



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



**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E CINÉTICA DE SECAGEM DE
CASCALHOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS
UTILIZANDO MICRO-ONDAS**

Ana Carolina Silva Mota

Uberlândia - MG

2018



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



**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E CINÉTICA DE SECAGEM DE
CASCALHOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS
UTILIZANDO MICRO-ONDAS**

Ana Carolina Silva Mota

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Coorientadora: Prof.^a Dra. Marina Seixas Pereira

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

Uberlândia - MG

2018

Dissertação de mestrado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química em 27 de Fevereiro de 2018.

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Prof. Dr. Irineu Petri Júnior
(Departamento de Engenharia/UFLA)

Prof. Dr. Arley Silva Rossi
(ICTE/UFTM)

*Dedico este trabalho à minha
amada família, em especial aos
meus avós, pais e irmãos.*

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação representa o fim de um ciclo de dois anos, repleto de desafios. Como não percorri este caminho sozinha, deixo os meus agradecimentos a algumas pessoas e instituições que me ajudaram a cumprir meus objetivos e a concretizar mais esta etapa da minha formação acadêmica.

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar ao longo de toda a minha vida e por ter colocado pessoas tão especiais ao meu lado, a minha família.

Aos meus pais, Emanuel e Rosa, agradeço pelo apoio, paciência e carinho, não só neste período, mas em toda minha vida. Aos meus irmãos, Pedro e Isabela, pelo carinho e cumplicidade.

Ao meu orientador, Carlos Henrique Ataíde, e à minha coorientadora, Marina Seixas Pereira, expresso minha gratidão por aceitarem me orientar. Agradeço pelo apoio, atenção, confiança e colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que surgiram ao longo da realização deste trabalho. Agradeço também ao professor Cláudio Roberto Duarte pela colaboração e apoio.

Aos meus colegas de pesquisa: Arley, Irineu e, em especial, à Jéssika, por todo o apoio, colaboração, ensinamentos, disponibilidade e conselhos. Agradeço também aos colegas de laboratório: Benone, Daniel, Davi, Felipe, Flávia, Giovani, Jéssica, José, Moroni, Nara e Vinícius por terem me recebido tão bem, pela ajuda e conversas.

Aos meus colegas de turma, com os quais compartilhei os primeiros meses do Mestrado, gostaria de agradecer por terem tornado todo o período de adaptação que passei longe de casa mais leve e alegre: Anderson, Anna Clara, Carla, Érica, Flávia, Lidiane, Marlon, Rodolfo, Stella, Taciana, Viviane e, em especial, Fernanda e Tânia.

Agradeço também ao programa, aos técnicos e ao corpo docente da Pós-Graduação em Engenharia Química da UFU por toda assistência, base teórica e estrutura concedidas.

À Petrobras, por fornecer todo o material utilizado nos experimentos, pelas informações e recursos financeiros concedidos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a todos professores, familiares, amigos e colegas que participaram da minha vida e, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução deste trabalho.

“Ninguém escapa ao sonho de voar, de ultrapassar os limites do espaço onde nasceu, de ver novos lugares e novas gentes. Mas saber ver em cada coisa, em cada pessoa, aquele algo que a define como especial, um objecto singular, um amigo, é fundamental. Navegar é preciso, reconhecer o valor das coisas e das pessoas, é mais preciso ainda”

Antoine de Saint-Exupéry

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Objetivos	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Fluido de perfuração	4
2.1.1 - Funções do fluido de perfuração.....	6
2.1.2 – Tipos de fluido de perfuração.....	7
2.1.3 – Propriedades do fluido de perfuração.....	13
2.2 – Sistema de controle e tratamento de sólidos	15
2.3 – Legislação ambiental.....	17
2.4 – Processos alternativos para o tratamento do cascalho.....	18
2.5 – Fundamentos da secagem.....	21
2.6 – Secagem via micro-ondas	23
2.6.1 – Fundamentos teóricos.....	23
2.6.2 – Mecanismos de aquecimento via micro-ondas.....	25
2.6.3 – Propriedades dielétricas.....	27
2.6.4 – Parâmetros energéticos.....	29
2.6.5 – Profundidade de penetração	30
2.6.6 – Modelagem cinética da secagem via micro-ondas.....	31
2.6.7 – Secagem de cascalhos via micro-ondas	33

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS 38

3.1 – Materiais e Caracterização	38
3.1.1 – Cascalho de perfuração	38
3.1.2 – Fluido de perfuração.....	40
3.1.3 – Cascalho contaminado.....	41
3.2 – Secagem via micro-ondas	42
3.3 – Propriedades dielétricas	44
3.4 – Modelo Cinético de Secagem por Micro-ondas.....	47
3.5 – Planejamento Composto Central	47

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES 50

4.1 – Caracterização do cascalho de perfuração	50
4.2 – Caracterização do fluido de perfuração.....	53
4.3 – Secagem via micro-ondas.....	54
4.4 – Propriedades dielétricas.....	60
4.5 – Modelagem da cinética de secagem	63
4.6 – Planejamento Composto Central	67
4.7 – Análises cromatográficas do líquido recuperado	73

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES 78

5.1 – Conclusões	78
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	79

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 81

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Movimento do fluido de perfuração. Fonte: Oil & Gas UK, 2016.....	6
Figura 2.2: Classificação dos fluidos de perfuração com base no principal constituinte da fase contínua. Fonte: adaptado de Mitchell e Miska (2011).....	7
Figura 2.3: Composição de um típico fluido de base aquosa. Fonte: adaptado de Mitchell e Miska (2011).	8
Figura 2.4: Composição de um fluido de emulsão inversa à base de diesel. Fonte: adaptado de Mitchell e Miska (2011).	10
Figura 2.5: Fluido de perfuração sintético à base de n-parafina que retorna do poço sendo perfurado. Fonte: Pereira, 2013.	12
Figura 2.6: Sistema de controle e tratamento de sólidos. Fonte: adaptado de Darley et al. (2017).	16
Figura 2.7: Sistema de controle de sólidos e processos para o tratamento secundário dos cascalhos. Fonte: adaptado de Darley <i>et al.</i> (2017).....	19
Figura 2.8: Curva típica de secagem convectiva. Fonte: adaptado de Strumillo e Kudra (1986).	21
Figura 2.9: <i>Spectrum</i> eletromagnético. Fonte: adaptado de Enciclopédia Britannica (2017). 24	
Figura 2.10: Representação de ondas eletromagnéticas planas. Fonte: adaptado de Florida State University (2016).....	25
Figura 2.11: Mecanismo de condução iônica. Fonte: adaptado de Metaxas e Meredith (1983).	26
Figura 2.12: Mecanismo de rotação dipolar. Fonte: adaptado de Metaxas e Meredith (1983).	26
Figura 3.1: Cascalho limpo.	39
Figura 3.2: Fluido à base de olefina interna. Fonte: adaptado de Petri (2017).	40
Figura 3.3: Teores olefínicos iniciais de cascalhos contaminados com fluido de perfuração.41	
Figura 3.4: Unidade experimental de secagem via micro-ondas em batelada.	42

Figura 3.5: Sistema utilizado para a medida de propriedades dielétricas à temperatura ambiente.	44
Figura 3.6: Posição da sonda de acordo com o estado físico da amostra. Fonte: adaptado de Keysight Technologies (2017).....	45
Figura 3.7: Sistema utilizado para a medida de propriedades dielétricas nas temperaturas de 30, 60, 90 e 120° C.	46
Figura 3.8: Fluxograma do Capítulo 3.	49
Figura 4.1: Distribuição granulométrica do cascalho limpo.	50
Figura 4.2: Imagens para o cascalho limpo em diferentes escalas obtidas pela técnica MEV.	52
Figura 4.3: Cromatograma da fase sobrenadante do fluido de perfuração.....	53
Figura 4.4: <i>Hotspots</i> observados em experimentos de secagem.	54
Figura 4.5: Incandescência observada em testes de maior potência e tempo de secagem.	54
Figura 4.6: Teor de olefina e água para testes a 250 W de amostras com massas iniciais de 250 g, com teores mássicos iniciais de 12,51% de olefina e 12,54% de água.	55
Figura 4.7: Teor residual de olefina de amostras de 250g com teor inicial de (a) 7,46; (b) 10,06 e (c) 12,51% (m/m), nas potências 250, 500 e 750 W em diferentes intervalos de tempo.	56
Figura 4.8: Teor residual de olefina de amostras de 250 g com teor inicial de (a) 7,46%; (b) 10,06% e (c) 12,51% (m/m) em função da energia específica para diferentes potências.	58
Figura 4.9: Ajustes do modelo cinético MCSM para cada potência aplicada nas seguintes concentrações mássicas iniciais de olefina: (a) 7,46%; (b) 10,06% e (c) 12,51%.	64
Figura 4.10: Ajustes para algumas das séries experimentais.	66
Figura 4.11: Teor residual de olefina em função do número do experimento do PCC.....	68
Figura 4.12: Distribuição de resíduos do ajuste do teor residual de olefina interna.	70
Figura 4.13: Superfícies de resposta para o teor de olefina residual em função de: (a) teor inicial e potência, (b) teor inicial e tempo, e (c) potência e tempo.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) de diferentes materiais a 25° C e 2,45 GHz (adaptada de Guénin, 2016).....	28
Tabela 2.2: Profundidade de penetração (D_p) das micro-ondas (2,45 GHz) de alguns materiais em determinadas temperaturas (adaptada de Guénin, 2016).....	30
Tabela 3.1: Matriz de Planejamento Composto Central com 3 variáveis e 3 réplicas no ponto central.	48
Tabela 3.2: Correspondência entre fatores e suas formas codificadas.	49
Tabela 4.1: Composição química do cascalho limpo.	51
Tabela 4.2: Teor mássico percentual do fluido de perfuração à base de olefina interna.....	53
Tabela 4.3: Teores finais para os pontos mais extremos de cada série de experimentos, em relação à concentração inicial de olefina, potência aplicada, tempo e energia específica, utilizando uma massa inicial fixa de 250 g.....	59
Tabela 4.4: Propriedades dielétricas de líquidos à 26° C na frequência de 2,45 GHz.	60
Tabela 4.5: Propriedades dielétricas de cascalhos contaminados com diferentes teores de água e olefina interna, à uma temperatura de 27° C na frequência de 2,45 GHz.....	61
Tabela 4.6: Propriedades dielétricas de cascalhos contaminados com diferentes teores de água e olefina interna, em diferentes faixas de temperatura na frequência de 2,45 GHz.	62
Tabela 4.7: Resultados para os parâmetros de regressão do modelo proposto.	65
Tabela 4.8: Resultados obtidos para os ensaios do PCC.....	67
Tabela 4.9: Parâmetros do modelo ajustado para a resposta.	70
Tabela 4.10: Análise da fase orgânica do líquido condensado via GC-MS.	74

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos latinos

A	Altura	[L]
C	Comprimento	[L]
$d_{63,2}$	Parâmetro do modelo Rosin-Rammler-Bennet: diâmetro com <i>undersize</i> igual a 63,2% (Eq. 3.1)	[L]
D_p	Profundidade de penetração das micro-ondas	[L]
E	Intensidade do campo elétrico	[A ⁻¹ MLT ⁻³]
EE	Energia específica	[L ² T ⁻²]
f	Frequência de um campo eletromagnético	[T ⁻¹]
j	Unidade imaginária	[-]
k	Parâmetro do Modelo Cinético de Secagem por Micro-ondas: índice relacionado à constante de secagem (Eq. 2.7)	[L ⁻²ⁿ T ²ⁿ]
L	Largura	[L]
m	Massa de alimentação do material	[M]
n	Parâmetro do Modelo Cinético de Secagem por Micro-ondas: índice de comportamento (Eq. 2.7)	[-]
P	Potência do equipamento	[ML ² T ⁻³]
p	Densidade de potência	[ML ⁻¹ T ⁻³]
t	Tempo de aquecimento	[T]
X	Teor olefínico do cascalho	[%]
X_{eq}	Teor olefínico de equilíbrio do cascalho em base úmida	[%]
X_i	Teor olefínico inicial do cascalho em base úmida	[%]

Símbolos gregos

δ	Ângulo de perda dielétrica	[-]
ε^*	Permissividade elétrica relativa	[-]
ε'	Constante dielétrica relativa	[-]
ε''	Fator de perda dielétrica relativa	[-]
ε_0	Permissividade elétrica do vácuo	$[A^2M^{-1}L^{-3}T^4]$
λ	Comprimento de onda	[L]

RESUMO

A perfuração é uma das fases da produção de petróleo e gás. Durante esta fase, cascalhos são gerados e transportados do poço para a superfície devido à circulação de fluidos. Quando fluidos sintéticos são utilizados, os cascalhos de perfuração devem ser tratados antes do descarte, de forma a evitar impactos ambientais em potencial. A técnica de secagem via micro-ondas é uma alternativa promissora para o tratamento dos cascalhos de perfuração contaminados com fluidos sintéticos. Em fornos micro-ondas, o calor é gerado pela transformação direta da radiação eletromagnética em energia térmica dentro do material a ser seco, o que resulta em uma maior eficiência energética e um menor tempo de secagem na comparação com outras técnicas de dessorção térmica. Assim, este trabalho teve como objetivo investigar a secagem dos cascalhos de perfuração contaminados com um fluido à base de olefina interna em um forno micro-ondas em escala de bancada, o Milestone NEOS-GR. Para isso, testes de secagem foram realizados, variando-se o teor orgânico inicial, a potência aplicada e o tempo de secagem. De forma a entender melhor o comportamento da amostra em relação às micro-ondas, propriedades dielétricas foram medidas. Com base nos resultados obtidos, foi proposto um modelo cinético, denominado Modelo Cinético de Secagem por Micro-ondas (MCSM). Tal modelo apresentou concordância com as observações experimentais e os coeficientes de determinação (R^2) das curvas variaram de 0,9836 a 0,9977, o que mostrou que o modelo descreve bem a cinética de secagem do material avaliado. Além disso, um Planejamento Composto Central (PCC) foi proposto considerando-se três variáveis: teor olefínico inicial, potência e tempo; sendo o teor residual de olefina a resposta analisada. Todas as variáveis se mostraram significativas. O teor inicial influenciou negativamente a resposta. Já para a potência e o tempo, o efeito foi positivo. Os resultados mostraram que o cascalho pode ser descontaminado a níveis inferiores aos exigidos pela legislação ambiental, chegando a teores mássicos residuais inferiores a 1% em alguns testes. Por fim, os líquidos recuperados nos testes cinéticos foram analisados por meio da técnica de cromatografia gasosa. Verificou-se degradação do fluido nos testes mais longos e de maior potência.

Palavras-chave: fluido de perfuração sintético, cascalho de perfuração, secagem via micro-ondas, modelo cinético, PCC.

ABSTRACT

Drilling is one of the phases of oil and gas production. During this phase, cuttings are created and transported from the well to the surface due to the circulation of fluids. When synthetic drilling fluids are used, the drill cuttings must be treated before being disposed in order to prevent potential environmental impacts. The microwave drying technique is a promising alternative to the treatment of these drill cuttings contaminated with synthetic-based fluids. In microwave ovens, the heat is created by the direct transformation of the electromagnetic radiation into thermal energy within the material to be dried, which results in a higher energy efficiency and lower drying time when compared to other thermal desorption techniques. Thus, this study aimed to investigate the drying of drill cuttings contaminated with an olefin-based fluid in a batch scale microwave furnace, the Milestone NEOS GR. For this, drying tests were performed, varying the initial organic content, the power applied and the drying time. In order to better understand the behavior of the sample in relation to the microwaves, dielectric properties were measured. Based on the results obtained, a kinetic model was proposed, named Kinetic Model of Microwave Drying (KMMD). This model was in agreement with the experimental observations and the coefficients of determination (R^2) of the obtained curves varied from 0.9836 to 0.9977, what suggested that the model described the drying kinetics of the evaluated material well. In addition, a Central Composite Design (CCD) was proposed considering three variables: initial olefin content, power and time; the residual content of olefin was the response variable. All variables were significant. The initial content negatively influenced the response. For power and time, the effect was positive. The results showed that cuttings can be decontaminated at levels lower than those required by environmental legislation, reaching residual mass contents lower than 1% in some tests. Finally, the liquids recovered in the kinetic tests were analyzed using the gas chromatography technique. Fluid degradation was observed in tests with long drying time and high applied power.

Key-words: synthetic drilling fluid, drill cuttings, microwave drying, kinetic model, CCD.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Fluidos são componentes essenciais do processo de perfuração. O fluido de perfuração possui várias funções, sendo o transporte dos cascalhos para a superfície uma das mais importantes. Os cascalhos de perfuração, por sua vez, são fragmentos de material sólido produzidos à medida que a broca perfura a rocha. Como o fluido é bombeado no interior da coluna de perfuração, ao passar pela broca ele arrasta os sólidos, carregando-os até a superfície pelo espaço anular do poço (THOMAS, 2004).

Existem dois tipos principais de fluidos de perfuração: fluidos de base aquosa e de base não-aquosa. Os fluidos de base aquosa foram os primeiros a serem utilizados na indústria petrolífera. No entanto, devido à problemas técnicos encontrados na perfuração de formações argilosas (altamente hidrofílicas), de poços profundos ou de geometria complexa, observou-se a necessidade da utilização de um fluido de perfuração com algumas características específicas, que foram atendidas pelos fluidos formulados à base de óleo (MITCHELL e MISKA, 2011).

Durante décadas os mares e oceanos foram os locais de despejo dos efluentes das atividades petrolíferas. No entanto, durante as décadas de 1970 e 1980, tornou-se evidente que alguns dos efluentes de perfuração geravam efeitos nocivos ao meio ambiente local (NEDILJKA *et al.*, 2006). Dessa maneira, leis ambientais foram criadas, estabelecendo restrições ao descarte de resíduos utilizados ao longo do processo de perfuração. Nota-se, então, a demanda de substituintes menos nocivos para o diesel e o óleo mineral, bases comumente utilizadas na formulação de fluidos de perfuração da época. Assim surgiram os fluidos sintéticos (BARRETT, 2011).

Os fluidos de perfuração sintéticos, além de apresentarem características técnicas necessárias à perfuração de poços de maior complexidade, são mais biodegradáveis e possuem níveis de toxicidade muito menores do que os fluidos à base de óleo. Portanto, agências governamentais e ambientais em todo o mundo aprovaram a utilização de fluidos sintéticos sob

restrições específicas para cada região. Dentre as bases utilizadas para a formulação deste tipo de fluido estão a parafina e a olefina (MITCHELL e MISKA, 2011).

Visando o atendimento de normas ambientais e a diminuição do custo global da etapa de perfuração, o fluido e o cascalho passam por um sistema de controle de sólidos ao chegarem na superfície. O sistema de controle de sólidos é composto por diversos equipamentos que promovem a separação do fluido e do cascalho. O fluido recuperado pode ser reutilizado, enquanto que o cascalho obtido ao final deste sistema ainda contém certa quantidade de fluido aderido à sua superfície (DARLEY, *et al.*, 2017).

O equipamento atualmente utilizado após o sistema de controle de sólidos se trata da centrífuga filtrante vertical, comumente chamada de secador de cascalho. Este equipamento é considerado fundamental na adequação dos resíduos aos padrões ambientais de descarte. No entanto, os teores orgânicos residuais alcançados por este equipamento estão muito próximos do limite ambiental (PEREIRA, 2013).

No Brasil, a partir de 2016, passaram a vigorar novas normas do IBAMA para o controle do descarte de fluidos de base não-aquosa, que são similares às restrições aplicadas pela US EPA (IBAMA, 2015). A base comparativa da norma é a olefina e o descarte só é permitido para cascalhos com teores orgânicos menores que 6,9% em massa. Por esta razão, a Petrobras substituiu a parafina, base sintética anteriormente utilizada, pela olefina. A mudança foi necessária pois alguns estudos afirmam que a parafina apresentou piores resultados de biodegradabilidade anaeróbica do que a olefina interna (American Chemistry Council, 2006; DARLEY *et al.*, 2017).

Observa-se que novas regras impostas pelos órgãos ambientais são necessárias para a conservação do ambiente marinho e exigem adaptação rápida por parte das empresas do setor petrolífero. Como a centrífuga filtrante vertical alcança teores próximos ao limite ambiental, técnicas alternativas para a limpeza do cascalho que resultem em maiores descontaminações devem ser estudadas, de forma a selecionar um processo que atenda a novas normas mais restritivas e que seja prático e economicamente viável.

A secagem via micro-ondas é uma técnica recente que tem apresentado aplicações cada vez mais importantes na indústria no que concerne a secagem de diversos materiais. Neste processo, a energia é fornecida diretamente aos materiais por meio da interação entre moléculas e íons com o campo eletromagnético. Os elementos são aquecidos individualmente e de forma

instantânea de acordo com suas propriedades dielétricas, o que resulta em um aquecimento seletivo. Além de economias significativas de energia, a secagem via micro-ondas se processa em tempos muito menores que os observados em outros métodos (MUJUMDAR, 2007).

Trabalhos realizados até o momento mostram que os níveis de descontaminação alcançados pela técnica de secagem via micro-ondas são significativamente superiores em relação aos alcançados em uma centrífuga vertical filtrante (PEREIRA, 2013; SANTOS, 2014; PETRI, 2014; ROSSI, 2017). Neste mesmo escopo, no presente trabalho foi estudada a secagem de cascalhos de perfuração contaminados com fluidos sintéticos à base de olefina interna utilizando a técnica de aquecimento via micro-ondas.

1.1 - Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi:

- Avaliar o processo de secagem por micro-ondas como uma alternativa para o tratamento de cascalhos contaminados com fluido à base de olefina interna.

Os objetivos específicos consistiram em:

- Realizar uma série de ensaios de cinética de secagem com diferentes contaminações iniciais, potências e tempos de teste.
- Medir as propriedades dielétricas do cascalho, do fluido e da mistura destes componentes.
- Propor e validar um modelo cinético que inclua as propriedades dielétricas e outras variáveis que apresentem grande influência na cinética de secagem.
- Propor um mecanismo de secagem.
- Avaliar a influência de diferentes variáveis no teor orgânico residual do cascalho por meio de um Planejamento Composto Central (PCC), sendo estas variáveis o teor inicial de olefina, a potência aplicada e o tempo de secagem.
- Averiguar se ocorreu a modificação química do fluido recuperado por meio da técnica cromatografia gasosa.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, a revisão da literatura apresenta as principais características dos fluidos de perfuração, bem como uma descrição do sistema de controle de sólidos comumente utilizado pela indústria petrolífera e breves descrições de diferentes métodos de limpeza de cascalho de perfuração. Em seguida, a secagem via micro-ondas, seus fundamentos teóricos e o desenvolvimento do modelo cinético de secagem do cascalho de perfuração adotado neste trabalho serão também abordados. Por fim, trabalhos anteriores diretamente relacionados ao tema deste trabalho são apresentados.

