	xix
Lista de Símbolos	xxi
Resumo	xxiii
Abstract	xxv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 FLUIDO DE PERFURAÇÃO	5
2.1.1 Tipos de Fluido de Perfuração	7
2.1.2 Propriedades dos fluidos de perfuração	9
2.2 SISTEMA DE CONTROLE DE SÓLIDOS	11
2.3 TRATAMENTO DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO	13
2.4 AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS	18
2.4.1 Propriedades Dielétricas	21
2.4.2 Profundidade de Penetração	22
2.4.3 Frequência de Operação	22
2.4.4 Modo de operação	23
2.4.5 Aplicações Industriais.....	24
2.4.6 Secagem de Cascalho de Perfuração por Micro-ondas	26
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	33
3.2 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	34
3.2.1 Distribuição Granulométrica do Cascalho.....	35
3.2.2 Densidade Real e Densidade Bulk do Cascalho	35
3.2.3 Fluorescência de Raio-X	35

3.2.4	Reologia dos Fluidos de Perfuração	36
3.2.5	Composição das bases orgânicas	36
3.2.6	Propriedades Dielétricas	37
3.3	UNIDADE EXPERIMENTAL.....	37
3.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.4.1	Ensaio Exploratório	40
3.4.2	Simulações Numéricas	45
3.4.3	Planejamento de Experimentos	48
3.4.4	Cromatografia Gasosa	51
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		53
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	53
4.1.1	Distribuição Granulométrica do Cascalho.....	53
4.1.2	Fluorescência de Raio-X	54
4.1.3	Reologia dos Fluidos de Perfuração	55
4.1.4	Composição das bases orgânicas	56
4.1.5	Propriedades Dielétricas	56
4.2	ENSAIOS EXPLORÁTORIOS.....	58
4.2.1	Efeito da Pressão	58
4.2.2	Cinética de Secagem.....	60
4.3	SIMULAÇÕES NUMÉRICAS	62
4.4	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	68
4.5	CROMATOGRAFIA GASOSA DO LÍQUIDO RECUPERADO	75
4.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PROJETO DE UMA NOVA UNIDADE DE SECAGEM POR MICRO-ONDAS	78
4.6.1	<i>Microwave Paddle Dryer</i> (MPD).....	79
4.6.2	Instrumentação e Controle no MPD	81
4.6.3	Simulações Numéricas	82
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES		87
5.1	CONCLUSÕES	87
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		91
APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS		101

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Circulação do fluido de perfuração.....	6
Figura 2.2 – Classificação dos fluidos de perfuração	8
Figura 2.3 – Sistema de controle de sólidos brasileiro	12
Figura 2.4 – Esquema do funcionamento do "secador" de cascalho	17
Figura 2.5 – Espectro Eletromagnético.....	18
Figura 2.6 – Mecanismos de aquecimento por micro-ondas.....	20
Figura 2.7 – Comportamento da molécula de água frente a alternância de direção do campo elétrico.....	21
Figura 3.1 – Fluxograma referente a caracterização dos materiais.....	34
Figura 3.2 – Unidade Experimental.....	38
Figura 3.3 – Interface do sistema de operação e controle da unidade.....	39
Figura 3.4 – Kit Retorta Fann.....	40
Figura 3.5 – Redução da cavidade interna da unidade experimental.....	41
Figura 3.6 – Recipiente em Aço Inox.....	41
Figura 3.7 – Interface do software responsável pelo controle da Pressão na cavidade do forno.....	42
Figura 3.8 – Configuração das fontes de emissão de micro-ondas.....	47
Figura 3.9 – Material após a secagem e suas divisões.....	48
Figura 4.1 – Distribuição Granulométrica do Cascalho de Perfuração.....	54
Figura 4.2 – Comportamento reológico dos fluidos de perfuração.....	55
Figura 4.3 – Cromatogramas referentes a n-parafina e olefina interna utilizadas na preparação dos fluidos de perfuração tipo BRMUL e OLEDRILL, respectivamente. ...	56
Figura 4.4 – Curvas de aquecimento do material em ensaios com diferentes níveis de exaustão.....	59
Figura 4.5 – Ajuste do modelo cinético de Page (a) e do novo modelo proposto (b). ...	61
Figura 4.6 – Campo elétrico obtido por simulação quando as 6 fontes de emissão de micro-ondas estão ligadas (a), 4 (b), 3 (c) e apenas 2 (d).....	62

Figura 4.7 – Teor médio residual orgânico por região para secagem realizada em cada uma das quatro configurações: 6 kW de potência aplicada (a), 4 kW (b), 3 kW (c) e 2 kW (d).	63
Figura 4.8 – Perfil de temperatura do sólido após 10 minutos de aquecimento obtido por simulação quando as 6 fontes de emissão de micro-ondas estão ligadas (a), 4 fontes (b), 3 (c) e apenas 2 (d).	65
Figura 4.9 – Taxa de aquecimento do vapor (a) e do leito (b) para diferentes potências aplicadas.	66
Figura 4.10 – Teor médio residual orgânico por região para secagem realizada em cada uma das novas configurações: kits 16 (a), acionamento alternado 145/236 (b), acionamento alternado 1256/23 (c).	67
Figura 4.11 - Remoção de fase orgânica obtida nos ensaios do PCC.	69
Figura 4.12 – Distribuição dos resíduos.	70
Figura 4.13 – Superfícies de Resposta relativas à remoção da fase orgânica.	71
Figura 4.14 – Superfície de resposta gerada com a inclusão dos ensaios adicionais.	75
Figura 4.15 – Secador comercial tipo <i>Paddle Dryer</i>	79
Figura 4.16 – Estrutura clássica dos secadores comerciais tipo <i>Paddle Dryer</i>	80
Figura 4.17 – Estrutura do novo protótipo para a secagem de cascalho de perfuração..	80
Figura 4.18 – Interface do software de comando geral do MPD.	82
Figura 4.19 – Malha computacional utilizada nas simulações.	82
Figura 4.20 – Distribuição de campo elétrico no interior da cavidade vazia.	83
Figura 4.21 – Distribuição de campo elétrico no interior da cavidade com cascalho. ...	83
Figura 4.22 – Distribuição de temperatura do cascalho obtida por simulação numérica ao longo da cavidade do MPD.	84
Figura A.1 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 1.	102
Figura A.2 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 2.	102
Figura A.3 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 3.	103
Figura A.4 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 4.	103
Figura A.5 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 5.	104
Figura A.6 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 6.	104
Figura A.7 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 7.	105
Figura A.8 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 8.	105
Figura A.9 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 9.	106

Figura A.10 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 10.....	106
Figura A.11 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 11.....	107
Figura A.12 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 12.....	107
Figura A.13 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 13.....	108
Figura A.14 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 14.....	108
Figura A.15 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 15.....	109
Figura A.16 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 16.....	109
Figura A.17 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 17.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais aditivos usados na formulação de fluidos de perfuração.	7
Tabela 2.2 – Comparação das principais características do aquecimento via micro-ondas e convencional.	19
Tabela 3.1 – Relação entre a potência do sistema de exaustão e a pressão interna da cavidade.	42
Tabela 3.2 – Condições experimentais do conjunto de ensaios relativos ao efeito da Pressão.	43
Tabela 3.3 – Condições experimentais do conjunto de ensaios relativos ao estudo cinético.	43
Tabela 3.4 – Propriedades do cascalho utilizadas nas simulações numéricas.	46
Tabela 3.5 – Condições do conjunto de ensaios relativos ao mapeamento da secagem.	47
Tabela 3.6 – Matriz de experimentos do PCC.	49
Tabela 3.7 – Relação entre os valores das variáveis independentes e sua forma codificada.	49
Tabela 4.1 – Parâmetros do modelo RRB para a distribuição granulométrica do cascalho de perfuração.	54
Tabela 4.2 – Composição mineral do cascalho de perfuração, em massa.	55
Tabela 4.3 – Propriedades dielétricas dos materiais.	57
Tabela 4.4 – Efeito da pressão na descontaminação de cascalhos de perfuração via micro-ondas.	58
Tabela 4.5 – Dados de descontaminação de cascalho de perfuração com o tempo.	60
Tabela 4.6 – Modelos Cinéticos.	61
Tabela 4.7 – Resultados do planejamento de experimentos.	68
Tabela 4.8 – Validação do modelo matemático.	73
Tabela 4.9 – Coeficientes da Regressão.	73
Tabela 4.10 – Ensaio adicionais e ensaio na condição ótima predita pelo modelo canônico.	74
Tabela 4.11 – Análise da fase orgânica condensada via GC-MS.	76

LISTA DE ABREVIATURAS

API – *American Petroleum Institute.*

CCD – *Central Composite Design*

CG – Cromatografia Gasosa

CG-MS – Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas

CLP – Controlador Lógico Programável

FE – Fase Estacionária

FM – Fase Móvel

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IFBW – *Intermediate Frequency Band Width*

MCSM – Modelo Cinético de Secagem por Micro-ondas

MPD – *Microwave Paddle Dryer*

OSPAR – *Oslo-Paris Conventions*

OWR – *Oil/Water Ratio*

PCC – Planejamento Composto Central

RRB – Modelo de Distribuição Rosin-Rammler-Bennet

TCC – *Thermomechanical Cuttings Cleaner*

US EPA - United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ'	Permissividade Elétrica	[-]
ϵ''	Fator de perda dielétrica	[-]
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo	[I ² M ⁻¹ L ⁻³ T ⁴]
δ	Fator de dissipação ou ângulo de perda dielétrica	[-]
γ	Taxa de deformação	[T ⁻¹]
μ_0	permeabilidade elétrica no vácuo	[MLT ⁻² I ⁻²]
μ''	parte imaginária da permeabilidade elétrica	[MLT ⁻² I ⁻²]
ρ	Densidade real do cascalho	[ML ⁻³]
τ	Tensão cisalhante	[ML ⁻¹ T ⁻²]
τ_0	Parâmetro do modelo Herschel-Bulkley: tensão crítica de escoamento	[ML ⁻¹ T ⁻²]
$tg \delta$	Tangente de perda dielétrica	[-]
λ	Comprimento de onda	[L]
ω	frequência angular da onda	[T ⁻¹]
A	Altura	[L]
C	Comprimento	[L]
C_p	Calor específico a pressão constante	[L ² T ⁻² θ ⁻¹]
D_p	Profundidade de penetração das micro-ondas	[L]
dp	Diâmetro característico da partícula	[L]
$dp_{63,2}$	Diâmetro correspondente a um undersize de 63,2%	[L]
E	Intensidade do campo elétrico	[A ⁻¹ MLT ⁻²]
EE	Energia específica	[L ² T ⁻²]
f	Frequência do campo elétrico	[T ⁻¹]
H	Intensidade do campo magnético	[IL ⁻¹]
k	Condutividade Térmica	[MLT ⁻³ θ]

k	Parâmetro do modelo Herschel-Bulkley: fator de consistência (Eq. 3.2)	[-]
k	Parâmetro do modelo de Page (Eq. 3.3): taxa de secagem	[-]
k	Parâmetro do modelo MCSM (Eq. 3.5)	[-]
L	Largura	[L]
m	Massa do material alimentado ao forno	[M]
n	Parâmetro do modelo RRB (Eq 3.1): índice de comportamento	[-]
n	Parâmetro do modelo Herschel-Bulkley (Eq. 3.2): índice de comportamento do fluido	[-]
n	Parâmetro do modelo de Page (Eq. 3.3): índice de comportamento	[-]
n	Parâmetro do modelo MCSM (Eq. 3.5): índice de comportamento	[-]
P	Potência	[ML ⁻¹ T ⁻²]
\dot{p}	Densidade de potência	[ML ⁻² T ⁻³]
P_d	Potência Dissipada	[ML ⁻¹ T ⁻²]
R_F	Razão de fase orgânica (Modelo de Page)	[-]
t	Tempo de aquecimento	[T]
T	Temperatura	[θ]
V	Volume	[L ³]
X	Distribuição Cumulativa	[-]
X_1	Temperatura do leito na forma codificada	[-]
X_2	Tempo de aquecimento na forma codificada	[-]
X_3	Massa de cascalho na forma codificada	[-]
Y	Remoção de fase orgânica (Eq. 3.14)	[%]
Y	Teor residual de fase orgânica	[%]
Y_0	Teor inicial de fase orgânica	[%]
Y_E	Teor de equilíbrio de fase orgânica	[%]

RESUMO

Na perfuração de poços de petróleo e gás utiliza-se um fluido para remoção dos fragmentos de rochas gerados durante a operação. O emprego deste fluido, por sua vez, gera uma mistura sólido-líquido que deve ser separada com objetivo de reduzir os custos da operação ao recuperar parte deste fluido aderido aos sólidos e também garantir o cumprimento da legislação ambiental quanto ao descarte dos resíduos de perfuração. Atualmente, os órgãos ambientais estabelecem que o teor orgânico de fluido sintético aderido aos cascalhos descartados em plataformas *offshore* não pode ultrapassar 6,9% em massa. Porém, é esperado a redução deste limite até a regra do descarte zero em um futuro próximo, o que vem gerando uma necessidade de se otimizar os processos responsáveis por promoverem essa descontaminação. A técnica de secagem por micro-ondas foi identificada como uma tecnologia promissora para promover essa separação sólido-líquido, na qual os componentes do material são aquecidos individualmente e de forma instantânea, resultando em um aquecimento seletivo. O objetivo geral deste estudo foi buscar um maior conhecimento acerca do processo de descontaminação de cascalho de perfuração via aquecimento por micro-ondas. Para isso avaliou-se a influência de algumas variáveis de processo na remoção da fase orgânica aderida aos cascalhos, tais como tempo de aquecimento, pressão da cavidade, potência aplicada, temperatura do leito e massa de material. Adicionalmente, simulações numéricas foram conduzidas para auxiliar na compreensão do processo de aquecimento e secagem por micro-ondas. As condições experimentais ótimas relativas ao tempo de aquecimento, temperatura do leito e massa de material contaminado com fluido de perfuração sintético foram obtidas através de um planejamento de experimentos do tipo composto central (PCC) e otimização através da análise canônica, alcançando teores residuais orgânicos inferiores a 1%, em massa. Análises empregando a técnica de cromatografia gasosa foram realizadas para avaliar possíveis alterações na composição do líquido recuperado na operação de condensação, o qual mostrou-se sensível ao aquecimento a temperaturas mais elevadas. A partir dos resultados obtidos por este trabalho e também por trabalhos anteriores, um novo protótipo de secagem por micro-ondas foi projetado visando o desenvolvimento e a utilização desta tecnologia em escala industrial.

Palavras-chave: Fluido de Perfuração Sintético, Aquecimento por Micro-ondas, Cromatografia Gasosa, Resíduo de Perfuração, PCC, Análise Canônica.

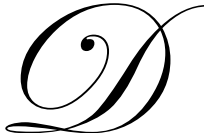
ABSTRACT

In the drilling of oil and gas wells, synthetic fluids can be used to remove rock fragments generated during the operation. However, the use of these fluids creates a solid-liquid mixture that must be separated in order to reduce the operational costs by the recovery of the fluid adhered to the solids and also to guarantee compliance with environmental legislation regarding drilling waste disposal. Nowadays, environmental agencies establish that the organic mass content of synthetic fluids adhered to drill cuttings discharged in offshore platforms cannot exceed 6.9%. However, it is expected a reduction of this limit to a zero-discharge rule in the near future, which has created a need to optimize processes responsible for the decontamination. The microwave drying technique has been identified as a promising alternative to promote this solid-liquid separation, in which the components of the material are heated individually and instantaneously, resulting in a selective heating. The general objective of this study was to obtain a greater knowledge about the process of decontamination of drill cuttings by microwave heating. For this purpose, the influence of some process variables on the removal of the organic phase adhered to the cuttings was evaluated, such as heating time, cavity pressure, applied power, bed temperature and mass of material. Furthermore, numerical simulations were executed for a better understanding of the microwave heating and drying process. Experimental conditions relative to the heating time, bed temperature and mass of samples contaminated with synthetic drilling fluid were optimized by means of central composite design (CCD) and a canonical analysis, reaching organic residual contents lower than 1% (mass). Analyses using the gas chromatography technique were performed in order to evaluate possible composition changes in the recovered liquid samples during the condensation operation, which showed themselves to be sensitive to heating at higher temperatures. Based on the results obtained by this work and also by previous works, a new prototype of microwave drying was designed for the development and the usage of this technology on an industrial scale.

Keywords: Synthetic Drilling Fluid, Microwave Heating, Gas Chromatography, Drilling Waste, CCD, Canonical Analysis.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

urante as operações de exploração de petróleo e gás natural há a geração de cascalhos contaminados ou revestidos com fluido de perfuração. Estes detritos de rochas são gerados pela ação da broca ao perfurar o poço e retornam à superfície sendo carregados pelo fluido de perfuração. Além de ser o responsável por transportar o cascalho, o fluido deve apresentar outras relevantes características durante a etapa de perfuração, como por exemplo, resfriar a broca, lubrificar a coluna, estabilizar as formações rochosas e auxiliar na sustentação da coluna (ASME, 2005).

Ao retornar à superfície, a mistura formada por cascalho e fluido de perfuração deve ser submetida a processos de separação sólido-líquido de modo que o fluido recuperado possa ser injetado novamente no poço, reduzindo assim os custos da operação (SCHAANNING *et al.*, 2008). Equipamentos como peneiras vibratórias, centrífugas decantadoras e hidrociclones são responsáveis por promover esta recuperação de fluido e constituem o chamado sistema de controle de sólidos (PETRI *et al.*, 2015).

Embora este sistema recupere grande parte do fluido aderido aos sólidos, ele não é capaz de adequar o teor residual orgânico dos cascalhos à legislação ambiental de descarte de resíduos de perfuração. Atualmente, os órgãos ambientais estabelecem que o teor orgânico da base sintética aderido aos cascalhos descartados em plataformas *offshore* não

pode ultrapassar 6,9%, em massa, e pretendem reduzir este limite até a regra do descarte zero em um futuro próximo (SADIQ *et al.*, 2003).

Com o objetivo de atender aos parâmetros ambientais regulamentares de descarte de resíduos, foi introduzido ao final do sistema de controle de sólidos, o “secador” de cascalho, que na verdade é uma centrífuga filtrante vertical (PANISSET, 2014). Porém, devido aos riscos operacionais ligados a esse equipamento e ao fato do teor orgânico residual alcançado estar muito próximo do limite ambiental, observa-se um crescente interesse em reduzir o teor da fase orgânica do cascalho proveniente da perfuração de poços empregando outros equipamentos (PEREIRA *et al.*, 2014).

A secagem industrial por micro-ondas vem sendo desenvolvida ao longo dos últimos anos e se mostra uma alternativa inovadora para a descontaminação de cascalhos de perfuração. Os estudos de descontaminação de cascalhos contaminados com fluido de perfuração de base não-aquosa utilizando as micro-ondas tiveram início com Shang *et al.* (2005, 2006, 2007), Robinson *et al.* (2009, 2010, 2012) e passaram a ser estudados mais recentemente por Pereira *et al.* (2014), Santos *et al.* (2014), Petri *et al.* (2015) e Rossi *et al.* (2017). Os resultados reportados na literatura mostram que esta tecnologia tem potencial para reduzir os teores de fase orgânica a níveis abaixo de 1%, em massa.

Na secagem por micro-ondas, os compostos que constituem a fase orgânica dos fluidos sintéticos não são aquecidos diretamente por serem essencialmente transparentes a este tipo de radiação. Entretanto, a água (teor inorgânico do fluido sintético) presente nos poros e na superfície dos sólidos de perfuração é aquecida e convertida em vapor, resultando no aquecimento e arraste dos hidrocarbonetos que compõem a fase orgânica dos fluidos de perfuração (ROBINSON *et al.*, 2010).

Apesar deste tipo de equipamento estar sendo estudado por mais de uma década, ainda existem vários desafios a serem vencidos. Muitos parâmetros operacionais devem ser ainda estudados para que essa tecnologia avance e possa ser utilizada industrialmente.

1.1 OBJETIVOS

Diante do exposto até aqui, e da necessidade de se conhecer e modelar os fenômenos envolvidos durante o processo de descontaminação dos cascalhos de perfuração via

aquecimento por micro-ondas, o objetivo geral desta tese foi dar continuidade aos esforços de trabalhos antecedentes a este no desenvolvimento desta tecnologia visando sua implantação em escala industrial.

Como objetivos específicos, buscou-se:

- ✓ Utilizar simulações eletromagnéticas através do software COMSOL *Multiphysics* como ferramenta para auxiliar na compreensão do processo de aquecimento e secagem de cascalho por micro-ondas.
- ✓ Avaliar a influência da temperatura do leito, tempo de aquecimento e massa de material contaminado na remoção da fase orgânica presente nos cascalhos através de um planejamento de experimentos do tipo composto central, buscando assim, as condições ótimas de operação.
- ✓ Determinar a composição do líquido orgânico recuperado no processo através de análises via cromatografia gasosa, para verificar a possibilidade de sua reutilização na formulação de uma nova carga de fluidos de perfuração.
- ✓ E, a partir do conhecimento adquirido, auxiliar no projeto de um novo protótipo de secagem de cascalho de perfuração por micro-ondas que contará com a presença de pás mecanizadas para promover a agitação do material.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



Este capítulo apresentará alguns conceitos e fundamentos teóricos acerca dos fluidos de perfuração e do aquecimento por micro-ondas. Serão também apresentadas algumas técnicas, que assim como a secagem por micro-ondas, vêm sendo estudadas como formas de promover a descontaminação dos cascalhos de perfuração. E ao final serão mostrados os principais resultados reportados na literatura sobre o tema em questão.

2.1 FLUIDO DE PERFURAÇÃO

Definido pelo Instituto Americano de Petróleo (API, 1991) como qualquer fluido circulante capaz de tornar a operação de perfuração viável, o fluido de perfuração é uma mistura de sólidos, líquidos, aditivos químicos e, por vezes, até gases, especialmente formulado para atender aos requisitos das operações de perfuração de poços.

Do ponto de vista químico, o fluido de perfuração pode assumir o aspecto de suspensão, emulsão ou dispersão coloidal, a depender do estado físico de seus componentes. Já do ponto de vista físico, assume comportamento de fluido não newtoniano, ou seja, a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante (MACHADO, 2002).

Durante as atividades de perfuração, o fluido é, usualmente, injetado por bombas para o interior da coluna de perfuração e retorna à superfície pelo espaço anular, formado

pelas paredes do poço e pela coluna, carregando os fragmentos de rochas gerados pela ação da broca (THOMAS, 2004).

Além de ser o responsável por transportar os cascalhos até a superfície, o fluido deve apresentar importantes características durante a etapa de perfuração. Promover o resfriamento da broca, lubrificar a coluna, estabilizar as formações rochosas, minimizar o impacto ambiental e ainda auxiliar na sustentação da coluna de perfuração são algumas das funções do fluido de perfuração (ASME, 2005).

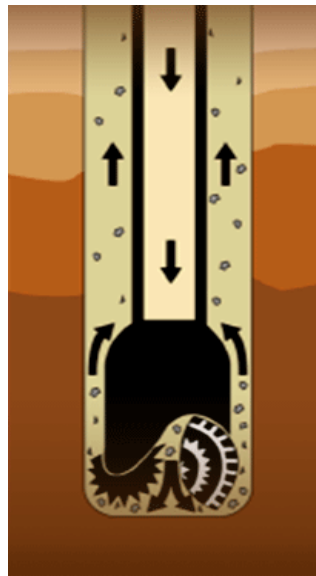


Figura 2.1 – Circulação do fluido de perfuração (OIL & GAS UK, 2016).

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

Para cumprir todos estes requisitos, em sua formulação são utilizados diferentes componentes, denominados aditivos, de modo a conferir certas propriedades aos fluidos, tornando-o funcional. Cada aditivo tem uma função específica, como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Principais aditivos usados na formulação de fluidos de perfuração.

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

A bentonita, por exemplo, age como viscosificante, aumentando a viscosidade dos fluidos. Além da bentonita, polímeros também podem ser utilizados para gerar viscosidades elevadas. Soda cáustica é adicionada ao fluido para ser alcalinizante e floculante de argilominerais presentes no fluido. Cloretos e hidróxidos à base de sódio, cálcio e potássio também são utilizados como inibidores químicos e floculantes. A barita (mineral à base de sulfato de bário) e a hematita (mineral a base de ferro), por possuírem elevada densidade dos grãos, são utilizadas como densificantes (MACHADO & OLIVEIRA, 1986).

2.1.1 Tipos de Fluido de Perfuração

Os fluidos de perfuração podem ser líquidos, gasosos ou uma mistura entre os dois, como mostra a Figura 2.2. Eles são classificados de acordo com sua composição e embora ocorram divergências, o critério se baseia no principal constituinte da fase contínua. Assim, os fluidos líquidos são classificados em fluidos de base aquosa, quando seu meio dispersante é a água, seja ela doce ou salgada, e fluidos de base não aquosa, caso seu meio de dispersão seja composto por derivados do petróleo (diesel, por exemplo) ou por componentes sintéticos (THOMAS, 2004).

Caso o meio de dispersão seja o gás, ele é dividido em ar, que é a injeção de ar atmosférico para dentro do poço, ou gás natural. Além destes, em perfuração de rochas muito consolidadas ou em zonas de perda de circulação, por questões de projeto, pode-se criar um fluido de perfuração oriundo da mistura do meio líquido com o gasoso. Se a maior parte da sua composição for a água, diz-se que o fluido é uma mistura denominada água aerada. Caso a mistura seja mais rica em gás, chama-se de espuma (ECONOMIDES *et al.*, 1998).

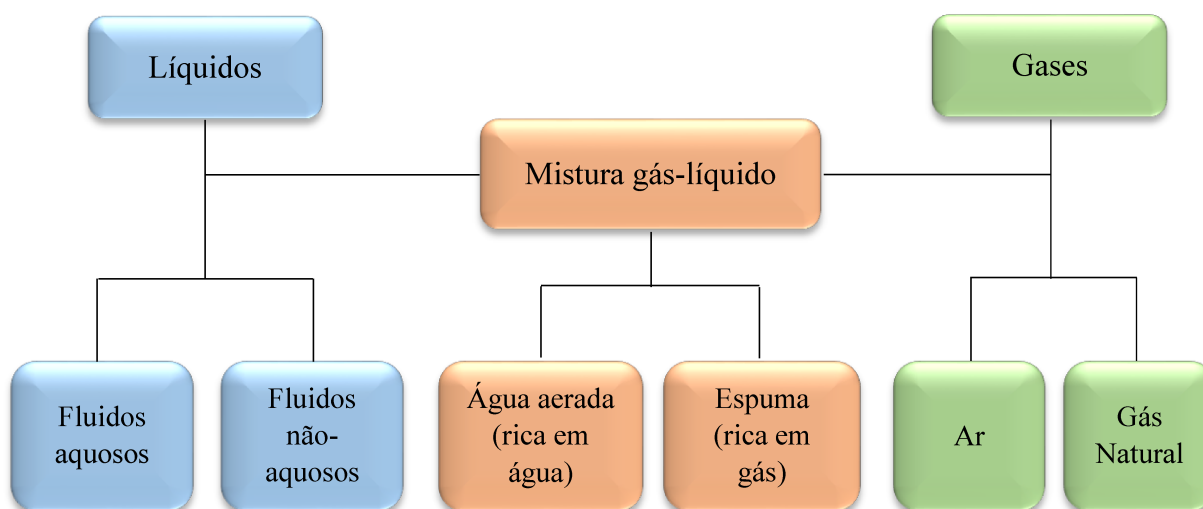


Figura 2.2 – Classificação dos fluidos de perfuração (Adaptado de ECONOMIDES *et al.*, 1998).

A presença de ambos os líquidos (óleo e água) juntos resulta em uma emulsão, formada por meio de agitação e da presença de um emulsificante adequado. A natureza química do agente emulsificante determina se o óleo está emulsionado na água (emulsão direta) ou se a água está emulsionada no óleo (emulsão inversa) (SERRA, 2003).

Os fluidos à base de água apresentam baixo custo em relação aos fluidos não aquosos, mas apresentam a desvantagem de causar danos a formações rochosas sensíveis ou simplesmente não serem adequados em função da elevada capacidade de encharcar as formações (SCHAFFEL, 2002).

Os fluidos sintéticos utilizados atualmente, são constituídos por compostos orgânicos sintéticos que possuem a eficiência dos fluidos base óleo, porém, são biodegradáveis, e ditos de alta performance, por possuírem características excelentes no combate aos fatores negativos que fluidos base água exercem na formação e nas propriedades comumente necessárias para uma boa operação de perfuração. Porém

necessitam de um controle mais minucioso da poluição do que os fluidos base água. Seu uso está limitado a perfurações em cenários de alta temperatura e alta pressão ou em condições em que as formações são fortemente afetadas pelos fluidos base água (DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL, 1998).

Já o uso de gás como fluido de perfuração é limitado a áreas onde as formações são praticamente impermeáveis e as misturas gás/líquido são empregadas em perfurações em formações capazes de produzir água em taxas elevadas.

O tipo de fluido de perfuração a ser usado é especificado em cada fase da perfuração a depender das condições geológicas do poço. Isto significa que, em um mesmo poço, diferentes tipos de fluidos podem ser empregados, sempre buscando garantir uma perfuração ágil e segura.

2.1.2 Propriedades dos fluidos de perfuração

Densidade, parâmetros reológicos, forças géis, parâmetros de filtração, teor de sólidos e reatividade são algumas das propriedades dos fluidos que devem ser monitoradas frequentemente nas sondas durante a perfuração de poços para garantir a eficiência e a segurança da operação (DARLEY & GRAY, 1988).

A densidade, por exemplo, deve ser mantida controlada de modo que a pressão hidrostática seja suficiente para controlar os fluidos das formações, prevenindo para que não ocorra o desmoronamento das paredes do poço. Os limites de variação da densidade dos fluidos para perfurar uma determinada fase são definidos pela pressão atuante no fluido que se encontra no espaço poroso da rocha (limite mínimo) e pela pressão para qual a rocha se rompe (limite máximo) (THOMAS, 2001). O controle da densidade do fluido, e, portanto, da quantidade de adensante a ser adicionado é de suma importância para a etapa de perfuração, sendo o sulfato de bário ou barita, o adensante mais utilizado na formulação do fluido (ALMEIDA & SILVA, 2010).

Um ponto importante durante a perfuração é a capacidade do fluido de carrear os cascalhos gerados para a superfície, mantendo-os em suspensão durante as paradas de circulação. Por isso, a pseudoplasticidade dos fluidos é imprescindível para a limpeza do poço, uma vez que a baixas taxas de cisalhamento a viscosidade deve ser alta, para que

os cascalhos possam permanecer em suspensão durante o fluxo, já que a velocidade de bombeamento é baixa. Por outro lado, a altas taxas de cisalhamento, a própria velocidade de circulação é responsável pelo carregamento dos cascalhos. Além disso, o bombeamento de um fluido de alta viscosidade é dificultado nestas condições, fazendo com que o fluido deva apresentar uma baixa viscosidade a altas taxas de cisalhamento (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Para manutenção do controle das propriedades reológicas, vários aditivos poliméricos são utilizados, principalmente nos fluidos aquosos, sendo os mais comuns, a hidroxietilcelulose, carboximetilcelulose, goma xantana e goma guar (TALABANI & HATZIGNATIOI, 1993).