2.1 - Fluido de perfuração

Fluidos são utilizados para auxiliar a perfuração de poços na terra, sejam esses poços de petróleo e gás natural, ou poços mais simples, como poços de água. Segundo Mitchell e Miska (2011), os primeiros registros da utilização intencional de fluidos durante o processo de perfuração remontam ao século VI a.C., período em que os chineses já utilizavam a água durante a perfuração de poços com centenas de metros de profundidade.

A água era utilizada com o intuito de “amolecer” a rocha e auxiliar na remoção dos fragmentos de rocha criados, conhecidos também como cascalhos. A retirada dos cascalhos do poço era necessária, pois assim a ferramenta de metal pesado poderia atingir diretamente a rocha da formação (BARRETT, 2011).

Por muitos séculos o fluido de perfuração utilizado se restringiu à água. Ao longo do século XIX, com o desenvolvimento e a criação de diferentes sistemas de perfuração rotativos, observou-se que a lama formada a partir da mistura de água com depósitos de argila natural possuía um desempenho de limpeza superior ao da água. No final do século XIX e início do

século XX o uso da lama como fluido de perfuração já era recorrente no Texas (BARRETT, 2011).

De acordo com Mitchell e Miska (2011), devido a condições de perfuração cada vez mais complexas, fluidos de perfuração simples rapidamente foram trocados por misturas mais elaboradas. Aditivos que atendiam aos mais diversos propósitos foram introduzidos com o objetivo de otimizar as propriedades do fluido.

Neste contexto, pode-se definir como fluido de perfuração misturas complexas de sólidos, líquidos e, em alguns casos, gases. A mistura obtida pode assumir aspecto de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão. Além disso, composição do fluido é manipulada de forma que ele apresente propriedades físico-químicas que tornem viável a perfuração de determinada formação geológica (THOMAS, 2004).

A partir dos anos 70, outro fator além da otimização das propriedades físico-químicas causou grande impacto no desenvolvimento dos fluidos. Até este momento os resíduos de perfuração eram descarregados das plataformas de petróleo e gás diretamente para o mar. Contudo, durante as décadas de 1970 e 1980, tornou-se evidente que a descarga de alguns tipos de resíduos de perfuração poderia gerar efeitos nocivos ao meio-ambiente local (NEDILJKA *et al.*, 2006).

Assim, leis ambientais foram criadas, estabelecendo restrições ao descarte de materiais utilizados ao longo do processo de perfuração, o que criou a demanda de substituintes menos nocivos para algumas das substâncias usualmente utilizadas na época, como o diesel (BARRETT, 2011).

A perfuração de poços em locais de grande profundidade, a possibilidade de produção em regiões extremamente remotas e as crescentes demandas ambientais continuam a influenciar o projeto do sistema de perfuração e do fluido. As ferramentas de modelagem e testes desenvolvidos ao longo das últimas décadas permitem a criação de um fluido de perfuração específico para determinada aplicação, sem gerar aumentos de custo exorbitantes e respeitando as normas ambientais locais (MITCHELL e MISKA, 2011).

2.1.1 - Funções do fluido de perfuração

Historicamente, a função primária do fluido de perfuração era atuar como veículo de remoção dos cascalhos (DARLEY *et al.*, 2017). Na Figura 2.1 pode-se observar como tal função é desempenhada em um sistema de perfuração rotativo convencional. O fluido é bombeado no interior da coluna de perfuração e retorna à superfície pelo espaço anular, na região localizada entre as paredes do poço e a coluna, arrastando os fragmentos de rocha gerados pela broca (THOMAS, 2004).

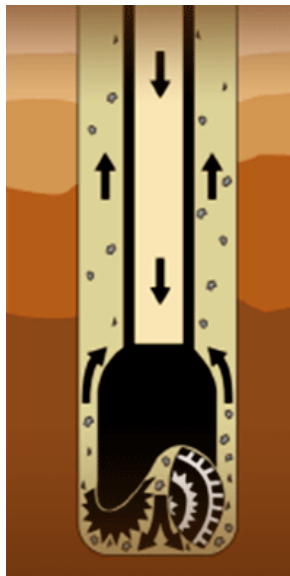


Figura 2.1: Movimento do fluido de perfuração. Fonte: Oil & Gas UK, 2016.

Além do carregamento dos cascalhos, o fluido de perfuração também promove a suspensão de sólidos, lubrifica a coluna, resfria a broca, estabiliza as paredes do poço mecânica e quimicamente, e previne a entrada de fluidos - óleo, gás ou água - partindo das rochas permeáveis da formação (DARLEY *et al.*, 2017).

Uma vez que o fluido pode ser exposto a diversos contaminantes e condições extremas de temperatura e pressão, ele também deve permanecer química e fisicamente estável em uma faixa de operação específica de cada localidade, além de não ser ambientalmente nocivo. Adicionalmente, o fluido deve facilitar a interpretação geológica do material retirado do poço, ser passível de tratamento físico e químico, e possuir baixo grau de corrosão e abrasão em relação à coluna e aos equipamentos do sistema de perfuração com os quais tem contato (THOMAS, 2004).

2.1.2 – Tipos de fluido de perfuração

Segundo Darley *et al.* (2017), os fluidos de perfuração podem ser classificados de acordo com o principal constituinte de sua fase contínua: fluidos compostos por gases, conhecidos também como fluidos pneumáticos; e fluidos líquidos, sendo estes subdivididos em fluidos de base aquosa e base não-aquosa. Um diagrama baseado nesta classificação está presente na Figura 2.2.

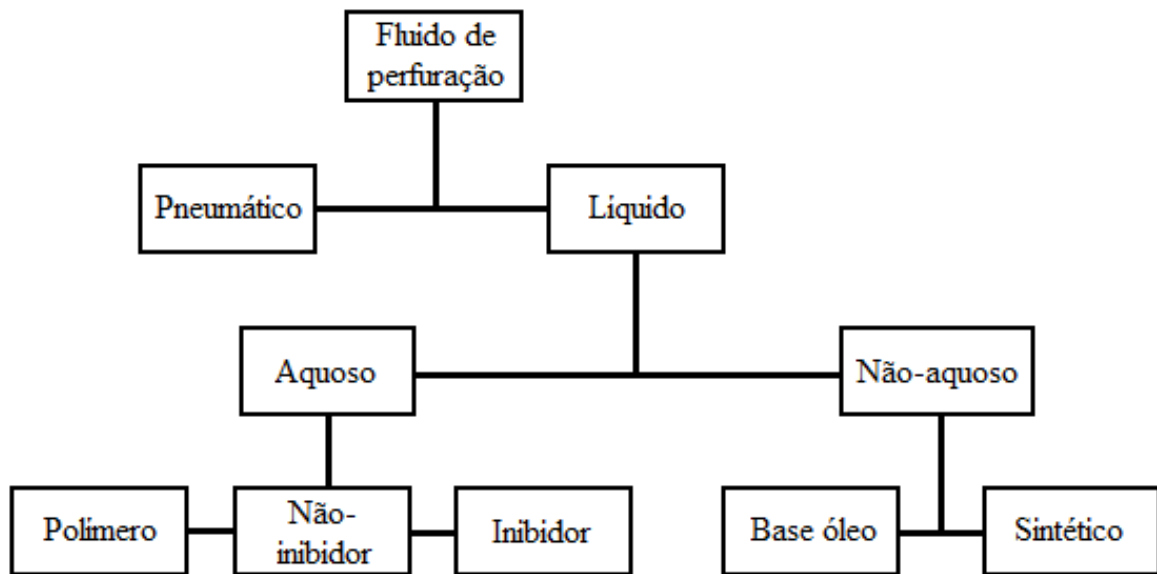


Figura 2.2: Classificação dos fluidos de perfuração com base no principal constituinte da fase contínua. Fonte: adaptado de Mitchell e Miska (2011).

Os fluidos de perfuração aquosos são os mais utilizados, enquanto que os fluidos não-aquosos são mais caros e exigem maior cuidado devido às restrições ambientais. Já os fluidos de perfuração pneumáticos, cuja fase contínua pode ser composta por ar, gás, ou espuma, têm seu uso limitado a formações de baixa pressão e por isso são pouco utilizados (MITCHELL e MISKA, 2011).

Fluidos de base aquosa

Os fluidos de base aquosa são utilizados na maioria dos poços perfurados. O líquido base pode ser água doce, água salgada, salmoura ou salmoura saturada (MITCHELL e MISKA, 2011). A composição típica de um fluido aquoso é ilustrada na Figura 2.3.

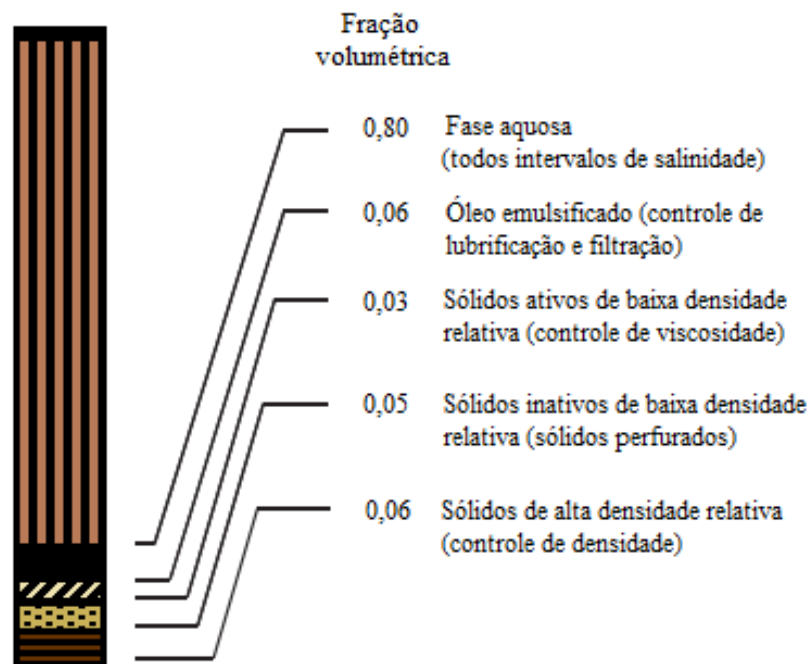


Figura 2.3: Composição de um típico fluido de base aquosa. Fonte: adaptado de Mitchell e Miska (2011).

Os sólidos presentes na mistura se tratam de argilas e coloides orgânicos, os quais são adicionados de forma a fornecer propriedades viscosas e filtrantes necessárias. Minerais pesados, geralmente barita (sulfato de bário), são adicionados para aumentar a densidade relativa do fluido. Além disso, sólidos originários da formação (cascalhos) são dispersos no fluido durante a perfuração. A água pode conter sais dissolvidos, derivados tanto da contaminação pelo contato com a formação quanto pela adição intencional para vários fins (DARLEY *et al.*, 2017).

Segundo Mitchell e Miska (2011), fluidos aquosos podem ser divididos em três subclassificações principais: inibidores, não inibidores e polímeros.

Fluidos inibidores são projetados com o intuito de reduzir as reações químicas entre o fluido de perfuração e a formação. Dessa maneira, os fluidos inibidores são utilizados para perfurar zonas de argilas hidratáveis ou areias contendo argilas hidratáveis. Esta propriedade de inibição se deve à presença dos cátions sódio, cálcio e/ou potássio em sua composição (MITCHELL e MISKA, 2011).

Em contrapartida, fluidos não-inibidores não suprimem significativamente a hidratação da argila. Eles são usualmente compostos por argilas nativas ou bentonitas

comerciais, com pequena quantidade de soda cáustica ou cal. Este tipo de fluido também pode conter defloculantes e/ou dispersantes, tais como lignitos, lignosulfonatos ou fosfatos (THOMAS, 2004).

Por sua vez, os fluidos de polímero podem ser inibidores ou não-inibidores, dependendo sobretudo da presença de cátions inibidores. Polímeros orgânicos e sintéticos são utilizados para conferir viscosidade, controle de perda de fluido, inibição e prevenção de dispersão da argila no fluido de perfuração de base aquosa (MITCHELL e MISKA, 2011). A maioria dos polímeros é muito eficaz mesmo em baixas concentrações, podendo ser utilizados sozinhos ou adicionados em pequenas quantidades, de forma a melhorar ou ampliar a performance de argilas como a bentonita (DARLEY *et al.*, 2017).

Os polímeros funcionam de várias maneiras. Alguns polímeros se hidratam e incham da mesma maneira que argilas convencionais. Ao fazer isso, esses polímeros tornam a fuga desta água para a estrutura da argila da formação mais difícil, evitando assim o inchaço. Pode ocorrer também o encapsulamento, situação em que polímeros de grandes cadeias e de alto peso molecular ligam-se às superfícies de argila, cercando e isolando partículas argilosas (MITCHELL e MISKA, 2011).

Os fluidos poliméricos possuem limitações apesar de sua grande diversidade. Quando a concentração de cascalhos de perfuração no fluido é alta o fluido é descartado, perde-se os polímeros utilizados uma vez que esses compostos não são recuperáveis (AMERICAN OIL COMPANY CORPORATION, 1994).

Apesar dos fluidos de base aquosa serem bastante biodegradáveis e apresentarem baixo custo quando comparados a outros fluidos, dentre outras vantagens, eles apresentam limitações. A principal dessas limitações se trata da perfuração de regiões argilosas, as quais são altamente hidrofílicas (MITCHELL e MISKA, 2011). Este fator, somado ao aumento da profundidade média de perfuração dos poços petrolíferos, tornou a perfuração à base de fluidos aquosos trabalhosa e, em alguns casos inviável (EPA, 2000).

Fluidos de base não-aquosa

Os primeiros fluidos não-aquosos utilizados foram o óleo bruto e os óleos refinados, chamados de fluido à base de óleo. Os óleos mencionados foram rapidamente substituídos pelo óleo diesel, pois o último conseguia manter sua estabilidade a maiores concentrações de água.

A utilização de fluidos à base de óleo apresentava várias vantagens em relação aos fluidos de base aquosa, dentre elas: a possibilidade de perfuração de folhetos reativos e/ou argilosos, maior estabilidade em poços de alta pressão e alta temperatura, maior controle de corrosão e viabilidade de perfuração de poços direcionais de trajetória complicada e de grande afastamento (MITCHELL e MISKA, 2011).

A grande desvantagem do diesel era que, apesar de suportar maior teor úmido do que óleo bruto e óleos refinados, ele não mantinha sua estabilidade a concentrações de água acima de 5 a 10% em volume. Além disso, a perda de fluido era difícil de se controlar (DARLEY *et al.*, 2017).

Na década de 1950 um novo tipo de fluido à base de óleo foi desenvolvido, denominado fluido de emulsão inversa. Como na indústria já existiam os chamados fluidos de emulsão, compostos por emulsões de óleo em água, decidiu-se por nomear o novo sistema como emulsão inversa, no qual a água se encontrava emulsionada no óleo. Enquanto o fluido à base de óleo tradicional só poderia manter suas propriedades com a limitação da quantidade de água em sua composição, o fluido de emulsão inversa poderia conter uma faixa de 30 a 50% em volume de água, mantendo a sua estabilidade (DARLEY *et al.*, 2017). A composição de um fluido de emulsão inversa à base de diesel é ilustrada na Figura 2.4.

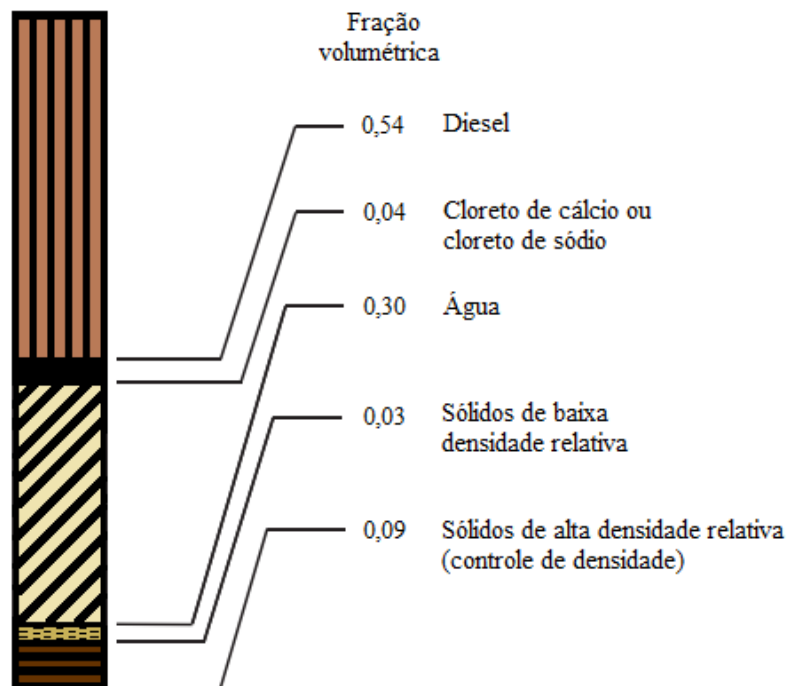


Figura 2.4: Composição de um fluido de emulsão inversa à base de diesel. Fonte: adaptado de Mitchell e Miska (2011).

No entanto, na década de 1980 descobriu-se que o óleo diesel contém compostos aromáticos tóxicos ao meio ambiente. O problema mais grave associado ao uso de tais fluidos é o descarregamento de cascalhos. Os fragmentos de rocha coletados por meio da circulação de fluidos à base de óleo sempre estarão revestidos com óleo, o que passou a ser considerado inaceitável como descarte (DARLEY *et al.*, 2017). Conseqüentemente, foram implementadas novas regras e regulamentos ambientais que proibiram o uso de fluidos de perfuração à base de óleo em algumas operações de perfuração, mais especificamente o óleo diesel.

Devido a leis ambientais cada vez mais restritivas, principalmente no caso de locações *offshore*, surgiu a necessidade de desenvolver novos fluidos não aquosos. Assim, a indústria petrolífera iniciou a pesquisa de outros tipos de bases orgânicas como alternativas ao diesel. Os fluidos fabricados com estes compostos foram inicialmente chamados de pseudofluidos à base óleo, e posteriormente de fluidos sintéticos, porque eram sintetizados ou refinados e hidrogenados (SCHAFFEL, 2002).

Os fluidos sintéticos, além de apresentarem características técnicas capazes de promover uma emulsão inversa estável e possuírem propriedades necessárias à perfuração de poços de maior complexidade, eram biodegradáveis e não tóxicos em relação aos organismos marinhos. Portanto, agências governamentais e ambientais em todo o mundo aprovaram a utilização de fluidos de base sintética sob restrições específicas para cada região (MITCHELL e MISKA, 2011).

Dessa forma, pode-se classificar os fluidos de base não-aquosa em duas categorias; à base de óleo: diesel, mineral ou mineral de baixa toxicidade; e de base sintética: parafinas, olefinas e ésteres.

Parafinas são alcanos de ligações simples que podem possuir cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, com número de carbonos na cadeia entre 10 e 22. Já as olefinas são alquenos, ou seja, elas apresentam ligações duplas entre carbonos da cadeia. Além disso, olefinas possuem entre 15 e 18 carbonos. Por sua vez, os ésteres são óleos vegetais modificados. Os três tipos de hidrocarbonetos mencionados são viscosos, biodegradáveis e apresentam baixa toxicidade (DARLEY *et al.*, 2017).

Os fluidos sintéticos também possuem uma fase sólida, como os fluidos à base de óleo e de base aquosa, e uma fase descontínua ou interna emulsionada no fluido base. Outros aditivos

também são utilizados para controlar a estabilidade da emulsão (DARLEY *et al.*, 2017). A Figura 2.5 ilustra um fluido de perfuração sintético, que possui como base a n-parafina.



Figura 2.5: Fluido de perfuração sintético à base de n-parafina que retorna do poço sendo perfurado. Fonte: Pereira, 2013.

Fluidos pneumáticos

Os fluidos de perfuração pneumáticos são comumente utilizados em formações secas e de alta dureza, compostas principalmente por calcário ou dolomita, ou em formações de pressão muito baixa (MITCHELL e MISKA, 2011). O fluido de perfuração pneumático pode ser, fundamentalmente, um gás seco, ar, gás natural, nitrogênio ou dióxido de carbono (DARLEY *et al.*, 2017).

Outro subconjunto dos fluidos pneumáticos se trata de fluidos de perfuração aerados. O ar é injetado no fluxo de fluido na parte superior do anel do poço, reduzindo a pressão hidrostática. Esta ação resulta em uma perfuração mais rápida, além de diminuir drasticamente o dano à formação (DARLEY *et al.*, 2017).

Os fluidos de perfuração aerados, apesar de executarem satisfatoriamente suas funções durante a perfuração, apresentam muitos problemas quanto ao transporte do cascalho e ao controle de pressões subterrâneas (SHAFFEL, 2002). Além disso, para fluidos majoritariamente gasosos, existe o risco de ignição e explosão nas regiões mais profundas do poço. Por estes e outros fatores, a utilização de fluidos pneumáticos é limitada (MITCHELL e MISKA, 2011).

2.1.3 – Propriedades do fluido de perfuração

As propriedades do fluido são de extrema importância para o desempenho do processo de perfuração rotativo. Algumas dessas propriedades são constantemente monitoradas em campo de forma que alterações significativas possam ser corrigidas, garantindo assim que o fluido de perfuração desempenhe suas funções adequadamente. As propriedades usualmente medidas em sondas de perfuração podem ser de ordem física: densidade, reologia, força gel, parâmetros de filtração e teor de sólidos; e química: pH, alcalinidade e teores de cloreto e bentonita (THOMAS, 2004).

Para evitar a entrada de fluidos da formação no poço, a pressão hidrostática do fluido de perfuração deve ser maior que a pressão exercida pelos fluidos nos poros da formação. Além disso, a pressão hidrostática é importante na prevenção da perda de circulação, do desmoronamento ou da fratura das paredes do poço. A densidade do fluido é a responsável pela garantia da manutenção desta propriedade. Portanto, o controle da densidade do fluido e da quantidade de adensante a ser adicionado é de extrema importância para o processo de perfuração (DARLEY *et al.*, 2017).

Outro importante fator para a etapa de perfuração está relacionado à pseudoplasticidade. Esta propriedade garante que, sob baixa taxa de cisalhamento (baixa velocidade de bombeamento), a viscosidade seja alta para que assim os cascalhos permaneçam em suspensão durante o fluxo. Além disso, quando são aplicadas altas taxas de cisalhamento, é interessante que o fluido apresente baixa viscosidade. Neste caso, o carreamento dos sólidos é garantido pela velocidade de circulação do fluido (MITCHELL e MISKA, 2011). Por todos estes fatores a manutenção de propriedades reológicas é fundamental.