A capacidade do fluido de perfuração em formar uma camada de partículas sólidas úmidas, denominada de reboco, sobre as rochas permeáveis expostas pela broca é de fundamental importância para o sucesso da perfuração e da completação do poço. Durante o processo de perfuração, a fase líquida do fluido de perfuração é forçada contra a formação rochosa permeável através de um diferencial de pressão. Ocorrido esse processo, as partículas sólidas dos fluidos são “filtradas”, ou seja, ficam retidas na formação, enquanto ocorre o influxo da fase líquida do fluido do poço para a formação, formando, assim, o reboco (DARLEY & GRAY, 1988).

Os fluidos devem ser formulados de forma que garantam, o mais rápido possível, a obstrução das formações permeáveis. Para que isso ocorra é de grande importância que as partículas do fluido sejam ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas, formando, com isso, um fino e permeável reboco. Geralmente, a permeabilidade e a espessura do reboco estão diretamente correlacionadas, ou seja, quanto maior a permeabilidade maior a espessura do reboco. O filtrado e a espessura do reboco são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o comportamento do fluido quanto à filtração (THOMAS, 2001).

O controle do teor de sólidos presentes nos fluidos de perfuração também é de extrema importância, pois o seu aumento pode implicar na alteração direta de outras propriedades, tais como densidade, viscosidade e força gel, além de aumentar a probabilidade de ocorrência de problemas como desgaste dos equipamentos de circulação, fratura das formações devido à elevação das pressões de bombeio e

hidrostática, prisão da coluna e redução da taxa de penetração. Quanto ao que se refere à taxa de penetração, o aumento do teor de sólidos implicará diretamente na diminuição da taxa de filtrado e na formação do reboco essencial para uma boa perfuração e produção (THOMAS, 2001).

Durante a perfuração do poço é importante observar se o teor de sólidos eleva-se repentinamente. Caso isso aconteça, é necessário que se inicie o procedimento de afinar o fluido de perfuração ou flocular os contaminantes através de tratamento químico apropriado, com consequente alteração das propriedades dos fluidos (DARLEY & GRAY, 1988).

O tratamento do fluido para reduzir o teor de sólidos pode ser preventivo ou corretivo. O tratamento preventivo consiste em inibir o fluido, física ou quimicamente, evitando-se a dispersão dos sólidos perfurados. No método corretivo pode-se fazer uso de equipamentos extratores de sólidos, tais como tanques de decantação, peneiras, hidrociclones e centrífugas, ou ainda, promover a diluição do fluido (THOMAS, 2001).

Uma das características básicas dos fluidos de perfuração é minimizar alterações físicas e químicas das formações a serem perfuradas. Segundo Steiger (1982), diz-se que um sistema é inibido quando o mesmo não provoca nenhum tipo de alteração nas propriedades originais de uma formação. Esta afirmação ainda está longe de ser uma realidade, pois os problemas de reatividade ainda causam grandes perdas à indústria do petróleo.

Diferentes mecanismos são empregados visando conferir um grau de inibição aos fluidos de perfuração. Segundo Aragão & Aragão (1989), pode-se inibir a reatividade através de várias técnicas, como por exemplo: a adição de eletrólitos (condutor de eletricidade, sólido ou líquido, no qual o transporte de carga se realiza por meio de íons), adição de polímeros à fase aquosa ou a utilização de sistemas com características químicas antagônicas em relação ao sólido com o qual haverá interação.

2.2 SISTEMA DE CONTROLE DE SÓLIDOS

A mistura composta por fluido e cascalhos de perfuração que retorna a superfície deve ser submetida a processos de separação sólido-líquido de modo que o fluido

recuperado possa ser injetado novamente ao poço. Desta forma, associado à perfuração tem-se o chamado sistema de controle de sólidos, cujo o objetivo geral é a redução global do custo da operação de perfuração, removendo os cascalhos e minimizando a perda de fluido associado a estes (PETROBRAS, 2008).

A Figura 2.3 mostra um sistema típico de controle de sólidos utilizado no Brasil, composto por peneira vibratória, desareiator, dessiltador, centrífugas e secador de cascalho. Ressalta-se que estes são os equipamentos tradicionalmente utilizados no controle dos sólidos que se agregam ao fluido de perfuração, porém, nem sempre serão todos utilizados (SANTOS, 2014).

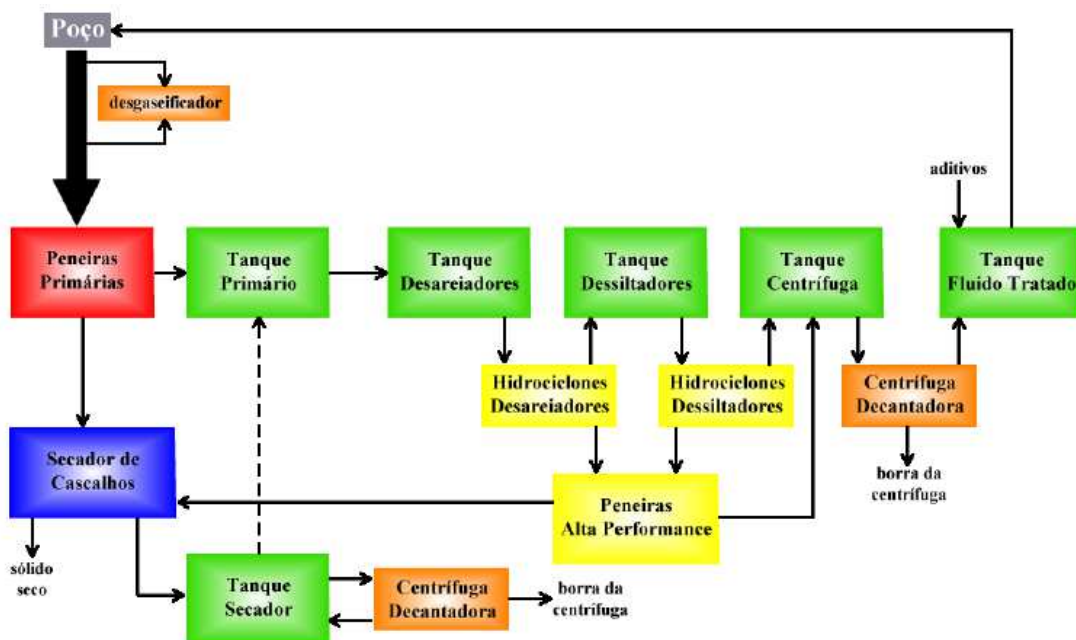


Figura 2.3 – Sistema de controle de sólidos brasileiro (PETRI, 2017).

Perfazendo um circuito típico de controle dos sólidos, de acordo com Schaffel (2002) e Petri (2017), o fluido de perfuração ao sair do poço é alimentado à peneira vibratória onde são separados do fluido os sólidos mais grosseiros. Ao deixar a peneira, o fluido passa por um conjunto de hidrociclones de 8 a 20 polegadas. A função de um hidrociclone é acelerar o processo natural de decantação de partículas de um fluido, no caso basicamente a areia, o que os torna conhecidos como desareiaadores.

O resíduo que sai do *underflow* da bateria de hidrociclones desareiaadores é enviado às peneiras de alto desempenho e o líquido do *overflow* é enviado ao tanque que alimenta as baterias de dessiltadores (PETRI, 2014). Este nome vem do inglês *silt*, que

caracteriza uma partícula de tamanho maior que a argila e menor que a areia, denominada “silte”. O dessiltador é um hidrociclone de 4 a 5 polegadas que irá descartar as partículas sílticas (SCHAFFEL, 2002).

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

Os sólidos retidos pela peneira primária e pela 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 e o sólido seco é descartado, desde que o teor da base não aquosa esteja dentro das normas ambientais de descarte (PETRI, 2017).

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 Europeia, deve ser inferior a 1%, em massa (PEREIRA, 2013).

No Brasil, os limites de hidrocarbonetos presentes nos cascalhos para 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 bases orgânicas é de 6,9%, em massa, e o descarte só pode ocorrer em regiões *offshore* georreferenciadas, distantes da presença de corais.

2.3 TRATAMENTO DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO

Com o aumento da atividade exploratória de petróleo ocorre, na mesma proporção, o crescimento da geração de resíduos, principalmente dos cascalhos de perfuração.

O volume de cascalho gerado por um poço varia de acordo com sua profundidade, diâmetro, características geológicas das formações perfuradas e tipo de fluido utilizado. Teoricamente o volume de cascalho gerado durante a perfuração de um poço é o volume geométrico do cilindro perfurado, denominado volume nominal do poço (SANTOS, 2014). A estimativa de produção de cascalho de perfuração de petróleo em poços *onshore* no Brasil é de cerca de 13m³ a cada 100 metros de perfuração (MI SWACO, 2017).

As normas vigentes classificam o cascalho de perfuração como resíduo classe I (perigoso), e não permitem seu descarte no meio ambiente sem tratamento prévio (ABREU & SOUZA, 2005).

O tratamento do cascalho de perfuração tem por finalidade remover contaminantes presentes no mesmo ou reduzir o teor desses componentes perigosos, visando seu reuso ou descarte de forma a não agredir o meio ambiente. A escolha do tipo de tratamento a ser empregado deve ser minuciosa e levar em consideração diversos fatores técnicos, como equipamentos e logística, além da contaminação do cascalho e legislação local (BALL *et al.*, 2011). Segundo Souza & Lima (2002), as técnicas de tratamento e disposição de resíduos de perfuração podem ser divididas em físicas, químicas, bioquímicas e termoquímicas.

Em plataformas *onshore* o descarte de cascalho é proibido, e para sanar esta dificuldade, esses resíduos de perfuração são normalmente depositados em aterros industriais monitorados de modo a garantir a não interferência nos lençóis freáticos dessas regiões (PEREIRA, 2010).

O aterro com diluição é um método físico que consiste em misturar solo sem contaminação e resíduos sólidos contaminados promovendo assim uma diluição e, conseqüentemente, reduzindo a concentração dos contaminantes. Mas devido à elevada quantidade de resíduos gerados, é preciso dispor de uma grande quantidade de solo para esta diluição. Onwukwe & Nwakaudu (2012) afirmam que a principal função deste método é promover maior ação microbiana, visto que quanto maior a quantidade de organismos capazes de degradar a matéria orgânica presente neste resíduo, menor será o impacto ambiental.

Já na impermeabilização de diques é utilizada uma manta polimérica de alta densidade para impedir a migração dos contaminantes do resíduo para o solo e,

consequentemente, para o lençol freático. Esses diques são aterrados quando finalizada a etapa de perfuração do poço e devido aos grandes volumes de cascalhos gerados e ao alto preço das mantas, esse método se torna caro e limitado (PEREIRA, 2010).

Outro método utilizado para disposição dos cascalhos, é injetá-lo no poço visando o fraturamento da formação, que consiste em bombear de forma periódica ou contínua no poço materiais com elevada pressão, visando formar rachaduras na formação para promover melhorias na produção do petróleo (THOMAS, 2001). Essa técnica deve ocorrer em regiões muito abaixo dos aquíferos e lençóis freáticos para impedir a contaminação das águas neles contidas (CRIPPS *et al.*, 1998).

Os tratamentos químicos são baseados na utilização de substâncias químicas para promover a extração dos contaminantes. Os métodos mais utilizados são as extrações sólido-líquido e a técnica do micro encapsulamento que consiste em isolar o material contaminante a partir da emulsificação. Neste método é inicialmente aplicado um agente emulsificante, responsável por isolar os hidrocarbonetos presentes no cascalho. A seguir, um silicato alcalino é então adicionado, reagindo e criando uma cápsula de sílica que envolve os contaminantes (QUINTERO *et al.*, 2001).

Na extração supercrítica as propriedades físico-químicas de um fluido assumem valores intermediários relativos aos estados líquido e gasoso trazendo vantagens ao processo extrativo. Um exemplo de extrator supercrítico que pode ser utilizado como solvente dos hidrocarbonetos contaminantes do cascalho é o dióxido de carbono (CO₂). Street & Guigard (2009) observaram extrações de fluido de perfuração de base não aquosa contido nos cascalhos com eficiência de até 98% utilizando este método. Porém, apesar da extração supercrítica se mostrar como umas das melhores técnicas para promover a descontaminação dos cascalhos, seu custo de implementação é alto (SILVA, 2015).

A incineração é um método aplicado para destinação de vários tipos de resíduo, submetendo-os à queima em altas temperaturas, porém com abundante geração de gases poluentes. Segundo Menezes *et al.* (2002), a incineração tem por objetivo reduzir o volume do resíduo, destruir a matéria orgânica e decompor os poluentes inorgânicos. Barbieri *et al.* (2000) citou que a redução de volume é da ordem de 90% e de massa, da ordem de 70%. Esta técnica vem sendo cada vez menos utilizada devido ao alto custo de instalação e ao risco de poluição atmosférica.

O método de dessorção térmica é utilizado com o intuito de reduzir o teor do fluido de perfuração até então aderido aos sólidos a partir da evaporação dos componentes presentes na mistura. Seaton *et al.* (2006) afirmam que este método é capaz de reduzir o teor de hidrocarbonetos presentes no cascalho a valores inferiores a 1% em massa, porém, as altas temperaturas do sistema podem acarretar na degradação térmica dos constituintes do fluido. A quantidade elevada de energia usada nesta técnica é sua principal desvantagem, além dos altos custos empregados com a aquisição e implementação dos equipamentos (SILVA, 2015).

A dessorção termomecânica apresenta algumas vantagens técnicas em relação aos sistemas tradicionais de dessorção térmica. O processo é baseado no aquecimento mecânico direto, o que elimina a necessidade de grandes superfícies e sistemas de aquecimento complexos (PEREIRA, 2010). Nestas unidades, conhecidas por TCC (*Thermomechanical Cuttings Cleaner*), 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 se situam entre 240°C e 300°C, processam entre 3 e 5 toneladas/hora de cascalho com energia específica entre 0,2 e 0,28 kWh/kg e também apresentam potencial para reduzir o teor orgânico dos cascalhos a patamares inferiores a 1% em massa (ORMELOH, 2014; PETRI, 2017).

O secador de cascalho tem sido bastante utilizado nas perfurações brasileiras, e consiste em uma centrífuga vertical filtrante, na qual houve a fusão de duas técnicas encontradas no sistema de controle de sólidos, a centrifugação e o peneiramento (SANTOS, 2014). Seu funcionamento está ilustrado na Figura 2.4.

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

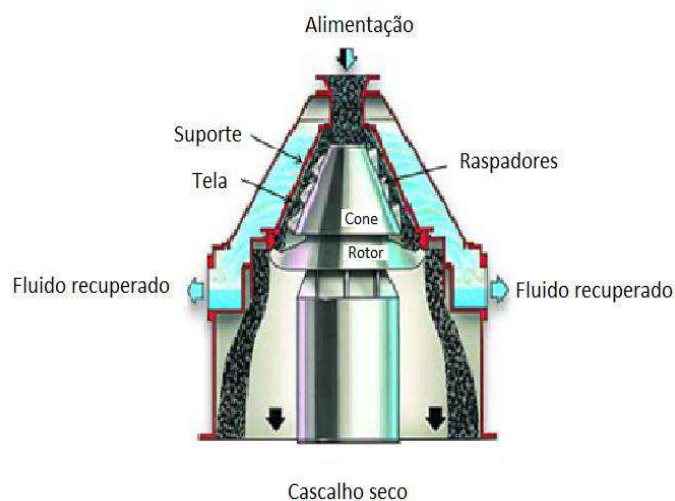


Figura 2.4 – Esquema do funcionamento do "secador" de cascalho (PETROBRAS, 2008).

Este tipo de equipamento tem sido capaz de reduzir o teor orgânico aderido aos cascalhos a patamares inferiores a 4%, em massa, e ao mesmo tempo permite a reutilização do fluido de perfuração. Sua limitação se encontra na incapacidade de tratar partículas mais finas como o resíduo das centrífugas decantadoras (PANISSET, 2014).

A crescente conscientização ambiental tem levado os órgãos reguladores a aumentar o rigor da legislação quanto ao descarte de resíduos. Como já citado anteriormente, o limite do teor de fase orgânica permitido para descarte, atualmente é de 6,9%, em massa. Porém, tais órgãos têm se posicionado a favor da redução destes limites de modo gradual até atingir a regra do descarte zero em um futuro próximo (SADIQ *et al.*, 2003).

Um dos maiores obstáculos encontrados para o tratamento dos sólidos provenientes das atividades de perfuração de poços é encontrar uma tecnologia que consiga processar em fluxo contínuo a grande variedade de volume, forma e natureza dos cascalhos gerados (ASME, 2005).

A secagem industrial por micro-ondas vem sendo desenvolvida ao longo dos últimos anos e se mostra uma alternativa inovadora para a descontaminação de cascalhos de perfuração. Os resultados reportados na literatura mostram que esta tecnologia tem potencial para reduzir os teores de fase orgânica a níveis abaixo de 1%, em massa.

De acordo com Robinson *et al.* (2010), neste processo os compostos que constituem a fase orgânica dos fluidos sintéticos não são aquecidos diretamente por serem essencialmente transparentes a este tipo de radiação. Entretanto, a água (teor inorgânico do fluido sintético) presente nos poros e na superfície dos sólidos de perfuração é aquecida e convertida em vapor, resultando no aquecimento e arraste dos hidrocarbonetos que compõem a fase orgânica dos fluidos de perfuração.

2.4 AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS

A radiação micro-ondas consiste em ondas eletromagnéticas com frequência compreendida entre 0,3 e 300 GHz e comprimento de onda entre 1 cm e 1 m. Dentro do espectro eletromagnético, elas estão localizadas entre as ondas de infravermelho e radiofrequência, como apresentado na Figura 2.5.



Figura 2.5 – Espectro Eletromagnético.

Foram os radares durante a Segunda Guerra Mundial, os primeiros aparelhos tecnológicos a utilizar a radiação na faixa das micro-ondas (POZAR, 2005). Já o primeiro forno micro-ondas surgiu em 1947, tinha 1,7 metros de altura e pesava mais de 300 kg. Seu uso industrial até hoje é restrito, principalmente devido ao fato do mecanismo de aquecimento ser pouco familiar à engenharia de processos, além de haver uma resistência em relação a uma tecnologia que foge do convencional (MUJUMDAR, 2007).

Entretanto, recentemente vem sendo notado um aumento no interesse por essa tecnologia devido justamente ao mecanismo peculiar do aquecimento por micro-ondas. Neste tipo de aquecimento ocorre a elevação instantânea da temperatura no interior do material, diferente dos processos convencionais, nos quais a transferência de calor ocorre através da condução de energia da superfície do material para o seu interior, o que resulta

em longos tempos de processo (BUFFLER, 1992). Desta forma, economias significativas de energia podem ser alcançadas com a aplicação das micro-ondas na secagem industrial.

Na Tabela 2.2 é feita uma comparação das principais características do aquecimento via micro-ondas com o aquecimento convencional. Vários são os benefícios do uso da radiação micro-ondas como fonte de aquecimento, como a redução nos tempos de operação devido ao aquecimento instantâneo do material, a eficiência na conversão de energia, a possibilidade de aplicação em materiais termosensíveis e, em muitos casos, a obtenção de um produto final de qualidade superior (DECAREAU & PETERSON, 1986; METAXAS & MEREDITH, 1983).

Tabela 2.2 – Comparação das principais características do aquecimento via micro-ondas e convencional.

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

Adaptado: FORTUNY *et al.*, 2008.

Em operações de aquecimento a energia é transferida através dos mecanismos de condução, convecção e/ou radiação. Por sua vez, a energia proveniente das micro-ondas, é fornecida diretamente aos materiais por meio da interação molecular com o campo eletromagnético gerado, o que é denominado aquecimento dielétrico. Este aquecimento está relacionado a dois fenômenos gerados pela interação da radiação com a matéria: a polarização de dipolos e a condução iônica (FORTUNY *et al.*, 2008).

As moléculas que possuem dipolo, seja ele permanente ou induzido, estão relacionadas ao efeito de polarização dipolar. Os compostos iônicos, por sua vez, são afetados pelo mecanismo de condução iônica. Ao incidir sobre a matéria, o campo eletromagnético gerado pela radiação micro-ondas provocará o alinhamento dos íons e dipolos, como pode ser observado na Figura 2.6.

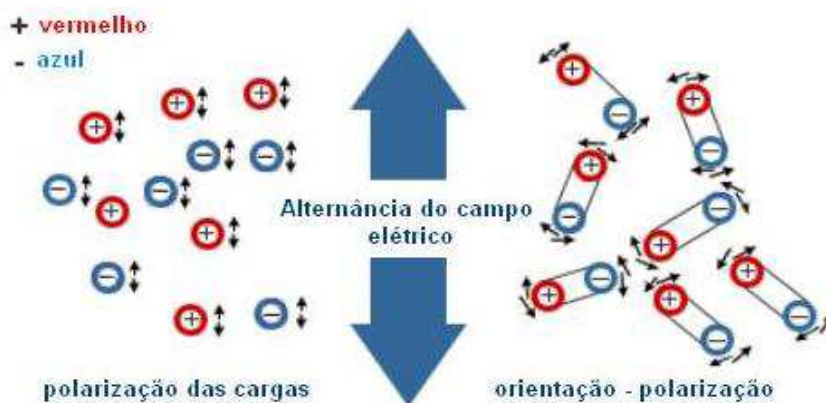


Figura 2.6 – Mecanismos de aquecimento por micro-ondas (BOGDAL & PROCIAK, 2007).

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

No aquecimento dos alimentos, por exemplo, as moléculas polares presentes, principalmente água, gordura e açúcares, são capazes de se alinhar com o campo elétrico das ondas. Porém, a polaridade do campo elétrico acompanha a frequência da onda, o que quer dizer que, numa frequência de 2,45 GHz o campo elétrico mudará de direção 2,45 bilhões de vezes por segundo e as moléculas de água, por exemplo, irão tender a acompanhar essas mudanças como é mostrado na Figura 2.7. Essa agitação resultará no aumento da energia cinética das moléculas e, como consequência, também ocorrerá o aumento da temperatura do meio.

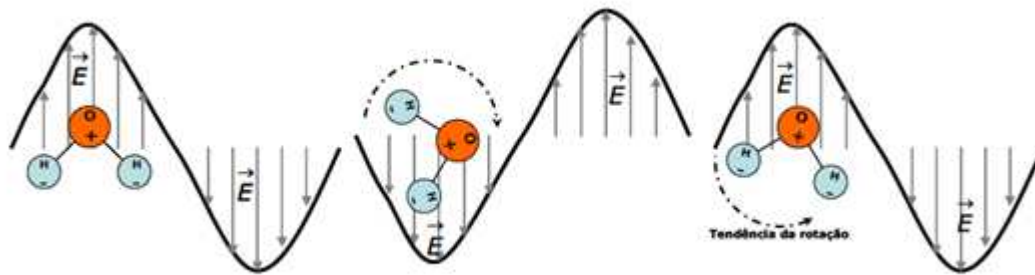


Figura 2.7 – Comportamento da molécula de água frente a alternância de direção do campo elétrico.

De acordo com Chandrasekaran *et al.* (2011), dependendo de sua interação com as micro-ondas, os materiais podem receber três denominações. Aqueles que refletem as micro-ondas são chamados de opacos ou eletricamente condutores. Transparentes ou com baixa perda dielétrica são aqueles que nem refletem nem absorvem a radiação, mas são transparentes a ela. Já aqueles que absorvem a energia micro-ondas e a transformam em calor recebem o nome de materiais absorvedores ou com alta perda dielétrica. Segundo estes autores, as propriedades dielétricas dos materiais, a profundidade de penetração, a frequência de operação e o modo de aplicação da radiação são os fatores que afetam o aquecimento via micro-ondas.

2.4.1 Propriedades Dielétricas

Conceitualmente, a constante dielétrica ou permissividade relativa, ϵ' , representa a habilidade do material em armazenar a energia fornecida pela radiação micro-ondas incidente. Já o fator de perda dielétrica, ϵ'' , está relacionada à eficiência na qual aquela energia absorvida é transformada em calor. A razão entre o fator de perdas e a constante dielétrica é conhecida como tangente de perdas, $tg \delta$ (MEREDITH, 1998).

A habilidade de um material em converter energia eletromagnética em calor a uma dada temperatura e frequência de radiação é determinada pelo valor da tangente de perdas (KAPPE *et al.*, 2009). Materiais com $tg \delta$ inferior a 0,1 são considerados transparentes às micro-ondas. Já materiais que apresentam o valor da tangente de perdas superior a 0,1 absorvem bem a energia micro-ondas e a transformam em calor. Quanto maior o valor da $tg \delta$ melhor absorvedor de micro-ondas será o material (MEREDITH, 1998).

O fator de perda dielétrica, ε'' , está relacionado à natureza do material a ser aquecido e varia não somente com a frequência, mas também com a temperatura, teor de umidade, estado físico do material e composição. Todos esses fatores podem mudar ao longo do aquecimento, portanto, é importante considerar o fator de perda dielétrica como uma variável do processo (MEREDITH, 1998; MUJUMDAR, 2007; PEREIRA, 2013).

2.4.2 Profundidade de Penetração

A profundidade de penetração da radiação micro-ondas nos materiais é definida como a profundidade na qual a magnitude da energia incidente decai a 63,2% de seu valor na superfície do material (MEREDITH, 1998). A profundidade de penetração tem comportamento dependente do comprimento de onda, que por sua vez está ligado a frequência do campo e pode ser obtida pela Equação 2.1:

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'}} \left[\left(1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, ε' a constante dielétrica e ε'' o fator de perda dielétrica do material (BRADSHAW *et al.*, 1998).

2.4.3 Frequência de Operação

Todos os fornos micro-ondas domésticos e a grande maioria dos reatores micro-ondas produzidos comercialmente no Brasil operam na banda de frequência de 2,45 GHz, que corresponde a, aproximadamente, 12 cm de comprimento de onda. Isso ocorre principalmente para que se evite gerar interferência nas telecomunicações, redes *wireless* e linhas telefônicas. Ademais, para fins domésticos essa frequência é considerada ótima, uma vez que o magnetron gerador de radiação nessa frequência pode ser produzido a baixo custo (BILECKA & NIEDERBERGER, 2010).

Entretanto, para aplicação laboratorial e/ou industrial, essa banda de frequência pode não ser considerada como a mais indicada. 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) (PETRI, 2017).

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. Já 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). 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 entre 80 a 85% para frequência de 915 MHz. (HAQUE, 1999)

2.4.4 Modo de operação

A radiação micro-ondas pode ser gerada por uma variedade de dispositivos tais como os girotrons, clístrons e magnetrons. Entretanto, o magnetron é o dispositivo mais utilizado devido à sua maior eficiência, peso e tamanho relativamente menores, confiabilidade e disponibilidade a baixo custo (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1994).

Um reator micro-ondas típico consiste de três componentes principais, são eles: fonte geradora de radiação micro-ondas; aplicador, o qual consiste na cavidade onde a energia é transferida aos materiais; e guia de onda, que exerce a função de transferência da energia micro-ondas da fonte geradora à cavidade.

Ao dissertar sobre o aquecimento micro-ondas deve-se atentar de maneira especial ao modelo da cavidade aplicadora, uma vez que a energia micro-ondas é transferida ao material através dessa cavidade. Além do mais, o perfil de temperatura dentro do material submetido à radiação está inerentemente ligado à distribuição do campo eletromagnético no interior da cavidade de aplicação. As cavidades podem ser classificadas geralmente como monomodo e multimodo, sendo definido o tipo utilizado dependendo do material a ser processado (THOSTENSON & CHOU, 1999; CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011).

As cavidades do tipo monomodo são projetadas para direcionar as micro-ondas precisamente na amostra. Para isto, elas possuem formato especial com seção transversal circular ou retangular (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011). Seu tamanho é da ordem de

um comprimento de onda, aproximadamente. Essas cavidades requerem uma fonte de radiação que tenha pouca variação na frequência de saída. A distribuição do campo eletromagnético não é uniforme, mas previsível por meio de técnicas analíticas ou numéricas (THOSTENSON & CHOU, 1999).

A utilização de cavidades do tipo monomodo permite definir posições precisas nas quais a intensidade do campo elétrico é máxima. Este tipo de cavidade tem a vantagem de garantir uma aplicação mais eficiente da energia micro-ondas. Entretanto, ela pode apresentar diferenças significantes de sua eficiência ao variar o volume de material processado. Embora os reatores que utilizam esse tipo de cavidade possuam eficácia potencial três vezes maior que aqueles que utilizam cavidade multimodo, não são os mais empregados em aplicações industriais (STUERGA & DELMOTTE, 2002).

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

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

2.4.5 Aplicações Industriais

O interesse industrial pela tecnologia micro-ondas tem aumentado nos últimos anos juntamente com a necessidade de processos mais rápidos e equipamentos mais compactos. Diversas aplicações vêm sendo desenvolvidas com base no aproveitamento

dos efeitos térmicos produzidos durante a irradiação por micro-ondas e em função do aquecimento seletivo de materiais.

Entretanto, apesar do conhecimento acumulado ao longo do último século sobre os fundamentos e princípios eletromagnéticos envolvidos, o uso das micro-ondas para fins tecnológicos encontra-se ainda no estágio inicial de desenvolvimento. Em particular, a falta de empresas especializadas na elaboração de equipamentos adequados para irradiação de micro-ondas para aplicações industriais vem constituindo um importante obstáculo para o avanço da área (FORTUNY *et al.*, 2008).

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

Diversos estudos têm sido conduzidos com sucesso, principalmente no que tange à secagem assistida, isto é, a combinação de sistemas de aquecimento por micro-ondas com sistemas de aquecimento por convecção.

Cunha *et al.* (2003), conduziram estudos sobre a secagem de café cereja combinando sistemas de micro-ondas e ar quente. Os resultados experimentais indicaram maior eficiência de secagem para o café quando submetido a micro-ondas combinado com ar quente, em comparação quando apenas submetido a ar quente ou somente a micro-ondas.

Experimentos de secagem assistida a micro-ondas também foram satisfatoriamente realizadas com amêndoas de castanha do Brasil. Observou-se que a energia de micro-ondas quando combinada com ar quente, acelera o procedimento de secagem, reduzindo substancialmente o tempo de secagem e provendo melhor controle dos parâmetros do processo (SILVA, 2003).

Conclusão similar é apresentada por Rozainee (2010) em seu estudo sobre a desidratação de fatias de peixe utilizando sistemas de ar quente assistidos a micro-ondas. Os dados do trabalho mostram que o sistema assistido reduz o tempo de secagem em quase 30 vezes, sem, entretanto, impactar na qualidade do produto final.

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

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

2.4.6 Secagem de Cascalho de Perfuração por Micro-ondas

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

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

A utilização da energia micro-ondas para promover a secagem dos cascalhos de perfuração vem sendo estudada nos últimos anos e os resultados obtidos mostram que esta tecnologia tem potencial para reduzir os teores de fase orgânica a níveis abaixo de 1%, em massa.

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

O primeiro grupo, liderado pelos pesquisadores J. P. Robinson e H. Shang, da Universidade de Nottingham no Reino Unido, tem estudado a descontaminação de sólidos de perfuração contaminados com fluido base óleo há alguns anos. A seguir estão listados os seus principais resultados obtidos.

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

Shang *et al.* (2006) avaliaram a influência da vazão de nitrogênio, tempo de aquecimento, potência aplicada, teor inicial de água e composição da fase orgânica na descontaminação de cascalhos com fluido de perfuração base não aquosa. Notou-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) trataram cascalhos de perfuração contaminados com fluido à base óleo em um micro-ondas com cavidade monomodo, verificando que certas condições promovem a pirólise do fluido enquanto outras causam apenas dessorção térmica. Isto é particularmente interessante, uma vez que a maior parte da pirólise induzida por micro-ondas ocorreu apenas quando materiais, tais como o carbono ativado, foram adicionados ao processo. Demonstrou-se também que a maior potência de micro-ondas e a intensidade do campo elétrico são os principais fatores que podem determinar o mecanismo de remoção do óleo.

Robinson *et al.* (2008) analisaram a utilização da injeção de um gás *stripping* passando por um leito fixo durante a secagem via micro-ondas do cascalho de perfuração. Os resultados mostraram que a utilização tanto de nitrogênio como de vapor de água, como gás *stripping*, foi responsável por aumentar a eficiência na descontaminação de fase orgânica, sendo o vapor de água mais eficiente.

Robinson *et al.* (2009) desenvolveram um processo de tratamento de micro-ondas contínuo em escala piloto para a remediação de detritos de perfuração contaminados com

óleo a partir de atividades de perfuração no Mar do Norte. Testes contínuos foram realizados com até 250 kg/h de alimentação, sendo o magnetron capaz de fornecer até 15 kW de potência a 2,45 GHz. Foi demonstrado que o cascalho pode ser remediado para valores abaixo do limite de 1% para descarte de óleo no mar e que a limpeza pode atingir níveis de até 0,1%. Os resultados mostraram que o processo contínuo pode ser até 10 vezes mais eficiente que o em batelada e as variáveis que mais afetaram o processo contínuo foram potência aplicada e tempo de residência no secador.

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

Robinson *et al.* (2012) avaliaram três configurações de cavidade para o tratamento do cascalho de perfuração. Os resultados mostraram que o uso de um sistema que promova a agitação do leito em cavidades do tipo multimodo durante a secagem pode aumentar a eficiência do processo entre 40 a 90%.

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

Pereira (2013) estudou a descontaminação de cascalho de perfuração contaminado com fluido sintético base n-parafina utilizando a tecnologia micro-ondas. Os resultados mostraram que menores taxas de aquecimento foram responsáveis por maiores níveis de descontaminação do cascalho de perfuração. Isto pode ser explicado pelo fato de que em um aquecimento mais lento, o aquecimento e o arraste dos compostos orgânicos pelo vapor de água gerado no interior dos sólidos contaminados é favorecido.

Santos (2014) avaliou a influência de diversos parâmetros na secagem de cascalho de perfuração em uma unidade batela. Os resultados mostraram que a presença de gás

inerte na cavidade, além de aumentar a segurança do processo foi responsável por melhorar a eficiência da remoção da fase orgânica aderida aos cascalhos. Foi observado também, que o aumento da altura da camada de leito proporcionou menores taxas de aquecimento ao material que apresentou, ao final da secagem, menor teor residual de n-parafina que o material disposto em menores camadas de leito.

Panisset (2014) avaliou a possibilidade de utilização do secador micro-ondas para a descontaminação do resíduo da centrífuga decantadora que, atualmente, não é tratado pelo “secador” de cascalho utilizado pela Petrobras, devido à baixa granulometria desse material. Os resultados mostraram que a tecnologia foi eficaz na descontaminação deste resíduo e através de análises cromatográficas observou-se que a fase orgânica recuperada não sofreu alteração química e pode ser reaproveitada para a formulação de novas cargas de fluidos de perfuração. O autor também mostrou que o aumento da temperatura do processo foi 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. Os autores realizaram um planejamento de experimentos do tipo composto central para verificar a influência do teor inicial de fluido, massa inicial de cascalho e energia específica na secagem por micro-ondas. Os resultados mostraram que massa e energia específica influenciam positivamente o processo e que quanto menor for a contaminação inicial do material, maior será o percentual de remoção da fase orgânica.

Petri (2014) avaliou a descontaminação de cascalhos de perfuração contaminados com dois tipos de fluidos sintéticos e mostrou que tanto o aquecimento quanto a secagem via micro-ondas dos fluidos base n-parafina e base olefina interna são semelhantes, desde que os fluidos tenham mesma razão óleo/água e que se alcance a temperatura de ebulição dos hidrocarbonetos presentes nas bases orgânicas que constituem ambos os fluidos. O autor também avaliou o aquecimento de diferentes tipos de rochas e constatou que devido à presença de metais bons absorvedores das micro-ondas, em 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 então, o material mais dielétrico do meio.

Santos *et al.* (2014) avaliaram o efeito do tamanho de partícula e composição óleo/água do fluido de perfuração 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 quanto maior for a umidade do material submetido à secagem por micro-ondas, maior será a remoção da fase orgânica. Os autores também mostraram que leitos constituídos por maiores partículas de cascalho promovem maior remoção de fluido que misturas constituídas por partículas mais finas. Isto ocorre devido a maior porosidade do leito constituído por partículas maiores, o que favorece a penetração das micro-ondas e o escape dos vapores gerados ao longo do processo.

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 a existência de três regiões distintas de aquecimento. No início ocorre o aquecimento do material até o período de vaporização da água, que escapa do material e arrasta consigo uma pequena fração da fase orgânica. Após este período, a temperatura do cascalho continua se elevando até que se inicia a vaporização da fase orgânica via dessorção térmica.

Petri *et al.* (2015) observaram a heterogeneidade da secagem em uma cavidade multimodo através do mapeamento do teor residual de fase orgânica e mostraram que fatores como as bordas do recipiente, localização do exaustor, posição do termopar e localização dos *hot spots* contribuíram para a heterogeneidade da secagem. Os autores também mostraram o aumento da remoção de fluido de 66% para 84% ao incorporar ao processo mecanismos responsáveis por promover a agitação do leito.

Rossi (2017) observou, através de simulação computacional, a forte ligação das propriedades dielétricas com a absorção de energia, através da formação do campo elétrico, e a dissipação dessa energia na forma de calor. O autor obteve uma ótima concordância dos valores simulados com os valores experimentais, mostrando a grande relevância do uso das simulações numéricas como ferramenta para o aprimoramento e desenvolvimento de melhorias na operação de tratamento de sólidos de perfuração por micro-ondas, de modo a assegurar um tratamento rápido, eficaz e com baixo custo energético.

Petri (2017) apresentou o desenvolvimento de um protótipo semi-industrial de secagem de cascalho de perfuração por micro-ondas. O protótipo foi testado em condições reais de operação, utilizando vazões entre 250 e 750 kg/h e foi capaz de reduzir os teores de contaminantes orgânicos em cascalhos de perfuração *offshore* a níveis abaixo de 0,1% com um gasto energético comercialmente competitivo.

Rossi *et al.* (2017) 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

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

*N*este capítulo serão apresentados os materiais utilizados, a metodologia empregada na caracterização dos mesmos, a unidade experimental e os procedimentos utilizados nos ensaios de secagem.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados nos experimentos descritos neste trabalho consistem na mistura de cascalho seco processado pela centrífuga filtrante e fluidos de perfuração sintéticos oriundos das atividades de perfuração de poços de petróleo realizadas pela Petrobras S.A em território brasileiro.

Dois tipos de fluidos de perfuração foram utilizados: fluido BRMUL base n-parafina com razão óleo/água (OWR) 55/45 e fluido OLEDRILL base olefina interna (OWR: 60/40). Isto ocorreu devido a troca da base sintética dos fluidos utilizados pela Petrobras em suas perfurações no período de desenvolvimento desta tese. A partir de 2016, os fluidos base n-parafina foram substituídos pelos fluidos base olefina interna, visando atender aos novos critérios do IBAMA no controle das bases orgânicas utilizadas na formulação dos fluidos não aquosos no Brasil. Esta nova norma estabeleceu que toda e qualquer base orgânica utilizada na formulação dos fluidos sintéticos deve apresentar resultado de biodegradabilidade anaeróbica e ecotoxicidade para organismos de

sedimento marinho, melhor ou igual ao resultado do padrão da olefina interna C₁₆ – C₁₈ (IBAMA, 2018).

Já o cascalho utilizado é oriundo da perfuração de um poço de petróleo *onshore* utilizando fluido sintético base n-parafina e foi processado pela Central de Cascalhos da Petrobras situada em Carmópolis-SE. O cascalho apresentava, em média, a seguinte composição mássica: 5% de n-parafina, 3% de água e 92% de sólidos.

3.2 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O fluxograma apresentado na Figura 3.1 mostra quais as propriedades tanto do cascalho seco quanto dos fluidos de perfuração que serão obtidas através das análises de caracterização descritas a seguir. As amostras de cascalho utilizadas nestas análises foram primeiramente submetidas a um processo de descontaminação, via extração Soxhlet por 48 horas utilizando álcool isopropílico. Após a limpeza, o cascalho foi seco em estufa por 24 horas a 105°C e então passou por peneiramento para classificação das partículas maiores de 2 mm.

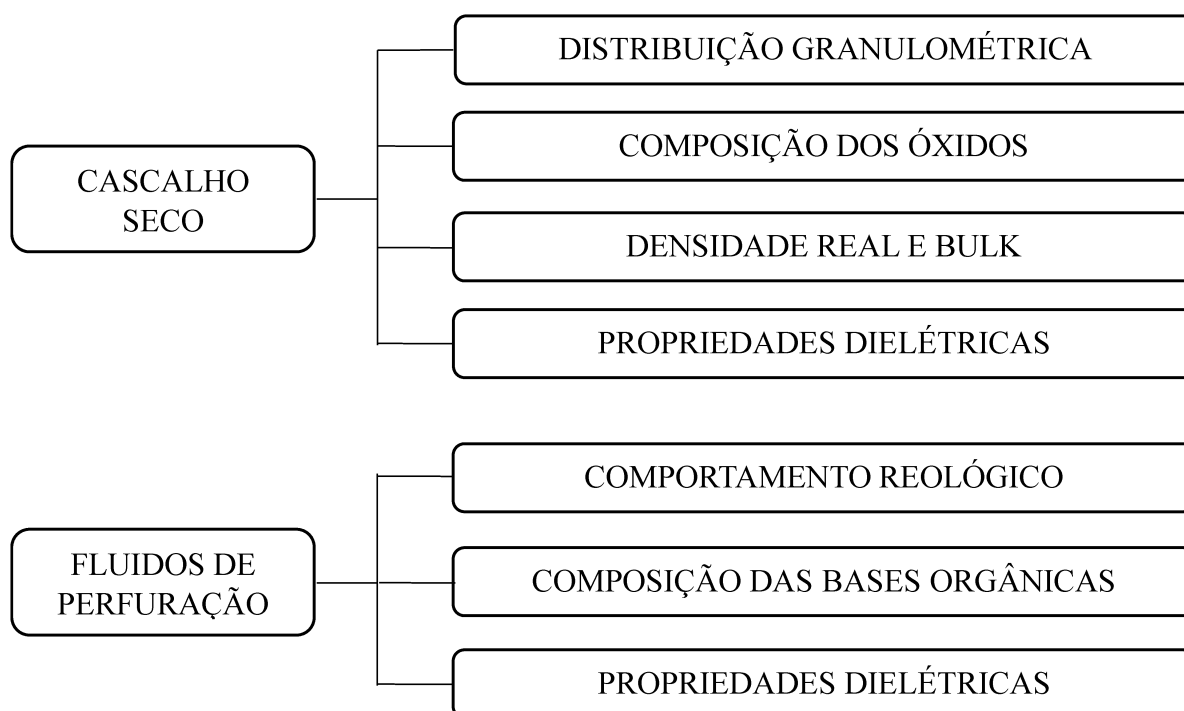


Figura 3.1 – Fluxograma referente a caracterização dos materiais.

3.2.1 Distribuição Granulométrica do Cascalho

A distribuição granulométrica do cascalho foi realizada no equipamento MASTERSIZER 2000 da MALVERN. Durante as análises empregou-se a aproximação proposta por Fraunhofer, para analisar a detecção do espalhamento de luz laser e para a dispersão das partículas foi utilizado isopropanol puro.

A distribuição acumulativa foi ajustada por meio de regressão não linear, segundo o modelo de distribuição Rosin-Rammler-Bennet (RRB), conforme a Equação 3.1 apresentada a seguir (HOLDICH, 2002).

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{dp}{dp_{63,2}} \right)^n \right] \quad (3.1)$$

Onde n e $dp_{63,2}$ são os parâmetros do modelo e representam, respectivamente, o formato da curva de distribuição e o diâmetro correspondente a um *undersize* de 63,2%. As variáveis X e dp são, respectivamente, a distribuição acumulativa (variando de 0 a 1) e o diâmetro característico (em μm).

3.2.2 Densidade Real e Densidade Bulk do Cascalho

A densidade real do cascalho de perfuração, $2668 \pm 17 \text{ kg.m}^{-3}$, foi determinada pela técnica de picnometria a gás Hélio através do equipamento AccuPyc 1331-Micromeritics.

Já a densidade bulk, $1299,8 \pm 52,1 \text{ kg.m}^{-3}$, foi obtida utilizando proveta graduada de 50 mL e uma balança analítica.

3.2.3 Fluorescência de Raio-X

Análises de Fluorescência de Raio-X utilizando o equipamento RFX S8 Tiger foram realizadas para se obter os teores dos óxidos presentes no cascalho de perfuração utilizado nos ensaios de secagem. Para a realização das análises, foram utilizadas pastilhas contendo 1 grama de cascalho e 9 gramas do fundente tetraborato de lítio anidro ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e os resultados apresentam a composição dos óxidos de elementos com número atômico entre Berílio e Urânio.

3.2.4 Reologia dos Fluidos de Perfuração

O comportamento reológico dos fluidos utilizados neste trabalho foi obtido através de ensaios a baixas taxas de cisalhamento através do Reômetro Brookfield R/S Plus. Para o ajuste dos dados reológicos foi utilizado o modelo de Herschel-Bulkley descrito na Equação 3.2, modelo este bastante utilizado para descrever o comportamento de fluidos de perfuração (ASME, 2005).

$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n \quad (3.2)$$

Onde τ_0 , k e n são os parâmetros do modelo e representam, respectivamente, tensão crítica de escoamento, fator de consistência e índice de comportamento do fluido. As variáveis τ e γ representam a tensão cisalhante e a taxa de deformação, respectivamente (ANCEY & BATES, 2017).

3.2.5 Composição das bases orgânicas

A composição das bases orgânicas que constituem ambos os fluidos de perfuração utilizados foi determinada através de cromatográfica gasosa acoplada a um espectrômetro de massa no equipamento CGMS – QP2010 Plus - Shimadzu.

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

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

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

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

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

O método cromatográfico utilizado foi o mesmo descrito em Santos *et al*. 2014 e consiste em: coluna capilar modelo Rxi-1ms, volume de injeção 0,2 μL , temperatura de injeção 300 $^{\circ}\text{C}$, temperatura do detector 250 $^{\circ}\text{C}$, temperatura da fonte de íons 250 $^{\circ}\text{C}$ e taxa de aquecimento de 40 $^{\circ}\text{C}$ a 250 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2.6 Propriedades Dielétricas

As propriedades dielétricas dos fluidos de perfuração, de suas bases orgânicas, do cascalho seco e do cascalho contendo 10% de fase orgânica foram mensuradas por meio do analisador RF Fieldfox Keysight N9913A utilizando a sonda N1501A *High Performance* à temperatura ambiente. Os parâmetros utilizados nas análises foram: potência de -45 dBm, IFBW de 10 Hz e faixa de frequência entre 300 MHz e 4 GHz. Foram realizadas 5 medidas para cada amostra e determinado os valores médios de ϵ' , ϵ'' e $\text{tg } \delta$.

3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental utilizada neste trabalho, ilustrada na Figura 3.2, opera em regime batelada e é composta pela cavidade do forno (1), com dimensões 90 \times 60 \times 18 cm^3 (Comprimento \times Largura \times Altura), equipada com seis fontes emissoras de micro-ondas (2) com capacidade individual de 1 kW e frequência de 2,45 GHz, condensador (3)

e reservatório do líquido condensado (4). Os vapores gerados durante a operação de secagem são succionados pelo exaustor de 1,5 HP (5). Os vapores que não são retirados pelo exaustor, e que eventualmente condensam no interior da cavidade, são recolhidos em um reservatório de líquido localizado na parte inferior da cavidade (6).

A pressão interna da cavidade é monitorada por um manômetro (7) e seu controle é realizado através de um inversor de frequência ligado ao exaustor. A temperatura do leito é indicada em três diferentes pontos por termopares do tipo K inseridos através da parte superior da cavidade entre os magnetrons (8). A temperatura dos vapores é indicada por um sensor de temperatura do tipo PT100 (9) e ambas podem ser controladas por um sistema de controle do tipo *on-off*. Neste controle, quando a temperatura atinge determinados percentuais do valor de *set point*, as fontes são desligadas e religadas automaticamente pelo sistema. Toda aquisição de dados de temperatura, pressão e tempo de aquecimento são registradas por um computador.

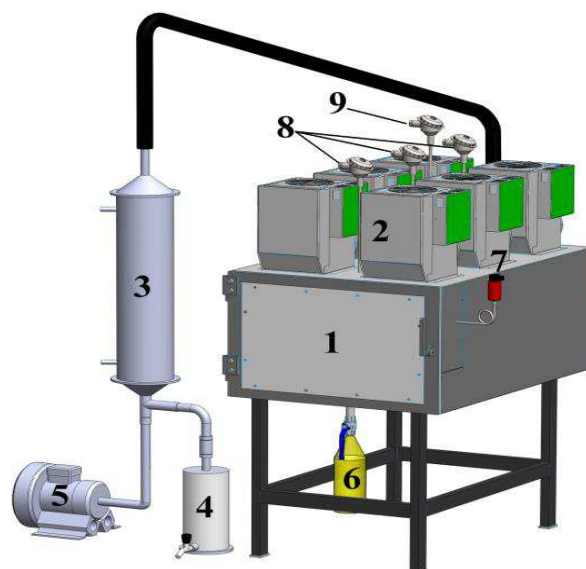


Figura 3.2 – Unidade Experimental.

A Figura 3.3 mostra a interface do sistema de operação e controle do forno. Tal sistema, permite ao operador definir quais fontes serão utilizadas no ensaio, bem como a temperatura de *set point*, a temperatura de segurança e o tempo de aquecimento. Além disso é possível acompanhar o perfil de temperatura no interior da cavidade e os perfis de aquecimento do material nos três pontos de aferição.

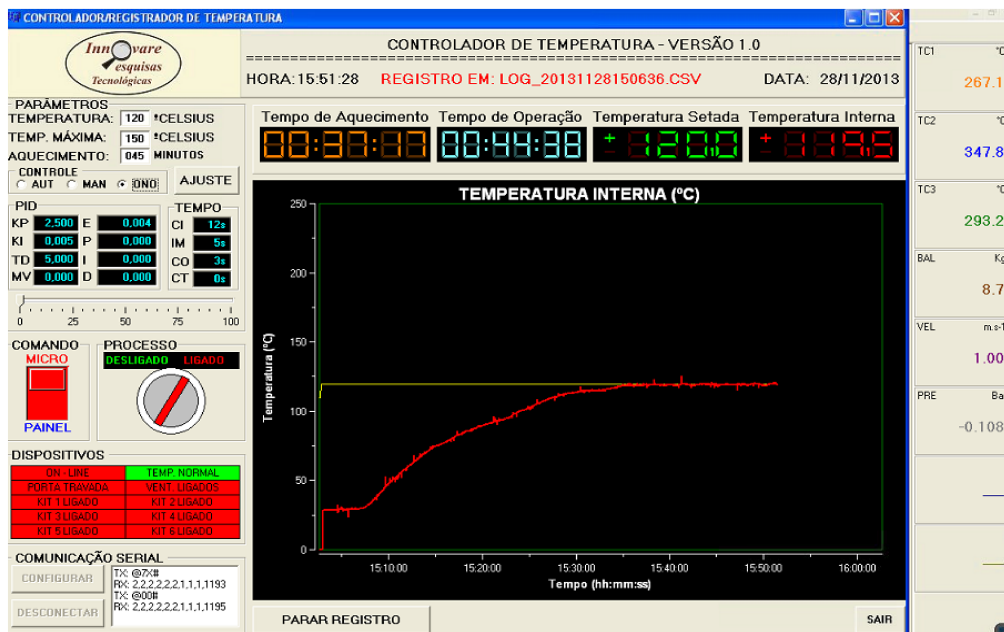


Figura 3.3 – Interface do sistema de operação e controle da unidade.

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

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material a ser descontaminado consiste da mistura de cascalho e fluido de perfuração preparada antes de cada série de ensaios e a contaminação foi estabelecida em função da porcentagem mássica de fase orgânica na mistura.

Como citado na seção 3.1, ao longo do desenvolvimento deste trabalho ocorreu a troca do tipo de fluido sintético utilizado nas perfurações dos poços em território nacional. Por esse motivo, nos ensaios de secagem que constituíram este estudo, a contaminação do cascalho se deu primeiramente apenas por fluido BRMUL e após a troca dos fluidos, foi utilizado também o fluido OLEDRILL, para estabelecer o teor orgânico inicial do material.

Como o cascalho utilizado em todos os ensaios foi proveniente de uma perfuração realizada com o uso do fluido BRMUL base n-parafina, com a troca dos fluidos, em parte dos ensaios, o material estava contaminado tanto por n-parafina quanto por olefina interna

(base sintética do fluido OLEDRILL). Segundo Petri (2014) o comportamento destes dois fluidos frente as micro-ondas é semelhante e por esse motivo, para se referir aos contaminantes presentes no cascalho será utilizado o termo genérico “fase orgânica”.

O método de retorta foi aplicado para medir o teor orgânico e o teor de água no cascalho, antes e após a secagem. Para isso, foi utilizada o kit Retorta Fann de 50 mL apresentado na Figura 3.4. Esse procedimento consiste basicamente em aquecer certa quantidade de cascalho contaminado até que todo fluido seja evaporado. Os vapores são condensados e recolhidos em uma proveta e as concentrações são determinadas segundo o procedimento recomendado pelo *American Petroleum Institute* (2005).



Figura 3.4 – Kit Retorta Fann.

3.4.1 Ensaios Exploratórios

Apesar da unidade experimental (Figura 3.2) ser a mesma utilizada em trabalhos anteriores (PEREIRA, 2013, PANISSET, 2014 e SANTOS, 2014), no início do desenvolvimento desta tese foram realizadas algumas modificações visando, essencialmente, aumentar a segurança da operação.

Devido a presença dos vapores orgânicos gerados durante os ensaios de secagem, que possuem alto grau de inflamabilidade, o processo deve ser conduzido com algumas medidas de segurança e uma delas é a retirada desses vapores de modo eficiente.

Para melhorar o sistema de exaustão dos gases, houve uma diminuição do volume da cavidade do forno ao reduzir a dimensão vertical de 35 para 18 cm, como pode ser

visto na Figura 3.5. Além disso, foram inseridos mais dois pontos de sucção, totalizando 3 pontos, todos localizados na parede posterior do equipamento.



Figura 3.5 – Redução da cavidade interna da unidade experimental.

Para melhorar a distribuição do material no interior do forno, os vários recipientes de borossilicato foram substituídos por um único recipiente em aço inox, de dimensões $80 \times 54 \times 5 \text{ cm}^3$ (C \times L \times A), como pode ser observado na Figura 3.6. Com a utilização deste novo recipiente, o material a ser descontaminado passou a ocupar praticamente toda a superfície da cavidade do forno, reduzindo assim, as perdas internas de energia devido a reflexão das micro-ondas.



Figura 3.6 – Recipiente em Aço Inox.

3.4.1.1 Efeito da Potência do Exaustor (Pressão interna)

Devido as alterações realizadas na unidade experimental, fez-se necessário avaliar a influência da exaustão dos gases gerados durante o processo de secagem na descontaminação do cascalho de perfuração. Para tal, foram realizados ensaios utilizando 50, 60, 70, 80 e 90% da potência do sistema de exaustão. Esses valores foram atingidos graças a utilização de um inversor de frequência acoplado ao exaustor e o controle foi realizado via LabVIEW. A interface do controle é mostrada na Figura 3.7. Os valores relativos a pressão interna da cavidade obtidos para as diferentes potências do exaustor testadas são apresentadas na Tabela 3.1.

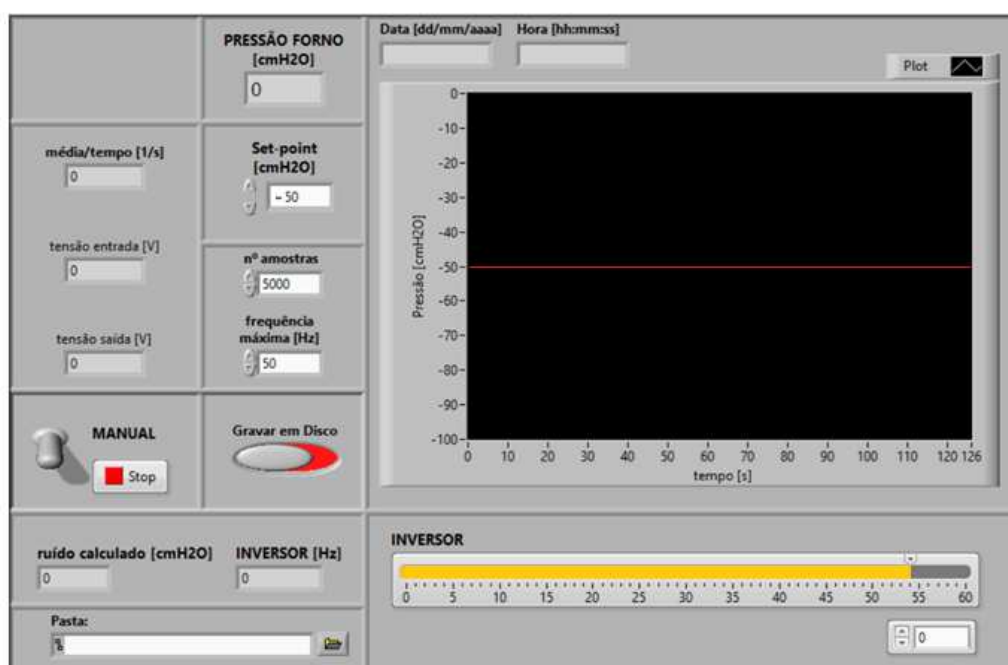


Figura 3.7 – Interface do *software* responsável pelo controle da Pressão na cavidade do forno.

Tabela 3.1 – Relação entre a potência do sistema de exaustão e a pressão interna da cavidade.

Potência do exaustor (%)	50	60	70	80	90
Pressão interna (mmH ₂ 0)	-357	-490	-673	-816	-918

Para a execução de cada teste, como mostrado na Tabela 3.2, foram utilizados 8 kg de cascalho contaminado com aproximadamente 20,8% de fluido, sendo 11% de fase orgânica e 9,8% de água, 6 kW de potência, 48 min de aquecimento, resultando em 0,6 kWh.kg⁻¹ de energia específica.

A energia específica (EE) é um parâmetro muito utilizado em processos de aquecimento por micro-ondas e é definido como a quantidade de energia fornecida por unidade de massa.

A temperatura do vapor foi mantida em 100 °C e a temperatura do leito foi acompanhada durante todo o ensaio. Como resposta foi avaliado o teor residual orgânico presente nos cascalhos de perfuração após a secagem por micro-ondas.

Tabela 3.2 – Condições experimentais do conjunto de ensaios relativos ao efeito da Pressão.

Potência do exaustor: 50, 60, 70, 80 e 90%	
Massa de material: 8 kg	Potência aplicada: 6 kW
Teor inicial orgânico: 11%	Tempo de Aquecimento: 48 min
Teor inicial de água: 9,8%	Energia Específica: 0,6 kWh.kg ⁻¹
Temperatura <i>set point</i> : 100°C (Vapor)	

3.4.1.2 Cinética de Secagem

Para avaliar a cinética de secagem do cascalho de perfuração por micro-ondas, seis ensaios foram realizados com diferentes tempos de secagem: 30, 45, 55, 70, 85 e 100 min de aquecimento e como resposta obteve-se o teor residual de fase orgânica (%). As condições experimentais desse conjunto de ensaios são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Condições experimentais do conjunto de ensaios relativos ao estudo cinético.

Tempo de Aquecimento: 30, 45, 55, 70 e 100 min	
Massa de material: 9 kg	Potência aplicada: 6 kW
Teor inicial orgânico: 10,6%	Pressão: -500 ± 50 mmH ₂ O
Teor inicial de água: 9,4%	Temperatura <i>set point</i> : 100°C (Vapor)

O modelo cinético de Page (Equação 3.3) foi utilizado para descrever a remoção de fase orgânica.

$$R_F = \exp(-kt^n) \quad (3.3)$$

Em que R_F é a razão de fase orgânica, t é o tempo de aquecimento, k e n são parâmetros do modelo em que k representa a taxa de secagem. Neste caso, a razão de fase orgânica (R_F) é expressa pela equação 3.4:

$$R_F = \frac{Y - Y_E}{Y_0 - Y_E} \quad (3.4)$$

Em que Y é o teor residual de fase orgânica, Y_0 é o teor inicial de fase orgânica presente no cascalho antes da secagem e Y_E é o teor de equilíbrio de fase orgânica (assumido como sendo 1%, assim como PEREIRA *et al.*, 2015).

Após calcular a razão de fase orgânica (R_F) utilizando os dados de secagem, os parâmetros do modelo foram determinados através de análise estatística via regressão não-linear da razão de fase orgânica em função do tempo de secagem. Este modelo foi adotado com base em trabalhos reportados na literatura (PILLAI, 2013; TAHMASEBI *et al.*, 2013), que mostraram bons resultados ao ajustar o modelo de Page na secagem de diferentes produtos via micro-ondas.

Além do modelo de Page, um novo modelo, representado pela Equação 3.5, foi proposto para representar a cinética de secagem do cascalho via micro-ondas. Inspirado no modelo apresentado por Nair *et al.* (2016), que apresentou a inserção de um parâmetro que representasse o comportamento do material frente a radiação micro-ondas, o novo modelo propõe que, além das propriedades dielétricas do material, sejam incorporadas também propriedades do processo, como potência do equipamento e massa utilizada.