A força gel é a medida da capacidade de gelificação da mistura devido à distribuição de cargas na superfície das partículas dispersas. Esta propriedade garante aos fluidos um estado semirrígido quando estão em repouso e, quando colocados novamente em movimento, readquirem a fluidez. Este parâmetro reológico é útil em operações de perfuração para determinar o efeito *swab*, gerado pela queda de pressão quando o fluido é deslocado juntamente com a coluna de perfuração, no momento em que a coluna é retirada do poço. Além disso, a partir da força gel pode-se mensurar a pressão necessária para quebrar a circulação e também prever a sedimentação de partículas presentes no fluido de perfuração nos poços (DARLEY *et al.*, 2017).

Os parâmetros de filtração estão ligados ao processo em que ocorre o influxo do fluido de perfuração para a formação rochosa, formando um reboco. Este reboco é composto por uma camada de partículas úmidas que obstruem os poros das rochas permeáveis da formação geológica, impedindo assim a perda do fluido de perfuração para a rocha (MITCHELL e MISKA, 2011).

O teor de sólidos está relacionado à variação de diversas propriedades do fluido e à problemas como: desgaste de equipamentos, fratura das formações devido à elevação das pressões de bombeio ou hidrostática, prisão da coluna e redução da taxa de penetração. Assim, o teor de sólidos deve ser mantido no menor valor possível e controlado com rigor (THOMAS, 2004).

Por sua vez, dentre as propriedades químicas, o pH afeta consideravelmente propriedades reológicas do fluido de perfuração. Além disso, o seu controle evita dispersão de argilas, facilita a solubilidade de substâncias e diminui corrosão de materiais metálicos (MITCHELL e MISKA, 2011).

Já a alcalinidade está ligada não somente à concentração de íons hidroxila (OH^-), mas também aos teores de íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). O monitoramento desta propriedade permite identificar contaminações de dióxido de carbono, bicarbonato e carbonato, além de permitir um maior conhecimento sobre o conteúdo iônico e a força tampão do sistema que compõe o fluido de perfuração (MITCHELL e MISKA, 2011).

Nas áreas onde o sal (cloreto de sódio) pode contaminar os fluidos de perfuração, a análise de cloreto é extremamente importante. O cloreto contamina o fluido quando as formações contendo sal são perfuradas ou quando a água salgada (água de formação) adentra no poço. Isso inclui a maioria dos campos de petróleo e gás do mundo (MITCHELL e MISKA, 2011; THOMAS, 2004).

Por fim, a bentonita é um aditivo que auxilia no controle da perda de fluido, utilizada principalmente em fluidos de base aquosa. Como a atividade da bentonita varia com o pH e a presença de determinados íons, ela é usualmente monitorada ao longo da operação de perfuração (MITCHELL e MISKA, 2011).

2.2 – Sistema de controle e tratamento de sólidos

No sistema de controle de sólidos são aplicadas sequencialmente diferentes tecnologias para remover sólidos de formação do fluido de perfuração e, também, para recuperar o fluido de perfuração de forma que este possa ser reutilizado. O desafio enfrentado no processamento é remover os cascalhos e, ao mesmo tempo, minimizar a perda de componentes importantes, como barita, bentonita e fluidos de base não-aquosa. Em última análise, o fluxo de resíduos sólidos corresponde ao cascalho de perfuração e aos sólidos do fluido de perfuração que ficaram aderidos ao cascalho (DARLEY *et al.*, 2017).

Alguns cascalhos de perfuração, quando expostos a fluidos de base aquosa, desintegram-se em partículas muito pequenas que podem se acumular no fluido de perfuração, aumentando assim o conteúdo de sólidos e alterando as propriedades do fluido. Se a quantidade total de sólidos presentes no fluido de perfuração não puder ser controlada de forma eficiente, a diluição desta amostra com fluidos de perfuração novos pode ser necessária para manter as características do fluido e garantir o bom desempenho do sistema de perfuração (MITCHELL e MISKA, 2011).

Para sistemas aquosos, quando o fluido de perfuração em uso não atende as propriedades operacionais críticas, ocorre a substituição da antiga mistura por um fluido de perfuração recém-preparado. Os fluidos à base de água com excesso de cascalhos de perfuração em sua composição geralmente são descartados no mar, de acordo com as normas regionais e nacionais (DARLEY *et al.*, 2017).

Ao contrário dos fluidos de base aquosa, os de base não-aquosa são reciclados por duas razões principais. A primeira está ligada ao fato de que o custo do fluido é alto e sua reutilização diminui o custo global da operação. A segunda razão é a norma regulamentada pela legislação ambiental, que restringe o descarte de cascalhos carreados por fluidos de perfuração não-aquosos. Por isso, além do controle de sólidos no fluido, os cascalhos também devem passar por tratamento de forma a atender às exigências ambientais (DARLEY *et al.*, 2017; MITCHELL e MISKA, 2011).

No caso de fluidos não-aquosos, os equipamentos selecionados para o sistema de controle e tratamento de sólidos dependem do tipo de fluido de perfuração utilizado, das formações geológicas a serem perfuradas e da legislação ambiental específica para o descarte

de cascalhos no local. A Figura 2.6 ilustra um tipo de sistema utilizado na indústria petrolífera (DARLEY *et al.*, 2017).

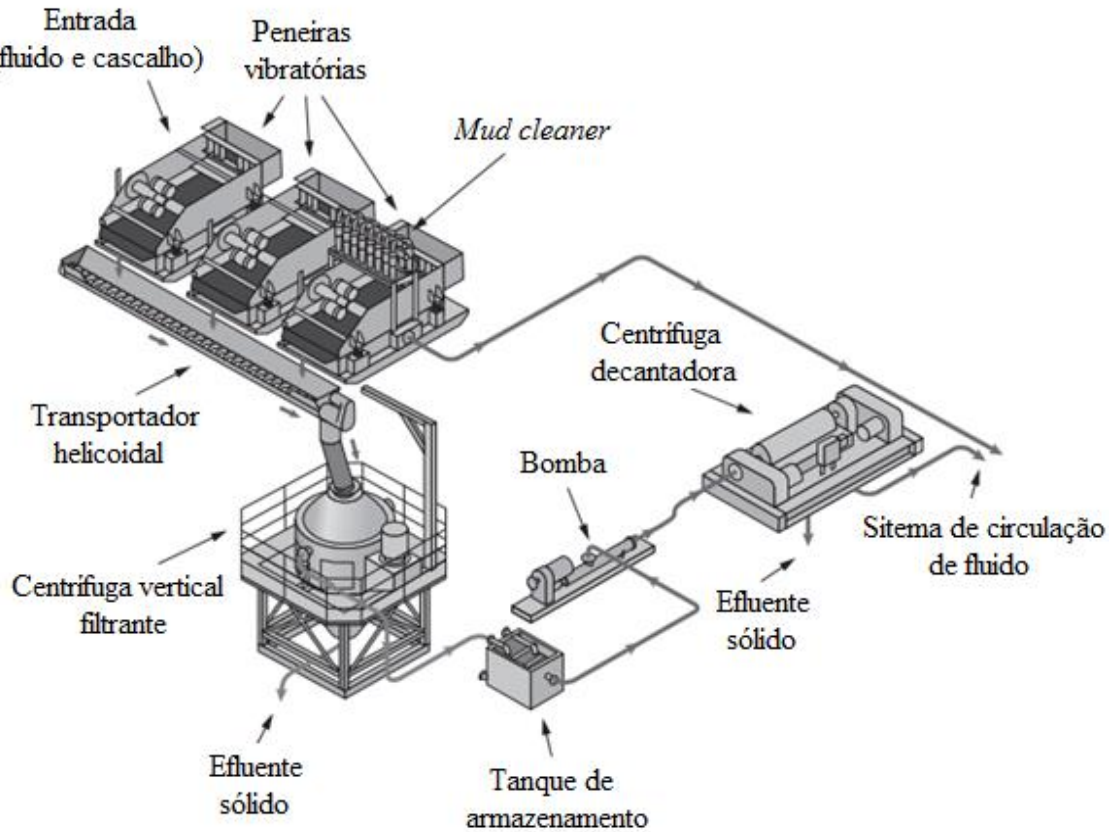


Figura 2.6: Sistema de controle e tratamento de sólidos. Fonte: adaptado de Darley et al. (2017).

No tratamento primário, a mistura de cascalho e fluido de perfuração que provém do poço de perfuração em atividade é inicialmente processada através de equipamentos projetados para remover grandes fragmentos de rocha. Em seguida, uma série de peneiras vibratórias inclinadas com tamanhos de abertura sequencialmente menores são projetadas de forma a remover cascalhos de perfuração presentes no fluido. Cada estágio do processo produz cascalhos parcialmente secos e uma corrente de fluido de perfuração recuperado (DARLEY *et al.*, 2017).

O *mud cleaner*, unidade que se encontra após as peneiras vibratórias no sistema de controle de sólidos apresentado, se trata de um conjunto de baterias de hidrociclones e uma peneira de alto desempenho. Esta unidade permite a remoção de partículas finas dos fluidos de

perfuração adensados, sem perda excessiva de barita e fluido, recuperando aditivos e líquidos para o sistema de circulação de fluido (PEREIRA, 2013).

Conforme o sistema apresentado na Figura 2.6, os sólidos parcialmente secos que foram retidos nas telas das peneiras vibratórias e do *mud cleaner* são direcionados por meio de um transportador helicoidal para o tratamento secundário, o qual é composto principalmente por equipamentos conhecidos como secadores de cascalho e por uma unidade centrífuga decantadora adicional (DARLEY *et al.*, 2017).

Os secadores de cascalho se tratam de equipamentos como centrífugas verticais filtrantes, que possuem como principal função atender às normas ambientais locais que regulamentam o descarte de resíduos sólidos. A centrífuga vertical filtrante permite a redução do volume de sólidos gerados e o aumento da recuperação da fração líquida que seria descartada juntamente com os cascalhos ainda molhados. Além disso, os efluentes sólidos gerados por tal equipamento apresentam teores de fluido de perfuração em média de 4% em massa (SANTOS, 2014).

O fluido recuperado na centrífuga vertical filtrante, por possuir considerável quantidade de sólidos, é armazenado em um tanque para posteriormente ser processado em centrífugas decantadoras. Após o tratamento nas centrífugas decantadoras, o fluido é direcionado para o sistema de circulação, assim como acontece com o fluido recuperado no *mud cleaner*. Já o efluente sólido gerado na centrífuga vertical filtrante é armazenado e segue para a disposição final conforme o tratamento proposto que atenda às restrições ambientais (DARLEY *et al.*, 2017).

2.3 – Legislação ambiental

O descarte de cascalhos e fluido de perfuração é fonte de debate internacional no que concerne a preservação ambiental. Tanto na Europa quanto nos Estados Unidos a legislação é bastante rigorosa.

Na Europa, desde 2001, os cascalhos contaminados com fluido à base de óleo não podem ser descartados no mar, a não ser que o conteúdo orgânico seja reduzido a teores menores que 1 %. Esta norma foi estipulada pela Comissão Oslo/Paris (OSPAR) na Convenção para Proteção do Ambiente Marinho do Nordeste do Atlântico (OIL & GAS UK, 2016).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) não permite o descarte de cascalhos contaminados com fluido à base de óleo em plataformas *offshore* de petróleo e gás. A agência também proíbe o descarte de fluido de base sintética aderido aos cascalhos a teores mássicos maiores que 6,9%; sendo que este fluido de base sintética deve apresentar resultados de biodegradabilidade e ecotoxicidade iguais ou superiores aos resultados padrão obtidos para a olefina interna, que se trata de uma base sintética utilizada para a formulação de fluidos de perfuração que contém cadeias de 16 e 18 carbonos. Além disso, o teor de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) também deve ser monitorado e mantido a valores iguais ou menores que 0,001% em massa (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2017; DARLEY *et al.*, 2017).

No Brasil, a partir de 2016, passaram a vigorar novas normas do IBAMA para o controle do descarte de fluidos de base não-aquosa, que são similares às restrições aplicadas pela US EPA (IBAMA, 2015). Por esta razão a Petrobras substituiu a parafina, base sintética anteriormente utilizada para a formulação do fluido de perfuração, pela olefina interna. A mudança foi necessária pois alguns estudos afirmam que a parafina apresentou piores resultados de biodegradabilidade anaeróbica do que a olefina interna (American Chemistry Council, 2006; DARLEY *et al.*, 2017).

Observa-se que novas regras impostas pelos órgãos ambientais são necessárias para a conservação do meio ambiente marinho e também exigem adaptação rápida por parte das empresas do setor petrolífero. Dessa forma, técnicas alternativas para a limpeza do cascalho de perfuração que resultem em maiores descontaminações devem ser estudadas, de forma a selecionar operações que atendam a novas normas mais restritivas e que sejam prática e economicamente viáveis.

2.4 – Processos alternativos para o tratamento do cascalho

Existem vários processos que podem ser estudados como alternativas para a secagem de cascalho a teores orgânicos menores que o atingido pela centrífuga vertical (4% em massa). A Figura 2.7 apresenta resumidamente o fluxograma do sistema de controle de sólidos, além de algumas das várias alternativas existentes para o tratamento secundário dos cascalhos (DARLEY *et al.*, 2017).

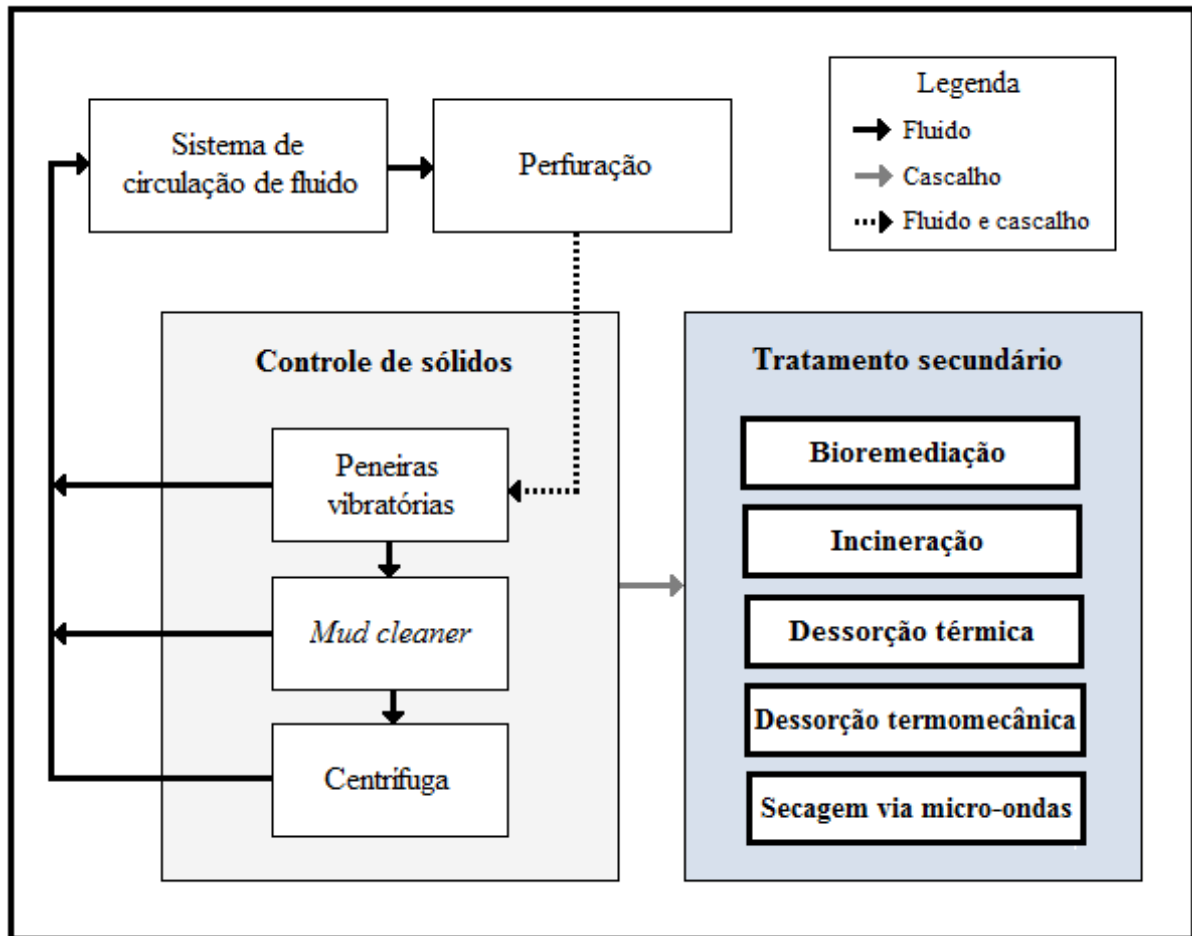


Figura 2.7: Sistema de controle de sólidos e processos para o tratamento secundário dos cascalhos. Fonte: adaptado de Darley *et al.* (2017).

A bioremediação é um processo no qual se utilizam micro-organismos para degradar cascalhos contaminados por hidrocarbonetos em resíduos não tóxicos. O objetivo da bioremediação é acelerar o processo de decomposição natural controlando os parâmetros de concentração de oxigênio, temperatura, umidade e nutrientes. As razões que tornam este método inviável se tratam do longo tempo, de meses a anos, dispensado para a descontaminação do cascalho e a impossibilidade de recuperação do fluido, uma vez que este é degradado no processo (DRILLING WASTE MANAGEMENT INFORMATION SYSTEM, 2017).

A incineração se trata da queima de resíduos a altas temperaturas, tipicamente na faixa de 1.200 a 1.500° C, diminuindo o volume destes materiais e degradando os componentes orgânicos presentes nas amostras. Assim, devido à impossibilidade de reutilização de fluido e à elevada emissão de poluentes, o método não é utilizado para o tratamento de cascalhos de

perfuração (DRILLING WASTE MANAGEMENT INFORMATION SYSTEM, 2017; PEREIRA 2013).

Outra alternativa de tratamento é a dessorção térmica, um processo não oxidante no qual se vaporizam compostos voláteis e semivoláteis através da aplicação de calor. Um grande entrave para a utilização deste método de descontaminação está ligado ao fato de que a energia térmica necessária para a retirada de uma quantidade suficiente de compostos orgânicos aderidos ao cascalho, de forma a atender à legislação ambiental, pode resultar na degradação térmica do fluido de perfuração, gerando hidrocarbonetos aromáticos e insaturados indesejados (PEREIRA 2013).

Por sua vez, a dessorção termomecânica é uma alternativa que apresenta inúmeras vantagens em relação aos processos anteriormente mencionados. A unidade desenvolvida recentemente para tal método é conhecida como *Thermomechanical Cuttings Cleaner* (TCC^{RM}). Nesta unidade acontece o aquecimento mecânico direto dos resíduos, o que dispensa a necessidade de grandes superfícies de contato e sistemas complexos de aquecimento. Turbinas ou motores elétricos são utilizados para gerar energia mecânica, permitindo assim a construção de sistemas compactos com altos níveis de segurança. As principais vantagens de tal método são a temperatura de processo limitada, no intervalo de 240 a 300° C, e o reduzido tempo de retenção necessário para a remoção de fluido aderido aos cascalhos a teores mássicos menores que 1%. As unidades desenvolvidas operam a vazões na faixa de 3 a 5 t/h de cascalho e energias específicas no intervalo entre 0,20 e 0,28 kWh/kg. (THERMTECH, 2006).

A secagem via micro-ondas é uma técnica recente que tem apresentado aplicações cada vez mais importantes na indústria no que concerne a secagem de materiais. Neste processo, a energia é fornecida diretamente aos materiais por meio da interação entre moléculas e íons com o campo eletromagnético. Os elementos são aquecidos individualmente e de forma instantânea de acordo com suas propriedades dielétricas, gerando um aquecimento seletivo. Além da economia de energia, a secagem apresenta maiores descontaminações e se processa em tempos menores que outros métodos (MUJUMDAR, 2007).

Considerando a busca por métodos que apresentem maiores níveis de descontaminação, que reduzam os custos da fase de perfuração e de consumo de energia, neste trabalho a secagem via micro-ondas é estudada como alternativa para o tratamento de cascalhos de perfuração.

2.5 – Fundamentos da secagem

A secagem é uma operação unitária que visa a remoção de substâncias voláteis contidas em um material. Assim, o estudo desta operação inclui a obtenção de curvas de secagem, além da determinação do modelo cinético e do mecanismo de remoção das substâncias voláteis envolvidas. A secagem não é considerada um processo simples, pois envolve fenômenos de transferência de calor e massa em regime transiente, o que dificulta o controle de muitas alterações físicas e químicas (ANDREOLA, 2013).

Segundo Mujumdar (2007), a secagem em métodos tradicionais acontece em dois processos simultâneos. O primeiro envolve a transferência de energia, principalmente na forma de calor, do ambiente circundante para evaporar a umidade superficial. O segundo processo se trata da transferência da umidade interna para a superfície do material e sua subsequente evaporação devido ao primeiro processo.

A secagem é usualmente representada por curvas de secagem, gráficos que contêm dados de concentração média de certo componente no material em função do tempo, obtidos experimentalmente. A partir do conhecimento da cinética de secagem é possível definir o tempo para o alcance de determinada concentração ao se empregar as mesmas condições dos testes realizados para a obtenção da curva. A Figura 2.8 ilustra uma típica curva de secagem, que representa a mudança da umidade do material em função do tempo de secagem.

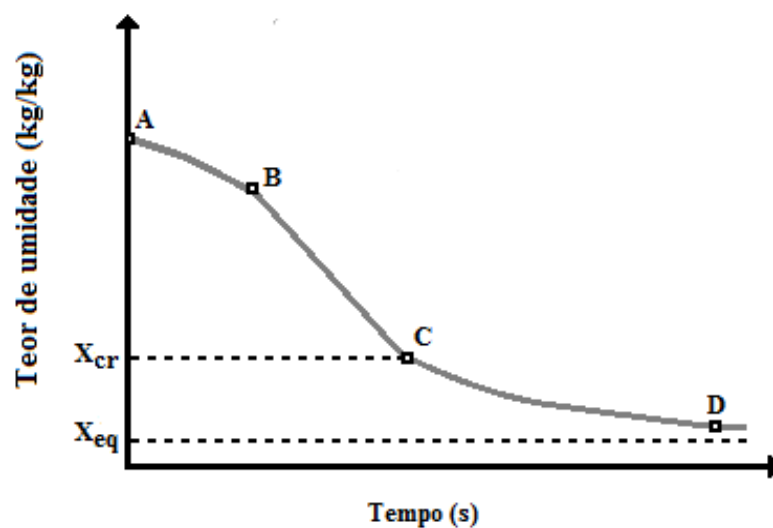


Figura 2.8: Curva típica de secagem convectiva. Fonte: adaptado de Strumillo e Kudra (1986).

É possível observar na Figura 2.8 a ocorrência de três períodos distintos de secagem. Strumillo e Kudra (1986) nomearam tais intervalos de período inicial de secagem, período de secagem à taxa constante e período de secagem à taxa decrescente.

O período inicial de secagem, segmento \overline{AB} , é referente ao intervalo de aquecimento ou resfriamento do material, em outras palavras, ao período de estabilização entre a temperatura do material e a temperatura do ar de secagem.

O período de secagem à taxa constante, segmento \overline{BC} , possui uma taxa de secagem independente da umidade total do material em cada momento. Neste período a água evaporada se trata da água livre, água não aprisionada em interstícios do material, sendo a taxa de secagem constante. Tal taxa de secagem continua constante enquanto a água livre seja suficiente para acompanhar a evaporação. Ao atingir o ponto C , denominado de ponto crítico, a quantidade de água livre é insuficiente para manter a taxa de secagem constante.

O período de secagem à taxa decrescente, segmento \overline{CD} , se inicia a partir da umidade crítica (X_{cr}). A temperatura do material aumenta neste período, atingindo a temperatura de bulbo seco, sendo o fator limitante a diminuição da migração da umidade do interior do material para a superfície. Neste intervalo o comportamento da curva se aproxima assintoticamente do da umidade de equilíbrio do material (X_{eq}). Depois do ponto D a taxa de secagem é extremamente baixa e passa a ser nula ao se chegar à umidade de equilíbrio.

Segundo Strumillo e Kudra (1986), métodos de aquecimento dielétrico geram um aumento de temperatura no interior dos materiais, resultando em fenômenos que não ocorrem em outros tipos de processos. Por meio da aplicação de micro-ondas, por exemplo, é possível elevar a temperatura de componentes do material até o seu ponto de ebulição. A maior temperatura interna do material é responsável pelo movimento das substâncias voláteis para a superfície do material, onde a temperatura é mais baixa.

Assim, observa-se que a distribuição da composição do material pode ser completamente alterada, o que também influi em parâmetros físico-químicos e parâmetros dielétricos, que determinam o comportamento dos materiais sob a aplicação de determinado campo eletromagnético.

2.6 – Secagem via micro-ondas

As micro-ondas são um fenômeno natural cuja existência foi predita por James Clerk Maxwell em 1873, a partir de suas equações. Em 1888, Heinrich Hertz demonstrou a existência deste tipo de onda por meio de experimentos. A primeira aplicação mais significativa da tecnologia de micro-ondas foi o radar, criado durante a Segunda Guerra Mundial. Como o desenvolvimento de radares era primordial durante o período de guerra, uma grande quantidade de recursos foi alocada para a pesquisa e desenvolvimento desta tecnologia. Eventualmente, o fenômeno de aquecimento de materiais sob a aplicação de micro-ondas foi observado e, conseqüentemente, os primeiros fornos micro-ondas foram criados após a Segunda Guerra (MUJUMDAR, 2007; POZAR, 2005).

A irradiação de micro-ondas é um método rápido de aquecimento de materiais, tanto em nível doméstico quanto industrial. As micro-ondas apresentam várias vantagens sobre o aquecimento convencional, como aquecimento sem contato (redução do superaquecimento das superfícies), transferência de energia ao invés da transferência de calor (radiação penetrante), seletividade de aquecimento de certos materiais, aquecimento volumétrico e menor tempo de operação (GUÉNIN, 2016).

A necessidade de tempos de processamento significativamente menores sob o uso das micro-ondas é uma das principais razões pelas quais tal tecnologia se tornou tão atrativa para a indústria. Nas últimas décadas esta técnica vem sendo desenvolvida e aplicada em diferentes setores (GUÉNIN, 2016).

2.6.1 – Fundamentos teóricos

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes com frequências no intervalo de 300 MHz a 300 GHz no *Spectrum* eletromagnético, como apresentado na Figura 2.9. Para a velocidade da luz no vácuo, o comprimento de onda correspondente se encontra entre 1 m e 1 mm. O nome micro-ondas inicialmente parece ser incoerente. No entanto, o termo se relaciona à interação que tal onda estabelece com a matéria, podendo apresentar comprimentos na faixa do micrômetro (GUÉNIN, 2016).

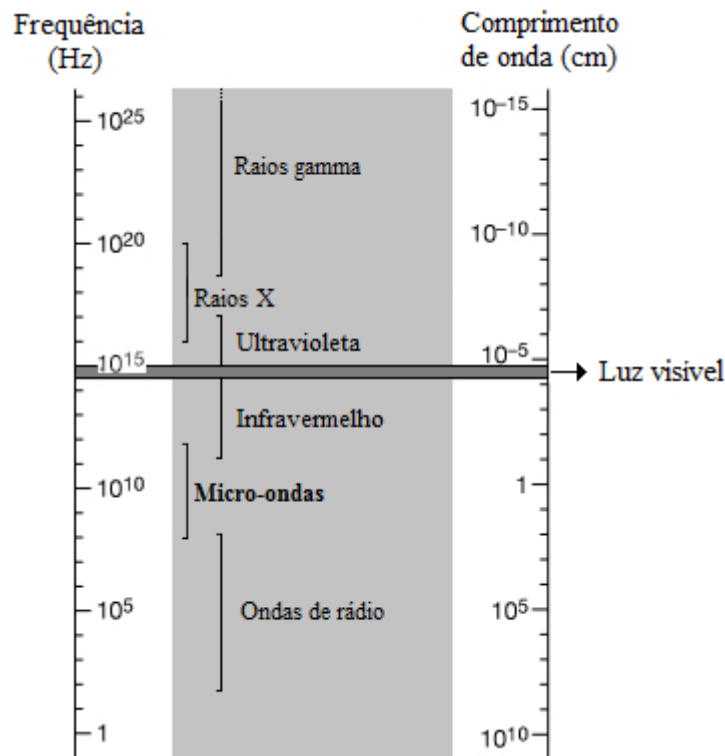


Figura 2.9: *Spectrum* eletromagnético. Fonte: adaptado de Enciclopédia Britannica (2017).

Conforme mostrado na Figura 2.9, a frequência das micro-ondas está alinhada à faixa de radiofrequências utilizada para as ondas de rádio e para o infravermelho. A faixa de frequência das micro-ondas também é utilizada para telecomunicações, como celulares e transmissões de radar. De forma a evitar problemas de interferência, bandas de frequência especiais são reservadas para aplicações industriais, científicas e médicas (KAATZE, 1995).

As frequências reservadas para uso industrial, científico e médico são: 433 MHz, 915 MHz e 2,45 GHz. A primeira frequência não é comumente utilizada. Já a banda de 915 MHz apresenta algumas vantagens consideráveis para aplicações industriais, mas devido a restrições da legislação em alguns países ela também não é utilizada regularmente (GUÉNIN, 2016; KAATZE, 1995). Para os fornos de micro-ondas domésticos a única frequência adotada é de 2,45 GHz, uma vez que o magnétron que opera nesta banda apresenta menor custo de produção. Por este mesmo motivo, os micro-ondas comercialmente disponíveis usualmente operaram nesta mesma frequência, de 2,45 GHz (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

Fornos micro-ondas são sistemas constituídos por componentes responsáveis pela geração de energia (magnétrons) e pela transferência (guia de onda) desta para um aplicador, o qual se trata da cavidade onde os materiais são expostos à radiação. A geometria e as dimensões

da cavidade, por sua vez, influem de maneira significativa na distribuição do campo eletromagnético no interior da cavidade, podendo gerar perfis de temperatura muito diferentes (THOSTENSON e CHOU, 1999).

As cavidades do aplicador são classificadas como monomodo e multimodo. Cavidades do tipo monomodo, como a do presente trabalho, são projetadas de forma que as micro-ondas sejam direcionadas precisamente na amostra, apresentando dimensões da ordem de um comprimento de onda. O uso deste tipo de cavidade permite definir posições precisas onde a intensidade do campo elétrico é máxima. Já as cavidades multimodo são maiores do que as monomodo e menos sensíveis à mudança de geometria. Como tal cavidade é revestida internamente por material condutor, a reflexão das ondas resulta em fenômenos de interferência construtiva e destrutiva, resultando em múltiplos pontos de superaquecimento. Apesar disso, cavidades multimodo são adaptáveis tanto a processos de fluxo contínuo quanto batelada, sendo capazes de processar uma maior quantidade de materiais que cavidades monomodo (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011; THOSTENSON e CHOU, 1999).

2.6.2 – Mecanismos de aquecimento via micro-ondas

Para promover o aquecimento via micro-ondas é muito importante que ao menos um componente presente na mistura seja polar ou iônico, apresentando assim a capacidade de se reorientar rapidamente em resposta à mudança constante do campo eletromagnético da radiação micro-ondas (GUÉNIN, 2016). A Figura 2.10 mostra o diagrama de ondas e a variação cíclica de seus componentes elétrico e magnético.

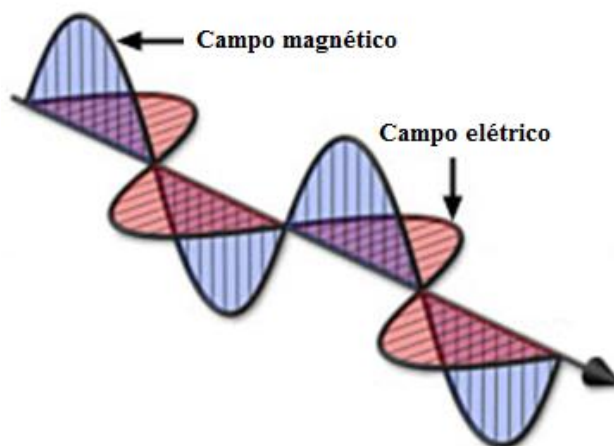


Figura 2.10: Representação de ondas eletromagnéticas planas. Fonte: adaptado de Florida State University (2016).

Segundo Mujumdar (2007) existem dois mecanismos principais de conversão da energia eletromagnética em calor na frequência das micro-ondas: a condução iônica e a rotação dipolar. Conforme pode ser observado na Figura 2.11, considerando o mecanismo de condução iônica, a mudança do campo eletromagnético causa a movimentação dos íons presentes no material. Os íons, por sua vez, colidem com outros íons e moléculas não iônicas. Como o campo eletromagnético sofre alterações cíclicas, as colisões são contínuas e assim ocorre a transformação da energia presente no sistema em calor.

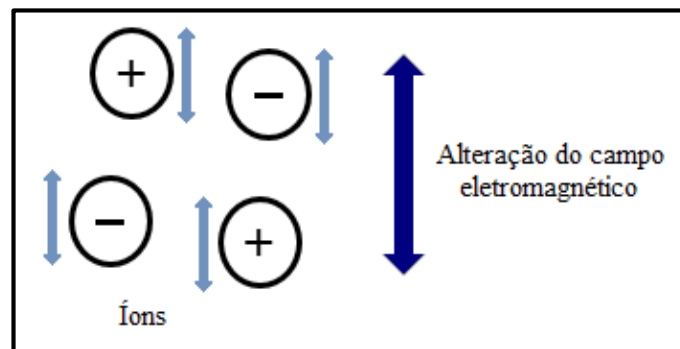


Figura 2.11: Mecanismo de condução iônica. Fonte: adaptado de Metaxas e Meredith (1983).

O aquecimento por rotação dipolar é causado pela reorientação constante do momento dipolo das moléculas do material em relação ao campo eletromagnético, como se observa na Figura 2.12. A energia cinética resultante da mudança de polaridade das moléculas é transformada em energia térmica.

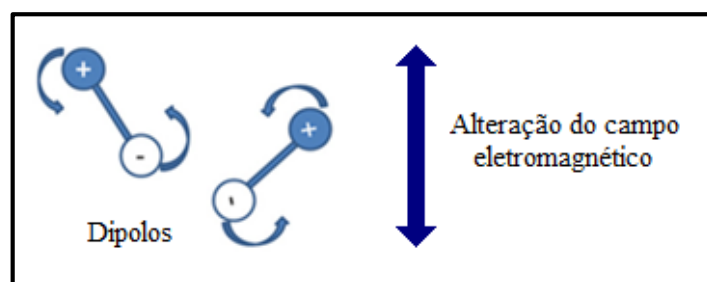


Figura 2.12: Mecanismo de rotação dipolar. Fonte: adaptado de Metaxas e Meredith (1983).

A elevação instantânea da temperatura em alguns materiais é resultado destes mecanismos de aquecimento via micro-ondas que, diferente de processos convencionais, geram o aquecimento direto do volume de material presente na cavidade. A eficiência do aquecimento via micro-ondas é, por sua vez, determinado pelas propriedades dielétricas no material.

2.6.3 – Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas dos materiais determinam a absorção da energia eletromagnética, a eficiência de conversão da energia eletromagnética em calor e a uniformidade do aquecimento do material, permitindo assim o entendimento do comportamento de tal material durante processo de aquecimento assistido pelas micro-ondas. Portanto, as propriedades dielétricas do material de interesse devem ser estudadas de forma a avaliar o potencial de aplicabilidade da tecnologia de micro-ondas.

As três principais propriedades dielétricas estão presentes nas Equações 2.1 e 2.2 (MUJUMDAR, 2007):

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.1)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.2)$$

A permissividade elétrica relativa de um material, ε^* , descreve o comportamento de determinado material quando submetido a um campo eletromagnético. Ela é expressa pela Equação 2.1, sendo ε' a constante dielétrica relativa, ε'' o fator de perda dielétrica relativa e j o número imaginário.

Conceitualmente, a constante dielétrica (ε') está ligada à capacidade do material de armazenar a energia fornecida, e o fator de perda (ε'') representa a eficiência de transformação da energia absorvida em calor. Quanto maior a permissividade do material (ε^*), mais facilmente ele é aquecido pela aplicação de micro-ondas (HAQUE, 1999).

Outra importante propriedade dos materiais é a tangente de perda, $\tan \delta$, correspondente ao quociente do fator de perda pela constante dielétrica (Equação 2.2). Esta propriedade indica a habilidade do material em converter a energia eletromagnética em calor (MUJUMDAR, 2007).

De acordo com Meredith (1998) e Mujumdar (2007), em termos de interação com as micro-ondas, os materiais podem ser classificados em três categorias. A primeira categoria se trata dos materiais refletoras de micro-ondas, sendo um exemplo os metais. A segunda categoria é correspondente aos materiais transparentes, que possuem tangente de perda menor que 0,1 e

pelos quais as ondas passam com nenhuma ou pequena absorção; alguns exemplos são cerâmicas, quartzo fundido e ar. A terceira categoria são os materiais absorvedores que, como o próprio nome diz, absorvem energia e se aquecem, possuindo valores de tangente de perda maiores que 0,1 (ROSSI, 2017; PETRI, 2014).

A Tabela 2.1 apresenta os valores da tangente de perda ($\tan \delta$) de alguns solventes e materiais a 25° C, a uma frequência de 2,45 GHz.

Tabela 2.1: Tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) de diferentes materiais a 25° C e 2,45 GHz (adaptada de Guénin, 2016).

Solvente	Tangente de perda	Material	Tangente de perda
Água	0,12	Quartzo fundido	0,00006
Gelo	0,0009	Porcelana	0,001
Etanol	0,94	Vidro de borossilicato	0,001
Butanol	0,57	Teflon	0,00015
Ácido acético	0,17	Polietileno	0,0003
Acetonitrila	0,062	Poliestireno	0,0003
Acetona	0,054	Policarbonato	0,0006
Cloreto de metileno	0,042	Poliamida	0,005
Hexano	0,021	Cloreto de polivinil (PVC)	0,005
Tetraidrofurano	0,047	Acrilonitrila butadieno estireno (plástico ABS)	0,006-0,019

2.6.4 – Parâmetros energéticos

Segundo Meredith (1998) e Mujumdar (2007), a principal equação que descreve o aquecimento via micro-ondas tem como origem as relações de Maxwell, conforme a Equação 2.3:

$$p = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon'' f |E|^2 \quad (2.3)$$

sendo p a densidade de potência, ε_0 a permissividade do espaço livre, ε'' o fator de perda dielétrica, f a frequência de operação do equipamento e E a intensidade do campo elétrico na cavidade do forno micro-ondas.

Como se pode observar na Equação 2.3, a potência absorvida pelo material (p) é dependente tanto das características do equipamento, a frequência (f) e a intensidade do campo elétrico (E), quanto das propriedades do próprio material, implícitas no fator de perda dielétrica (ε'').

É importante ressaltar que o fator de perda também varia significativamente com a frequência da onda eletromagnética aplicada, a temperatura, o teor de umidade, o estado físico e a composição do material empregado. Uma vez que as propriedades mencionadas podem mudar ao longo do processo de aquecimento, é fundamental considerar o fator de perda dielétrica, e conseqüentemente a tangente de perda ($\tan \delta$), como variáveis no processo de aquecimento via micro-ondas (MEREDITH, 1998).

O emprego da Equação 2.3 é dificultado devido à grande mudança no valor das variáveis ao longo do processo (MUDGETT, 1986). Assim, a Equação 2.4 é usualmente utilizada para mensurar a energia envolvida em processos em batelada de aquecimento via micro-ondas. A energia específica (EE) é definida como a quantidade de energia fornecida por unidade de massa. Em processos de batelada, a energia específica é determinada pela potência aplicada (P), tempo de aquecimento (t) e massa de material utilizada no processo (m) (PEREIRA, 2013).

$$EE \left(\frac{kWh}{kg} \right) = \frac{P(kW)t(h)}{m(kg)} \quad (2.4)$$

2.6.5 – Profundidade de penetração

Outro parâmetro muito importante no estudo das micro-ondas se trata da profundidade de penetração, presente na Equação 2.5. Tal parâmetro é uma função de várias propriedades dielétricas e determina a profundidade na qual a magnitude da energia das ondas decai para 63,22% em comparação à superfície do material.

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, ε' a constante dielétrica e ε'' a constante de perda dielétrica do material.

Para materiais de pequenas dimensões em cavidades monomodo, como neste trabalho, espera-se observar um ponto de acúmulo de ondas no centro do material, local onde ocorrerá um aquecimento maior que na superfície. A profundidade de penetração e alguns materiais está presente na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Profundidade de penetração (D_p) das micro-ondas (2,45 GHz) de alguns materiais em determinadas temperaturas (adaptada de Guénin, 2016).

Material	Temperatura (° C)	Profundidade de penetração (cm)
Água	25	1,4
Água	95	5,7
Gelo	-12	1100
Papel	25	20,26
Madeira	25	8,35

2.6.6 – Modelagem cinética da secagem via micro-ondas

Segundo Mujumdar (2007), cinética é um termo correlacionado ao estudo das taxas de diferentes processos por meio da utilização de modelos matemáticos. A cinética envolve a análise de como diferentes condições experimentais podem influenciar positiva ou negativamente a velocidade de um processo, também fornecendo informações sobre mecanismos envolvidos. Dessa forma, observa-se sua importância no estudo de processos de secagem, como é o caso deste trabalho.

Diversos modelos matemáticos são propostos na literatura para o estudo da cinética de secagem dos materiais. Um dos modelos mais utilizados na modelagem de curvas de secagem de processos auxiliados por micro-ondas se trata do modelo de Page (1949), correspondente à Equação 2.6:

$$\frac{X - X_{eq}}{X_i - X_{eq}} = \exp(-k t^n) \quad (2.6)$$

na qual X é correspondente à umidade média do material no tempo t , X_{eq} é referente à umidade média do material no equilíbrio, X_i é a umidade média inicial do material, k representa a constante de secagem no tempo t e n se trata de um parâmetro do modelo que está correlacionado ao formato da curva.

Ambos parâmetros k e n são funções das variáveis do processo: composição e massa de material utilizado, frequência, potência aplicada, dentre outras. Quanto maior o valor do parâmetro k , maior é a taxa de secagem nas condições empregadas. De outra forma, o parâmetro n indica os efeitos das condições experimentais de três maneiras: se o comportamento é puramente exponencial, sendo n igual a 1; quando a secagem é mais rápida que a curva exponencial, sendo n maior que 1; e quando a secagem é mais lenta que o comportamento exponencial, sendo n menor que 1 (LIU, 2017).

Apesar da adequação deste modelo a várias curvas obtidas para o processo de secagem via micro-ondas, observa-se que não é considerado no modelo proposto por Page nenhuma variável diretamente ligada a propriedades dielétricas. A ausência de variáveis que contabilizem parâmetros dielétricos e que reconhecidamente influenciam o aquecimento via micro-ondas afasta tal modelo preditivo da realidade fenomenológica deste processo.

Desta forma, o grupo de pesquisa da Universidade Federal de Uberlândia propôs com base no modelo de Nair *et al.* (2016) um novo modelo cinético, correspondente à Equação 2.7. Ele foi denominado Modelo Cinético de Secagem por Micro-ondas (MCSM):

$$\frac{X}{X_i} = \exp\left(-k \tan\delta \left(\frac{P}{m}\right)^n t^n\right) \quad (2.7)$$

Pode-se observar que todos os parâmetros utilizados no modelo de Page estão presentes no MCSM. Foram adicionadas três variáveis: tangente de perda ($\tan\delta$), potência (P) e massa inicial de material (m).

A tangente de perda está relacionada à capacidade de determinado material em converter a energia eletromagnética em calor. Inicialmente considerou-se este valor como uma constante, correspondendo à medida da tangente de perda do material antes do processo de secagem na frequência de 2,4 GHz, sendo esta a frequência de operação do micro-ondas utilizado neste trabalho. Assim, a tangente de perda é a variável que contabiliza o efeito das micro-ondas no processo de secagem.

As variáveis potência e massa foram adicionadas também, uma vez que sua influência é importante no processo de secagem via micro-ondas (SHANG *et al.*, 2005; PEREIRA, 2013; SANTOS, 2014; PETRI, 2014; ROSSI, 2017). As unidades consideradas para as variáveis de potência, massa e tempo são, respectivamente: quilowatt (kW), quilo (kg) e hora (h). Tais unidades foram adotadas de forma a manter as mesmas unidades utilizadas na Equação 2.4, correspondente à energia específica.

Modelos preditivos que incluam as propriedades dielétricas dos materiais são fundamentais não só para o melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na secagem, mas também para o projeto de sistemas que aplicam micro-ondas. A pesquisa detalhada do processo, buscando aliar fatores econômicos e técnicos, e a cooperação com a indústria são essenciais para o sucesso da utilização das micro-ondas como alternativa para a secagem de materiais (MUDGETT, 1986).

2.6.7 – Secagem de cascalhos via micro-ondas

As restrições impostas pelos órgãos ambientais no que concerne o descarte de resíduos de perfuração da indústria petrolífera são cada vez maiores. Por esta razão novas tecnologias de tratamento do cascalho contaminado com fluido de perfuração não aquoso são estudadas, sendo a secagem via micro-ondas uma das alternativas que tem se mostrado promissora.