Como apresentado por Petri (2017) a tangente de perda é função da concentração de fluido presente no cascalho de perfuração. Desde modo, o objetivo deste modelo é conseguir prever a taxa de secagem em função dos parâmetros do processo e da concentração inicial do material.

$$\frac{Y}{Y_0} = \exp\left(-k.tg\delta.\left(\frac{P}{m}\right)^n.t^n\right) \quad (3.5)$$

Em que Y representa o teor residual de fase orgânica, Y_0 é o teor inicial, k e n são os parâmetros do modelo, $tg \delta$ é a tangente de perda dielétrica, P , a potência utilizada nos ensaios e m , a massa de cascalho inicial.

3.4.2 Simulações Numéricas

Com o intuito de verificar a distribuição de campo elétrico gerado no interior da cavidade do forno devido à incidência das micro-ondas foram realizadas simulações numéricas através do software *COMSOL Multiphysics 4.4*.

A modelagem numérica de aquecimento via micro-ondas inclui o acoplamento de dois fenômenos físicos, o eletromagnetismo e a transferência de calor. A Equação geral do balanço de energia, considerando o material incompressível e calor específico constante é apresentada na Equação 3.6.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \dot{p} \quad (3.6)$$

Onde ρ representa a densidade real do material, C_p o calor específico a pressão constante, T , a temperatura, t , o tempo, k , a condutividade térmica do material e \dot{p} corresponde ao termo de geração de calor por volume no elemento finito.

Segundo DEV *et al.* (2012) o termo volumétrico de geração de calor (\dot{p}) pode ser expresso em termos da potência dissipada (P_d) através da Equação 3.7 para o sistema de coordenadas cartesianas. Já a potência dissipada é obtida através da modelagem do campo eletromagnético em um material dielétrico e 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 3.8.

$$\dot{p} = \frac{\partial P_{d(x)}}{\partial V} + \frac{\partial P_{d(y)}}{\partial V} + \frac{\partial P_{d(z)}}{\partial V} \quad (3.7)$$

$$P_d = 2\omega \varepsilon_0 \varepsilon'' |E|^2 + 2\omega \mu_0 \mu'' |H|^2 \quad (3.8)$$

Onde ω representa a frequência angular da onda, ε_0 , a permissividade elétrica no vácuo, ε'' , o fator de perda dielétrica, V , volume, μ_0 corresponde a permeabilidade elétrica no vácuo e μ'' representa a parte imaginária da permeabilidade elétrica do material.

Já a distribuição do campo elétrico (E) e do campo magnético (H) são obtidas através das correlações de Maxwell (ZHAO *et al.*, 2011) e estão apresentadas nas Equações 3.9 e 3.10, respectivamente

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times E \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon'} \nabla \times H - \frac{2\pi f \varepsilon''}{\varepsilon'} E \quad (3.10)$$

Em que ε' corresponde a constante dielétrica do material e f é a frequência da onda.

Para a execução das simulações, as paredes metálicas da cavidade foram consideradas como condutores elétricos perfeitos e as propriedades físicas e elétricas do cascalho que foram utilizadas nos cálculos são mostradas na Tabela 3.4. Estas propriedades foram consideradas constantes ao longo de todas as simulações e na ausência das propriedades térmicas do cascalho de perfuração (condutividade térmica e calor específico) foram utilizadas as aproximações propostas por Rossi *et al.* (2017).

Tabela 3.4 – Propriedades do cascalho utilizadas nas simulações numéricas.

Propriedade	Valor
Permissividade Relativa [-]	3,82-0,95j
Condutividade térmica [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	2,5
Densidade Bulk [kg.m ⁻³]	1300
Calor específico a pressão constante [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	4856

As condições iniciais de propagação da onda na porta retangular e no guia de onda foram determinadas através do campo elétrico transversal com modo 10 (TE₁₀) e intensidade 1000 W, assim como em estudos realizados por Dev *et al.* (2012). Os cálculos de campo elétrico foram realizados no domínio da frequência e os cálculos térmicos no domínio do tempo. Também foram executados testes de independência de malha, nos quais foram constatados a independência da malha após 385.242 células, sendo esta a quantidade de células utilizadas para representar a geometria da cavidade.

Foram realizadas simulações numéricas para verificar o perfil do campo elétrico no interior da cavidade e o perfil de temperatura no cascalho, assim como para obter a temperatura média do material na região do leito em que está localizado o termopar inserido entre os magnetrons 3 e 4. Os cálculos foram realizados considerando tempo de aquecimento igual a 10 minutos. Como o campo elétrico no interior do forno varia de acordo com a potência aplicada e a posição da fonte de emissão de micro-ondas, foram realizadas simulações utilizando 6 magnetrons (1-2-3-4-5-6), 4 (1-2-5-6), 3 (1-4-5) e apenas 2 magnetrons ligados (3-4) como é mostrado na Figura 3.8.

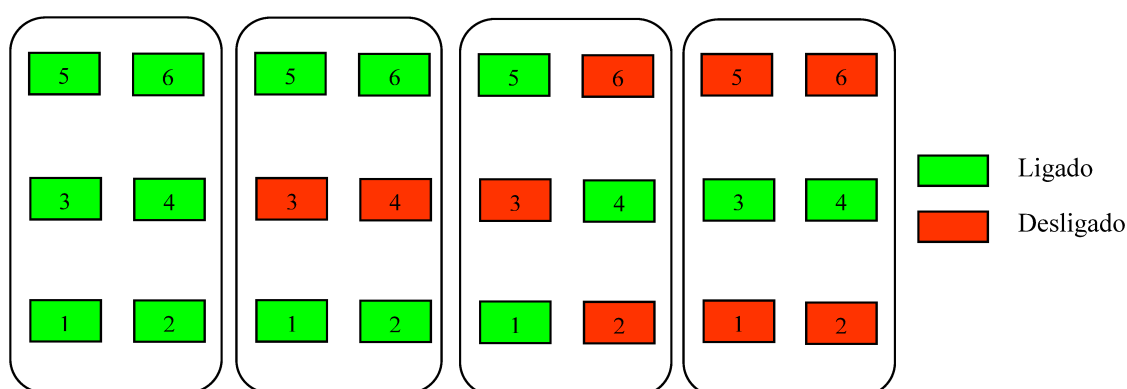


Figura 3.8 – Configuração das fontes de emissão de micro-ondas.

A fim de verificar locais de maior e menor incidência de radiação e comparar com o campo elétrico obtido pelas simulações foram realizados ensaios de secagem utilizando as mesmas configurações de acionamento dos magnetrons mostradas na Figura 3.8. As condições experimentais desse conjunto de ensaios são apresentadas na Tabela 3.5. Como houve variação da potência aplicada, o tempo de aquecimento foi ajustado de modo que todos os ensaios fossem conduzidos com a mesma energia específica: 0,45 kWh.kg⁻¹.

Tabela 3.5 – Condições do conjunto de ensaios relativos ao mapeamento da secagem.

Potência aplicada: 2, 3, 4 e 6 kW	
Massa de material: 12 kg	Temperatura <i>set point</i> : 120°C (Vapor)
Teor inicial orgânico: 10,5%	Pressão: - 500 ± 50 mmH ₂ O
Teor inicial de água: 9,5%	Energia Específica: 0,45 kWh.kg ⁻¹

Após a secagem foi realizado o mapeamento dos níveis de descontaminação do cascalho em diferentes regiões do equipamento. Para isso o cascalho, depois de seco, foi dividido em 12 regiões iguais de 20×18 cm (Comprimento \times Largura) como pode ser visualizado na Figura 3.9. Cada parte foi homogeneizada e retirada uma alíquota de aproximadamente 50 g para a realização do procedimento de retorta. Cada teste foi realizado em duplicada e o desvio padrão do teor residual orgânico observado para uma mesma região foi inferior 0,2%.



Figura 3.9 – Material após a secagem e suas divisões.

3.4.3 Planejamento de Experimentos

A partir dos resultados obtidos nos ensaios do mapeamento da descontaminação, a melhor configuração de magnetrons ligados foi adotada em um planejamento de experimentos do tipo composto central ortogonal (PCC) com três variáveis independentes: temperatura do leito (X_1), tempo de aquecimento (X_2) e massa de cascalho (X_3). O percentual de remoção de fase orgânica (Y) foi a variável resposta analisada. Foram realizados 17 experimentos, sendo 3 réplicas no ponto central. O intervalo de cada variável foi adotado através de testes preliminares.

A Tabela 3.6 apresenta a matriz do Planejamento na sua forma adimensional (codificada) obtida com o uso do *software* Statistica 7.1. Já a Tabela 3.7 apresenta a relação dos valores de cada variável independente com sua forma codificada.

Tabela 3.6 – Matriz de experimentos do PCC.

Ensaio	X_1 (Temperatura)	X_2 (Tempo)	X_3 (Massa)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9	-1,35	0	0
10	+1,35	0	0
11	0	-1,35	0
12	0	+1,35	0
13	0	0	-1,35
14	0	0	+1,35
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Tabela 3.7 – Relação entre os valores das variáveis independentes e sua forma codificada.

Nível	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa (kg)
-1,35	146	109,5	9,6
-1	160	120	11
0	200	150	15
+1	240	180	19
+1,35	254	190,5	20,4

Já as equações de codificação das variáveis analisadas são mostradas nas Equações 3.11 – 3.13.

$$X_1 = 2 \left(\frac{T(^{\circ}\text{C}) - 200}{240 - 160} \right) \quad (3.11)$$

$$X_2 = 2 \left(\frac{t(\text{min}) - 150}{180 - 120} \right) \quad (3.12)$$

$$X_3 = 2 \left(\frac{M(\text{kg}) - 15}{19 - 11} \right) \quad (3.13)$$

O efeito de cada variável assim como de suas interações sobre a descontaminação do cascalho de perfuração foi avaliado através da técnica de superfície de resposta (MYERS & MONTGOMERY, 2009). O ajuste dos dados, representado pela Eq. 3.14, foi realizado através do método dos mínimos quadrados pelo *software* Statistica 7. A análise de variância da regressão foi feita com base no quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2) e o nível de significância dos parâmetros adotado foi de 5%.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=2}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.14)$$

Onde β_0 é ponto de interseção do modelo, $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ se referem aos efeitos lineares de cada uma das três variáveis analisadas neste trabalho, $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$ se referem aos efeitos quadráticos, e $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$, aos efeitos de interação dupla.

A partir do desenvolvimento da técnica de superfície de resposta, é possível estimar e analisar a existência de pontos de ótimo (máximo ou mínimo) para a função obtida a partir dos resultados experimentais (MONTGOMERY, 2008). A técnica da análise canônica foi empregada para determinar as condições ótimas das variáveis independentes do planejamento de experimentos que promovam a maximização da remoção da fase orgânica presente no cascalho de perfuração. A forma canônica do modelo ajustado é representada pela Equação 3.15.

$$Y = Y_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \lambda_3 w_3^2 \quad (3.15)$$

De acordo com Box *et al.* (1978), com a técnica do modelo canônico, a função resposta passa a ser expressa em termos de novas variáveis w_1, w_2 e w_3 , cujos eixos correspondem aos eixos principais do sistema de contornos. Nesse novo sistema de coordenadas, o ponto estacionário passa a ser a origem do sistema e através da análise do

sinal das raízes características do modelo (λ_i) é possível determinar a natureza do ponto estacionário: Se todas as raízes possuírem sinal negativo, o ponto estacionário representa um ponto de máximo; se forem positivas, o ponto estacionário é um ponto de mínimo; já se as raízes características possuírem sinais opostos, será um ponto de sela. Y_0 representa o valor estimado da resposta no ponto estacionário. Neste trabalho, a análise canônica foi implementada utilizando o *software* Maple 17.

3.4.4 Cromatografia Gasosa

Um dos parâmetros analisados para que novas tecnologias de descontaminação de resíduos de perfuração sejam implantadas é a possibilidade da reutilização do fluido de perfuração após o processo. Técnicas como biorremediação, incineração e dessorção térmica têm se mostrado bastante efetivas na redução do teor orgânico presente nos cascalhos de perfuração, porém, excluem a possibilidade de reutilização do fluido (BALL *et al.*, 2012).

Apesar do aquecimento por micro-ondas promover a quebra da emulsão óleo/água que constitui o fluido de perfuração, através do sistema de exaustão e condensação dos vapores gerados durante a secagem, foi possível o recolhimento dos líquidos inicialmente presentes no fluido após cada ensaio.

Visando a reutilização da fase orgânica condensada na formulação de novas cargas de fluidos de perfuração, foram realizadas análises via cromatografia gasosa para verificar se o aquecimento por micro-ondas ou alguma condição utilizada na execução do planejamento de experimentos foi capaz de alterar os compostos orgânicos presente nos fluidos de perfuração utilizados. Para tal, amostras da fase orgânica condensada nos 17 ensaios do planejamento de experimentos foram recolhidas e injetadas em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, modelo CGMS – QP2010 Plus - Shimadzu.

O método cromatográfico utilizado foi o mesmo utilizado nas análises para determinar a composição das bases orgânicas que constituem os fluidos BRMUL e OLEDRILL, descrito no item 3.2.5 deste capítulo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

P

Primeiramente, serão apresentados neste capítulo, os resultados relativos a caracterização tanto do cascalho quanto dos fluidos de perfuração que foram utilizados nos ensaios de secagem.

Também serão mostrados e discutidos os principais resultados obtidos nos testes exploratórios que visaram avaliar a influência da pressão no processo e também verificar a cinética de secagem do material. Na sequência, a distribuição do campo elétrico e da temperatura, ambos obtidos via simulações numéricas, serão comparados com o perfil de descontaminação do cascalho ao longo da cavidade e os resultados relativos a otimização do processo, através da execução de um PCC juntamente com a análise canônica, serão então apresentados e discutidos. Já a qualidade do líquido orgânico condensado e recuperado ao longo dos ensaios será avaliada através dos resultados obtidos nas análises cromatográficas. Por fim serão apresentados os dados relativos ao projeto de um novo protótipo de secagem de cascalho por micro-ondas concebido durante a execução deste trabalho e que já se encontra em fase de construção.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Distribuição Granulométrica do Cascalho

A distribuição granulométrica do cascalho é apresentada na Figura 4.1. Foi observado que aproximadamente cerca de metade das partículas do cascalho tem

diâmetro inferior a 20 μm e que 95% das partículas apresentaram diâmetro inferior a 100 μm , o que classifica este material entre a faixa da argila e da areia fina (SWITZER, 2013).

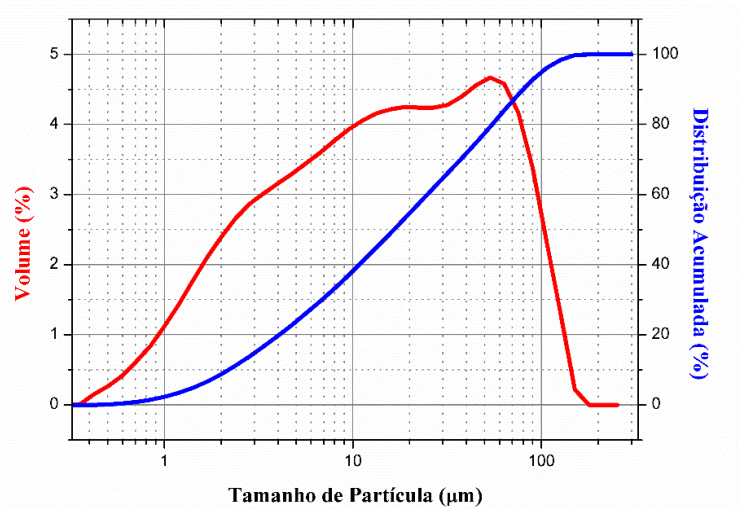


Figura 4.1 – Distribuição Granulométrica do Cascalho de Perfuração.

O ajuste dos dados referentes a distribuição acumulativa segundo o modelo RRB é apresentado na Tabela 4.1. Nota-se que o $dp_{63,2}$, assumiu o valor de 27,53 μm , comprovando o quão fino é o material se comparado com o cascalho utilizado em trabalhos anteriores (Pereira, 2014) que apresentava $dp_{63,2}$ igual a 778 μm .

Tabela 4.1 – Parâmetros do modelo RRB para a distribuição granulométrica do cascalho de perfuração.

RRB:	$X = 1 - \exp\left[-\left(dp/dp_{63,2}\right)^n\right]$		
$dp_{63,2}$	n	R^2	
27,53 μm	0,82	0,995	

4.1.2 Fluorescência de Raio-X

A Tabela 4.2 apresenta a composição mássica dos óxidos do cascalho de perfuração obtida por fluorescência de Raio-X. Observa-se que os principais elementos presentes no cascalho são Ferro, Silício, Bário, Alumínio e Cálcio. O grande percentual de Bário encontrado no cascalho está relacionado à adição de barita ao fluido de perfuração, uma vez que este é um composto adensante largamente utilizado pela indústria petrolífera na formulação de fluidos de perfuração (ASME, 2005). Já a alta concentração dos óxidos de

ferro deve-se ao fato do cascalho utilizado neste trabalho ser proveniente de um poço *onshore* tipicamente argiloso.

Tabela 4.2 – Composição mineral do cascalho de perfuração, em massa.

Elemento Químico	Fe	Si	Ba	Al	Ca	K	Sr	Mg	Zr	Ti	S
Porcentagem	36,0	18,1	11,7	10	8,5	3,8	3,7	2,4	2,2	1,7	0,9

4.1.3 Reologia dos Fluidos de Perfuração

Analisando o comportamento reológico dos fluidos de perfuração utilizados neste trabalho, nota-se na Figura 4.2, que ambos os fluidos apresentaram decaimento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento e a existência de uma tensão limite de escoamento (τ_0) o que os caracteriza como fluidos pseudoplásticos.

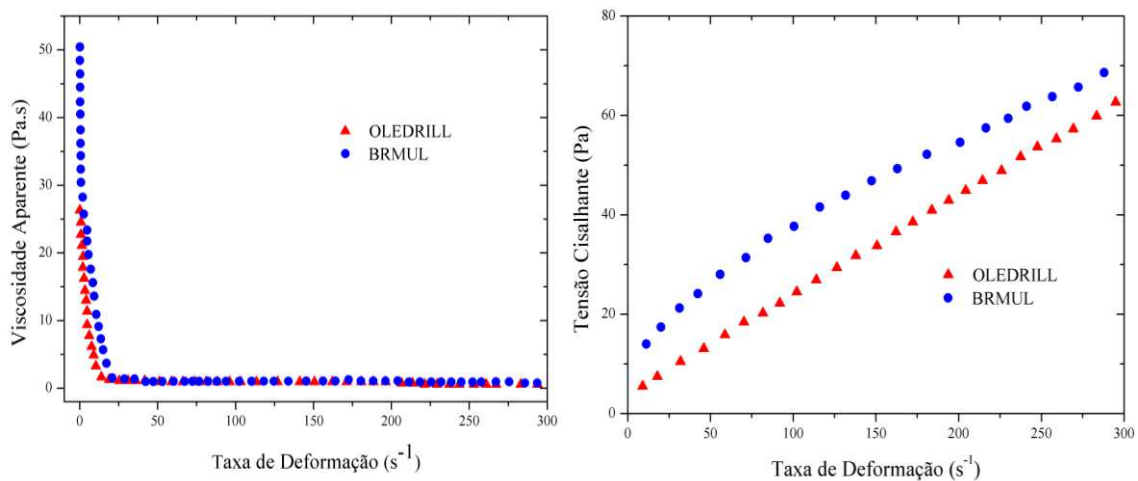


Figura 4.2 – Comportamento reológico dos fluidos de perfuração.

Os dados de tensão cisalhante e taxa de cisalhamento de cada fluido foram ajustados segundo o modelo de Herschel-Bulkley (ANCEY & BATES, 2017) e em ambos os casos, o quadrado do coeficiente de correlação (R^2) foi superior a 0,998. Os valores obtidos para os parâmetros do modelo foram: tensão limite de escoamento (τ_0), 3,471 e 2,295 Pa, fator de consistência (k), 0,217 e 0,320, e índice de comportamento (n), 0,794 e 0,918 para os fluidos BRMUL e OLEDRILL, respectivamente

4.1.4 Composição das bases orgânicas

A Figura 4.3 apresenta os cromatogramas obtidos ao se analisar as bases orgânicas que constituem os fluidos de perfuração utilizados neste trabalho.

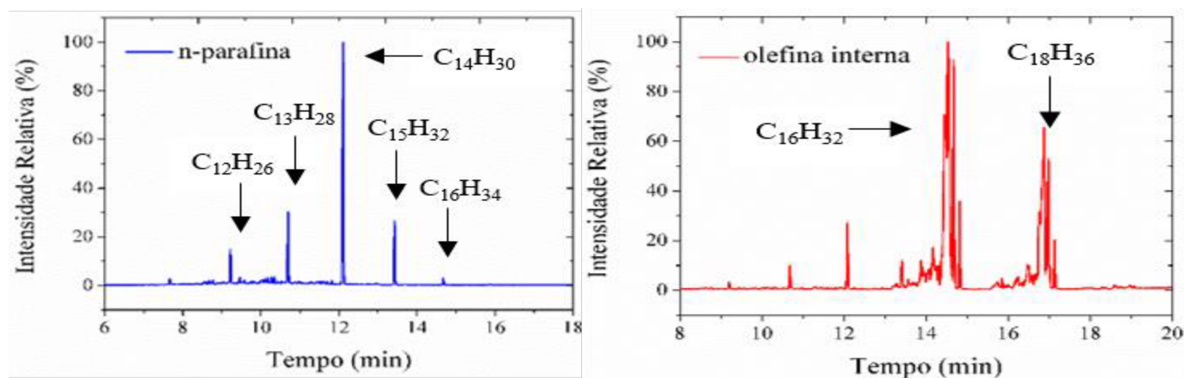


Figura 4.3 – Cromatogramas referentes a n-parafina e olefina interna utilizadas na preparação dos fluidos de perfuração tipo BRMUL e OLEDRILL, respectivamente.

Nota-se que a n-parafina, base do fluido BRMUL, é composta por hidrocarbonetos de cadeia lineares, contendo de 12 a 16 carbonos. Já a olefina interna, base orgânica do fluido OLEDRILL é composta por alcenos, principalmente hexadeceno e octadeceno.

4.1.5 Propriedades Dielétricas

Os valores das propriedades dielétricas dos materiais utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 4.3. Como pode ser observado, as bases orgânicas, isto é, n-parafina e olefina puras, apresentaram baixos valores de tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) e por esse motivo podem ser consideradas como materiais transparentes frente a ação das micro-ondas.

Ao se comparar os valores das propriedades dielétricas dos dois tipos de fluido de perfuração utilizados, fluido BRMUL base n-parafina e fluido OLEDRILL base olefina interna, nota-se que eles são bastante próximos. O mesmo ocorre ao se avaliar os valores das propriedades dielétricas referentes ao cascalho contaminado pelas diferentes bases, bem como pela mistura de ambas. Tal fato corrobora o comportamento observado por Petri *et al.* (2015), que mostraram que o perfil de aquecimento de ambos os fluidos utilizando a radiação por micro-ondas é semelhante.

Esses autores também mostraram que, é possível obter a mesma eficiência de remoção de fase orgânica aderida aos cascalhos de perfuração contaminados com estes dois fluidos, desde que, respeitada a mesma razão óleo/água presente no fluido, e que quando utilizado cascalho contaminado com fluido base olefina, a temperatura do processo atinja a temperatura de ebulição dos compostos presentes neste tipo base, que são um pouco superiores aos dos alcanos que constituem a n-parafina (aproximadamente 320°C para a olefina e 280°C para a n-parafina).

Tabela 4.3 – Propriedades dielétricas dos materiais.

Material	ϵ'	ϵ''	tg δ
Água	78,2	10,3	0,13
n-Parafina pura	2,54	0,08	0,03
Olefina pura	2,58	0,15	0,06
Fluido BRMUL	12,91	2,14	0,17
Fluido OLEDRILL	13,78	2,61	0,19
Cascalho SECO	3,13	0,39	0,12
Cascalho (10% n-parafina)	6,69	2,08	0,31
Cascalho (10% olefina)	6,28	2,13	0,34
Cascalho (5% n-parafina e 5% olefina)	6,37	2,09	0,33

Ainda sobre os valores das propriedades dielétricas apresentados na Tabela 4.3, destaca-se o valor obtido para a tangente de perdas do cascalho seco. O valor desta propriedade foi superior a 0,1, o que classifica o cascalho como um bom absorvedor da radiação micro-ondas. Este resultado indica que, na secagem de cascalho de perfuração via micro-ondas, a água não é o único componente dielétrico presente, uma vez que o cascalho também é capaz de absorver a radiação e convertê-la em calor. Este fato certamente está relacionado com a composição do cascalho, uma vez que, os óxidos de ferro e magnésio que estão presentes no material, são considerados bons absorvedores de micro-ondas (CLARK *et al.*, 2000).

4.2 ENSAIOS EXPLORÁTORIOS

4.2.1 Efeito da Pressão

A Tabela 4.4 traz os resultados obtidos nos ensaios que visaram avaliar a influência que a pressão na cavidade do forno possui na descontaminação do cascalho de perfuração. Observando os valores referentes ao teor residual orgânico obtido em cada ensaio, nota-se que no menor nível de exaustão testado (maior pressão interna), isto é, quando utilizado o exaustor com 50% de sua potência, maior foi a descontaminação do material.

Tabela 4.4 – Efeito da pressão na descontaminação de cascalhos de perfuração via micro-ondas.

Potência do exaustor (%)	Pressão interna (mmH₂O)	Teor residual orgânico (%)	Remoção de fase orgânica (%)
50	-357	3,5 ± 0,2	67,9 ± 1,2
60	-490	3,8 ± 0,1	65,1 ± 1,1
70	-673	4,2 ± 0,2	62,1 ± 1,9
80	-816	4,8 ± 0,1	57,3 ± 1,7
90	-918	5,2 ± 0,2	52,4 ± 2,0

À medida que a potência do equipamento foi sendo elevada e conseqüentemente a pressão foi sendo reduzida, nota-se a diminuição da remoção da fase orgânica aderida aos cascalhos. Esta redução se torna mais evidente quando comparado o valor intermediário com os extremos testados, isto é, 50, 70 e 90% da potência do equipamento. Tal comportamento pode ser explicado pela Figura 4.4, que traz as curvas de temperatura do leito ao longo dos ensaios de secagem.

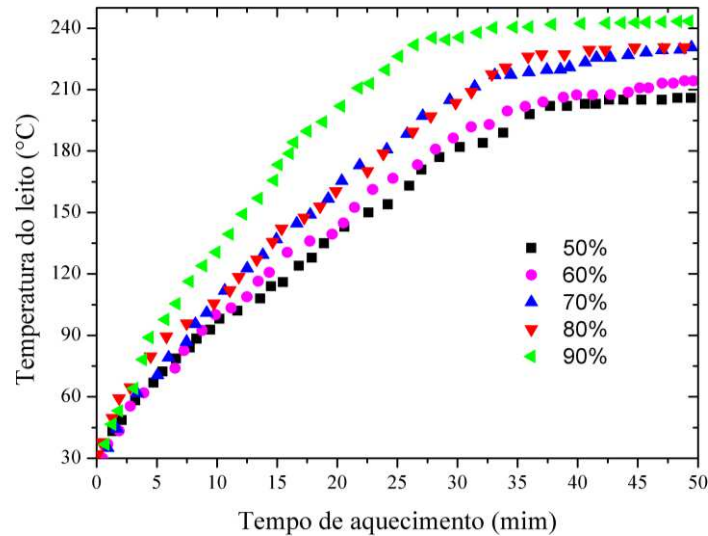


Figura 4.4 – Curvas de aquecimento do material em ensaios com diferentes níveis de exaustão.

Ao observar as curvas de aquecimento apresentadas na Figura 4.4, é possível perceber três taxas de aquecimento distintas, uma vez que as distribuições de temperatura entre os ensaios que utilizaram 50 e 60% da potência do exaustor são semelhantes entre si, e que o mesmo ocorreu entre os ensaios que utilizaram 70 e 80% da potência total do equipamento.

Resultados apresentados por Robinson *et al.* (2010), Pereira *et al.* (2014) e Santos *et al.* (2014) mostraram que menores taxas de aquecimento são responsáveis por maiores níveis de remoção da fase orgânica aderida aos cascalhos de perfuração. Isto pode ser explicado pelo fato de que em um aquecimento mais lento, o aquecimento e o arraste dos compostos orgânicos pelo vapor de água gerado no interior dos sólidos contaminados é favorecido.

A maior presença de vapores gerados durante a secagem pelo uso de apenas 50% da potência do exaustor fez com que a temperatura do leito aumentasse de forma mais lenta, talvez por uma possível competição na absorção da radiação micro-ondas entre tais vapores e o cascalho disposto no leito. Essa menor taxa de aquecimento favoreceu a remoção da fase orgânica aderida aos cascalhos aumentando a eficiência do processo.

Entretanto, para garantir a segurança da operação de secagem de cascalho de perfuração através do aquecimento por micro-ondas, os vapores orgânicos gerados devem ser rapidamente retirados do sistema devido ao seu alto grau de inflamabilidade. Por esse

motivo não foram realizados ensaios em atmosferas com pressões positivas e a partir dos resultados obtidos nesse estudo, adotou-se o valor de -500 mmH₂O como pressão de referência para execução dos demais ensaios de secagem.

A injeção de gás inerte ao sistema foi avaliada em trabalhos anteriores (SANTOS *et al.*, 2014) e se mostrou com uma boa alternativa não apenas para aumentar a segurança da operação como também foi responsável por melhorar a eficiência do processo. Apesar da unidade experimental utilizada possuir sistema de injeção de inerte, optou-se por não o utilizar devido ao grande número de ensaios presentes neste trabalho o que oneraria de modo substancial a pesquisa.

4.2.2 Cinética de Secagem

A Tabela 4.5 apresenta a variação do teor residual orgânico com o tempo de aquecimento nos ensaios que visaram avaliar a cinética de secagem do cascalho de perfuração. Como esperado, quanto maior o tempo de secagem, melhor é a descontaminação dos cascalhos de perfuração. Nota-se que o teor orgânico residual decai até atingir o patamar de 1%, quando se torna praticamente estável. Também se pode observar que, nas condições estudadas, 9 kg de material sendo 10,6% de fase orgânica e 6 kW de potência, ao utilizar uma energia específica de aproximadamente 0,5 kWh.kg⁻¹, o teor orgânico residual nos sólidos de perfuração já se encontra abaixo do atual teor legal permitido para descarte deste resíduo (inferior a 6,9%, em massa).

Tabela 4.5 – Dados de descontaminação de cascalho de perfuração com o tempo.

Tempo (min)	Energia Específica (kWh.kg ⁻¹)	Teor residual orgânico (%)	Remoção de fase orgânica (%)
30	0,33	8,1	24,1
45	0,50	6,1	42,8
55	0,61	4,0	62,3
70	0,78	1,7	83,6
85	0,94	1,1	89,6
100	1,11	1,2	89,2

Estes dados foram utilizados para determinar os parâmetros cinéticos de secagem do cascalho segundo dois modelos: o modelo de Page (Eq. 3.3) e o novo modelo proposto para a cinética de secagem de materiais por micro-ondas (MCSM) (Eq. 3.4).

Os ajustes são apresentados na Figura 4.5 e na Tabela 4.6.