Três grupos são destaque no estudo e desenvolvimento do processo de tratamento do cascalho contaminado com fluidos de perfuração não-aquosos via micro-ondas. O primeiro grupo é liderado pelos pesquisadores J. P. Robinson e H. Shang, da Universidade de Nottingham.

A secagem via micro-ondas do cascalho de perfuração contaminado com óleo foi estudada por Shang *et al.* (2005) em uma cavidade monomodo. A partir de um planejamento fatorial os autores constataram que o tempo de aquecimento e a potência aplicada foram os fatores que mais afetaram a secagem. Eles chegaram a teores mássicos residuais de óleo menores que 1% quando uma massa de 15 g de cascalho contaminado foi submetida a uma potência de 1 kW durante 80 segundos, a uma pressão de 460 mmHg e uma vazão de nitrogênio de 4 L/min.

Em 2006, Shang *et al.* concluíram que o teor residual de óleo diminuiu com o aumento da potência do micro-ondas e do tempo de residência do material. Além disso, o aumento do teor inicial de água nas amostras aumenta a eficiência do processo. O processo alcançou teores que obedeciam à legislação.

Shang *et al.* (2007) utilizaram uma cavidade multimodo para o estudo, associando a remoção do fluido de perfuração ao teor inicial de água e às propriedades dielétricas dos componentes do fluido. Os autores concluíram que a água é o material mais dielétrico da emulsão que compõe o fluido de perfuração, sendo assim a água livre a principal responsável pelo aquecimento do fluido e a água intersticial responsável pelo arraste de componentes orgânicos do cascalho contaminado.

Em 2009, Robinson *et al.* desenvolveram uma unidade contínua de secagem. Operando a uma potência de 15 kW, vazão de alimentação de 250 kg/h e vazão de gás inerte de 50 L/min, foi possível chegar a teores orgânicos residuais de 0,1%, teor esse 10 vezes menor que o atingido em processos batelada. Os testes também mostraram que a secagem neste micro-ondas

contínuo é dependente da potência aplicada e do tempo de residência do material no interior da cavidade.

Robinson *et al.* (2012) executaram testes de secagem em dois tipos de reatores. Com o auxílio de um agitador mecânico, observou-se um aumento de eficiência no intervalo de 40 a 90%. Tal aumento, segundo os autores, se deve à influência que a agitação do material exerce sobre profundidade de penetração das micro-ondas.

Robinson *et al.* (2014) estudaram a quebra de emulsões água-óleo por meio da aplicação de micro-ondas. O tempo de separação das fases utilizando as micro-ondas diminuiu 90% em relação a outros métodos tradicionais. O aumento da salinidade da fase aquosa reduz o tempo de secagem devido às mudanças nas propriedades dielétricas da fase aquosa. Além disso, os pesquisadores concluíram que o aquecimento seletivo da fase aquosa explica as vantagens observadas no aquecimento via micro-ondas.

Buttress *et al.* (2015) utilizaram uma correia transportadora contínua no aquecimento via micro-ondas e mostraram que o processo era viável para a retirada de constituintes orgânicos de 4 amostras diferentes de solo. Apesar do sistema presente no trabalho ser de 20 a 30% menos eficiente energeticamente do que sistemas do tipo batelada, o grau de remoção orgânica foi maior.

No mesmo grupo, em 2017, Ogunniran *et al.* constataram que o mecanismo dominante de remoção dos hidrocarbonetos no aquecimento por micro-ondas é a transferência de massa por evaporação devido a um processo de saída de vapor do sólido, sendo este vapor gerado a partir da água presente na amostra. Mostrou-se também que as taxas de remoção de hidrocarbonetos foram dependentes unicamente da velocidade do vapor dentro dos poros do sólido. Segundo os autores, o processo de remoção via micro-ondas é mais eficiente do que processos convencionais devido à capacidade que o aquecimento via micro-ondas tem de melhorar o contato entre o vapor e os hidrocarbonetos.

O segundo grupo de pesquisa é coordenado pelo professor C. H. Ataíde, da Universidade Federal de Uberlândia. O grupo estuda a técnica de secagem assistida por micro-ondas como processo de tratamento dos cascalhos de perfuração contaminados com fluidos sintéticos.

Pereira (2013) estudou a secagem de resíduos de perfuração contaminados com fluido sintético à base de n-parafina via micro-ondas. Por meio de um planejamento de experimentos ela concluiu que a energia específica e a massa influenciam positivamente a descontaminação de n-parafina. Por outro lado, o aumento da taxa de aquecimento e o aumento do teor inicial de fluido de perfuração afetam negativamente o processo. A temperatura de controle não influenciou a secagem, porém o alcance de altas temperaturas pode causar a degradação química de alguns hidrocarbonetos presentes no fluido de perfuração. A pesquisadora também constatou que toda a água livre é removida do cascalho e que a n-parafina continua sendo removida mesmo após a água ser evaporada. Teores residuais orgânicos próximos a zero foram obtidos e o fluido recuperado é isento de sólidos, podendo ser diretamente reutilizado.

Em 2014, Santos estudou a influência de alguns fatores na secagem via micro-ondas de cascalhos de perfuração contaminados com n-parafina. Assim como nos outros trabalhos apresentados, constatou-se que quanto maior o teor inicial de água, maior é a descontaminação, pois o vapor d'água é veículo de remoção da n-parafina. A penetração das micro-ondas foi dificultada pela presença de partículas com diâmetros menores, pois elas alteram a porosidade do leito. De outra maneira, o aumento da altura do leito gerou menores taxas de aquecimento e aumentou o percentual de descontaminação. Além disso, observou-se que a inserção de gás inerte no equipamento aumenta a segurança na operação e a remoção de n-parafina, sendo que o aumento da vazão do gás não alterou a secagem. Por fim, testes de cromatografia gasosa não indicaram alteração química significativa no fluido recuperado.

No mesmo grupo, Petri (2014) chegou a algumas conclusões realizando os testes com diferentes tipos de cascalho em um forno micro-ondas de dimensões menores que o utilizado por Pereira (2013) e Santos (2014). O autor constatou que a temperatura deve ser a mais alta possível e não deve ultrapassar a faixa de ebulição dos hidrocarbonetos presentes no fluido de perfuração, afim de evitar o desperdício de energia e a queima ou pirólise da n-parafina. Cascalhos contendo altos teores de óxido de ferro, alumínio, magnésio e sulfatos tendem a ser melhores absorvedores de micro-ondas; enquanto que cascalhos com altos teores de óxidos de cálcio, silício, titânio, bário e cloretos não são bons absorvedores de micro-ondas. Verificou-se também que a cinética de aquecimento na secagem por micro-ondas é mais influenciada pelo tipo de cascalho do que pelo fluido presente na mistura. Finalmente, sistemas de agitação foram adaptados. Utilizando um mesmo agitador a uma frequência de rotação de 9 rpm, a eficiência apresentou aumentos de até 17%.

Pereira *et al.* (2015) analisaram aspectos cinéticos do aquecimento e secagem dos cascalhos de perfuração em um micro-ondas batelada. Foi possível identificar três regiões distintas de aquecimento: a primeira região, onde ocorre o aquecimento do cascalho, água e fase orgânica; a segunda região, onde ocorre a vaporização de água, sendo parte da fase orgânica livre retirada do cascalho por arraste; e a terceira região, onde a umidade do cascalho não varia e se inicia o processo de vaporização da fase orgânica.

Rossi *et al.* (2016) investigaram a cinética de secagem de cascalhos de perfuração e realizaram medidas das propriedades dielétricas. Constatou-se que, como em trabalhos anteriores, durante a evaporação da água a fase orgânica é arrastada pelo vapor, o que favorece a descontaminação. Apesar da fase orgânica ser transparente às micro-ondas, o cascalho continua se aquecendo sob a aplicação das micro-ondas e promovendo o aquecimento e a consequente vaporização da fase orgânica mesmo depois da evaporação da água.

Petri (2017) realizou testes de descontaminação do cascalho *offshore* na unidade de tratamento por micro-ondas contínua desenvolvida pela Faculdade de Engenharia Química da UFU. O autor concluiu que a unidade poderia de ser empregada comercialmente para tratamento de cascalhos de perfuração, pois ela apresenta alta eficiência de secagem, alcançando teores residuais entre 0,1 e 8,0% de fase orgânica quando se utilizam vazões de processamento entre 250 e 750 kg/h e energias específicas entre 0,12 e 0,34 kWh/kg. A unidade de tratamento contínuo apresentou uma eficiência energética comparável a outros equipamentos de dessorção termomecânica (0,2-0,28 kWh/kg).

Um grupo de pesquisa italiano iniciou recentemente o estudo da remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos por meio da técnica de secagem via micro-ondas. Falciglia *et al.* (2015), com base nos resultados experimentais de testes *in situ* e simulações, constataram que o diesel era essencialmente transparente às micro-ondas, sendo a energia absorvida transmitida por condução do solo para os hidrocarbonetos. Os autores também perceberam mudanças progressivas nos valores das propriedades dielétricas dos solos contaminados em relação ao aumento de temperatura. Dessa maneira, os pesquisadores concluíram que o tratamento por micro-ondas de solos contaminados com diesel é eficaz, obtendo descontaminações na faixa de 50 a 99%.

Falciglia *et al.* (2016) estudaram também a remedição de solos contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e hidrocarbonetos policíclicos nitro-

aromáticos (n-HPAs) por meio de um forno micro-ondas em escala de bancada. As amostras de solo foram artificialmente contaminadas com HPAs e n-HPAs a teores de 226,9 mg/kg e 0,84 µg/kg, respectivamente. Tais amostras foram irradiadas em um período de 5 a 60 min, aplicando potências que variavam de 250 a 1000 W. Diferentes níveis de remoção foram alcançados dependendo da natureza do HPA em questão. A eficiência de remoção dos HPAs ficou na faixa de 70 a 100%, e a de n-HPAs chegou a valores de aproximadamente 90% depois de 60 minutos de tratamento. Os autores concluíram que a remoção de HPAs e n-HPAs está ligada a quatro mecanismos distintos: vaporização por dessorção térmica, quebra das ligações moleculares, vaporização por aquecimento seletivo e arraste devido à vaporização dos componentes voláteis.

No presente Capítulo foram contemplados os conceitos fundamentais para o entendimento do trabalho proposto. Foram apresentados também os trabalhos que mais contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação. Assim, no próximo Capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados nos procedimentos experimentais.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas informações relevantes sobre os materiais e sua caracterização, unidades experimentais utilizadas, bem como as condições e procedimentos adotados nos ensaios experimentais.

3.1 – Materiais e Caracterização

3.1.1 – Cascalho de perfuração

Os cascalhos utilizados nos testes experimentais são oriundos do processo de perfuração de poços de petróleo em território brasileiro, doados pela empresa Petrobras. Os cascalhos disponíveis continham certo teor de n-parafina e água. Assim, estes sólidos foram submetidos a um processo de extração com álcool isopropílico em extratores Soxhlet para a remoção da fase orgânica durante 48 h.

Em seguida, foram submetidos à secagem em estufa a 105 °C por 24 h para a remoção da água e do álcool isopropílico residual. Dessa forma, obteve-se um cascalho isento de umidade e fase orgânica. Posteriormente, o cascalho foi peneirado, com o auxílio de uma peneira de 16 *mesh*, e homogeneizado (Figura 3.1).

A medida do teor em base úmida das fases orgânicas e aquosa no cascalho de perfuração foi realizada por meio do método de retorta. Para isso, foi utilizado um kit da marca Fann, modelo 210463, de 50 mL de capacidade.

Neste teste, uma amostra de cascalho contaminado é aquecida até que todos os compostos orgânicos e a água sejam evaporados. Os vapores são condensados e recolhidos em uma proveta, de forma que a concentração mássica da fase aquosa e orgânica nesta amostra possa ser calculada através do balanço de massa em base úmida (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2006). A medida das massas foi realizada em uma balança semi-analítica.



Figura 3.1: Cascalho limpo.

Amostras representativas de cascalho limpo foram coletadas por meio de quarteamento e caracterizadas. Um analisador de partículas por difração a *laser* foi utilizado para a obtenção da distribuição granulométrica do cascalho. Foi realizada a Fluorescência de Raios X (FRX) para a determinação da composição química dos óxidos. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também foi utilizada de forma a avaliar a estrutura superficial da amostra.

A distribuição granulométrica característica do cascalho limpo foi obtida através do analisador de partículas por difração a *laser* da Malvern, modelo Mastersizer 2000. Utilizou-se a aproximação proposta por Fraunhofer para analisar a detecção do espalhamento de luz e para a dispersão das partículas foi utilizado álcool isopropílico. A dimensão característica fornecida pelo equipamento foi o diâmetro volumétrico das partículas.

A composição química dos óxidos presentes no cascalho limpo foi determinada pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX), através do espectrômetro Bruker S8 Tiger. A amostra foi preparada por prensagem com cera e o método de análise utilizado foi o Quant Express.

Por fim, a análise morfológica do cascalho limpo foi realizada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Inicialmente, amostras foram fixadas em *stubs* com o auxílio de uma fita dupla face de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro no metalizador Leica EM SCD050. Assim, a análise foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de varredura da Carl Zeiss, modelo EVO MA10.

3.1.2 – Fluido de perfuração

O fluido de perfuração sintético utilizado tem como base uma olefina interna e foi doado pela Petrobras. A escolha de tal fluido de perfuração se deve às novas restrições impostas pelos órgãos ambientais brasileiros, que impossibilitaram a utilização da n-parafina (base anteriormente utilizada para a formulação do fluido). A Figura 3.2 apresenta uma amostra do fluido à base de olefina interna utilizado para a realização deste trabalho.



Figura 3.2: Fluido à base de olefina interna. Fonte: adaptado de Petri (2017).

De forma a garantir a estabilidade da emulsão e a mistura dos sólidos em suspensão, o fluido passava sempre por um processo de agitação mecânica vigorosa e contínua antes de ser utilizado. A retorta foi realizada em duplicata, segundo o procedimento presente na seção 3.1.1, com o intuito de caracterizar o fluido em questão, obtendo assim os teores de sólidos, fase orgânica e fase aquosa.

Além do método da retorta, foi realizada também a cromatografia gasosa da amostra de fluido. Para a cromatografia gasosa, uma alíquota do fluido de perfuração foi coletada logo após a agitação mecânica e mantida em repouso por uma semana. O líquido sobrenadante foi recolhido e, assim, sua análise foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS) da marca SHIMADZU, com o auxílio de uma coluna de 30 m do modelo Rxi-1ms. O dissulfeto de carbono foi utilizado como diluente, com uma injeção de 0,2 μL . Além disso, utilizou-se uma rampa de aquecimento de 40°C a 250°C e taxa de aquecimento de 10° C/min. As temperaturas do injetor e do detector foram, respectivamente, de 300° C e 250° C (SANTOS, 2014; PETRI, 2014).

3.1.3 – Cascalho contaminado

Amostras de cascalho limpo foram quarteadas e, por meio de um balanço de massa em base úmida, determinava-se a massa de fluido de perfuração que deveria ser adicionada para o alcance de determinado teor de contaminação em base úmida. O fluido de perfuração passava por uma agitação vigorosa e contínua antes de ser adicionado ao cascalho. A mistura era homogeneizada e a retorta de uma amostra de aproximadamente 30 g era realizada de forma a confirmar se o teor atingido estava suficientemente próximo ao desejado. Estes passos eram repetidos até que a resposta da última etapa fosse positiva.

Os teores de contaminação olefínica em base úmida utilizados neste trabalho foram 7,5; 10 e 12,5% em massa. O teor aquoso nas misturas é aproximadamente igual ao teor olefínico devido à composição do próprio fluido de perfuração utilizado neste trabalho. Por exemplo, para as amostras de concentração inicial de 7,5%; a concentração em base úmida de olefina é de aproximadamente 7,5% e a concentração em base úmida de água também é próxima de 7,5%. A Figura 3.3 apresenta o aspecto visual de amostras nas três concentrações selecionadas.

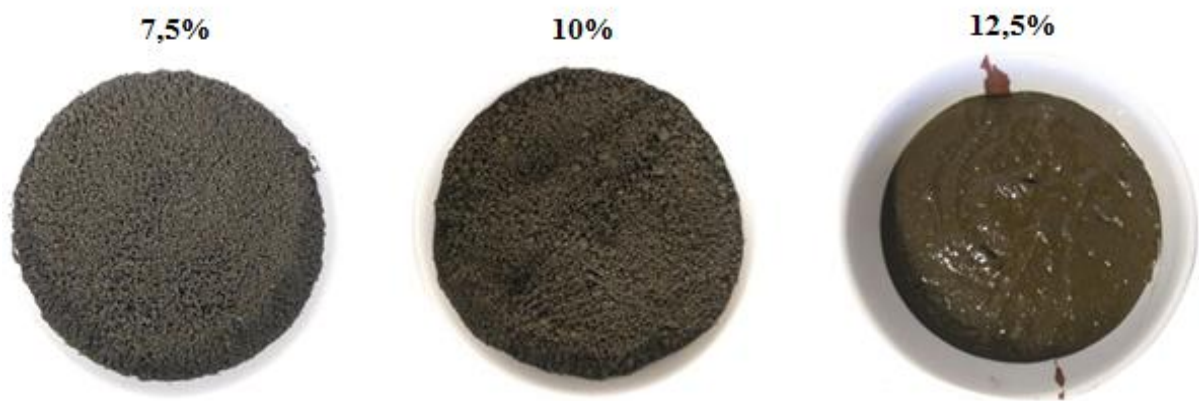


Figura 3.3: Teores olefínicos iniciais de cascalhos contaminados com fluido de perfuração.

Ressalta-se que a faixa de teor mássico inicial adotada para fluido de perfuração foi escolhida com base nos valores encontrados em campo. Assim, garante-se que os experimentos representem a realidade operacional da melhor maneira possível.

3.2 – Secagem via micro-ondas

A Figura 3.4 é uma representação da unidade experimental utilizada para a secagem do cascalho neste trabalho. Ela é composta pelos seguintes itens: (1) forno micro-ondas monomodo da marca Milestone, modelo NEOS-GR, potência ajustável até 900 W, frequência de 2,45 GHz e cavidade interna de dimensões 24 x 29 x 26,5 cm (C x L x A); (2) painel de controle do forno; (3) refrigerador do tipo chiller, para o resfriamento do líquido recirculado no condensador; (4) bomba a vácuo, para a retirada de vapores da cavidade do micro-ondas; (5) recipiente de porcelana refratária onde o cascalho contaminado é alocado; (6) cúpula de vidro; (7) vidrarias de conexão; (8) condensador e (9) funil de separação.

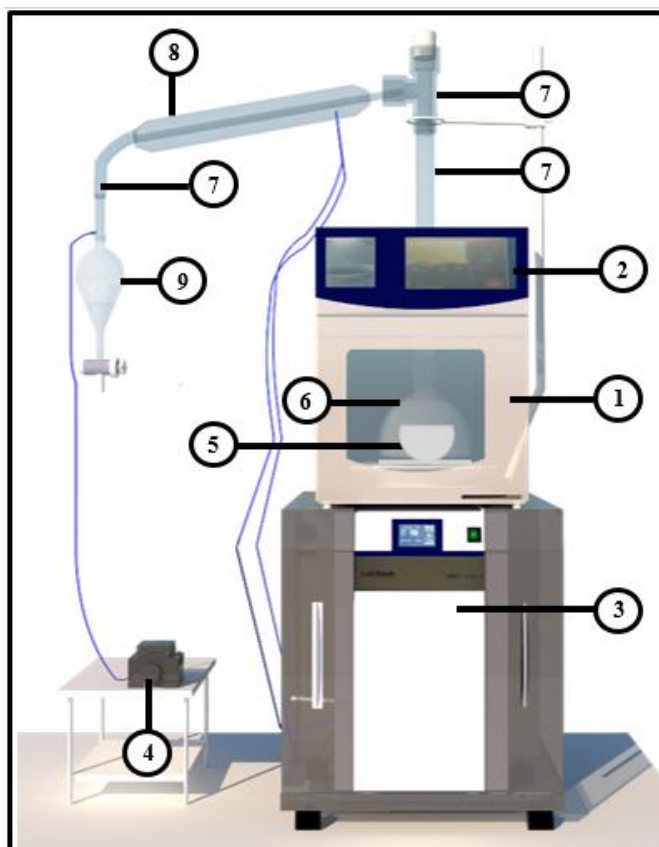


Figura 3.4: Unidade experimental de secagem via micro-ondas em batelada.

No procedimento de secagem via micro-ondas utilizou-se uma massa fixa de 250 g de cascalho contaminado em cada um dos testes. Esta massa foi selecionada devido à restrição do espaço delimitado pela cúpula de vidro, impossibilitando a utilização de recipientes de porcelana maiores que pudessem alocar uma maior massa de cascalho. A cúpula de vidro era necessária, pois ela facilita a retirada dos vapores produzidos ao longo do processo de secagem.

Tal cuidado foi tomado de forma evitar o acúmulo de vapores orgânicos na cavidade, aumentando assim a segurança dos testes.

O cascalho era acondicionado em um recipiente de porcelana e inserido no interior do forno, sendo posicionado no centro da cavidade conforme a Figura 3.4. Tanto o tempo quanto a potência aplicada em cada teste eram ajustados no painel de controle. Posteriormente, a bomba a vácuo era acionada e, então, o experimento era iniciado.

As potências selecionadas para este trabalho foram de 250, 500 e 750 W. Tal escolha levou em conta a faixa de operação do equipamento, no intervalo de 10 a 900 W. Quanto à duração dos testes de secagem, experimentos foram realizados em intervalos crescentes de tempo até que o nível de contaminação de olefina interna chegasse a teores residuais mássicos próximos ou inferiores a 1%.

Ao fim de cada teste o recipiente com o cascalho era reservado. Em um intervalo de tempo de até 2h, suficiente para que o vapor que ainda estava retido na amostra fosse liberado, a retorta do material era realizada. Como dito anteriormente, a retorta permite determinar o teor de fase orgânica e fase não orgânica residual do cascalho.

Uma curva de teor residual *versus* tempo foi obtida para cada combinação de contaminação olefínica inicial e potência aplicada.

Além do cascalho, amostras de fluidos coletados tanto dentro da cavidade do forno micro-ondas quanto no funil de separação foram armazenadas em frascos de vidro borossilicato com tampa. Estas amostras líquidas foram submetidas à secagem em estufa a 95 °C, até que a fração aquosa presente na mistura fosse removida. Posteriormente, elas foram analisadas via cromatografia gasosa acoplado ao espectro de massas, com o intuito de verificar se houve alguma alteração química da fase orgânica durante os testes de secagem via micro-ondas.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS) da marca SHIMADZU, conforme as condições e procedimentos descritos na seção 3.1.2.