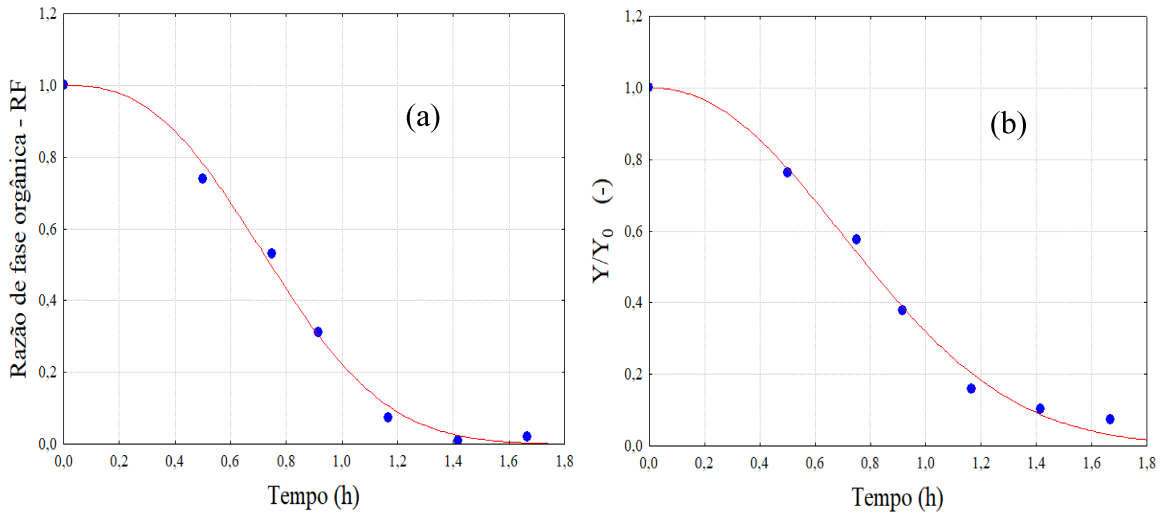


Figura 4.5 – Ajuste do modelo cinético de Page (a) e do novo modelo proposto (MCSM) (b).

Tabela 4.6 – Modelos Cinéticos.

Modelo	Equação	<i>k</i>	<i>n</i>	R ²
Page	$R_F = \exp(-kt^n), R_F = \frac{Y - Y_E}{Y_0 - Y_E}$	1,499	2,609	0,995
MCSM	$\frac{Y}{Y_0} = \exp\left(-k.tg\delta.\left(\frac{P}{m}\right)^n t^n\right)$	8,509	2,165	0,993

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

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.6, nota-se que ambos os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais, apresentando como R² valores superiores a

0,99. Isto significa que tanto o modelo de Page quanto o novo modelo proposto conseguem prever corretamente o comportamento relativo a secagem dos cascalhos de perfuração via aquecimento por micro-ondas.

Uma vantagem do novo modelo proposto é que ele permite prever a taxa de secagem em função dos parâmetros do processo (potência do equipamento e massa de cascalho) e também da concentração inicial do material. Este é apenas o primeiro passo na busca por um modelo matemático que consiga descrever de modo fenomenológico o aquecimento e a secagem dos cascalhos de perfuração ao se utilizar como fonte de energia a radiação micro-ondas.

A modelagem completa do processo precisará considerar fatores de grande complexidade como o aquecimento dielétrico de um material extremamente heterogêneo, a distribuição do campo eletromagnético no interior da cavidade além dos mecanismos de transferência de calor por condução e convecção. A utilização de *softwares* comerciais tem sido de grande ajuda na resolução numérica do problema, embora muitas simplificações ainda precisem ser consideradas.

4.3 SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

A Figura 4.6 apresenta a simulação do campo elétrico gerado na superfície inferior da cavidade do forno através do software *COMSOL Multiphysics* para as quatro configurações de ativação das fontes de emissão de micro-ondas estudadas neste trabalho.

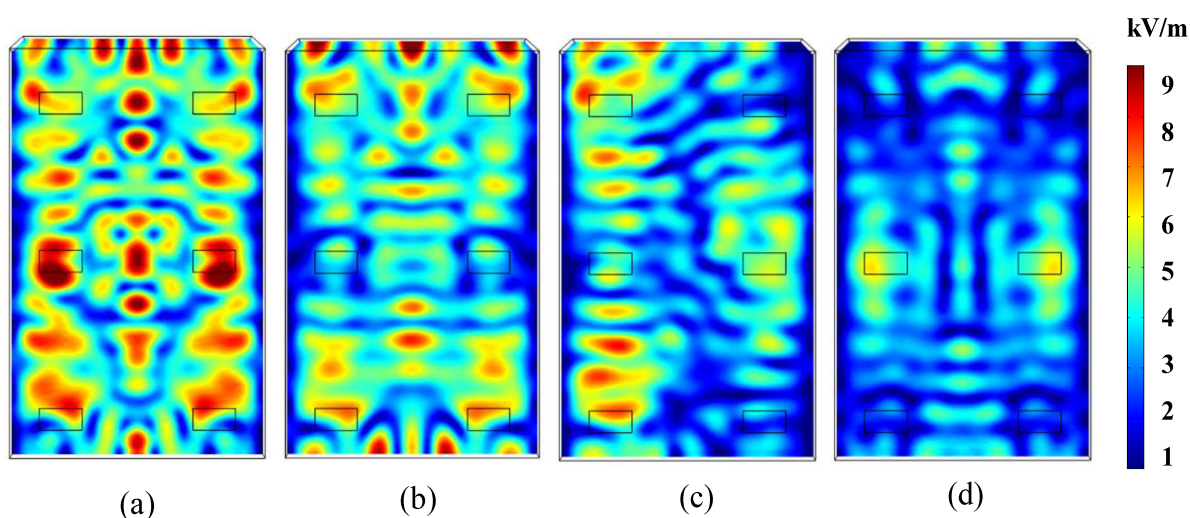


Figura 4.6 – Campo elétrico obtido por simulação quando as 6 fontes de emissão de micro-ondas estão ligadas (a), 4 (b), 3 (c) e apenas 2 (d).

Nota-se, ao observar a Figura 4.6, que a distribuição do campo elétrico para cada configuração e potência aplicada é bem distinta das demais. Isto ocorre devido a reflexão da radiação emitida pelos magnetrons ao se chocarem com as paredes metálicas do forno, levando assim, à formação de um campo elétrico não homogêneo.

Ondas confinadas entre duas paredes, como as micro-ondas no interior da cavidade do forno, sofrem reflexões que fazem com que haja ondas deslocando-se em sentidos opostos. Essas ondas de mesma frequência, mesma amplitude, mesma velocidade, mesma direção e sentidos opostos, se sobrepõem. Esta superposição pode formar ondas estacionárias que não são capazes de transportar energia e conseqüentemente gerar regiões mais frias (MEREDITH, 1998). Da mesma forma, podem ocorrer sobreposições construtivas das micro-ondas que levam a geração de *hot spots*.

A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos nos ensaios que visaram realizar o mapeamento dos níveis de descontaminação do cascalho de perfuração em toda a região do forno para cada configuração e potência aplicada na secagem. É possível notar que em todas as configurações estudadas, a secagem ocorreu de forma bastante heterogênea uma vez que diferentes regiões do forno apresentaram teor orgânico residual bem distintos. No mapeamento representado pela Figura 4.7-a, por exemplo, nota-se que os menores níveis residuais orgânicos estão localizados na região frontal do forno, aumentando à medida que ocorre uma aproximação da região posterior da cavidade.

5,3	5,2	5,8	5,4	5,3	5,4	5,8	4,4	5,6	7,1	6,1	6,7
4,7	4,4	4,9	4,7	4,3	5,0	2,2	2,6	2,0	5,3	5,2	4,8
4,5	4,0	4,3	4,5	3,8	4,4	3,2	1,7	2,8	3,8	3,6	3,6
4,3	3,6	4,1	3,5	3,3	3,5	4,2	4,3	3,7	6,2	6,5	6,8
(a) 4,6%			(b) 4,4%			(c) 3,5%			(d) 5,4%		

Figura 4.7 – Teor médio residual orgânico por região para secagem realizada em cada uma das quatro configurações: 6 kW de potência aplicada (a), 4 kW (b), 3 kW (c) e 2 kW (d).

Esta heterogeneidade observada pode ser atribuída à presença de gradientes de temperatura, comuns na secagem por micro-ondas, devido à existência dos já citados *hot spots*, ou seja, pontos de alta densidade energética formados pela sobreposição construtiva das reflexões das ondas eletromagnéticas. Além disso, a composição dos cascalhos de perfuração é outro fator que favorece a formação dessas regiões mais quentes, uma vez que alguns dos metais presentes em sua composição são melhores absorvedores de micro-ondas que outros, como é o caso dos óxidos de ferro e alumínio (CHEN *et al.*, 1984).

Observando os teores residuais apresentados na Figura 4.7 nota-se que na região posterior do forno houve menor descontaminação do cascalho que nas demais regiões, independente da configuração de magnetrons utilizada. Como nesta região é realizada a retirada dos vapores gerados ao longo da secagem, a maior presença destes vapores deve modificar a forma como o sólido absorve as micro-ondas, uma vez que estes vapores, principalmente o vapor de água, compete com o cascalho de perfuração pela absorção da radiação.

Além disto, foi notado em todos os ensaios a presença de uma pequena quantidade de líquido no interior da cavidade após a secagem devido a condensação de parte dos vapores nas paredes do forno. Como há na região posterior da cavidade maior concentração de vapores, é possível supor que a condensação ocorra de forma mais pronunciada naquele local, contribuindo para aumentar o teor residual orgânico do cascalho ali disposto.

A Figura 4.8 apresenta o perfil de temperatura no cascalho de perfuração submetido a 10 minutos de aquecimento por micro-ondas obtido por simulação computacional para cada uma das quatro configurações de acionamento dos magnetrons analisadas neste trabalho. Como pôde ser observado na Figura 4.6-a, ao ligar as 6 fontes de emissão de micro-ondas houve uma maior quantidade de *hot spots* no interior da cavidade que nas demais configurações, o que conseqüentemente, provocou um aquecimento do sólido de modo mais pronunciado que nas demais configurações (Figura 4.8-a).

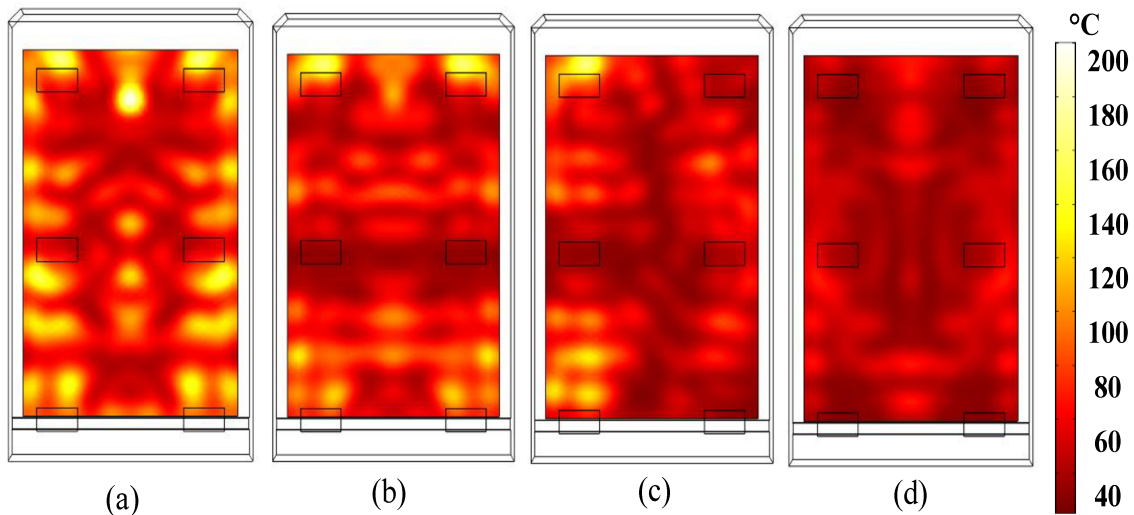


Figura 4.8 – Perfil de temperatura do sólido após 10 minutos de aquecimento obtido por simulação quando as 6 fontes de emissão de micro-ondas estão ligadas (a), 4 fontes (b), 3 (c) e apenas 2 (d).

Essa maior taxa de aquecimento do cascalho ocorre devido a maior quantidade de energia disponível para a mesma carga de material em um mesmo instante ao utilizar a potência máxima do equipamento, ou seja, 6 kW. Entretanto, a maior remoção de fase orgânica não foi obtida ao se utilizar esta configuração, e sim, ao submeter o material à secagem a uma potência intermediária (3 kW) como foi observado na Figura 4.7-c.

Como já citado anteriormente, menores taxas de aquecimento são responsáveis por maiores níveis de descontaminação do cascalho de perfuração, uma vez que em um aquecimento mais lento, o aquecimento e o arraste dos compostos orgânicos pelo vapor de água gerado no interior dos sólidos contaminados é favorecido (PEREIRA *et al.*, 2014). A Figura 4.9 apresenta os perfis de aquecimento do vapor (a) e os perfis de temperatura do leito (b), obtidos tanto experimentalmente como através das simulações numéricas, referentes ao aquecimento promovido pelas quatro configurações de magnetrons testadas neste trabalho.

Nota-se que a taxa de aquecimento do cascalho de perfuração é maior quando maiores potências são aplicadas. Foram obtidas taxas de aquecimento de 1,5, 2,8, 3,9 e 4,5 °C.min⁻¹ para o aquecimento do leito com potência de 2, 3, 4 e 6 kW, respectivamente. Cabe ressaltar ainda, que as simulações apresentaram boa concordância com os resultados experimentais, comprovando que a modelagem numérica foi bem ajustada às condições

reais de operação, mesmo utilizando algumas aproximações para os valores das propriedades térmicas do cascalho de perfuração.

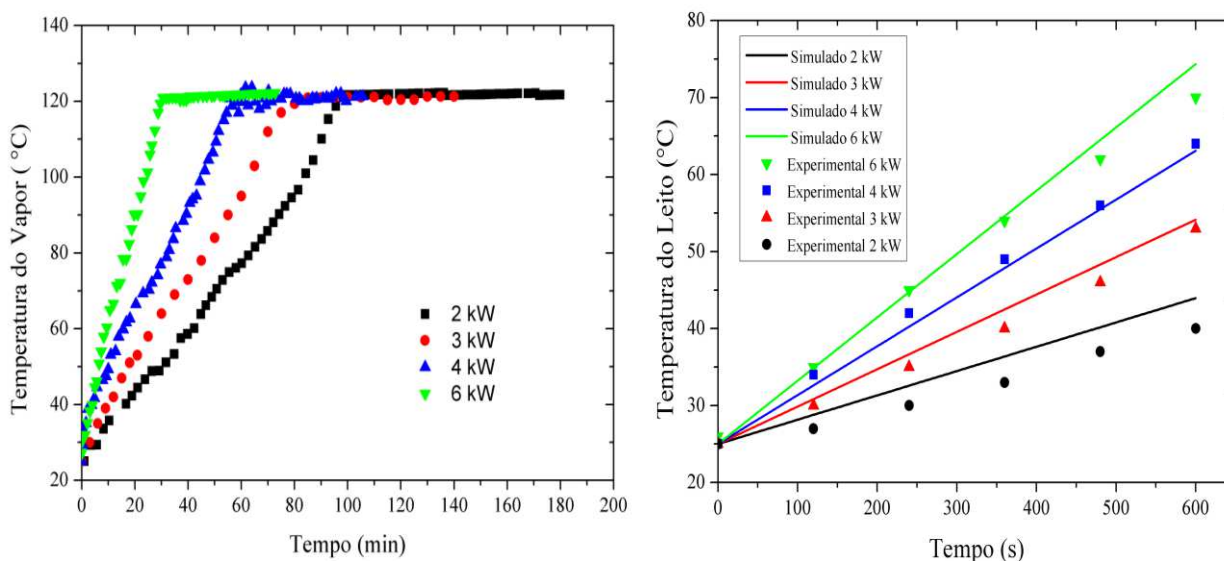


Figura 4.9 – Taxa de aquecimento do vapor (a) e do leito (b) para diferentes potências aplicadas.

Apesar de apresentar a menor taxa de aquecimento, a utilização de apenas 2 fontes de emissão de micro-ondas, totalizando 2 kW de potência aplicada, não apresentou os melhores resultados de descontaminação do cascalho de perfuração (Figura 4.7-d). A heterogeneidade na secagem por micro-ondas foi mais evidenciada ao acionar apenas os magnetrons na região central, resultando no aumento dos teores residuais orgânicos a medida em que ocorria a aproximação com as extremidades da cavidade.

Outra configuração para o acionamento de apenas dois magnetrons foi testada (kits 1 e 6) mas apresentou resultados ainda piores que a configuração já mostrada, como pode ser observado na Figura 4.10 (a). Além desta, outras duas configurações foram também estudadas: o acionamento alternado dos kits 1-4-5/2-3-6 (b) e 1-2-5-6/3-4 (c). Nestes ensaios houve a utilização de todos os kits presentes na unidade experimental, porém, com acionamento intercalado. Num primeiro instante, na configuração 1-4-5/2-3-6 por exemplo, foram acionados os magnetrons de números 1, 4 e 5. Após três minutos, estes foram desligados e os magnetrons de números 2, 3 e 6 foram ligados e assim sucessivamente. O mesmo procedimento foi adotado na configuração 1-2-5-6/3-4, ou

seja, a cada três minutos ocorria a troca de quais kits estavam ligados, ora os magnetrons 1, 2, 5 e 6, ora os de numeração 3 e 4.

7,0	6,2	5,5	5,7	4,2	5,6	5,6	5,4	5,5
6,8	6,7	5,9	2,8	2,7	3,0	4,1	3,1	4,2
4,9	5,3	5,7	2,9	3,1	3,2	3,9	3,0	4,0
3,8	3,9	4,8	4,2	4,5	4,4	3,5	3,6	3,3
(a) 5,6%			(b) 3,8%			(c) 4,1%		

Figura 4.10 – Teor médio residual orgânico por região para secagem realizada em cada uma das novas configurações: kits 1-6 (a), acionamento alternado 1-4-5/2-3-6 (b), acionamento alternado 1-2-5-6/3-4 (c).

Os resultados obtidos no ensaio em que os magnetrons 1 e 6 foram acionados mostraram a necessidade de se ter ao menos um kit ligado em cada linha. Nesta configuração a descontaminação se restringiu apenas a região próxima ao kit 1 (canto frontal esquerdo). Já a alternância no acionamento dos magnetrons, em ambas as configurações estudadas (1-4-5/2-3-6 e 1-2-5-6/3-4), reduziu um pouco a heterogeneidade da secagem, e apresentaram resultados próximos a melhor a configuração testada (Figura 4.7-c, kits: 1-4-5 – teor médio residual: 3,7%).

Esta heterogeneidade observada nos ensaios relativos ao mapeamento da secagem é minimizada em fornos micro-ondas domésticos pelo uso de pratos giratórios responsáveis por tornar mais homogêneo o aquecimento dos alimentos. Já no setor industrial, os efeitos desta secagem heterogênea podem ser minimizados com o uso de equipamentos que operem em regime contínuo dotados de mecanismos que promovam a agitação do leito. Trabalhos anteriores de Robinson *et al.* (2012) e Petri *et al.* (2015) mostraram que a agitação do leito pode aumentar de modo significativo a eficiência da operação de descontaminação de cascalho de perfuração. Foram obtidos resultados que mostraram que a remoção de fase orgânica aumentou de 35 para 90% com a agitação do leito ao proporcionar que o todo o material absorvesse a radiação de modo mais similar durante a secagem.

4.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Os resultados apresentados na seção anterior mostraram que a configuração em que foram acionadas as fontes emissoras de micro-ondas de números 1-4-5, totalizando 3 kW de potência, promoveu a melhor descontaminação dos cascalhos de perfuração. Desta forma, esta configuração foi adotada em todas os ensaios relativos ao planejamento de experimentos. A Tabela 4.7 e a Figura 4.11 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de secagem que constituíram o PCC.

Tabela 4.7 – Resultados do planejamento de experimentos.

Ensaio	X_1 (Temperatura)	X_2 (Tempo)	X_3 (Massa)	Teor residual orgânico (%)	Remoção da fase orgânica (%)	Energia específica (kWh.kg ⁻¹)
1	-1	-1	-1	5,2	50,5	0,55
2	-1	-1	+1	7,4	29,5	0,32
3	-1	+1	-1	3,6	65,7	0,82
4	-1	+1	+1	5,8	44,8	0,47
5	+1	-1	-1	4,0	61,9	0,55
6	+1	-1	+1	5,3	49,5	0,32
7	+1	+1	-1	2,3	78,1	0,82
8	+1	+1	+1	3,9	62,9	0,47
9	-1,35	0	0	7,3	30,5	0,50
10	+1,35	0	0	2,5	76,2	0,50
11	0	-1,35	0	4,2	60,0	0,37
12	0	+1,35	0	1,9	81,9	0,64
13	0	0	-1,35	2,4	77,1	0,78
14	0	0	+1,35	5,7	45,7	0,37
15	0	0	0	3,1	70,5	0,50
16	0	0	0	3,2	69,5	0,50
17	0	0	0	2,9	72,4	0,50

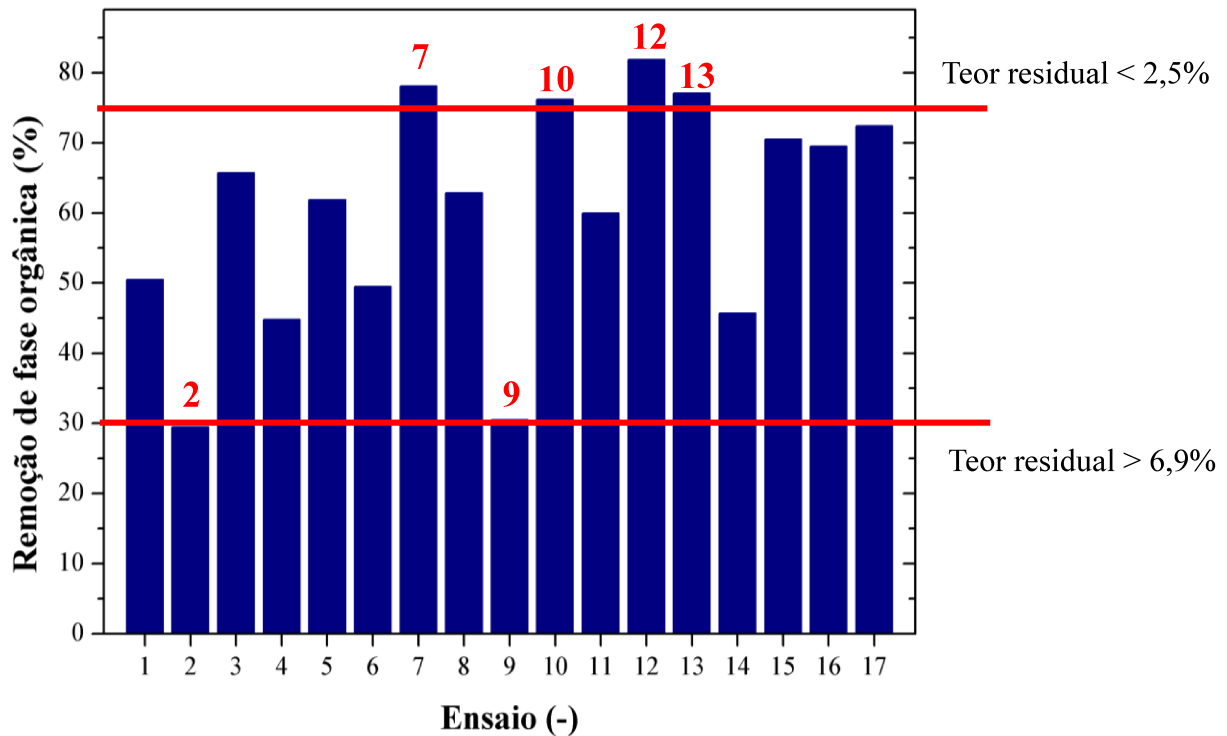


Figura 4.11 - Remoção de fase orgânica obtida nos ensaios do PCC.

Analisando tanto a Tabela 4.7 quanto a Figura 4.11, observa-se que os ensaios 7, 10, 12 e 13 se destacam por promoverem os menores teores residuais de fase orgânica. Observando o ensaio 7, nota-se que este foi conduzido no nível baixo de massa (-1) e nos níveis altos de temperatura e tempo de aquecimento (+1) resultando em um alto percentual de remoção (78,1%), já o pior percentual de descontaminação (29,5%) foi obtido no ensaio 2 em que o inverso foi utilizado: nível alto de massa (+1) e baixo nível de temperatura e tempo (-1). Este resultado indica que a massa possui forte influência negativa no teor orgânico residual, ao contrário do aumento da temperatura do leite e do tempo de aquecimento, que favoreceram a remoção da fase orgânica presente nos cascalhos de perfuração.

A última coluna da Tabela 4.7 apresenta a energia específica utilizada em cada ensaio do planejamento de experimentos. Os ensaios foram conduzidos em um intervalo de energia específica variando de 0,32 a 0,82 kWh.kg⁻¹.

Observando os ensaios 7 e 12, nota-se que apesar de ambos resultarem em percentuais de remoção semelhantes (aproximadamente 80%), o consumo energético foi bem distinto. A energia específica utilizada no ensaio 12 corresponde a 80% da fornecida

ao ensaio 7. No ensaio 12 foram secos 15 kg de material em 190 min a 200°C. Já no ensaio 7 foram tratados 11 kg de cascalho em 180 min a 240°C.

Santos *et al.* (2014) mostraram que maiores alturas de leito foram responsáveis por menores taxas de aquecimento durante a secagem do cascalho de perfuração. Como já foi citado anteriormente, aquecimentos mais brandos favorecem a remoção da fase orgânica aderida aos cascalhos de perfuração. Como a massa utilizada no ensaio 12 foi maior que a utilizada no ensaio 7, o aumento da altura do leito reduziu a taxa de aquecimento do cascalho, aumentando a capacidade de processamento do equipamento e ainda reduzindo o gasto energético.

O ajuste dos dados obtidos nos ensaios que constituíram o planejamento de experimentos é apresentado na Equação 4.1, em que o percentual de remoção da fase orgânica (Y) é expresso em função das variáveis independentes em sua forma codificada, X_1 , temperatura do leito, X_2 , tempo de aquecimento e X_3 , massa de cascalho. Foram omitidos na equação do modelo matemático os parâmetros não significativos.

O valor do quadrado do coeficiente da correlação da regressão (R^2) foi de 0,94 e não foram observadas tendências na distribuição dos resíduos, que ocorreu de forma aleatória em torno da média, indicando uma distribuição normal (Figura 4.12).

$$Y (\%) = 70,89 + 10,61X_1 + 7,70X_2 - 9,61X_3 - 9,87X_1^2 - 5,45X_3^2 \quad (4.1)$$

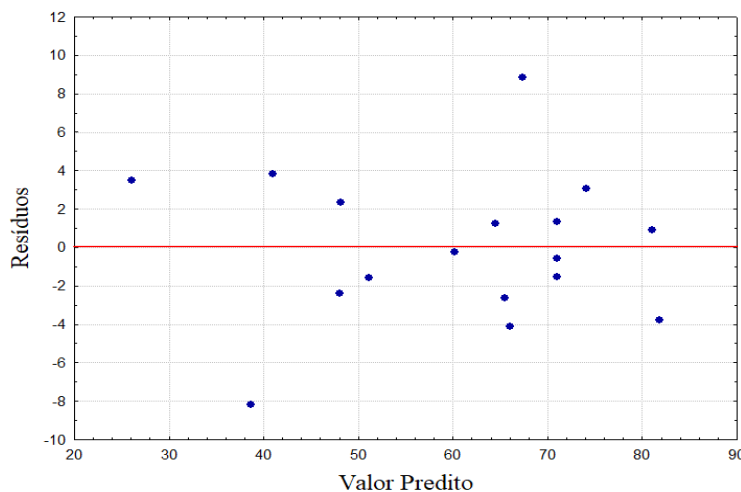


Figura 4.12 – Distribuição dos resíduos.

Nota-se, pela Eq. 4.1, que a variável resposta analisada é influenciada pelos termos lineares de todas as variáveis independentes e pelos termos quadráticos da temperatura

do leito e da massa de cascalho contaminado. Como o objetivo é maximizar o valor da resposta, ou seja, aumentar a remoção da fase orgânica aderida aos cascalhos de perfuração, a temperatura (X_1) e o tempo de aquecimento (X_2) favorecem a descontaminação do cascalho, já a massa de cascalho (X_3) é um fator que afeta negativamente a amplitude da resposta.

As superfícies de resposta obtidas no ajuste dos dados experimentais estão apresentadas na Figura 4.13. Em cada gráfico foi plotado o comportamento da resposta *versus* duas variáveis independentes em sua forma codificada. Cada superfície foi gerada fixando o valor da terceira variável no ponto central, isto é, no nível 0 do PCC.

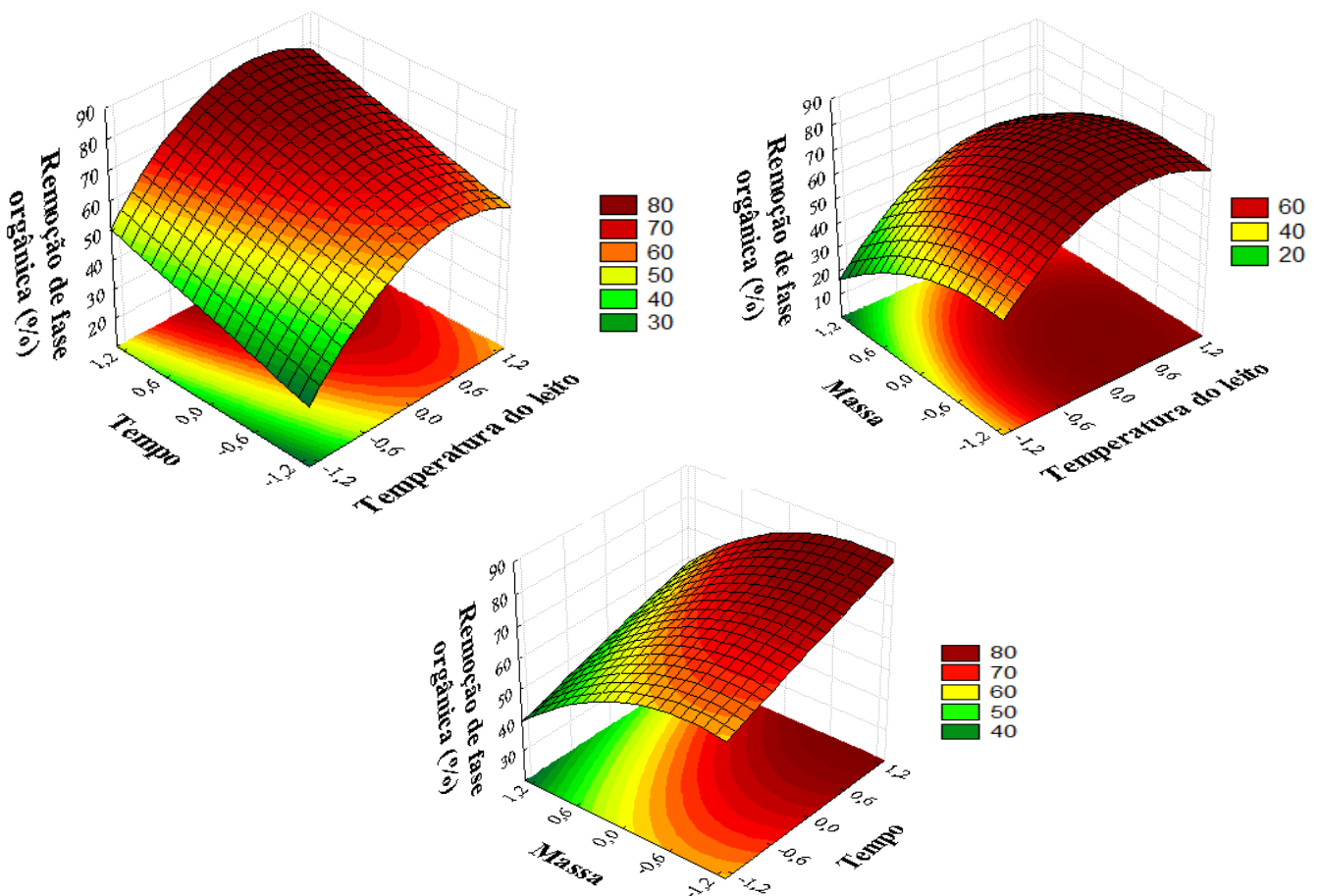


Figura 4.13 – Superfícies de Resposta relativas à remoção da fase orgânica.