3.3 – Propriedades dielétricas

Temperatura ambiente

As propriedades dielétricas dos cascalhos e fluidos de perfuração à temperatura ambiente foram mensuradas por meio do método de sonda coaxial no analisador RF Fieldfox Keysight N9913A, utilizando a sonda N1501A de alta performance (Figura 3.5). A faixa de frequência utilizada nas medidas foi de 2 a 3 GHz.

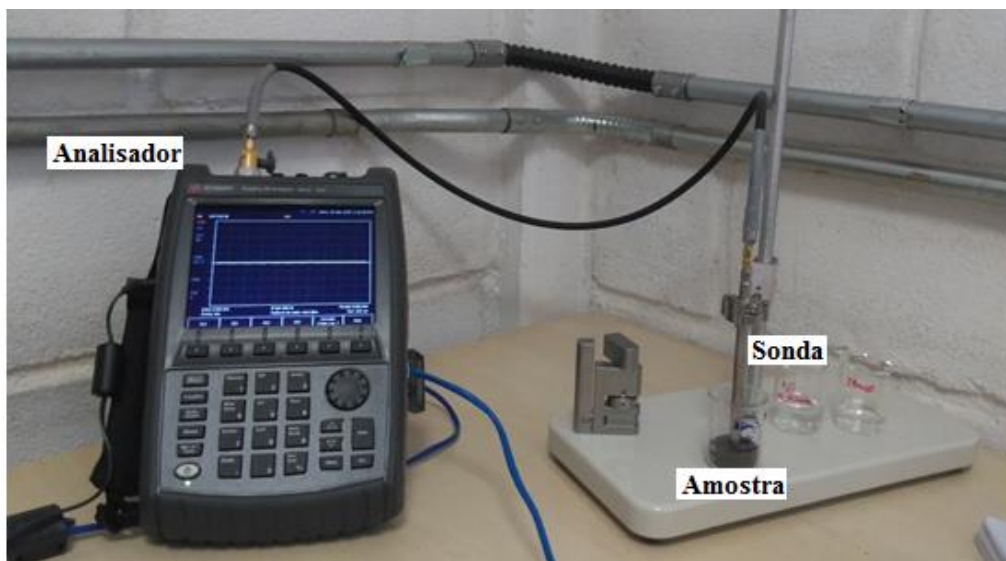


Figura 3.5: Sistema utilizado para a medida de propriedades dielétricas à temperatura ambiente.

As amostras eram preparadas e colocadas em um béquer de 100 mL. No caso do fluido olefínico, ele foi submetido à uma agitação mecânica antes da medida de propriedades dielétricas, de forma a garantir a estabilidade da emulsão e a mistura dos sólidos em suspensão. Já o cascalho contaminado foi preparado conforme o método apresentado na seção 3.1.3.

A calibração era realizada antes das medidas de propriedade de cada amostra. Esta calibração se tratava da medição das propriedades dielétricas de três materiais cujas propriedades dielétricas são conhecidas, conforme o indicado no manual disponibilizado pelo fabricante do equipamento: água destilada, ar e uma peça metálica disponibilizada pelo fabricante. Depois da calibração, a sonda era inserida na amostra já preparada. A posição da sonda para a realização de medidas era diferente para líquidos e sólidos, atendendo novamente às orientações do manual do fabricante do equipamento (Keysight Technologies, 2017).

Nos líquidos a sonda é imersa para a realização da medida, enquanto que no caso dos sólidos a sonda deve apenas tocar a face do material, conforme a Figura 3.6. Foram realizadas medidas em 4 posições diferentes em uma mesma amostra, com o intuito de obter os valores médios de ϵ' , ϵ'' e $\text{tg } \delta$ na frequência de operação do micro-ondas, 2,45 GHz.



Figura 3.6: Posição da sonda de acordo com o estado físico da amostra. Fonte: adaptado de Keysight Technologies (2017).

Em líquidos, tomava-se cuidado redobrado na inserção da sonda, de forma a evitar a formação de bolhas. No caso de sólidos, acredita-se que a grande variabilidade encontrada nos ensaios iniciais se deve principalmente à variação da umidade da amostra, causada pela umidade do ar. Dessa maneira, as 4 medidas eram realizadas rapidamente, de forma a evitar que a umidade do ar exercesse grande influência nos resultados.

Temperaturas superiores à ambiente

Foram realizadas medidas das propriedades dielétricas de cascalhos com teores olefínicos e aquosos iguais aos utilizados nos testes de secagem nas temperaturas de 30, 60, 90 e 120° C. Para isso, o mesmo sistema anteriormente citado foi utilizado com a adição de uma chapa de aquecimento e termopares, conforme a Figura 3.7.

A chapa era ligada e o béquer que continha o cascalho contaminado era colocado nesta chapa. Um termopar foi deixado em uma posição fixa, enquanto que outro termopar era mantido livre, de forma que a temperatura de outras regiões do cascalho pudessem ser medidas.

Sempre foi verificado um gradiente de temperatura na amostra durante o aquecimento, e por isso a amostra era homogeneizada com ajuda de espátulas constantemente. A quantidade de calor dispendido pela chapa podia ser controlada e, assim, quando a temperatura se

estabilizava em uma faixa próxima à desejada, a calibração da sonda era realizada, conforme o procedimento descrito para medidas à temperatura ambiente.

Depois da calibração, a sonda era colocada na superfície do cascalho e a temperatura da região era monitorada. Depois de um intervalo de tempo entre 1 e 2 minutos, necessário para que a temperatura da sonda entrasse em equilíbrio com a temperatura da amostra, a primeira medida era realizada e os valores correspondentes à frequência de 2,45 GHz eram registrados. Depois da primeira medida a sonda era colocada em outra região do material e, depois de 30 segundos, outra medição era realizada. Durante o tempo em que todas as 7 medidas foram realizadas, as temperaturas mínimas e máximas foram registradas. Novamente, os valores médios de ϵ' , ϵ'' e $\text{tg } \delta$ foram obtidos a partir das medições.

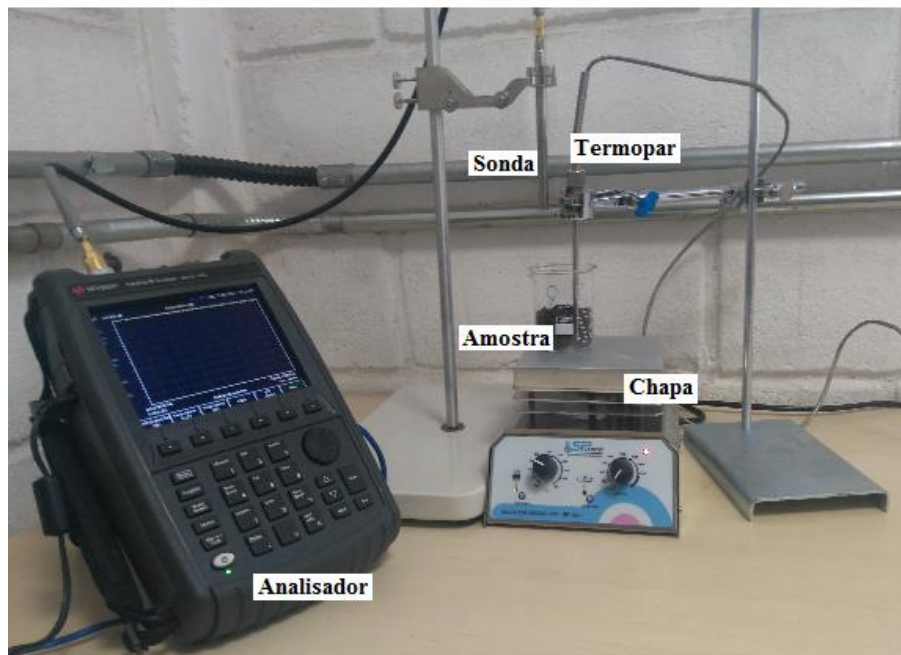


Figura 3.7: Sistema utilizado para a medida de propriedades dielétricas nas temperaturas de 30, 60, 90 e 120° C.

No fim do teste de uma amostra o recipiente era imediatamente vedado. A retorta do material era realizada de forma a mensurar a concentração aproximada do cascalho no momento em que as medidas foram realizadas.

Essas etapas foram repetidas para amostras de cada um dos 3 teores olefínicos definidos e cada uma das 4 temperaturas anteriormente mencionadas. No total, foram realizadas 12 séries de medida.

3.4 – Modelo Cinético de Secagem por Micro-ondas

A modelagem da cinética foi proposta com base em um modelo que atende satisfatoriamente o comportamento de materiais na secagem via micro-ondas, o modelo de Page, com a adição de uma variável que representa o efeito das propriedades dielétricas no aquecimento da amostra, conforme o modelo de Nair *et al.* (2016). Houve também a inclusão de outras duas variáveis que influenciam significativamente o processo de secagem de cascalho de perfuração: a massa e a potência. Assim, o modelo MCSM foi obtido (Equação 2.7). Ressalta-se que as unidades utilizadas para a análise do modelo cinético foram: teores em porcentagem mássica (% m/m), tempo em horas (h), massa em quilos (kg) e potência em quilowatts (kWh).

O MCSM foi alimentado e validado com base nos resultados obtidos para os testes de cinética de secagem e nas propriedades dielétricas mensuradas. Os ajustes obtidos para os resultados experimentais foram realizados no *software* Statistica pelo método de Gauss-Newton, conforme o modelo proposto na Equação 2.7. Neste modelo, o valor da tangente de perda dielétrica foi considerado constante em relação à concentração orgânica inicial da amostra de cada teste.

3.5 – Planejamento Composto Central

Depois da obtenção dos resultados da cinética de secagem definiu-se os intervalos de tempo que, juntamente com os valores de contaminação de olefina interna inicial e potência mencionados anteriormente, seriam adotados no Planejamento Composto Central (PCC).

O PCC foi proposto por ser uma ferramenta que diminui os esforços experimentais e que permite uma série de discussões relevantes. Foram definidas como variáveis independentes: teor inicial mássico de olefina (%), potência aplicada (W) e tempo de secagem (min). A escolha destas três variáveis foi feita com base em trabalhos anteriores (PEREIRA, 2013; SANTOS, 2014). Por sua vez, o teor mássico residual de olefina (%) foi avaliado como resposta.

Considerando as três variáveis apresentadas, o conjunto de experimentos consiste em 17 ensaios, dos quais 3 são réplicas do ponto central. Este número de réplicas foi escolhido para que o planejamento fosse ortogonal, sendo o valor de alfa de 1,35. A Tabela 3.1 mostra a matriz do Planejamento Composto Central em sua forma codificada.

Tabela 3.1: Matriz de Planejamento Composto Central com 3 variáveis e 3 réplicas no ponto central.

Experimento	Teor inicial	Potência	Tempo
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

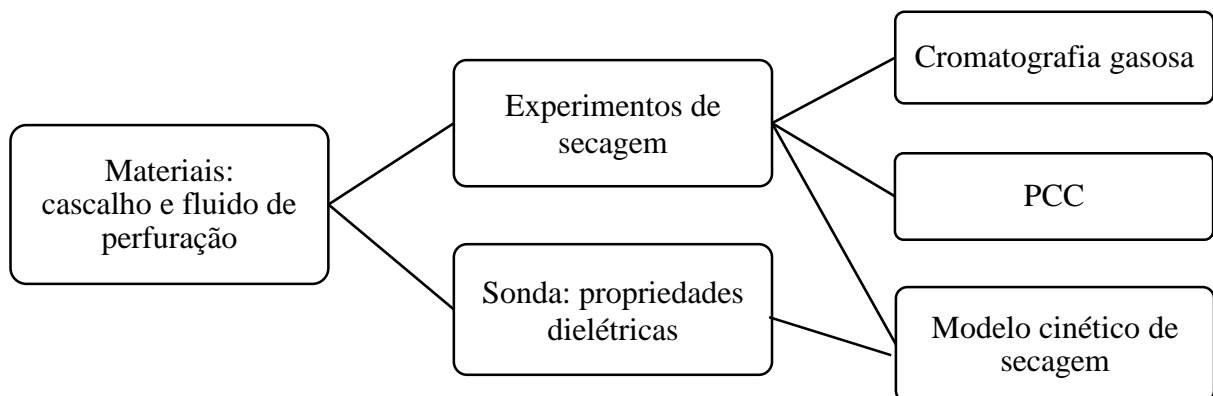
Por sua vez, a Tabela 3.2 apresenta a correspondência entre cada um dos fatores codificados e seus respectivos valores na escala original.

Tabela 3.2: Correspondência entre fatores e suas formas codificadas.

Nível	Teor inicial (%m/m)	Potência (W)	Tempo (min)
-1,35	6,63	160	3,25
-1	7,5	250	5
0	10	500	10
+1	12,5	750	15
+1,35	13,38	840	16,75

O ajuste dos dados foi realizado através do método dos mínimos quadrados, 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 10%. As respostas também foram avaliadas segundo a técnica de superfície de resposta.

Em suma, as etapas abordadas ao longo do Capítulo 3 estão presentes no fluxograma da Figura 3.8. Os materiais cascalho e fluido de perfuração foram caracterizados e as medidas das propriedades dielétricas das amostras foram realizadas. Os experimentos de secagem foram realizados e os líquidos recuperados foram analisados pela técnica de cromatografia gasosa. Em seguida o PCC foi definido e, por fim, o MCSM foi alimentado e validado com base nos resultados obtidos nos experimentos de cinética e nas medições das propriedades dielétricas.

**Figura 3.8:** Fluxograma do Capítulo 3.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos para a caracterização dos materiais utilizados, para os testes de secagem e as medidas de propriedades dielétricas. Os dados serão utilizados na validação do modelo cinético proposto neste trabalho e os resultados obtidos serão discutidos. O Planejamento Composto Central será apresentado, assim como os resultados da cromatografia gasosa.

4.1 – Caracterização do cascalho de perfuração

A distribuição granulométrica característica do cascalho de perfuração limpo obtida pelo método de difração a *laser* está presente na Figura 4.1. A dimensão característica fornecida pelo equipamento foi o diâmetro volumétrico das partículas.

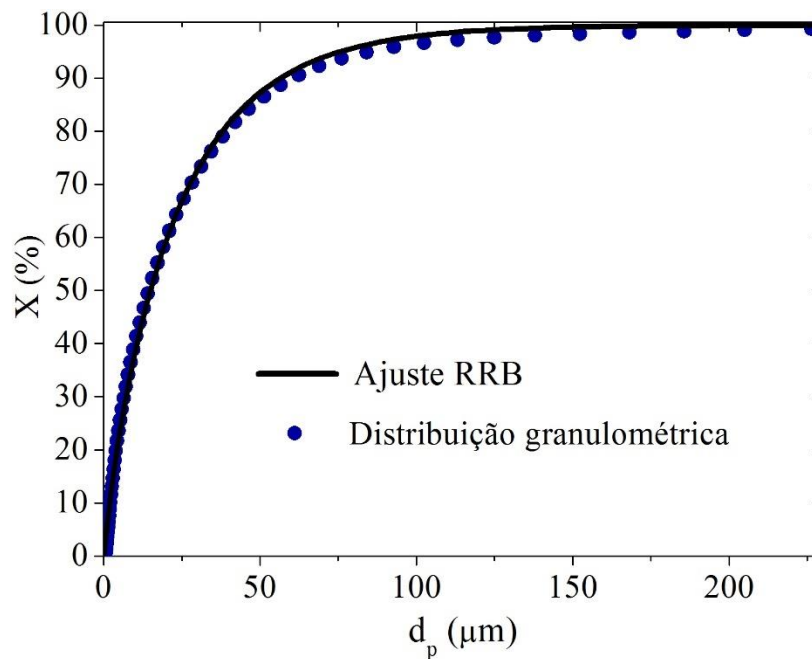


Figura 4.1: Distribuição granulométrica do cascalho limpo.

O modelo bi-paramétrico Rosin-Rammler-Bennet (RRB) foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos, com um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9981. Os parâmetros do ajuste ($d_{63,2}$ e n) estão presentes na Equação 3.1.

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{22,43} \right)^{0,902} \right] \quad (4.1)$$

Uma vez que aproximadamente metade das partículas apresentaram diâmetro inferior a 20 μm e 95% das partículas apresentaram diâmetro inferior a 100 μm , este material se encontra entre a faixa da argila e areia fina (SWITZER, 2013).

A composição química dos óxidos presentes no cascalho limpo foi determinada pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). O resultado obtido pode ser observado na Tabela 4.1. Observa-se que os principais elementos presentes no cascalho são silício, cálcio, alumínio e ferro.

Tabela 4.1: Composição química do cascalho limpo.

Espécie	Composição química (%)
SiO₂	37,19
CaO	11,01
Al₂O₃	10,87
Fe₂O₃	5,66
K₂O	2,84
MgO	2,56
BaO	2,34
Na₂O	2,08
SO₃	1,68
Cl	1,53
TiO₂	0,70
P₂O₅	0,21
Outros	21,33

Além da difração a *laser* e da Fluorescência de Raios X, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização do cascalho limpo. Algumas das imagens geradas, em diferentes escalas, estão presentes na Figura 4.2.

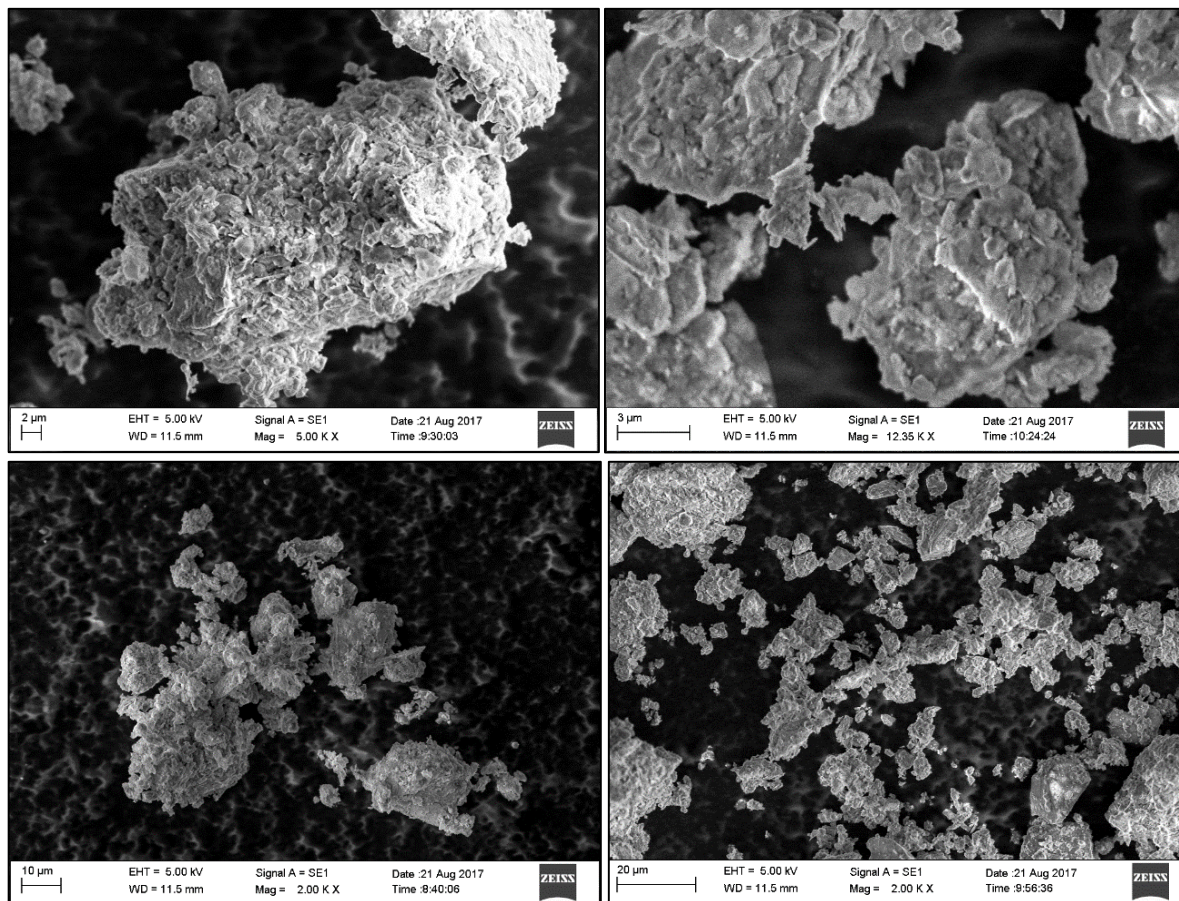


Figura 4.2: Imagens para o cascalho limpo em diferentes escalas obtidas pela técnica MEV.

Tanto o resultado obtido para a composição química pela FRX quanto as imagens geradas pela MEV confirmam que o cascalho é proveniente de rochas sedimentares argilosas. As argilas são compostas principalmente por silicatos hidratados, o que é confirmado pela composição presente na Tabela 4.1. As imagens obtidas pela MEV, presentes na Figura 4.2, apresentam de forma mais clara o aspecto estrutural característico das argilas.

Nesta amostra a argila possui uma estrutura lamelar, sendo constituída por lâminas finas e paralelas, conforme a literatura (VELDE, 1995). Esta formação rochosa é tipicamente encontrada em perfurações de poços nacionais, e em geral possui aspecto maciço, compactado e endurecido (ROSSI, 2017).

4.2 – Caracterização do fluido de perfuração

O resultado obtido para a retorta do fluido de perfuração, conforme a metodologia presente na seção 3.1.2, está presente na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Teor mássico percentual do fluido de perfuração à base de olefina interna.

Teor de fase orgânica	32,98
Teor de fase não-orgânica	31,03
Teor de sólidos	35,99
Razão orgânica/não orgânica	52/48

O cromatograma obtido para o fluido está presente na Figura 4.3. Os picos mais expressivos no espectro são relativos aos alcenos lineares de 16 e 18 carbonos, com duplas ligações situadas nos carbonos intermediários da cadeia, confirmando que a base do fluido é uma olefina interna. A área percentual relativa aos dois picos apresentou uma razão aproximada de 45/55 entre hexadecenos o octadecenos. Os picos de baixa intensidade relativa de cadeias carbônicas de 13 e 14 carbonos foram associados à n-parafina, proveniente da contaminação inicial dos cascalhos recebidos.