Analisando as superfícies obtidas, é possível notar que as regiões que apresentaram maior percentual de remoção estão localizadas nas regiões de baixa massa e altas temperaturas de leito e tempo de aquecimento.

Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho são reportados na literatura. Shang *et al.* (2005) e Pereira *et al.* (2014) mostraram que tempo de aquecimento e massa são dois dos fatores que mais influenciam na descontaminação de cascalho de perfuração via aquecimento por micro-ondas. Entretanto, o efeito que o aumento da massa provocou na remoção da fase orgânica nos dois trabalhos foi inverso. Nos resultados apresentados por Shang *et al.* (2005), o decréscimo da massa favoreceu o processo, já Pereira *et al.* (2014), acompanharam uma melhora na descontaminação dos cascalhos para maiores quantidades de material.

Ao observar as curvaturas das superfícies de respostas obtidas no presente trabalho, é evidenciado o comportamento parabólico da resposta com a variação da massa. Nota-se que o aumento deste parâmetro, provoca um aumento da remoção da fase orgânica até atingir um máximo, quando a tendência se inverte, ou seja, maiores massas de material são responsáveis por reduzir a eficiência da operação. Tal comportamento foi previsto por Pereira *et al.* (2014). Segundo estes autores, após o ponto de máximo, o aumento da massa acarretaria em alturas de leito superiores a profundidade de penetração das micro-ondas. Ao ultrapassar este limite, a absorção das micro-ondas seria restringida apenas às regiões mais próximas a superfície do leito.

Como já citado, a profundidade de penetração da radiação micro-ondas nos materiais é definida como a profundidade na qual a magnitude da energia incidente decai a 63,2 % de seu valor na superfície do leito e é dependente das propriedades dielétricas do material. (MEREDITH, 1998).

Desta forma, nos processos de descontaminação do cascalho de perfuração utilizando o aquecimento por micro-ondas é necessário a busca pela condição ótima no que se refere à altura do leito. Este valor deve ser inferior a profundidade de penetração das micro-ondas no referido material e ao mesmo tempo suficientemente alto para promover baixas taxas de aquecimento, facilitando assim, a remoção da fase orgânica.

Para verificar a capacidade preditiva do modelo obtido através do ajuste dos dados (Eq. 4.1) dentro da região experimental estudada, foi conduzido um novo ensaio em uma condição diferente das apresentadas durante a execução do PCC. A Tabela 4.8 apresenta a relação entre o valor das variáveis independentes utilizadas neste ensaio e sua forma codificada, bem como o valor predito pelo modelo matemático e o observado da variável resposta, ou seja, o percentual de fase orgânica removido dos cascalhos.

Tabela 4.8 – Validação do modelo matemático.

	Nível codificado	Valor Real
Temperatura (X_1)	0,5	220 °C
Tempo (X_2)	0,8	177 min
Massa (X_3)	-0,7	13 kg
	Valor Predito	Valor Observado
Remoção (Y)	83,9 %	82,2 ± 1,5%

O ensaio que visou a validação do modelo matemático permite afirmar que o ajuste dos dados representa bem o processo nas condições estudadas. O desvio entre o valor predito pelo modelo matemático e o obtido no experimento é pequeno e compatível com o erro experimental observado ao se analisar a reprodutibilidade das réplicas presentes no planejamento de experimentos (Tabela 4.7, ensaios 15-17).

Já a busca pelo ponto responsável por maximizar o valor da resposta foi realizada através da técnica da análise canônica (MONTGOMERY, 2008). Como para a aplicação desta técnica é utilizado o modelo completo gerado pela regressão dos dados obtidos na execução do planejamento de experimentos, os valores de todos os coeficientes dos parâmetros que constituem a Eq. 3.14, significativos e não significativos, estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Coeficientes da Regressão.
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=2}^3 \beta_{ij} X_i X_j$$

Efeito	Coefficiente	<i>p</i> -valor	Efeito	Coefficiente	<i>p</i> -valor
β_0	71,04	0,0000	β_{22}	-0,21	0,9277
β_1	10,61	0,0004	β_{33}	-5,45	0,0472
β_2	7,70	0,0028	β_{12}	-0,11	0,9582
β_3	-9,61	0,0008	β_{13}	1,79	0,4167
β_{11}	-9,87	0,0033	β_{23}	-0,34	0,8752

$R^2 = 0,943$

Todas as raízes características da expressão correspondente ao modelo empírico obtido na forma canônica (Eq. 3.15) apresentaram sinais iguais e negativos (-10,03, -5,27, -0,23), o que equivale a afirmar que o sistema possui um ponto de máximo. Porém, ao verificar a localização deste ponto ótimo, a técnica de otimização apontou para um ponto distante da região experimental.

Como a validade do modelo é restrita ao intervalo dos valores das variáveis independentes, foram realizados novos ensaios de secagem, de modo a ampliar a região experimental. Um novo ajuste de dados foi realizado via regressão múltipla e partir da técnica do modelo canônico foi determinado um novo ponto de ótimo. Os dados relativos a estes novos ensaios e ao ensaio conduzido no ponto de máximo predito pelo modelo são mostrados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Ensaios adicionais e ensaio na condição ótima predita pelo modelo canônico.

Ensaio	Temperatura do leite (°C)	Tempo de aquecimento (min)	Massa (Kg)	Teor residual orgânico (%)	Remoção da fase orgânica (%)
18	260	210	15	1,2	88,6
19	254	240	15	0,7	93,3
20	240	255	13	1,0	90,4
OTIMIZAÇÃO					
	Temperatura	Tempo	Massa	$Y_{Predito}$	$Y_{Observado}$
21	236°C	270min	13kg	94,8%	93,3%

Como pode ser observado na Tabela 4.10, temperatura igual a 236°C, 270 min de aquecimento e 13kg de material foram os valores ótimos determinados pela técnica de otimização. Nas condições estudadas a análise canônica prevê uma remoção de 94,8%. Experimentalmente, foi obtida uma remoção de 93,3% da fase orgânica presente no cascalho de perfuração, confirmando o resultado predito pelo modelo.

Percentuais de remoção muito acima dos obtidos não podem ser alcançados devido a limitação imposta pela cinética de secagem deste tipo de material. Pereira *et al.* (2015) mostraram que o teor orgânico residual mínimo obtido pela descontaminação por micro-ondas é em torno de 1%. Nas condições estudadas, esse valor representa uma remoção de

fase orgânica de aproximadamente 90%. A partir deste ponto, incrementos no tempo de aquecimento não tornam o processo mais eficiente, apenas promovem um maior gasto energético. Este comportamento pode ser observado na Figura 4.14, que representa o comportamento da resposta em função do tempo de aquecimento e da temperatura do leite, considerando massa constante e igual a 13 kg (valor ótimo previsto pelo modelo).

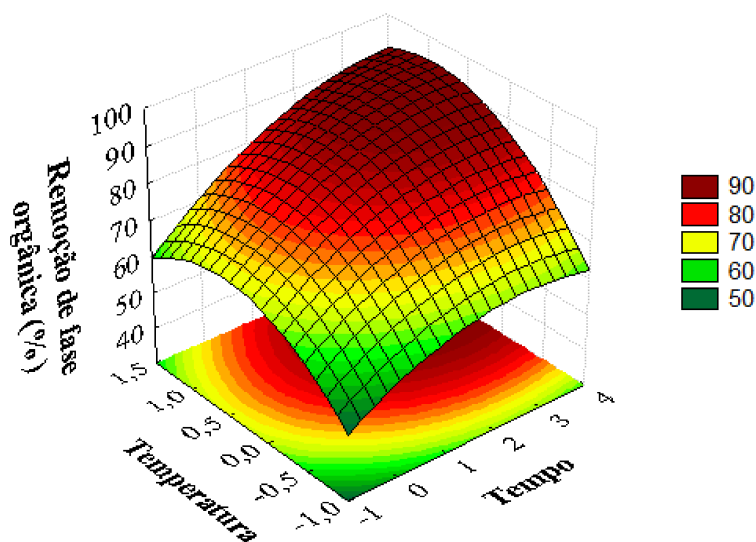


Figura 4.14 – Superfície de resposta gerada com a inclusão dos ensaios adicionais.

Nota-se que, nas condições experimentais estudadas, ensaios conduzidos a partir de um tempo de aquecimento em torno do nível 2 (210 min), com temperaturas de leite acima de 220°C (nível 0,5) resultam em percentuais de remoção de aproximadamente 90%, alcançando o patamar previsto pela cinética. Esta análise indica que apesar do modelo prever um máximo em um ponto específico, teores orgânicos bem próximos ao mínimo podem ser alcançados em menores tempos de aquecimento. Desta forma o custo energético é reduzido, tornando o processo de descontaminação de cascalho de perfuração contaminado com fluido sintético via aquecimento por micro-ondas economicamente mais eficiente.

4.5 CROMATOGRAFIA GASOSA DO LÍQUIDO RECUPERADO

Para verificar se houve alguma modificação química dos constituintes orgânicos presentes nos fluidos de perfuração utilizados como contaminantes, as amostras recolhidas após a execução dos 17 ensaios que constituíram o PCC foram analisadas via

cromatografia gasosa e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.11. Os cromatogramas são apresentados no Apêndice A.

A presença tanto de hidrocarbonetos saturados de cadeia linear (alcanos) como de alifáticos insaturados (alcenos) nas amostras recolhidas deve-se ao fato do cascalho de perfuração estar contaminado pelos dois tipos de fluidos utilizados neste trabalho: BRMUL base n-parafina e OLEDRILL base olefina interna.

Tabela 4.11 – Análise da fase orgânica condensada via GC-MS.

	Temperatura do leite	Área de pico (%)						Razão parafina/olefina recuperada
		C ₁₃ H ₂₈	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₅ H ₃₂	C ₁₆ H ₃₂	C ₁₈ H ₃₆	C ₁₆ H ₃₄ O	
1	160 °C	7,1	34,1	12,4	32,8	11,6	-	55/45
2	160 °C	6,5	37,0	11,5	33,4	11,1	-	55/45
3	160 °C	6,2	35,3	11,6	34,6	10,6	-	54/46
4	160 °C	5,1	38,4	10,9	34,1	11,4	-	54/46
5	240 °C	5,2	25,1	11,1	44,8	12,2	1,6	42/58
6	240 °C	5,2	24,7	10,8	42,7	13,1	2,8	42/58
7	240 °C	5,6	26,2	11,3	39,2	14,0	2,4	45/55
8	240 °C	6,7	25,1	11,1	41,7	12,6	1,9	44/56
9	146 °C	9,7	40,4	10,6	32,5	6,9	-	61/39
10	254 °C	5,2	24,9	11,0	39,1	15,0	3,1	43/57
11	200 °C	6,5	29,9	11,8	40,4	11,5	-	48/52
12	200 °C	6,2	27,8	11,5	41,3	13,1	-	46/54
13	200 °C	6,3	29,3	11,5	40,2	12,3	-	47/53
14	200 °C	6,8	30,2	11,5	40,5	11,3	-	48/52
15	200 °C	6,3	29,5	11,3	39,8	13,2	-	47/53
16	200 °C	6,3	29,0	11,4	40,0	13,4	-	47/53
17	200 °C	6,4	29,8	11,8	40,3	12,2	-	48/52

A análise dos dados apresentados na Tabela 4.11 é realizada de modo qualitativo, uma vez que na ausência das curvas de calibração, a área do pico cromatográfico de um composto pode ser considerada linear com a sua quantidade, e a porcentagem da área do pico, linear com seu conteúdo (LU *et al.*, 2011).

Observando os compostos presentes nas amostras analisadas, destaca-se a presença de traços de hexyldecanol ($C_{16}H_{34}O$) na fase orgânica condensada nos ensaios 5-8 e 10. Estes ensaios foram conduzidos em temperaturas mais elevadas que os demais, indicando que o aumento da temperatura do processo pode levar a modificações na composição da fase orgânica que constitui o fluido de perfuração.

Santos *et al.* (2014) e Panisset (2014) mostraram que o aquecimento por micro-ondas não havia sido capaz de alterar as cadeias carbônicas que constituem a n-parafina. Porém a presença da insaturação nos compostos olefínicos promove maior reatividade dos alcenos quando comparados aos alcanos, principalmente a reações de adição. O composto detectado, hexyldecanol, pode ser obtido através da reação de hidratação do alceno de mesmo número de carbonos em meio ácido, ou seja, ele é o produto resultante da adição de água à dupla ligação do hexadeceno (NELSON *et al.*, 2009).

Apesar dos resultados indicarem que temperaturas superiores a $240^{\circ}C$ foram responsáveis por promover alterações na composição da fase orgânica presente no fluido OLEDRILL base olefina interna, este valor pode ser outro. Como foi apresentado na seção 4.3, há inúmeros *hot spots* no interior do equipamento utilizado nesses ensaios e estes pontos devem alcançar temperaturas superiores a temperatura de controle.

Para verificar com maior precisão qual a temperatura do processo que propicia modificações nos compostos orgânicos insaturados, ensaios de secagem devem ser realizados em unidades do tipo monomodo, ou seja, com apenas uma fonte emissora de radiação, utilizando menor volume de material. Desta forma, a presença de *hot spots* e gradientes de temperatura na amostra seriam minimizados.

Além de promover alterações na composição, há uma relação direta entre a temperatura do processo e a evaporação dos compostos presentes no cascalho de perfuração. Como pode ser observado na última coluna da Tabela 4.11, nos 4 primeiros ensaios, conduzidos a $160^{\circ}C$, a área dos picos relativos aos alcanos é mais expressiva que a porcentagem atribuída aos alcenos, na razão 55/45, uma vez que a temperatura de ebulição dos compostos parafínicos é menor. Já o inverso foi obtido nos ensaios realizados em temperaturas mais elevadas ($240^{\circ}C$), houve então uma maior recuperação de olefina.

Este fato caracteriza uma limitação ao uso de processos térmicos para a descontaminação dos resíduos de perfuração contaminados com fluidos base olefina. A fase orgânica presente neste tipo de fluido é caracterizada por possuir altos pontos de ebulição. Entretanto, o aumento da temperatura do processo pode provocar reações que levem a produtos indesejados inviabilizando a utilização do condensado na formulação de uma nova carga de fluido ou até mesmo impossibilitando o descarte dos cascalhos ao meio ambiente devido a maior toxicidade do resíduo.

4.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PROJETO DE UMA NOVA UNIDADE DE SECAGEM POR MICRO-ONDAS

Os resultados expostos neste trabalho assim como em trabalhos anteriores mostraram que a secagem por micro-ondas pode ser considerada uma tecnologia promissora e tem potencial para ser utilizada em campo para promover a descontaminação de resíduos de perfuração contaminados com fluidos sintéticos.

Os protótipos testados até o momento, incluindo uma unidade semi-industrial (PETRI, 2017), se mostraram economicamente competitivos e apresentaram alto grau de segurança durante a operação, sendo capazes não só de adequar os cascalhos à legislação ambiental como de reduzir o teor orgânico a patamares inferiores a 1%, em massa.

Entretanto, um dos objetivos almejados por esta pesquisa é a obtenção de um equipamento compacto o suficiente para operar em uma plataforma de perfuração, reduzindo os custos e os riscos do transporte dos cascalhos da plataforma a uma estação de tratamento em terra. Outro requisito a ser alcançado é o desenvolvimento de uma tecnologia que seja capaz de reduzir o teor orgânico residual dos cascalhos a níveis inferiores a 1% com gasto energético de até 0,2 kWh/kg.

Para alcançar tais objetivos, os resultados obtidos pelo grupo até o momento serviram como base para o projeto de uma nova unidade de tratamento de cascalhos de perfuração, denominado *Microwave Paddle Dryer*, com escala menor que o protótipo semi-industrial e operação contínua, que permitirá avaliar de forma mais efetiva modos de aumentar ainda mais a eficiência do processo e reduzir as dimensões do equipamento. Também será possível avaliar a influência da introdução de pás mecanizadas para promover a agitação do material e também do uso de manta térmica, paralela ao

aquecimento por micro-ondas, como formas de reduzir o consumo energético do processo.

4.6.1 *Microwave Paddle Dryer (MPD)*

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram o quanto é heterogênea a secagem em unidades de aquecimento por micro-ondas do tipo multimodo, isto é, aquelas que possuem múltiplas fontes de emissão de radiação.

Este fato, aliado aos resultados obtidos por Robinson *et al.* (2012) e Petri *et al.* (2015) que mostraram que a agitação do leito pode aumentar de modo significativo a eficiência da operação de descontaminação de cascalho de perfuração, deram origem a concepção da nova unidade de secagem por micro-ondas.

Inspirado nos secadores comerciais de pás, denominados *Paddle Dryers* (Figura 4.15), o novo protótipo contará com eixos de dupla contra rotação com pás em formato de cunha que serão responsáveis por promover uma íntima mistura do material de modo a tornar mais homogênea a absorção da radiação além de otimizar a transferência de calor entre os sólidos.

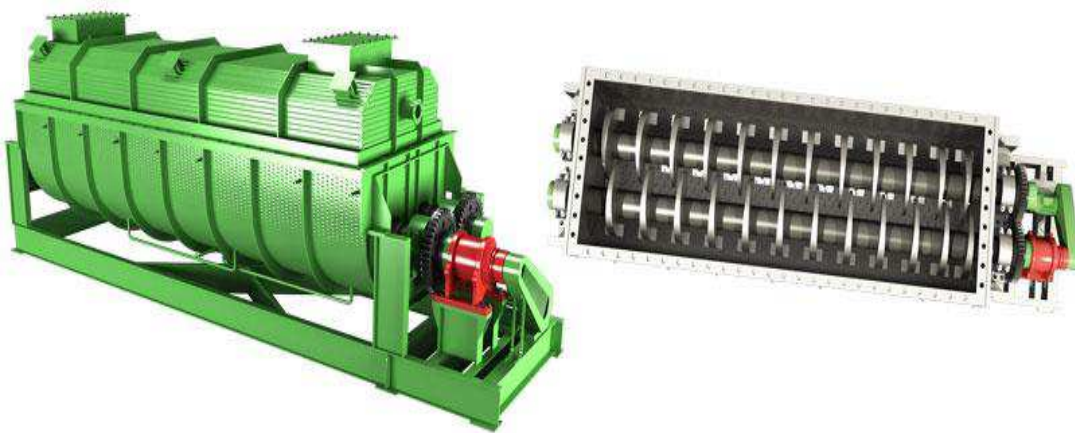


Figura 4.15 – Secador comercial tipo *Paddle Dryer*.

Nos secadores comerciais, o aquecimento se dá de modo indireto, através da passagem de fluido térmico na casca do equipamento e também pelo interior de eixos e rodas como é mostrado na Figura 4.16.

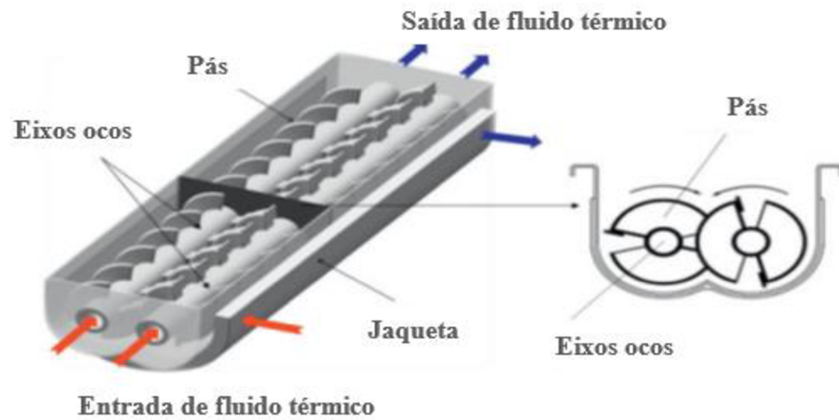


Figura 4.16 – Estrutura clássica dos secadores comerciais tipo *Paddle Dryer*.

No novo equipamento haverá a junção de dois mecanismos de aquecimento: por radiação, através de emissores de micro-ondas instalados na parte superior do tanque, e aquecimento por contato indireto, através da passagem de fluido térmico por uma jaqueta instalada da metade para a parte final da cavidade, como pode ser observado na Figura 4.17. O protótipo será construído de modo a operar primeiramente em batelada e na sequência serão realizadas modificações que o permitirão operar em regime contínuo.

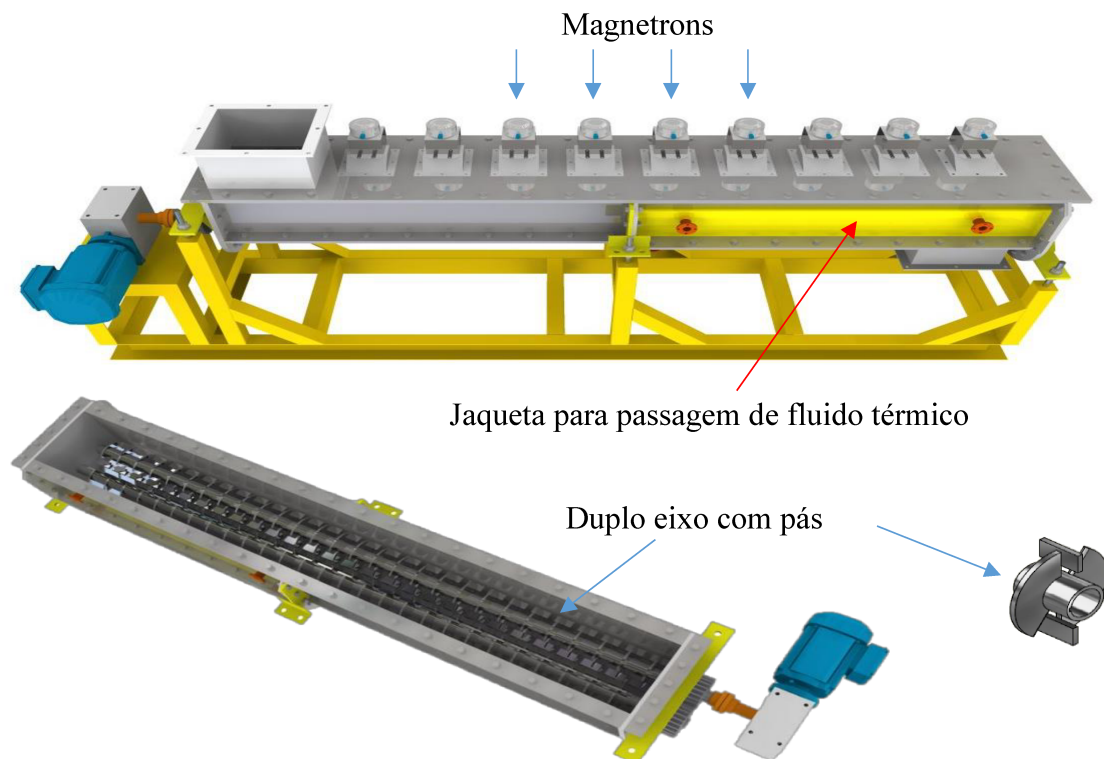


Figura 4.17 – Estrutura do novo protótipo para a secagem de cascalho de perfuração.

4.6.2 Instrumentação e Controle no MPD

Como todo processo que envolve a presença de vapores orgânicos, a secagem de cascalho de perfuração por micro-ondas requer algumas medidas para manter a segurança durante a operação.

O novo secador será dotado de um sistema de proteção em camadas que combina várias medidas de segurança de modo a tornar o processo mais seguro. Serão realizados controles de temperatura e pressão interna, o protótipo possuirá vedação para impedir a entrada de ar durante o processo, válvulas de alívio de pressão, além de eficiente sistema de exaustão para a retirada dos vapores gerados de modo instantâneo. Além disto, será possível realizar a injeção de gás inerte, reduzindo assim o nível de inflamabilidade do sistema.

Serão ao todo, cinco sensores de temperatura, três inseridos no leito ao longo da cavidade e outros dois responsáveis por aferir a temperatura dos vapores. A pressão será monitorada em dois pontos e controlada via CLP (Controlador Lógico Programável). O controle de temperatura será realizado também por CLP através do acionamento dos magnetrons utilizando o método *on/off*, o mesmo tipo de controle presente no equipamento utilizado nos ensaios de secagem que constituíram este trabalho e descrito na seção 3.3.

O software para controle do equipamento já se encontra finalizado e foi dividido em três controladores principais atuando separadamente (aquisição dos sensores, controle dos eixos e controle dos magnetrons) de modo a evitar que um sistema gere interferências em outro. A Figura 4.18 apresenta a interface de comando desenvolvida através do software LabVIEW, responsável pela união de todas as informações do processo e também pela comunicação entre os três hardwares de controle.

Tal sistema, permitirá ao operador definir quais fontes emissoras de micro-ondas serão utilizadas no ensaio, bem como a temperatura de *set point*, a temperatura de segurança, a pressão interna, o tempo de aquecimento e a rotação dos eixos. Além disso será possível acompanhar os perfis de temperatura dos vapores no interior da cavidade e os perfis de aquecimento do material nos três pontos de aferição.

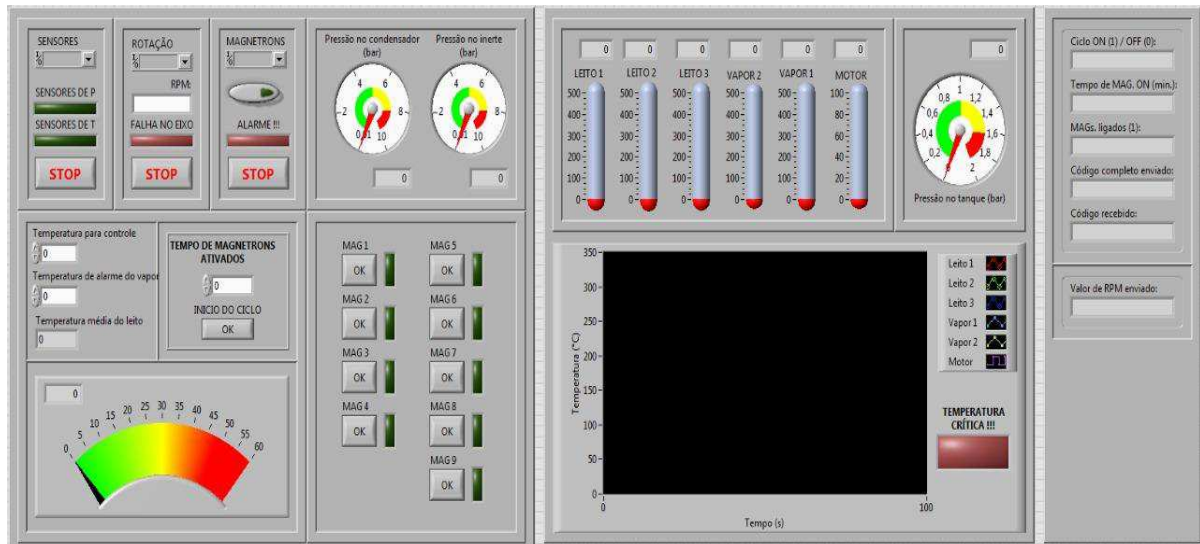


Figura 4.18 – Interface do software de comando geral do MPD.

4.6.3 Simulações Numéricas

Visando dimensionar a cavidade do forno de modo a proporcionar uma distribuição de campo eletromagnético mais homogênea com boa reflexão das micro-ondas, minimizando assim, a geração das regiões frias, foram realizadas simulações numéricas através do software *COMSOL Multiphysics*. A Figura 4.19 mostra a malha da geometria utilizada nas simulações, a qual contou com 1.600.540 células.

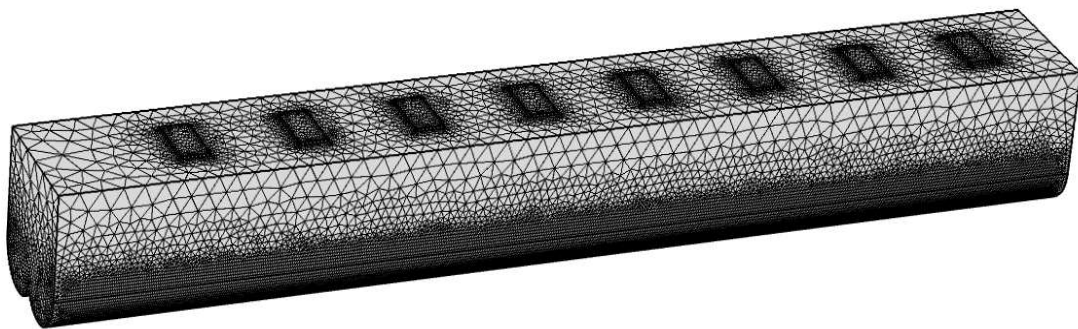


Figura 4.19 – Malha computacional utilizada nas simulações.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam, respectivamente, os perfis do campo elétrico, obtido pelas simulações, considerando a cavidade totalmente vazia e com presença de cascalho. Foi considerado que o leito de cascalho ocupará uma altura de 12 cm, o que corresponde a aproximadamente, 40 kg de material.