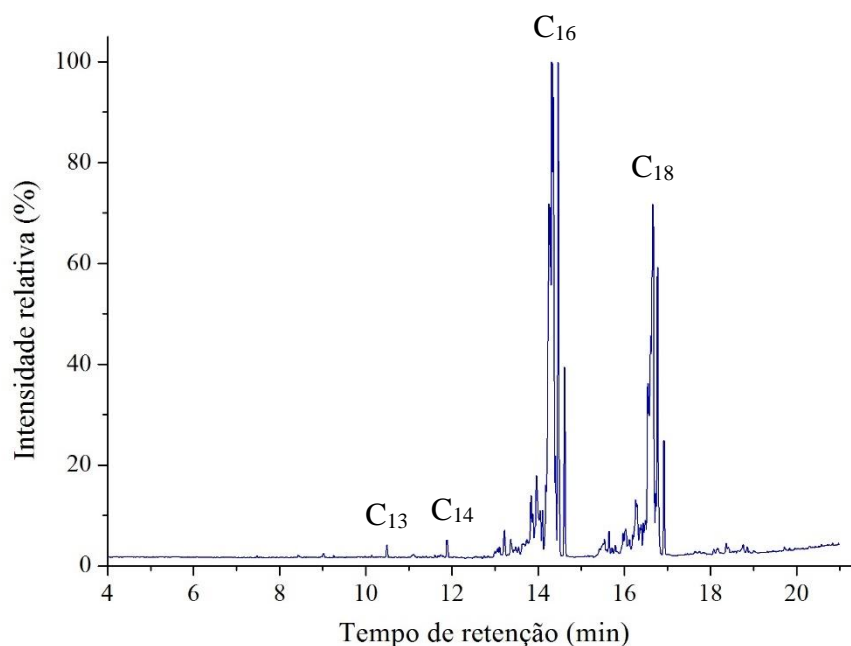


Figura 4.3: Cromatograma da fase sobrenadante do fluido de perfuração.

4.3 – Secagem via micro-ondas

Os experimentos foram realizados segundo a metodologia apresentada na seção 3.2. A formação de um *hotspot* no centro da amostra foi observada em vários testes, como se pode notar na Figura 4.4. Tal comportamento é condizente com o esperado, pois o micro-ondas utilizado é do tipo monomodo e as dimensões da amostra são pequenas.



Figura 4.4: *Hotspots* observados em experimentos de secagem.

Além do *hotspot*, verificou-se a existência de efeitos de borda, uma vez que cascalhos próximos à lateral do recipiente apresentaram-se visivelmente mais “molhados” que o cascalho do centro. Tal efeito também foi observado em outros trabalhos e, possivelmente, está ligado à condensação do vapor nas bordas (PEREIRA, 2013; PETRI, 2014; ROSSI, 2017).

Em alguns dos testes de 500 e 750 W de maior duração, o centro da amostra apresentava incandescência, como pode ser observado na Figura 4.5. Neste período foi notado um aumento da liberação de vapor da amostra. A temperatura não foi medida por dificuldades técnicas encontradas na utilização de um termopar do tipo K no forno NEOS-GR.

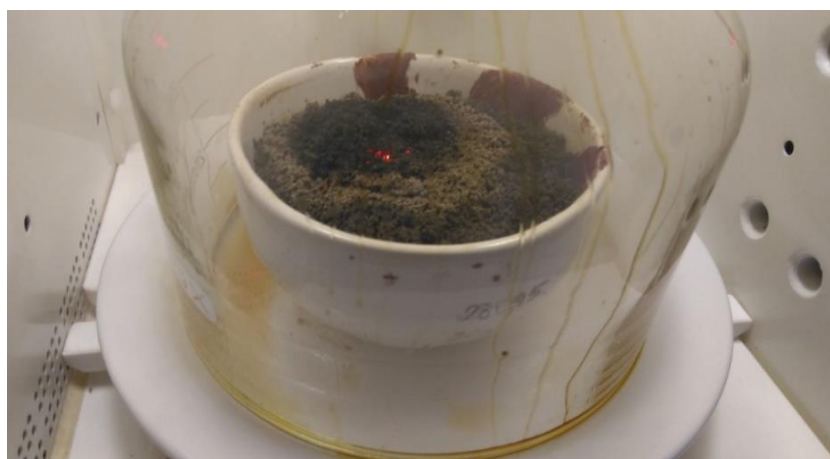


Figura 4.5: Incandescência observada em testes de maior potência e tempo de secagem.

O teor residual aquoso e olefínico de cada um dos testes foi mensurado. O comportamento de secagem da água se mostrou muito semelhante entre os testes. Em no máximo 10 minutos os teores mássicos residuais de água sempre se encontravam em níveis próximos ou abaixo de 1%. O resultado dos testes de teor olefínico inicial de 12,51% e teor inicial de água de 12,54%, quando aplicada a potência de 250 W, está presente na Figura 4.6.

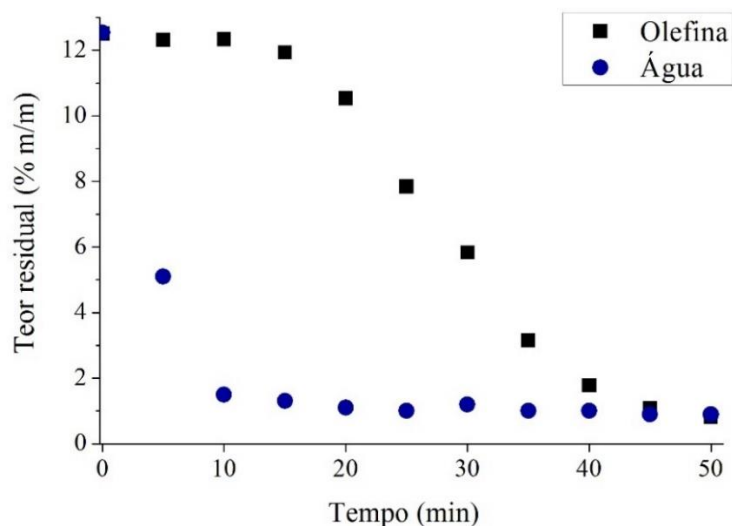
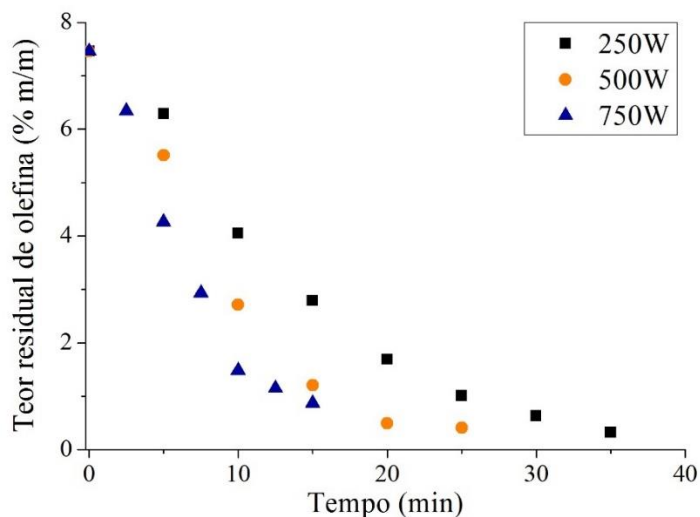


Figura 4.6: Teor de olefina e água para testes a 250 W de amostras com massas iniciais de 250 g, com teores mássicos iniciais de 12,51% de olefina e 12,54% de água.

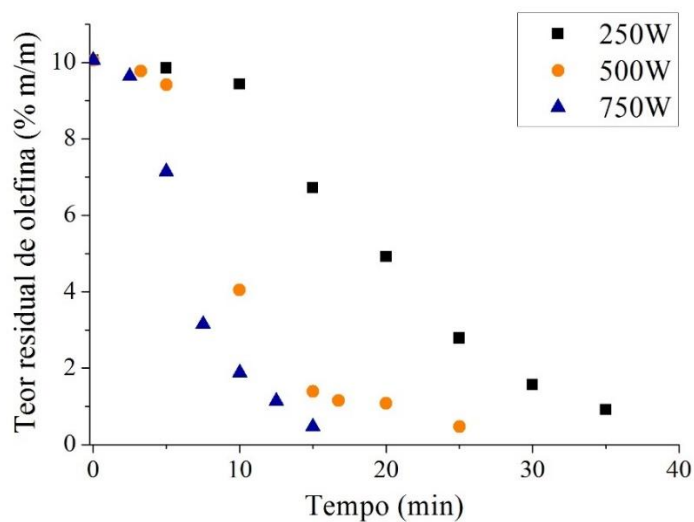
As curvas de secagem da água e da olefina mostram uma queda exponencial, encontrada em outros trabalhos. No entanto, na curva de secagem da água a queda do teor é muito mais pronunciada, indicando que a remoção de água é mais intensa nos primeiros minutos quando comparada à remoção de olefina. Tal comportamento está em concordância com o ponto de ebulição da água e da olefina, que são significativamente diferentes. A faixa de ebulição da olefina interna se encontra no intervalo de 196,0 e 340,8° C (PETRI, 2017).

O comportamento de secagem da água se mostrou muito semelhante entre os testes, em no máximo 10 minutos de operação o teor aquoso se encontrava próximo ou abaixo do valor de 1% em base úmida. Além disso, durante o período em que o vapor de água escapa da amostra, a quantidade de olefina removida é muito baixa, o que se tornou mais evidente com o aumento do teor orgânico inicial das amostras de cascalho. A olefina só passa a ser retirada em quantidade significativa certo período de tempo depois que a água livre deixou a mistura.

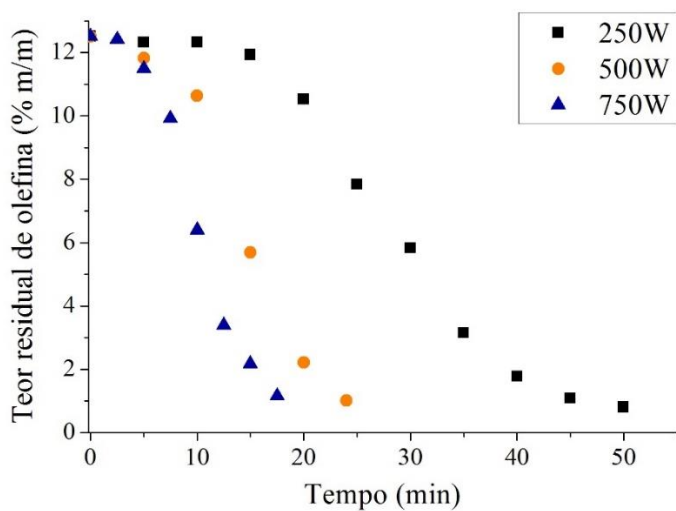
Os resultados experimentais obtidos para o teor mássico residual de olefina interna nos ensaios de cinética de secagem via micro-ondas em batelada estão presentes na Figura 4.7.



(a)



(b)



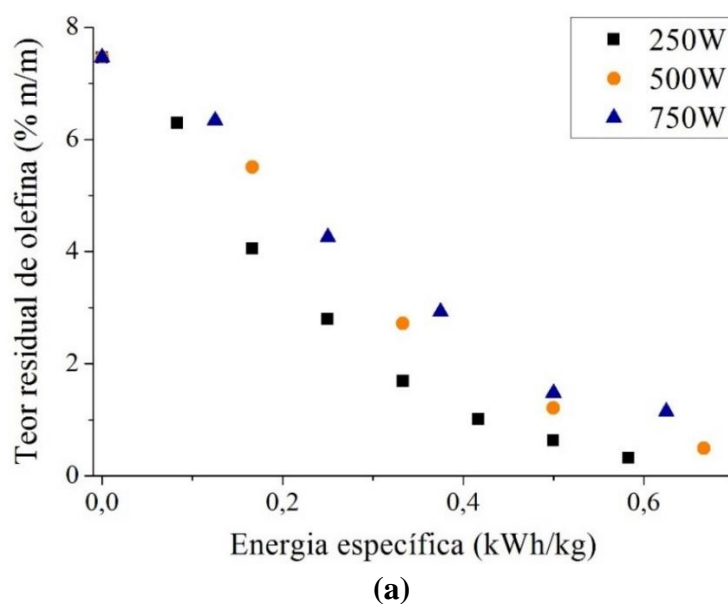
(c)

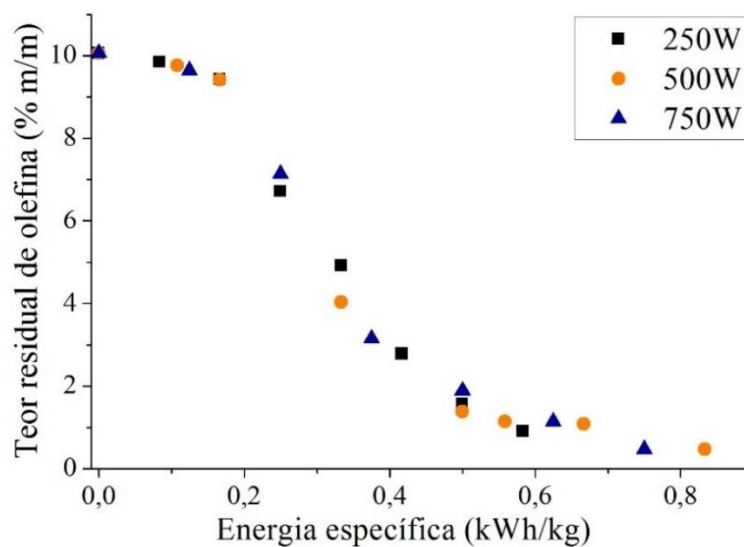
Figura 4.7: Teor residual de olefina de amostras de 250g com teor inicial de (a) 7,46; (b) 10,06 e (c) 12,51% (m/m), nas potências 250, 500 e 750 W em diferentes intervalos de tempo.

Com base nos resultados, quanto maior o tempo de secagem maior é a remoção da olefina. Apesar do intervalo de tempo até o alcance do teor de 1% ser menor para maiores potências, com a aplicação de menores potências obteve-se maiores descontaminações ao se analisar o teor residual de olefina em relação à energia específica. Em outras palavras, é possível notar que uma menor energia específica é necessária para um dado nível de remoção de fase orgânica a menores taxas de aquecimento (menores potências). Esta tendência pode ser observada na Figura 4.8 e está de acordo com a literatura (PEREIRA, 2013; SANTOS, 2014; PETRI, 2014).

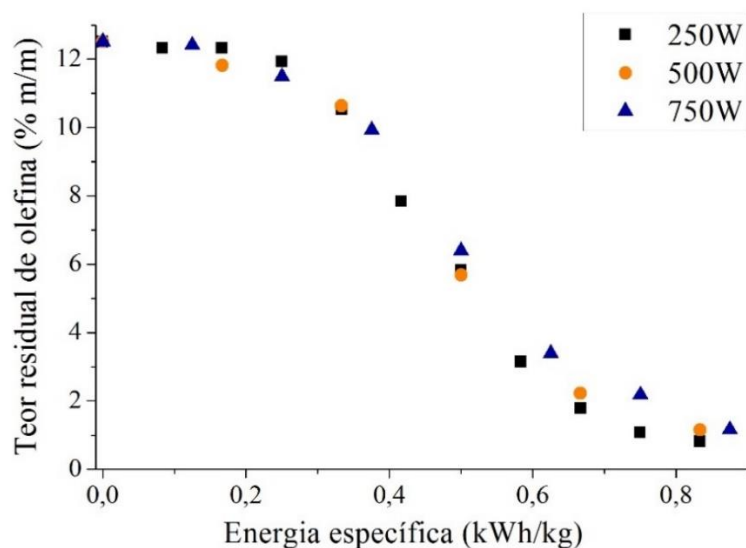
Nos gráficos da Figura 4.7 (b) e (c), a secagem do cascalho de perfuração apresenta um comportamento diferente do observado na Figura 4.7 (a): nota-se a existência de um patamar estacionário de teor residual olefínico nos testes de menor duração, que se torna mais evidente com o aumento da contaminação inicial do cascalho.

Acredita-se que, neste intervalo, a olefina não tenha atingido a sua temperatura de ebulição e que a pequena descontaminação neste período se deve ao arraste pelo vapor d'água. Um fato que corrobora tal hipótese é a similaridade do comportamento de secagem para diferentes potências e mesmo teor inicial de contaminação, observada ao se considerar a variável energia específica na análise da cinética de secagem de amostras de teor mássico inicial de olefina de 10,06 e 12,51%, conforme a Figura 4.8 (b) e (c).





(b)



(c)

Figura 4.8: Teor residual de olefina de amostras de 250 g com teor inicial de (a) 7,46%; (b) 10,06% e (c) 12,51% (m/m) em função da energia específica para diferentes potências.

Devido à essa similaridade do comportamento da secagem em relação à energia específica, observada na Figura 4.8, surgiu a ideia de implementar o modelo cinético MCSM. Este modelo também engloba a potência aplicada e a massa inicial de cascalho contaminado no equacionamento, duas variáveis que são utilizadas para o cálculo da energia específica. A inserção dessas variáveis na equação permite também uma comparação inicial mais efetiva da cinética de secagem em condições muito distintas, uma vez que se sabe que tanto a massa de amostra contaminada quanto a potência exercem grande influência sobre a eficiência da secagem via micro-ondas.

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados para os pontos mais extremos em cada série, ou seja, os testes de maior tempo de secagem para cada potência e teor inicial de olefina, com a sua respectiva energia específica. É importante ressaltar que, em todos os testes a massa inicial de amostra foi fixa, de 250 g.

O melhor resultado obtido dentre os experimentos apresentados na Tabela 4.3 foi para o teste com menor teor inicial de olefina interna e menor potência, em um maior tempo de secagem. O teor residual de olefina interna alcançado foi de 0,32% em massa. Este foi também um dos testes de menor gasto energético, ou seja, de menor energia específica: 0,58 kWh/kg.

Por outro lado, os piores resultados alcançados são relativos aos testes com cascalhos de maior teor orgânico inicial, 12,51%, nas potências de 500W e 750W. Os teores olefínicos residuais alcançados foram de, respectivamente, 1,15 e 1,16%.

Tabela 4.3: Teores finais para os pontos mais extremos de cada série de experimentos, em relação à concentração inicial de olefina, potência aplicada, tempo e energia específica, utilizando uma massa inicial fixa de 250 g.

Teor inicial de olefina (% m/m)	Potência (W)	Tempo (min)	Energia Específica (kWh/kg)	Teor residual de olefina (% m/m)
7,46	250	35	0,58	0,32
7,46	500	25	0,83	0,41
7,46	750	15	0,75	0,87
10,06	250	35	0,58	0,91
10,06	500	25	0,83	0,47
10,06	750	15	0,75	0,57
12,51	250	50	0,83	0,81
12,51	500	25	0,83	1,15
12,51	750	17,5	0,88	1,16

Assim, prossegue-se para os resultados das medidas das propriedades dielétricas que, juntamente com os resultados cinéticos, são fundamentais para a avaliação do modelo cinético proposto neste trabalho, o MCSM.

4.4 – Propriedades dielétricas

Os resultados obtidos a partir da medida de propriedades dielétricas de líquidos, à uma temperatura aproximada de 26° C, estão presentes na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Propriedades dielétricas de líquidos à 26° C na frequência de 2,45 GHz.

Substância	Constante dielétrica (ϵ')	Fator de perda (ϵ'')	Tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$)
Fluido de perfuração (base olefina)	8,23	1,99	0,24
Olefina pura	2,71	0,16	0,06
Água destilada	76,50	8,64	0,11

Com base nos resultados presentes na Tabela 4.4, conclui-se que a olefina interna pura é essencialmente transparente às micro-ondas por apresentar um valor menor que 0,1 para a tangente de perda dielétrica. O contrário é observado para a água e o fluido de perfuração à base de olefina, os dois possuem valores de tangentes de perda maiores que 0,1. Assim, ambos são materiais dielétricos, sendo aquecidos sob a influência das micro-ondas. Estas conclusões estão de acordo com a literatura (PEREIRA, 2013; ROSSI, 2017).

A informação de que a olefina é transparente em relação às micro-ondas é muito importante para o entendimento mecanismo de secagem. Com base nos resultados anteriormente apresentados na seção 4.4, sabe-se que a água não permanece por muito tempo no cascalho. Além disso, o período em que a água é evaporada apresenta baixa remoção de fase orgânica. Associou-se esta pequena descontaminação ao arraste da olefina pela água.

No entanto, mesmo depois que a água foi retirada do sistema, a olefina continua sendo removida. Se a olefina é transparente às micro-ondas, é imperativo que ela seja aquecida por outro material dielétrico que ainda se encontra no interior da cavidade. Com base na composição de óxidos obtida pela técnica FRX para o cascalho limpo e na literatura (PETRI, 2014), o cascalho utilizado neste trabalho pode apresentar a capacidade de converter energia eletromagnética das micro-ondas em calor devido à presença de ferro e alumínio.

Assim, propõe-se o seguinte mecanismo de secagem: em um período inicial, tanto a água quanto o cascalho transferem calor para a olefina por condução. Nesse período, uma

pequena fração de olefina é arrastada pelo vapor d'água e deixa o sistema. Depois que a água é retirada da mistura, o que acontece em no máximo 10 minutos, o sistema continua sendo aquecido devido à presença do cascalho. Dessa forma, o cascalho continua transferindo calor para a olefina por condução até que ela atinja temperatura suficiente para evaporação.

De forma a verificar as propriedades dielétricas do cascalho e confirmar a validade do mecanismo de remoção de olefina proposto, diversas medidas foram realizadas. Na Tabela 4.5 podem ser encontradas as propriedades dielétricas de cascalhos com diferentes teores de contaminação à uma temperatura de 27° C.

Tabela 4.5: Propriedades dielétricas de cascalhos contaminados com diferentes teores de água e olefina interna, à uma temperatura de 27° C na frequência de 2,45 GHz.

Teor de olefina (% m/m)	Teor de água (% m/m)	Constante dielétrica (ϵ')	Fator de perda (ϵ'')	Tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$)
0	0	3,83	0,89	0,234
7,61	7,54	4,23	1,25	0,296
9,78	9,71	6,22	1,94	0,312
12,59	12,39	11,74	4,11	0,350

Observa-se que, mesmo sem a presença de fluido e água, o cascalho de perfuração utilizado neste trabalho é um material que possui a capacidade de se aquecer sob a aplicação de um campo de frequência de 2,45 GHz com base no valor obtido para a tangente de perda dielétrica da primeira amostra apresentada na Tabela 4.5. Além disso, à medida que a concentração de fluido aumenta, a tangente de perda dielétrica aumenta.

Também foram realizadas medidas das propriedades dielétricas do cascalho contaminado com fluido de base olefina em diferentes temperaturas. Conforme a metodologia da seção 3.3, os teores apresentados na Tabela 4.6 correspondem aos valores dos teores aquosos e orgânicos no fim do período em que as medidas das propriedades dielétricas foram realizadas, e não aos teores iniciais das amostras. Por esta razão serão observados teores de água e olefina interna que não obedecem à razão das fases aquosa e não-aquosa do fluido de perfuração, principalmente nas maiores temperaturas. Os resultados de tais testes estão presentes na Tabela

4.6. Observa-se que os resultados estão separados em três grupos, sendo que cada uma das quatro amostras de determinado grupo possui teores iniciais de água e olefina iguais.