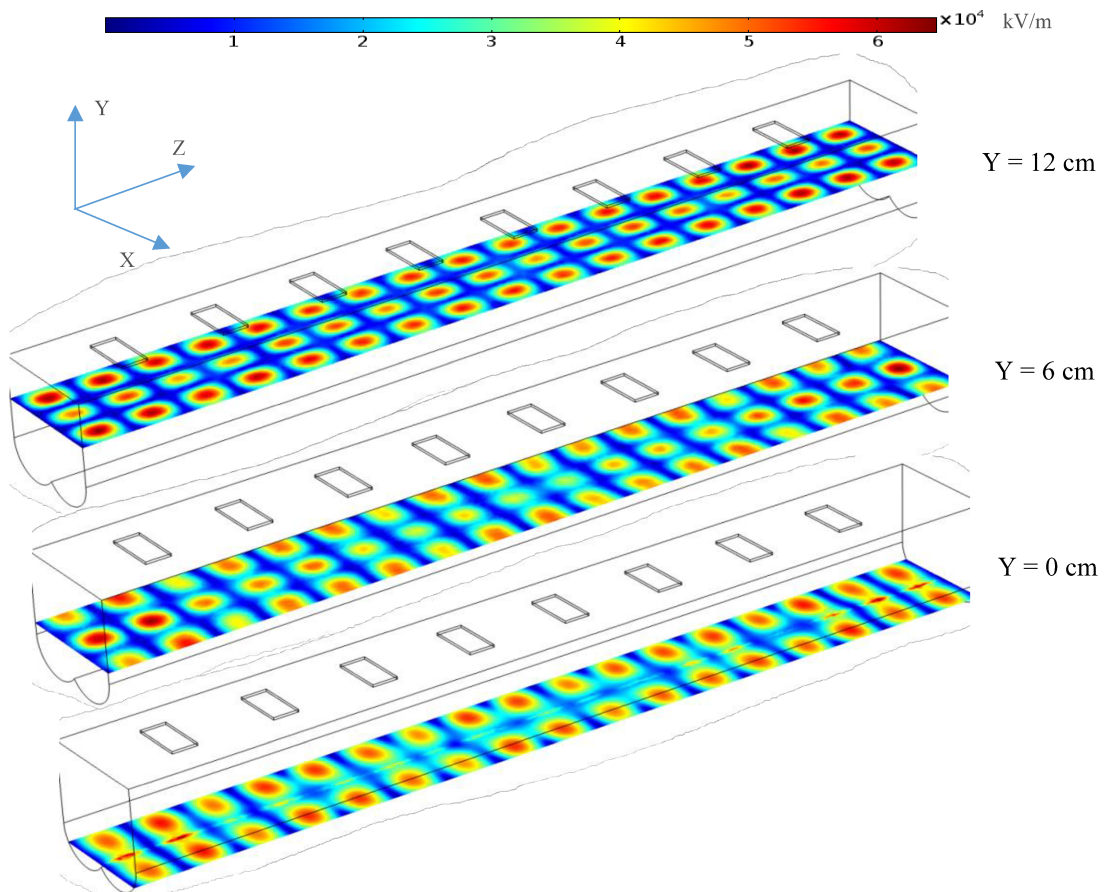


Figura 4.20 – Distribuição de campo elétrico no interior da cavidade vazia.

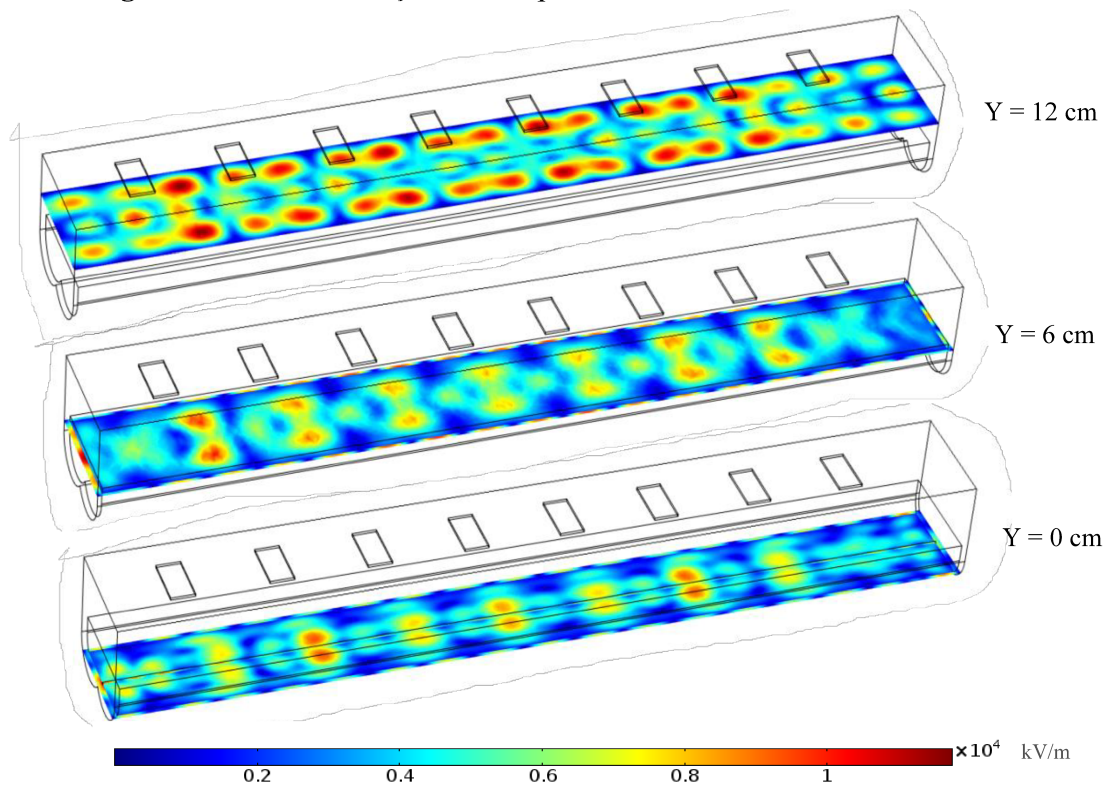


Figura 4.21 – Distribuição de campo elétrico no interior da cavidade com cascalho.

Nota-se um bom espalhamento de *hot spots* mesmo com a cavidade preenchida, demonstrando que o projeto foi bem executado e as dimensões internas favoreceram a não formação de regiões frias, principalmente na superfície do leito. Como nas simulações não foi possível considerar a agitação do leito, a perda de energia observada nas camadas mais internas do leito deverá ser minimizada pela movimentação do cascalho durante os ensaios.

Foi também obtido o perfil de temperatura do cascalho ao longo da cavidade (Figura 4.22), considerando 10 minutos de aquecimento. Assim como pôde ser observado nos perfis relativos ao campo elétrico gerado no interior da cavidade, há uma queda na energia disponível, e consequentemente na temperatura do material, à medida que se avança para o interior do leito, principalmente após a metade da altura do leito ($Y=6$ cm).

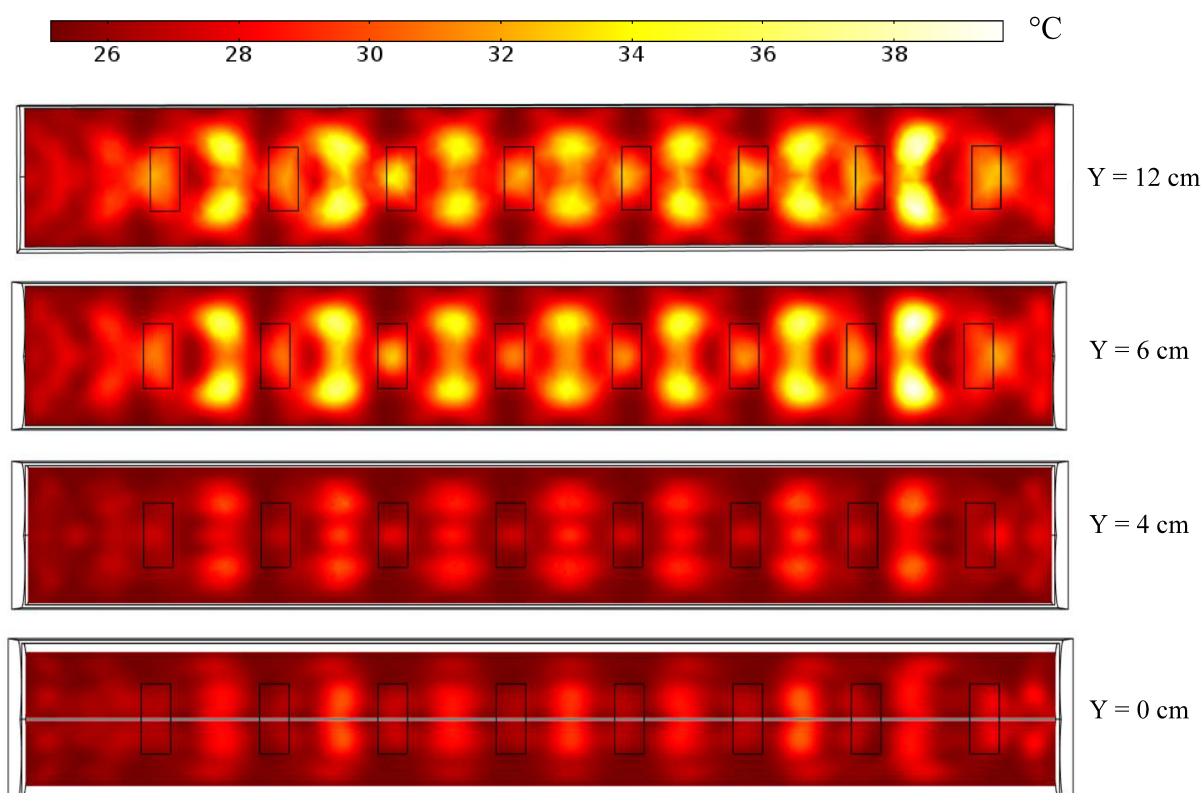


Figura 4.22 – Distribuição de temperatura do cascalho obtida por simulação numérica ao longo da cavidade do MPD.

Assim como discutido anteriormente, o movimento das pás ao revirar o leito, reduzirá os gradientes de temperatura no material, aumentando a homogeneidade da secagem e também a capacidade de operação do equipamento. Desta forma, maiores volumes de material poderão ser tratados, já que a profundidade de penetração das micro-ondas deixará de ser um limitante.

A partir dos dados de projeto e, principalmente, das simulações numéricas, já se torna possível promover uma comparação entre a eficiência esperada deste novo protótipo e das unidades de secagem de cascalho por micro-ondas já testadas pelo grupo.

A unidade experimental utilizada nos ensaios descritos nesta tese, na condição ótima de operação: 3 kW, 13 kg de material, 230°C e gasto energético de 0,8 kWh.kg⁻¹ (seção 4.4), apresentou taxa de aquecimento de, aproximadamente, 2,8 °C.min⁻¹. Tem-se que destes 0,8 kWh.kg⁻¹, aproximadamente 0,28 kWh.kg⁻¹ foram gastos na fase de evaporação da água e aquecimento do material até a temperatura do *set point*, e 0,52 kWh.kg⁻¹ foram realmente utilizados para promover a evaporação da fase orgânica até atingir teores residuais inferiores a 1%, em massa.

A taxa de aquecimento estimulada via simulação para o MPD foi de 2,1 °C.min⁻¹ considerando uma carga de 40 kg de cascalho e potência igual a 8 kW. Com esta taxa de aquecimento, seriam gastos aproximadamente 0,32 kWh.kg⁻¹ na fase de aquecimento do material, valor bastante semelhante ao consumo energético da unidade experimental deste trabalho. Entretanto, a simulação não leva em consideração a agitação do leito, que segundo a literatura, deve ser responsável por promover uma redução significativa no gasto energético do processo. Isto significa que, de antemão, já é possível afirmar que o novo protótipo, considerando modo de operação em batelada, será bem mais eficiente que seu antecessor.

Já o secador semi-industrial apresentado por Petri (2017), operando com a vazão de 500 kg.h⁻¹ de cascalho e 84 kW de potência, alcançou teores residuais orgânicos inferiores a 1%, em massa, com gasto energético de 0,34 kWh.kg⁻¹. Espera-se que, devido a movimentação do leito, o novo protótipo ao operar em regime contínuo, seja mais eficiente que esta unidade, que utiliza esteira para transportar o material, e consiga alcançar o almejado gasto energético inferior a 0,2 kWh.kg⁻¹. Para que isto ocorra, será necessário que o MPD seja capaz de processar vazões superiores a 40 kg.h⁻¹.

Além do aumento de eficiência esperado pela agitação do leito, espera-se também, que a utilização de fluido térmico em paralelo aos magnetrons reduza o gasto energético do novo secador ao operar em modo contínuo. Em um primeiro instante, o material ao entrar no MPD será aquecido exclusivamente pela ação das micro-ondas. A partir da metade do equipamento, haverá também, a passagem de fluido térmico por uma jaqueta, que estará instalada naquela região com o intuito de auxiliar na manutenção da temperatura do leito.

Como citado por Pereira *et al.* (2015) e Rossi *et al.* (2017), a cinética de secagem do cascalho de perfuração via micro-ondas apresenta três fases distintas. A primeira fase corresponde ao aquecimento do material e ao período de vaporização da água juntamente com uma pequena fração de fase orgânica. Após esta fase, a temperatura do cascalho continua se elevando até que se inicia a vaporização da fase orgânica via dessorção térmica.

É após o cascalho alcançar as temperaturas de ebulição dos compostos orgânicos presentes nos fluidos de perfuração que ocorre a vaporização efetiva e consequente descontaminação do material. Será nesta fase que a passagem do fluido térmico irá atuar, de modo a dividir com os magnetrons instalados na parte final do equipamento a função de manter a temperatura do material acima do valor do *set point*. Espera-se que deste modo, o tempo de operação dos magnetrons seja reduzido e economias significativas de energias sejam alcançadas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES



Este capítulo apresenta as principais conclusões obtidas nos ensaios que visaram estudar a descontaminação do cascalho de perfuração via micro-ondas e também propõe algumas sugestões para os próximos trabalhos responsáveis por darem sequência a esta pesquisa.

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos dos ensaios exploratórios na unidade experimental que visaram avaliar as melhores condições de operação, pode-se concluir que, nas condições estudadas, o aumento da pressão no interior da cavidade favorece a descontaminação dos cascalhos de perfuração. Porém, para garantir a segurança do processo, não permitindo o acúmulo dos vapores orgânicos na cavidade e também não onerar demasiadamente os ensaios através do uso de algum gás inerte, optou-se por continuar a realização dos ensaios sob vácuo, procurando manter a pressão igual a -50 cmH₂O.

Os dados relativos ao teor residual de fase orgânica para diversos tempos de aquecimento apresentaram bom ajuste tanto em relação a um modelo cinético clássico como a um novo modelo proposto por este grupo de pesquisa. Tal modelo foi proposto

com o intuito de conseguir prever a taxa de secagem de um dado material conhecendo-se a concentração de contaminante orgânico presente e conseqüentemente o modo como se comportará frente ao aquecimento por micro-ondas e também dados do processo, como potência aplicada e massa de material a ser tratada.

Tanto o perfil de descontaminação dos cascalhos quanto a distribuição de campo elétrico, obtida por simulações numéricas, ocorrem de modo heterogêneo e dependentes da posição do magnetron em cavidades multimodo. A configuração de ativação das fontes emissoras de micro-ondas neste tipo de cavidade influencia na dispersão da radiação no interior da cavidade e desta forma, ocorrem locais com sobreposição de ondas eletromagnéticas resultando em pontos de alta densidade energética (*hot spots*) ou zonas mais frias devido a formação de ondas estacionárias.

Assim como em trabalhos anteriores, foi evidenciado o modo como a taxa de aquecimento do material afeta na remoção da fase orgânica presente no cascalho de perfuração. A aplicação de 3 kW de potência promoveu o aquecimento do material de modo mais gradual e uniforme, tornando o processo de descontaminação mais eficiente. Temperatura do leito, tempo de aquecimento e massa de material são parâmetros que influenciam na secagem dos cascalhos nas condições estudadas.

O modelo obtido através do ajuste dos resultados que constituíram o planejamento de experimentos mostrou que a remoção da fase orgânica é influenciada positivamente pelos termos lineares correspondentes a temperatura do leito e ao tempo de aquecimento, e negativamente pelo termo linear referente a massa de material, e também pelos termos quadráticos da temperatura e da massa.

A maior remoção de fase orgânica obtida nos ensaios que constituíram a matriz do PCC foi 81,9%. Já através da otimização, utilizando a análise canônica, foi alcançado um percentual de remoção de 93,3% ao conduzir o experimento de secagem por 270 min de aquecimento, com 13 kg de cascalho contaminado e temperatura no leito igual a 236 °C. Entretanto, é possível reduzir este tempo de secagem em aproximadamente 1 hora sem acarretar em grandes prejuízos ao processo de descontaminação, ou seja, alcançar teores residuais próximos ao mínimo previsto na otimização porém com menor gasto energético.

As análises cromatográficas realizadas nas amostras do líquido orgânico condensado durante os experimentos de secagem mostraram que altas temperaturas

podem provocar alterações na composição da fase orgânica presentes principalmente no fluido base olefina interna o que pode dificultar sua direta reutilização na formulação de uma nova carga de fluidos de perfuração.

De modo geral a tecnologia estudada se mostra como uma boa alternativa para ser utilizada no tratamento dos resíduos de perfuração contaminados com fluidos sintéticos, sendo capaz não só de adequá-los à legislação ambiental como de reduzir o teor orgânico a patamares inferiores a 1%. Os resultados obtidos até aqui serviram como base para o projeto de uma nova unidade de tratamento de cascalhos de perfuração com a qual se pretende desenvolver ainda mais esta tecnologia visando sua utilização em escala industrial.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a continuidade dos estudos acerca da descontaminação de resíduos de cascalho de perfuração através do aquecimento por micro-ondas, algumas sugestões para trabalhos futuros são expostas a seguir:

- ✓ Realizar ensaios no novo protótipo de secagem, o MPD, e avaliar a influência da agitação do leito e da utilização de fluido térmico junto ao aquecimento por micro-ondas como formas de aumentar a eficiência do processo, reduzindo assim, o gasto energético do equipamento.
- ✓ Desenvolver um modelo matemático que descreva a secagem do cascalho por micro-ondas e desenvolver técnicas para se obter as propriedades térmicas do material.
- ✓ Utilizar magnetrons que operem em outras frequências, buscando favorecer o aquecimento da fase orgânica, ou outro tipo de fonte de radiação, como o aquecimento por infravermelho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. C.; SOUZA, H. F. *Plano de gerenciamento de Resíduos Sólidos para a Indústria de Petróleo: O caso da Fazenda Belém-Itapuí/CE*. In: XXV Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2005, p.5219-5226.

ALMEIDA, R. D. F.; SILVA, W. G. A. L. *Avaliação de fluidos de perfuração de base aquosa contendo poliglicóis modificados*. Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2010.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *Recommended Practice for Field Testing of Oil-based Drilling Fluids. Recommended Practice 13B-2*. Washington, 2005.

ANCEY, C., BATES, B.M., 2017. Stokes' third problem for Herschel–Bulkley fluids. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 243, 27–37.

ANDREOLA, K. *Secagem de cenoura (Daucus carota L.) assistida por micro-ondas*. Dissertação (Mestrado) – UNICAMP – CAMPINAS, 2013.

ARAGÃO, A. F. L.; ARAGÃO, M. C. L. *Tempo de filtração por sucção capilar: ferramenta para otimizar a concentração de eletrólitos inibidores de argilas em fluidos de perfuração*. In: XIII Exproper, s.1. 1989. pp. 109-123.

ASME. *Drilling Fluids Processing Handbook*. Estados Unidos: Elsevier, 2005.

AMERICAN PETROLUEM INSTITUTE (API). *RP 13B-1 API recommended practice standard procedure for field testing drilling fluids*. American Petroleum Institute, First Edition. Jun. 1991. 23 p.

- BALL, A.S., STEWART, R.J., SCHLIEPHAKE, K., 2012. A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings. *Waste Manag. Res.* 30, 457–473. <https://doi.org/10.1177/0734242X11419892>
- BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LANCELLOTTI, I. Alkaline and alkaline earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes, *Journal of the European Ceramic Society*, Amsterdam, v.20, p.2477-2483, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00124-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00124-2)
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2010. <https://doi.org/10.1039/b9nr00377k>
- BRADSHAW, S. M.; VAN WYK, E. J.; SWARDT, J. B. Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, p. 201-210, 1998.
- BOGDAL, D.; PROCIAK, A. Microwave-enhanced polymer chemistry and technology. *John Wiley & Sons*, 2008.
- BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S., 1978. *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. John Wiley & Sons, New York.
- BUFFLER, C. R. *Microwave cooking and processing: engineering fundamentals for the food scientist*. New York: Van Nostrand Reinhold AVI, 1992, 169p.
- CARDOSO, C. R. *Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal De Uberlândia. Uberlândia, 2012.
- CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave Material Processing - A Review. *AIChE Journal*, p. 1-34, 2011.
- CHEN, T.T., DUTRIZAC, J.E., HAQUE, K.E., WYSLOUZIL, W., KASHYAP, S., 1984. The Relative Transparency of Minerals to Microwave Radiation. *Can. Metall. Q.* 23, 349–351. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1984.23.3.349>

- CLARK, D. E., FOLZ, D. C., & WEST, J. K. (2000). Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering: A*, 287(2), 153-158. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00768-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00768-1)
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas. Editora UNICAMP, 2007
- CRIPPS, S.J., PICKEN, G., AABEL, J. P., et al. Disposal of oil-based cuttings. *The Norwegian Oil Industry Association (OLF)*, p.146, 1998.
- CUNHA, M., CANTO, M., MARSAIOLLI, A., *Secagem de café cereja descascado por ar quente e microondas. Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.23, n. 3, p. 381, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612003000300015>
- DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. 5. ed. USA: Butterworth-Heinemann, 1988.
- DECAREAU, R. V.; PETERSON, R. A. *Microwave processing and engineering*. Chichester: Ellis Horwood, 1986.
- DEV, S.R.S., GARIÉPY, Y., ORSAT, V., RAGHAVAN, G.S.V., 2012. Finite element modeling for optimization of microwave heating of in-shell eggs and experimental validation. *Int. J. Numer. Model. Electron. Netw. Devices Fields* 25, 275–287. <https://doi.org/10.1002/jnm.831>
- DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL. *M-I Drilling Fluids*. Houston, USA. 1025 p., Revision 03-31-1998.
- ECONOMIDES, M.J., WATTERS, L.T., DUNN-NORMAN, S., 1998, *Petroleum Well Construction*. 1 ed., New York, John Wiley & Sons.
- FIESP. *Energia - Fronteiras da Tecnologia: Forno Para Produção de Carvão Vegetal*. 2010.
- FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; SANTOS, A. F. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Química Nova*, 31(6), p. 1553-1561, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600046>
- GROB, L. R.; BARRY, E. F. *Modern practice of gas chromatography*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2004. <https://doi.org/10.1002/0471651141>

- HAQUE, K. E. Microwave Energy for Mineral Treatment Processes – A Brief Review. *International Journal of Mineral Processing*, v. 57, p. 1-24, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00009-5)
- HOLDICH, R. Fundamentals of Particle Technology. [S.l.]: Midland Information Technology and Publishing, 2002.
- IBAMA. site: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/licenciamento/petroleo-e-gas/diretrizes/2015-diretrizes-uso-e-descarte-fluidos-em-terra-anexo.pdf> Acessado em: janeiro de 2018.
- KAPPE, C. O.; DALLINGER, D. The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nature Reviews*, 5, p. 51-63, 2006.
- KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron*, 57, p. 9225-9283, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00906-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00906-1)
- LU, Q.; DONG, C.; ZHANG, X.; TIAN, H.; YANG, Y.; ZHU, X. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 90, p. 204-212, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.007>
- MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos. Ênfase da indústria do petróleo. *Editora Interciência*, p.21-37, 2002.
- MACHADO, J. C. V.; OLIVEIRA, M. M. *Concentração ótima de cloreto de potássio para reduzir a capacidade de hidratação de formações argilosas*. Publicação Interna, Petrobras, 1986.
- MENEZES R.R., NEVES G.A; FERREIRA H.C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.6, n.2, p.303-313, 2002. Campina Grande, PB. 2002
- MEREDITH, R. *Engineers Handbook of Industrial Microwave Heating*. London: Institute of Electrical Engineers, 1998. <https://doi.org/10.1049/PBPO025E>

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

MI SWACO, <http://www.miswaco.com>. Site acessado em dezembro de 2017.

MONTGOMERY, D.C., 2008. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons.

MYERS, R.H., MONTGOMERY, D.C., ANDERSON-COOK, C.M., 2009. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. John Wiley & Sons.

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

NAIR, G. R., SINGH, A., KURIAN, J., & RAGHAVAN, G. V. (2016). Mathematical analysis of compound release during microwave assisted retting of flax stems. *Biosystems Engineering*, 150, 214-221. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2016.08.009>

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Microwave Processing of Materials*. New York: National Academy Press, 1994NELSON *et al.*, 2009

OIL & GAS UK. Environment Report. The UK Oil and Gas Industry Association Limited. 2016.

OLIVEIRA, G. M.; ROCHA, L. L. V.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. MARTINS, A. L. *Reinício da circulação de fluidos de perfuração gelificados*. In: 4º Congresso de P&D em Petróleo e Gás, Campinas, SP, 2007.

ONWUKWE, S. I.; NWAKAUDU, M. S. Drilling wastes generation and management approach. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 3, n. 3, p. 252, 2012. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.226>

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. P:

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 Hidrociclonação; e Tratamento da Borra de*

Centrifugação por Microondas. Tese (Doutorado) | Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

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. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421997000100011>

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

PEREIRA, M. S. *Aplicação de Secagem por Microondas no Tratamento de Cascalho de Perfuração*. Tese (Doutorado) | Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

PEREIRA, M.S.; ATAÍDE, C.H.; NAUFEL, R.; PANISSET, C.M.A.; SA, C.H.M.; MARTINS, A.L. Microwave Heating: A Feasible Alternative for Drilled Cuttings Drying in Offshore Environments. In: SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition, 2013, Amsterdam, Proceedings SPE/IADC 2013, Amsterdam, 2013. <https://doi.org/10.2118/163547-MS>

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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/10.5419/bjpg2015-0001>

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. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.07.022>

PETRI, I. J. *Descontaminação de cascalhos de perfuração utilizando um secador micro-ondas semi-industrial em regime contínuo*. Tese (doutorado), Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

PETROBRAS. *Apostila de controle de sólidos: separação de sólidos na perfuração de poços*. Rio de Janeiro, 2008.

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

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

PILLAI, M.G. Thin layer drying kinetics, characteristics and modeling of plaster of paris. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 91, p. 1018–1027, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.01.005>

POZAR, D. M. *Microwave Engineering*. United States: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

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.

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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.05.008>

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. <https://doi.org/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.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.020>

ROSSI, A. S. *Cinética de aquecimento e secagem, propriedades dielétricas e simulação computacional aplicado ao tratamento de cascalho de perfuração por micro-ondas*. Tese (doutorado), Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

ROSSI, A.S., FARIA, M.G., PEREIRA, M.S., ATAÍDE, C.H., 2017. Kinetics of microwave heating and drying of drilling fluids and drill cuttings. *Dry. Technol.* 35, 1130–1140. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1233425>

ROZAINEE, M., NG, P., *Microwave assisted hot air convective dehydration of fish slice: drying characteristics, energy aspects and colour assessment*. In: World Engineering Congress, Malaysia, p.41, 2010.

SANTOS, J. M. *Descontaminação de sólidos de perfuração via aquecimento por micro-ondas*. Dissertação (Mestrado) Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SANTOS, J. M.; PEREIRA, M. S.; PETRI, I. J.; PENA, M. M. R.; ATAÍDE, 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. <https://doi.org/10.1002/ente.201402053>

SADIQ, R., HUSAIN, T., VEITCH, B., BOSE, N., 2003. Marine Water Quality Assessment of Synthetic-Based Drilling Waste Discharges. *Int. J. Environ. Stud.* 60, 313–323. <https://doi.org/10.1080/00207230304729>

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.

SCHAANNING, M.T., TRANNUM, H.C., ØXNEVAD, S., CARROLL, J., BAKKE, T., 2008. Effects of drill cuttings on biogeochemical fluxes and macrobenthos of marine sediments. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 361, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2008.04.014>

SEATON, S. Analysis of drilling uid base oil recovered from drilling waste by thermal desorption. In: International Petroleum Environmental Conference. Texas: [s.n.], 2006.

SERRA, A. C. S. *A influência de aditivos de lama de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos*. Dissertação (Mestrado), Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.

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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/10.2298/SOS1001099S>

SILVA, F., MARSAIOLLI, A., Aspecto econômico de um processo de secagem de amêndoas de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) assistida a microondas. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, Campinas, v. 5, n. 2, p. 157, 2003

SILVA, D. N. S. *Tratamento de cascalho de perfuração utilizando sistemas micro emulsionados*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

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.

STEIGER, R. P. Fundamentals and use of potassium/polymer drilling fluids to minimize drilling and completion problems associated with hidra table clays. *Journal of Petroleum Technology*, 1982, pp.1661-1670. <https://doi.org/10.2118/10100-PA>

- STREET, C. G.; GUIGARD, S. E. Treatment of Oil-Based Drilling Waste Using Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v.48, n.6, p.26-29, 2009. <https://doi.org/10.2118/09-06-26-TN>
- STUERGA, D.; DELMOTTE, M. *Wave-Material Interactions, Microwave Technology and Equipment*. In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. 1 ed., chap 1, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- SWITZER, A.D., 2013. 14.19 Measuring and Analyzing Particle Size in a Geomorphic Context, in: Shroder, J.F. (Ed.), *Treatise on Geomorphology*. Academic Press, San Diego, pp. 224–242. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374739-6.00385-7>
- TAHMASEBI, A.; YU, J.; HANA, Y.; ZHAO, H.; BHATTACHARYA, S. A kinetic study of microwave and fluidized-bed drying of a Chinese lignite. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92 (1), p. 54-65, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.06.013>
- TALABANI, S., HATZIGNATIOI, D. G. Comprehensive Description and Evaluation of Polymers as Drilling Fluids. In *SPE, Western Regional Meeting*, Alaska, 1993. <https://doi.org/10.2118/26071-MS>
- THOMAS, J. E. *Fundamentos da Engenharia do Petróleo*. Rio de Janeiro: Interiência, 2001
- THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*. 2^a ed., Rio de Janeiro, 2004.
- THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A*, 30, p. 1055-1071, 1999. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2)
- 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

CROMATOGRAMAS DO LÍQUIDO ORGÂNICO
RECUPERADO NOS ENSAIOS DO PCC

CROMATOGRAMAS

Os cromatogramas referentes as amostras do líquido orgânico recuperado ao final de cada ensaio que constituiu o planejamento de experimentos são mostrados nas Figuras A-1 a A-17.

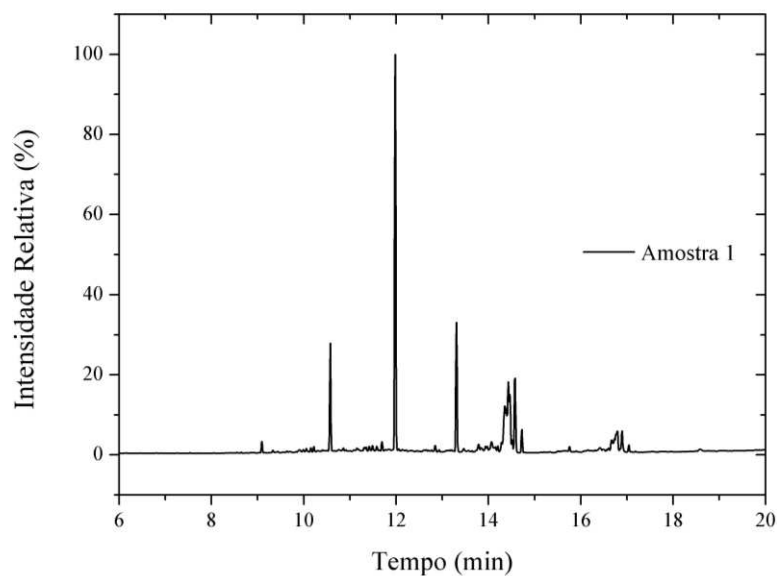


Figura A.1 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 1.

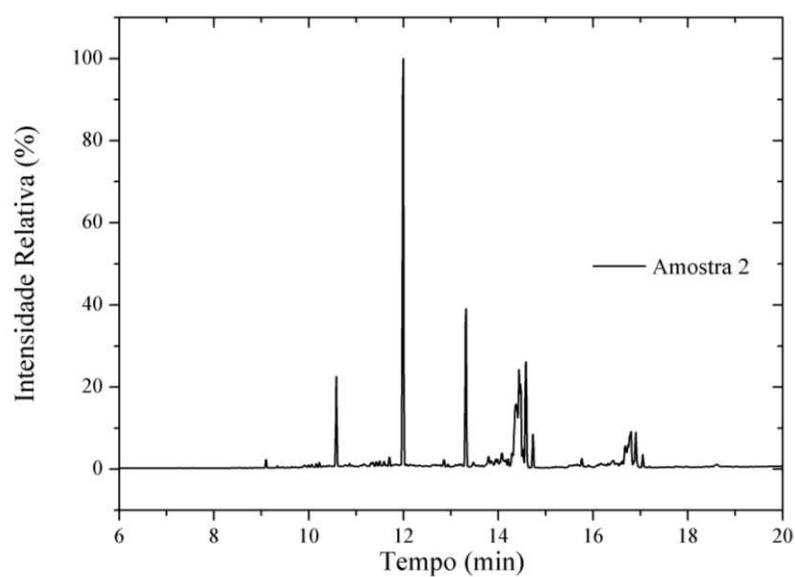


Figura A.2 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 2.

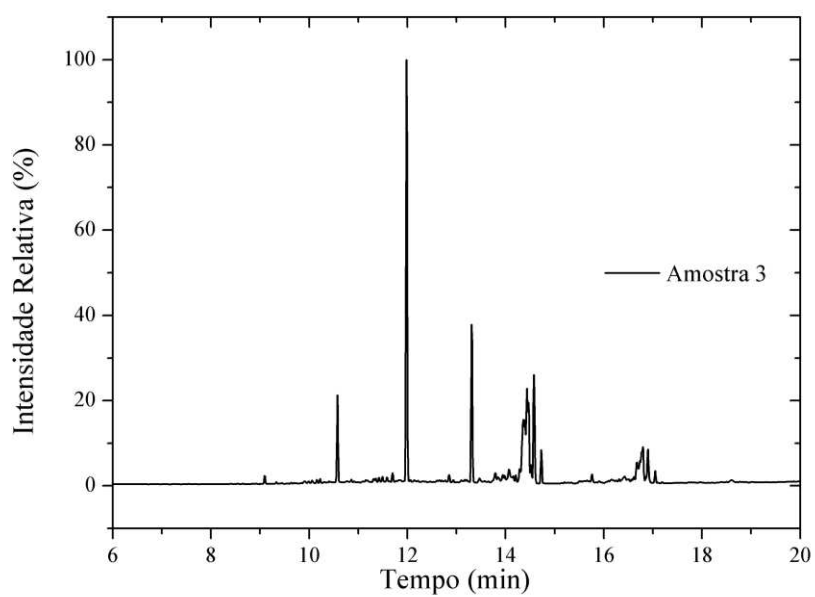


Figura A.3 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 3.

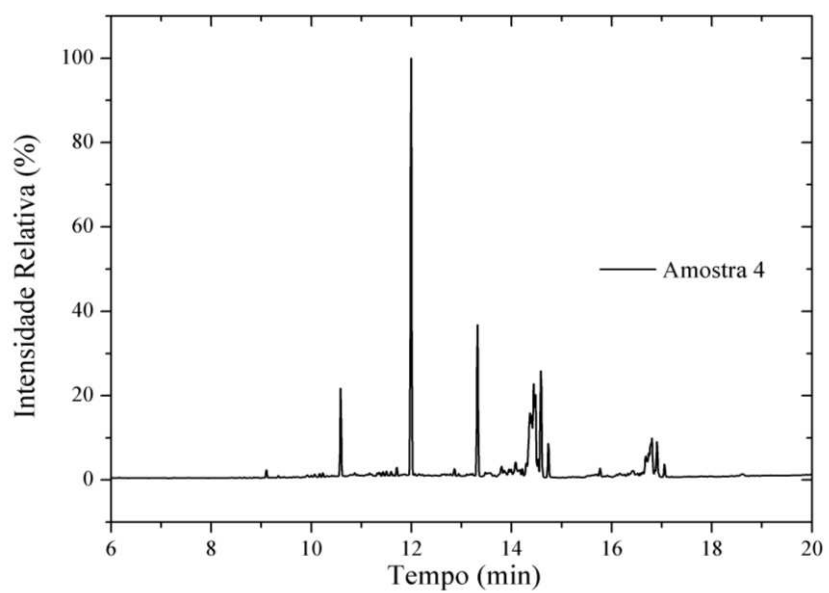


Figura A.4 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 4.

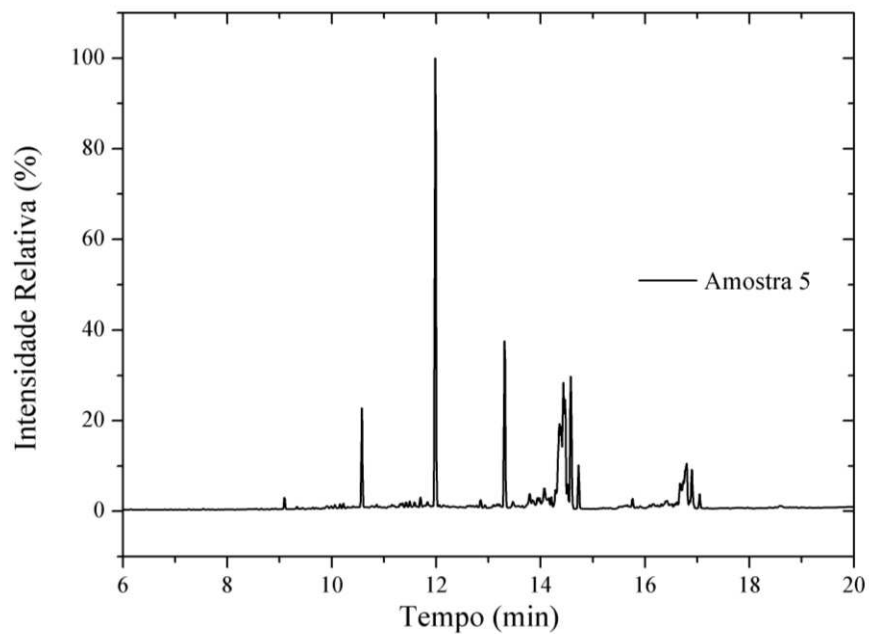


Figura A.5 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 5.

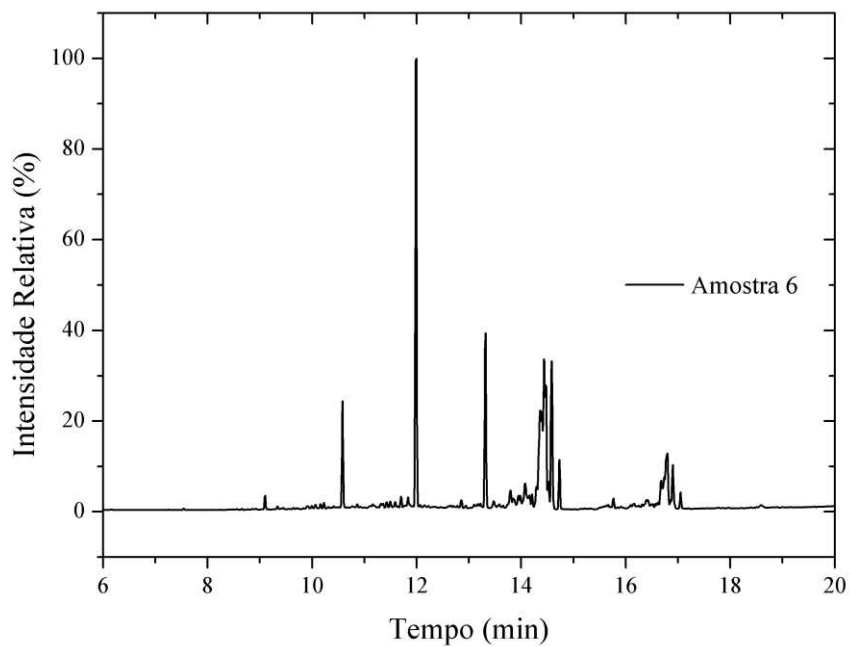


Figura A.6 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 6.

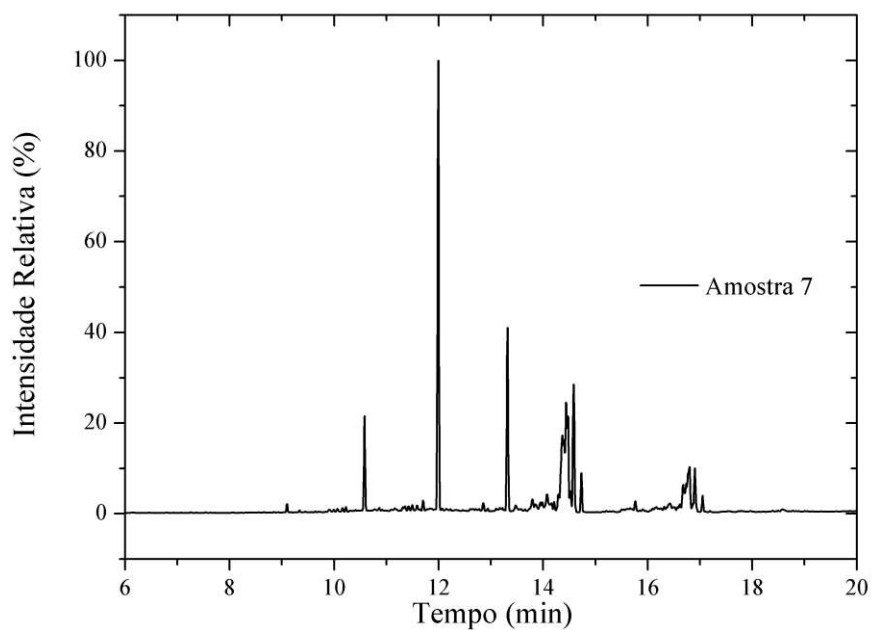


Figura A.7 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 7.

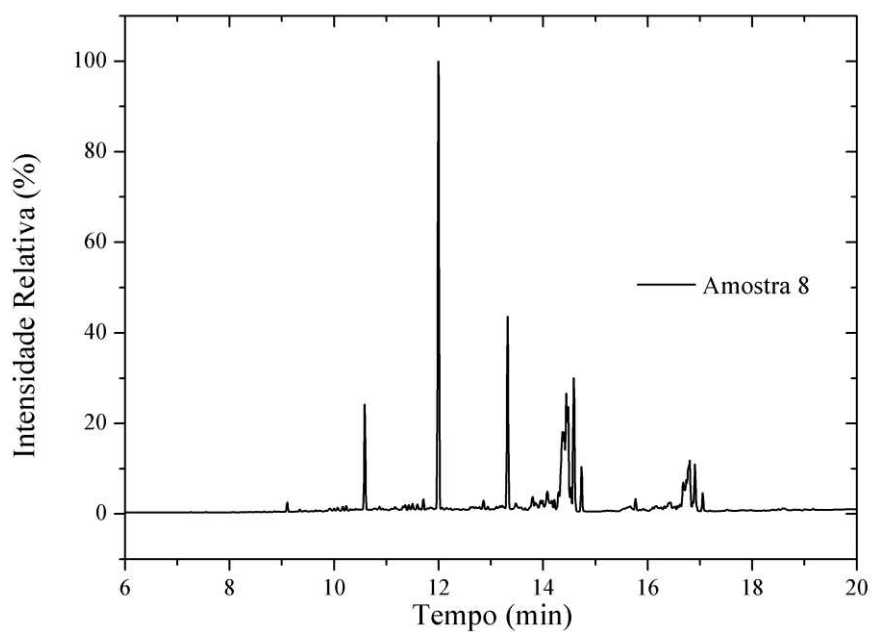


Figura A.8 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 8.

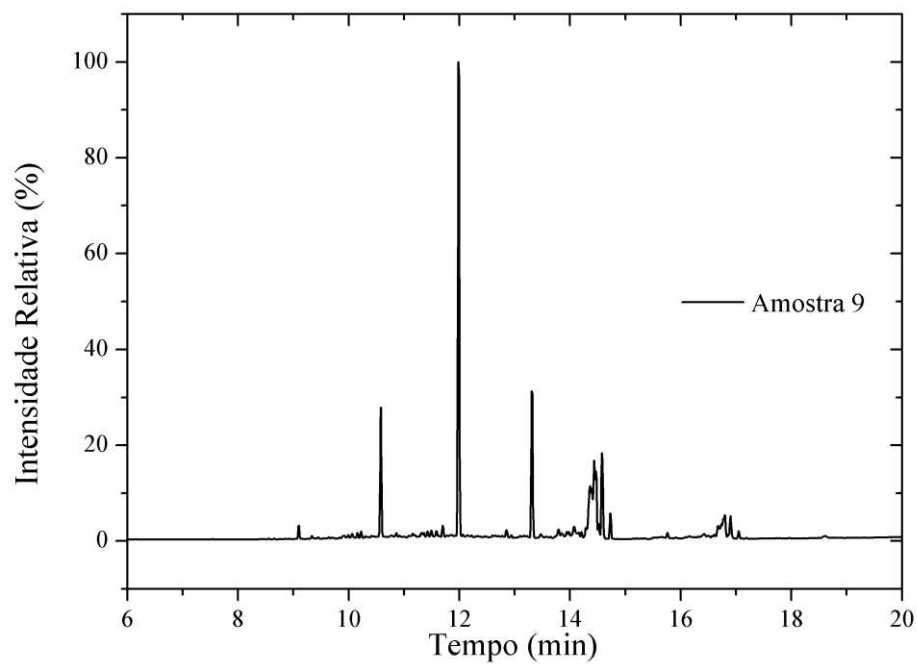


Figura A.9 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 9.

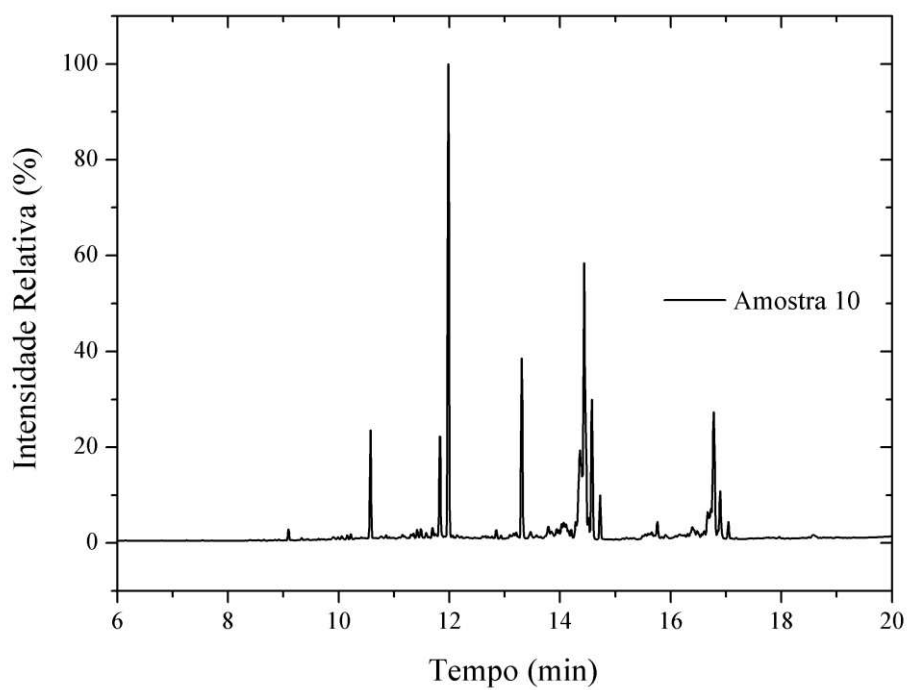


Figura A.10 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 10.

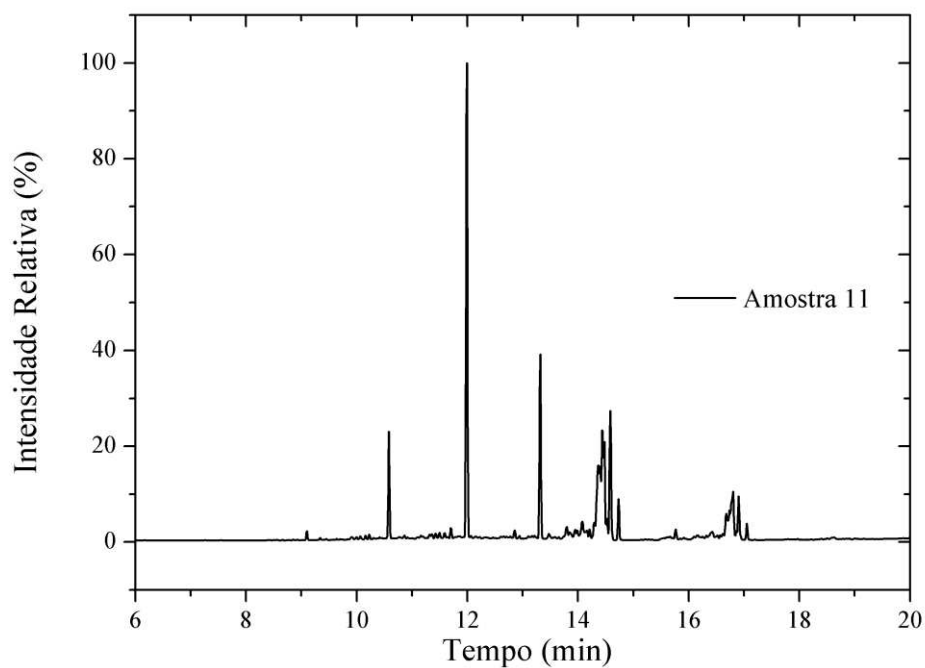


Figura A.11 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 11.

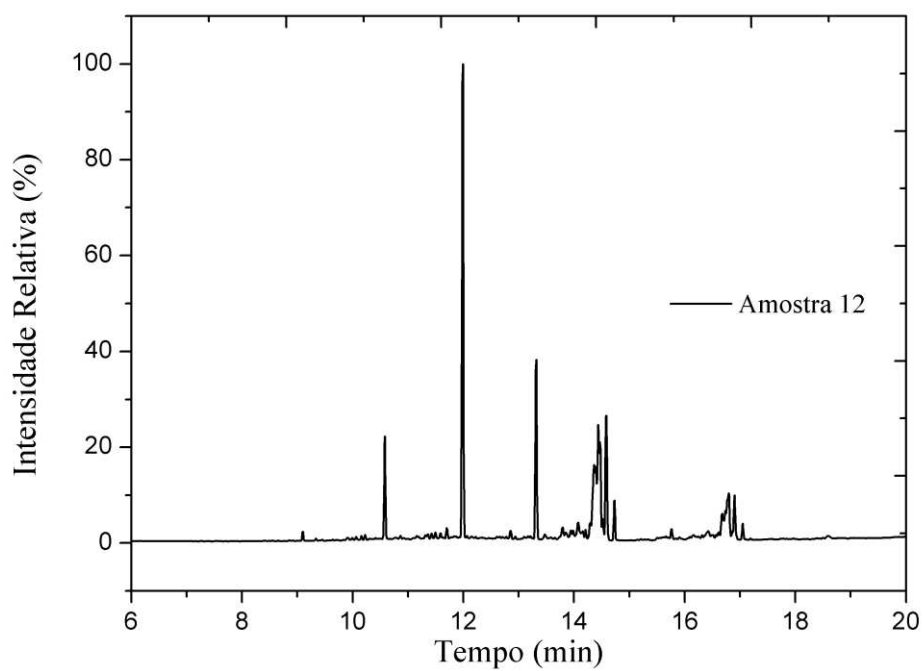


Figura A.12 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 12.

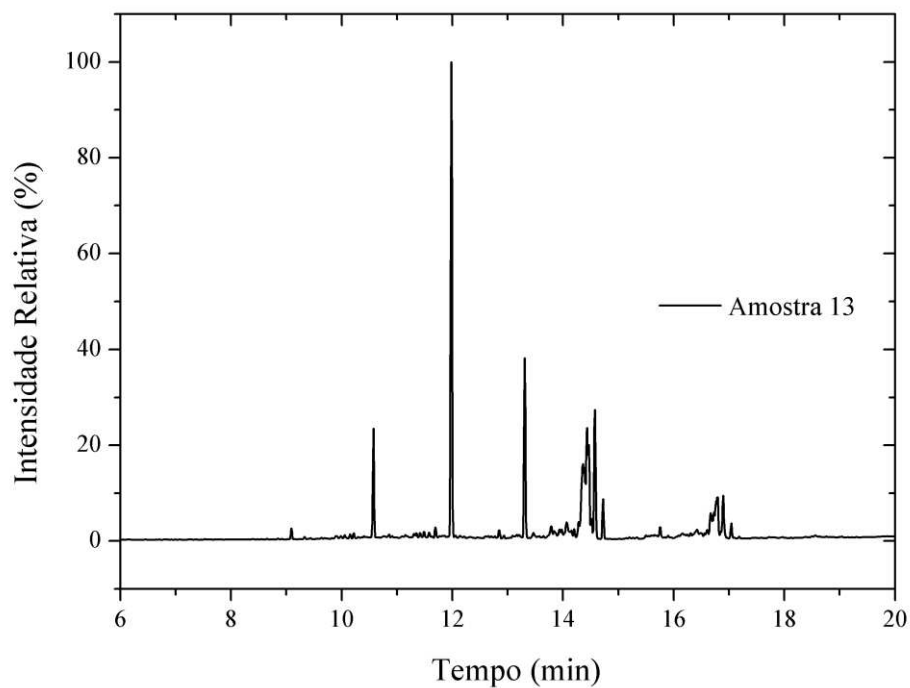


Figura A.13 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 13.

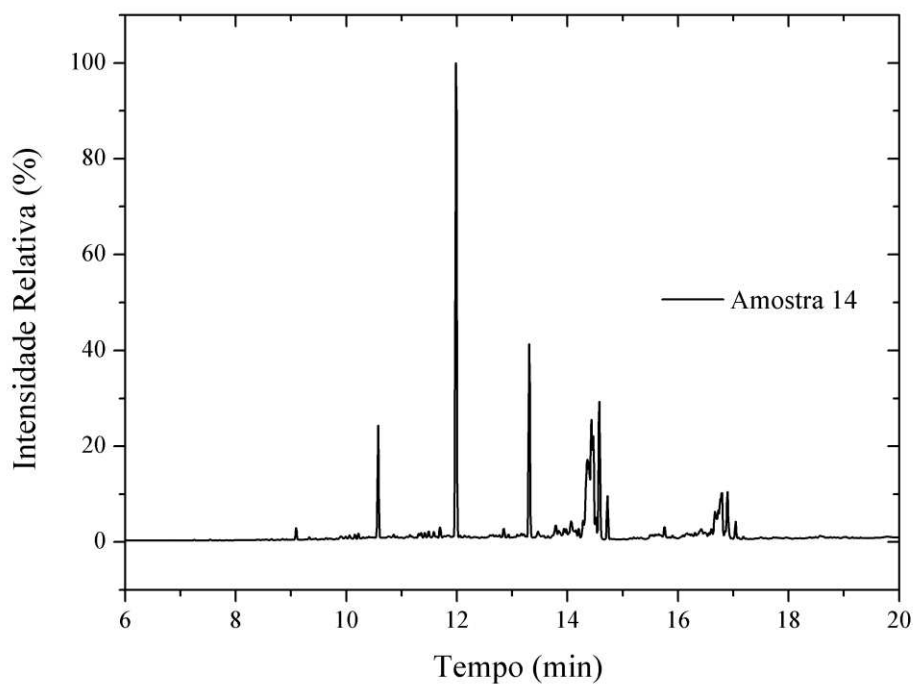


Figura A.14 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 14.

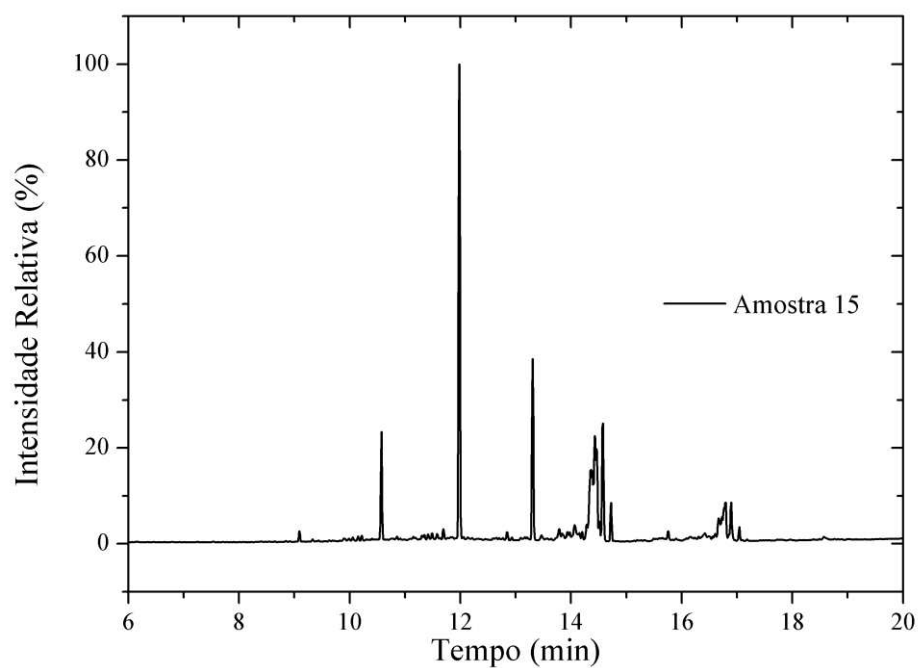


Figura A.15 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 15.

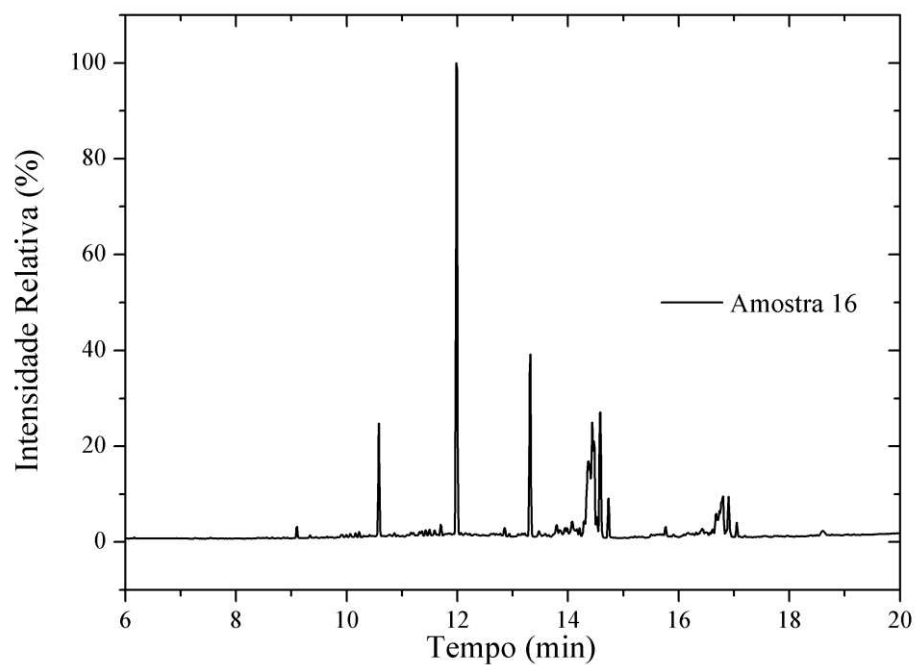


Figura A.16 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 16.

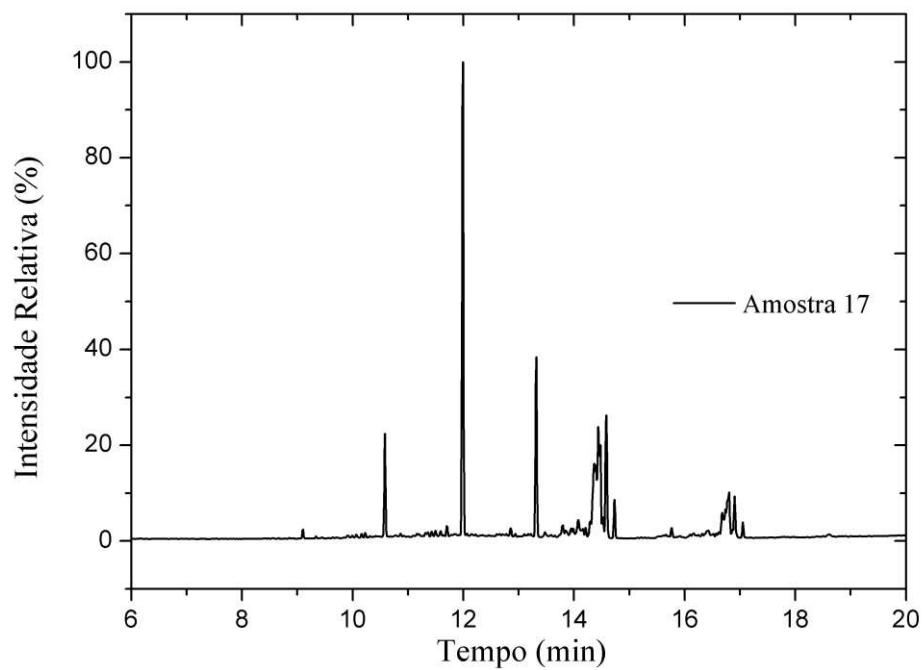


Figura A.17 – Cromatograma referente a amostra recolhida no ensaio 17.