Pode-se notar na Tabela 4.6 que, apesar da diminuição do teor de água com o aquecimento, a tangente de perda aumenta para cada uma das séries que possuem o mesmo teor aquoso e olefínico inicial. Assim, conclui-se que o aumento de temperatura influencia positivamente a tangente de perda dielétrica. Além disso, pode-se inferir que os sólidos presentes na mistura, quando submetidos a temperaturas maiores que a ambiente, continuam apresentando propriedades dielétricas que garantam a continuidade do aquecimento da amostra.

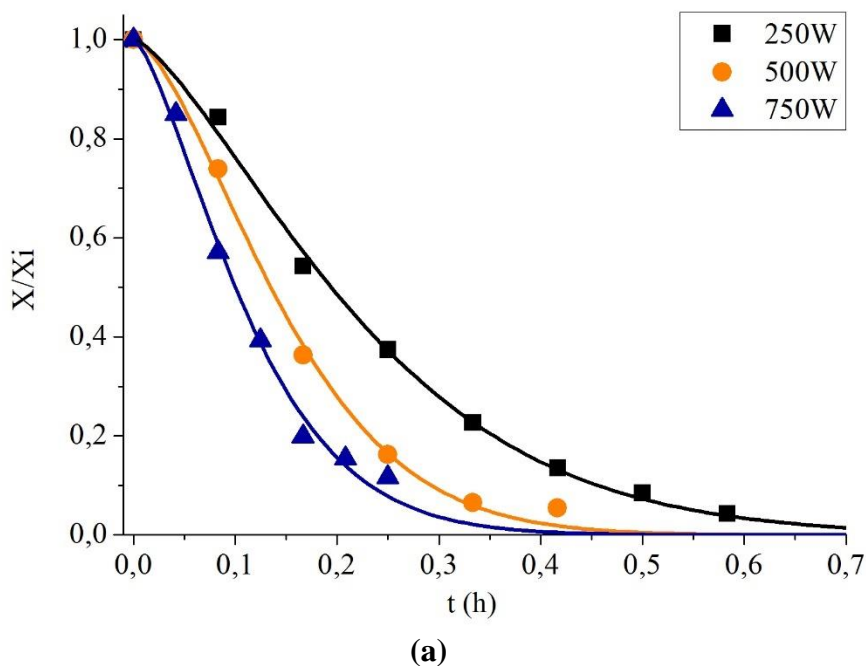
Tabela 4.6: Propriedades dielétricas de cascalhos contaminados com diferentes teores de água e olefina interna, em diferentes faixas de temperatura na frequência de 2,45 GHz.

Faixa de temperatura (° C)	Teor de olefina (% m/m)	Teor de água (% m/m)	Constante dielétrica (ϵ')	Fator de perda (ϵ'')	Tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$)
29,02 – 31,25	7,21	7,11	4,21	1,19	0,283
59,85 – 62,73	6,96	4,51	5,62	1,59	0,282
90,02 – 94,72	7,05	1,56	2,01	0,60	0,331
118,51 – 122,28	6,43	1,22	4,60	1,80	0,391
29,15 – 32,43	10,18	10,52	6,19	1,98	0,320
58,68 – 63,73	10,09	8,05	5,87	2,03	0,345
89,02 – 92,05	9,98	2,30	5,03	1,86	0,369
121,78 – 125,74	9,50	1,98	4,60	1,98	0,430
30,04 – 33,44	12,60	12,37	12,29	4,34	0,353
58,56 – 63,69	12,51	11,95	14,86	5,74	0,386
88,52 – 91,27	12,33	8,47	13,33	5,59	0,419
117,25 – 123,12	11,78	3,33	6,33	2,74	0,434

O mecanismo proposto, então, é condizente com as observações experimentais tanto de secagem via micro-ondas quanto de medida de propriedades dielétricas. A mistura que compõe o cascalho contaminado, com ou sem a presença de água ou de fluido de perfuração, apresentou propriedades dielétricas que indicam sua capacidade de absorção e conversão de energia eletromagnética em calor, permitindo a continuidade da evaporação da olefina mesmo depois que a água foi retirada do cascalho.

4.5 – Modelagem da cinética de secagem

Sabe-se que as propriedades dielétricas variam com a temperatura e a composição da amostra. No entanto, para obter uma relação matemática que represente a variação da tangente de perda dielétrica com a composição e a temperatura, mais resultados são necessários e medidas a maiores valores de temperatura devem ser realizadas. Por isso decidiu-se adotar no modelo, por enquanto, apenas os valores da tangente de perda dielétrica inicial da amostra de cascalho contaminado, presentes na Tabela 4.5. A Figura 4.9 contém os ajustes não-lineares obtidos para as curvas cinéticas de diferentes concentrações mássicas iniciais de olefina interna e diferentes potências.



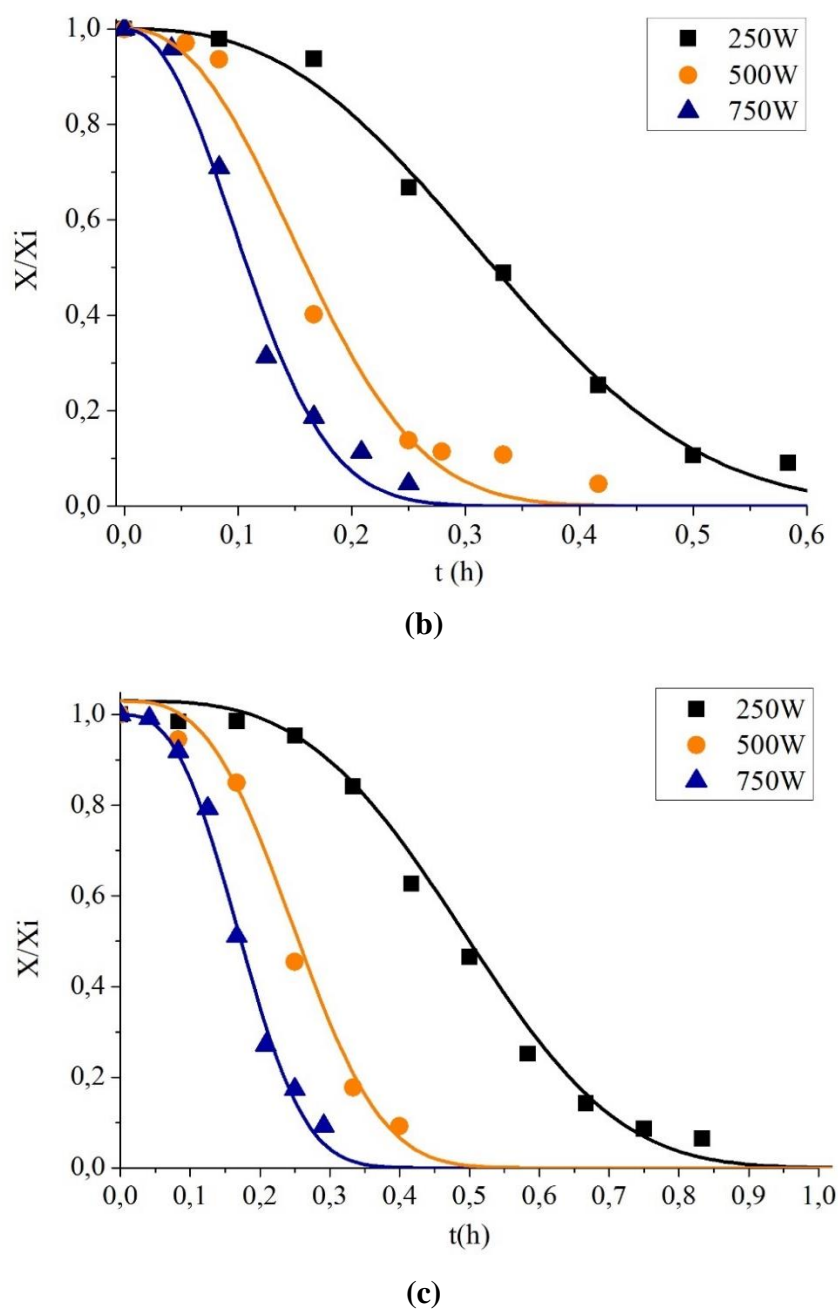


Figura 4.9: Ajustes do modelo cinético MCSM para cada potência aplicada nas seguintes concentrações mássicas iniciais de olefina: (a) 7,46%; (b) 10,06% e (c) 12,51%.

Todas as curvas presentes na Figura 4.9 possuem a variável tempo no eixo das abcissas e o teor olefínico relativo no eixo das ordenadas. O teor relativo se trata da razão entre o teor residual de olefina ao fim de cada teste e o teor inicial de olefina da amostra.

Os valores numéricos obtidos para as constantes do MCSM podem ser encontrados na Tabela 4.7. O coeficiente de determinação de cada uma das regressões não-lineares realizadas para as curvas também estão presentes nesta tabela.

Tabela 4.7: Resultados para os parâmetros de regressão do modelo proposto.

Teor inicial de olefina (% m/m)	Potência (W)	k (kg/kWh)ⁿ	n	R²
7,46	250	22,58	1,41	0,998
7,46	500	17,22	1,40	0,997
7,46	750	12,50	1,43	0,994
10,06	250	21,65	2,60	0,993
10,06	500	16,37	2,33	0,984
10,06	750	12,48	2,17	0,987
12,51	250	19,80	3,25	0,996
12,51	500	15,03	2,97	0,994
12,51	750	10,98	2,75	0,994

Pela análise dimensional, observa-se que o parâmetro k possui as seguintes dimensões: (kg/kWh)ⁿ. Assim, de acordo com essas unidades, pode-se relacionar este parâmetro à taxa de secagem do processo para determinada massa inicial de amostra e potência aplicada. Como a massa inicial de todos os testes foi fixa (250 g), o valor deste parâmetro deve estar intimamente ligado à intensidade da potência aplicada.

Na Tabela 4.7 pode-se notar que, para mesmos valores de potência, o valor de k obtido para as curvas é aproximadamente igual, mesmo que nestes testes os teores iniciais de olefina sejam distintos. Em outras palavras, as taxas de secagem nos experimentos de mesmo valor de potência é aproximadamente a mesma na faixa de contaminação estudada. Esta proximidade de valores para o parâmetro k em função da potência é de grande importância, pois assim tanto a previsão quanto o controle do processo de secagem poderia ser facilitado ao se estabelecer uma expressão matemática que permita relacionar a potência à taxa de secagem.

Outro ponto importante a ser ressaltado é que, para experimentos com o mesmo teor mássico inicial de olefina interna, os valores do parâmetro k diminuem com o aumento da

potência aplicada. Ou seja, a descontaminação final é influenciada negativamente pela potência. Esta tendência é coerente com os resultados experimentais obtidos durante os testes de secagem, cujos resultados foram apresentados na seção 4.3. Os dados anteriormente apresentados demonstraram que, para uma mesma energia específica e uma potência de maior intensidade, o nível de descontaminação orgânica alcançado foi menor.

Por sua vez, o parâmetro n está relacionado ao formato das curvas presentes na Figura 4.9 e é adimensional. Segundo os dados apresentados na Tabela 4.7, os valores de n são aproximadamente iguais para experimentos de mesma contaminação olefínica inicial. Assim, o formato da curva é mais dependente do teor inicial de olefina do que a potência aplicada. Tal afirmativa pode ser observada com o auxílio da Figura 4.10, na qual se encontram algumas das curvas cinéticas apresentadas.

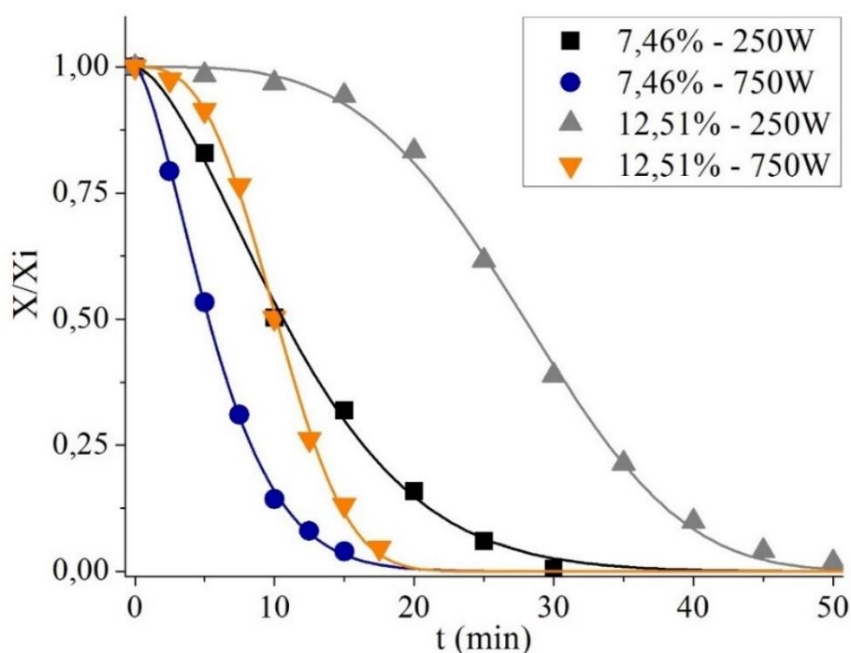


Figura 4.10: Ajustes para algumas das séries experimentais.

Com base na discussão desta seção, conclui-se que o modelo proposto é coerente no estudo da cinética de secagem via micro-ondas do cascalho de perfuração contaminado com fluido à base de olefina interna na faixa operacional selecionada. Os resultados obtidos para os parâmetros deste modelo e sua interpretação física confirmam as tendências observadas experimentalmente.

4.6 – Planejamento Composto Central

O Planejamento Composto Central (PCC) adotado no presente trabalho tem como variáveis independentes o teor inicial de olefina, a potência aplicada e o tempo de secagem. A resposta analisada, por sua vez, é o teor residual de olefina. Serão descritos nesta seção os efeitos de cada variável e das interações entre elas, com base nos parâmetros do modelo ajustado com nível de significância de 10%. A Tabela 4.8 traz os resultados obtidos no PCC.

Tabela 4.8: Resultados obtidos para os ensaios do PCC.

Experimento	X₁ (teor inicial)	X₂ (potência)	X₃ (tempo)	Teor olefínico residual (%)
1	-1	-1	-1	6,29
2	-1	-1	+1	2,79
3	-1	+1	-1	4,26
4	-1	+1	+1	0,87
5	+1	-1	-1	12,32
6	+1	-1	+1	11,93
7	+1	+1	-1	11,49
8	+1	+1	+1	2,17
9	-1,35	0	0	2,12
10	+1,35	0	0	11,52
11	0	-1,35	0	9,07
12	0	+1,35	0	1,58
13	0	0	-1,35	9,77
14	0	0	+1,35	1,15
15	0	0	0	4,04
16	0	0	0	3,91
17	0	0	0	4,12

De forma a facilitar a interpretação dos resultados do PCC, construiu-se um gráfico de barras, relacionando o número do experimento ao teor residual de olefina atingido (Figura 4.11).

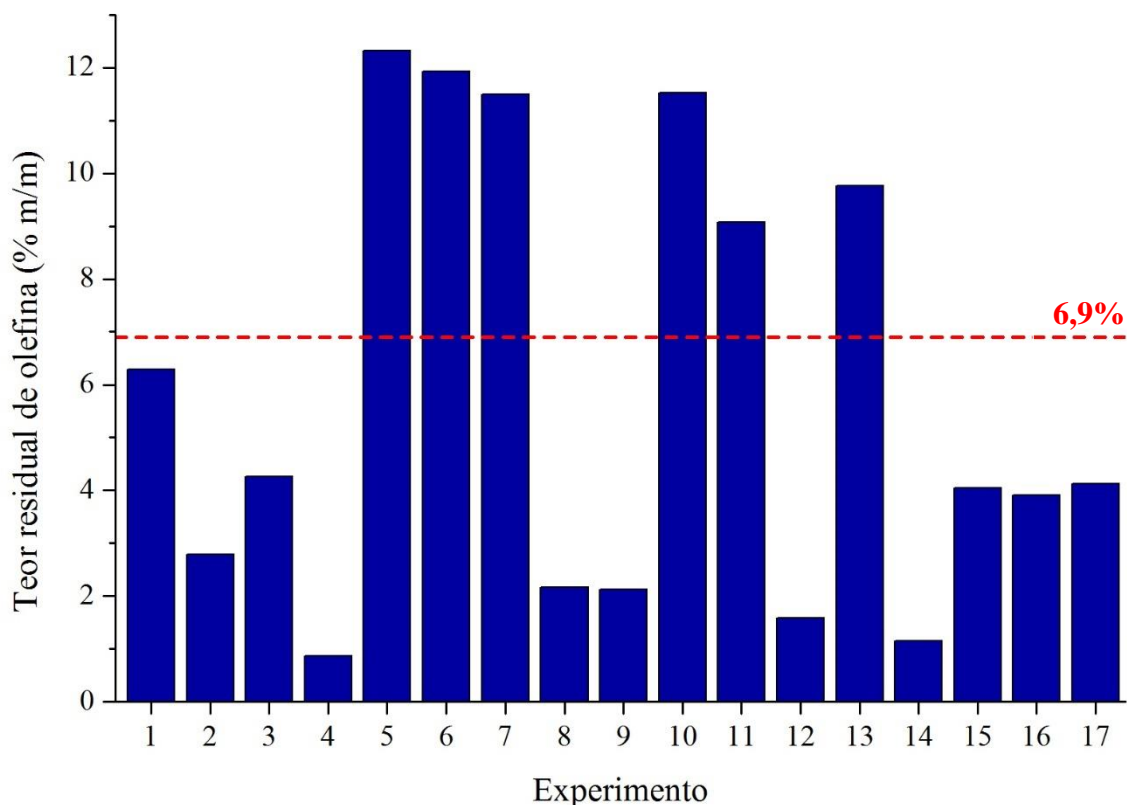


Figura 4.11: Teor residual de olefina em função do número do experimento do PCC.

Nos experimentos 4 e 5 obteve-se, respectivamente, o menor e o maior teor residual de olefina interna, correspondendo a 0,87 e 12,32% em massa. O teste 4 foi realizado a um nível baixo de contaminação inicial (-1) e níveis altos (+1) de potência aplicada e tempo de secagem. O inverso acontece no teste 5, realizado a um nível alto de contaminação inicial (+1) e níveis baixos (-1) de potência e tempo. Dessa forma, pode-se inferir que a concentração exerce influência negativa no teor de olefina residual, enquanto que a potência e o tempo favorecem a descontaminação do cascalho.

Além do teste 4, outros dois experimentos apresentaram baixos teores residuais: 12 e 14. No teste 12 foi utilizado um nível alto (+1,35) de potência, e no 14 um nível alto (+1,35) de tempo. Os teores alcançados são próximos, para o experimento 12 foi de 1,58% e para o 14 de 1,15%.

Em seis dos 17 testes os teores residuais não atenderam à legislação, que estabelece um teor limite de 6,9%. Os experimentos de menor descontaminação são os de número 5, 6, 7, 10, 11 e 13. Em quatro destes experimentos (5,6,7 e 10) o nível de teor inicial da amostra era alto (+1 ou +1,35). Dessa forma, confirma-se a grande influência negativa exercida pelo teor olefínico inicial. Esse comportamento é esperado porque, quanto maior a quantidade de fluido no cascalho, maior a quantidade de material a ser removido e, portanto, maiores teores residuais orgânicos serão obtidos.

Apesar do pronunciado número de testes nos quais os teores residuais não atendem à legislação, ressalta-se que a descontaminação de amostras com elevados níveis de olefina é atingida quando a potência ou o tempo de processo são aumentados, como pode ser verificado no teste de número 8. É também importante lembrar que o nível +1 para o tempo de secagem é equivalente ao valor de 15 minutos. Com base nas curvas de cinética de secagem apresentadas anteriormente, sabe-se que na maioria dos casos, quando o comportamento descendente da curva começa a ser observado, um pequeno aumento do tempo de operação pode resultar em descontaminações muito mais expressivas.

Uma grandeza diretamente ligada às variáveis consideradas no PCC se trata da energia específica. Como a massa inicial de amostra inserida no forno micro-ondas foi fixa para todos os experimentos, testes com valores semelhantes de potência e tempo possuem mesma energia específica. Os experimentos 1 e 5, por exemplo, foram expostos à mesma energia específica, no valor de 0,083 kWh/kg. A grande diferença entre os teores residuais de olefina alcançados se deve à contaminação inicial, que para o teste 1 é em torno de 7,5% e para o 5 é 12,5%.

Quando o teor orgânico inicial e a energia específica são equivalentes para dois testes, os teores residuais correspondentes são próximos. Por exemplo, nos experimentos 12 e 14, com energia específica de 0,56 kWh/kg, os teores residuais alcançados foram de, respectivamente, 1,58 e 1,15%. A maior descontaminação aconteceu justamente para o teste 14, em que foi empregada menor potência. Como discutido anteriormente, potências menores resultam em taxas de aquecimento menores, que por sua vez são associadas a menores teores residuais de olefina. O mesmo comportamento pode ser observado ao se comparar os experimentos 2 e 3.

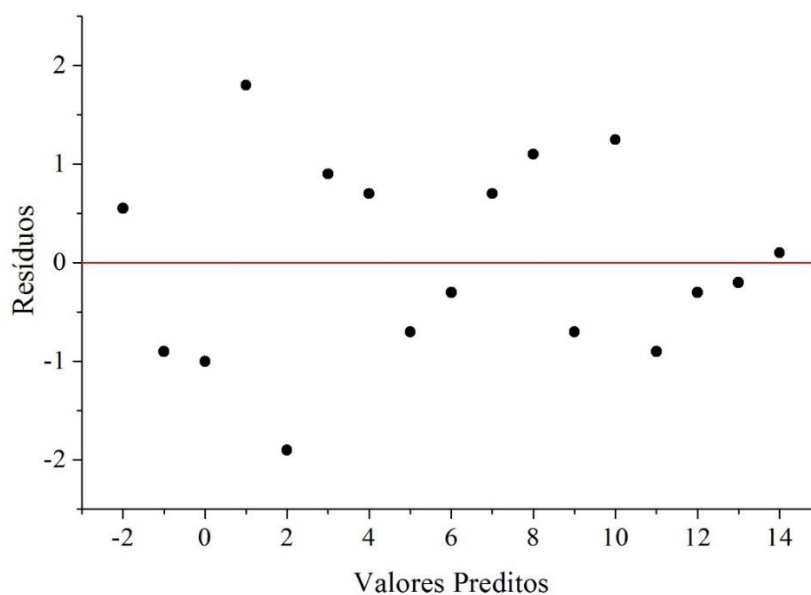
O efeito dos parâmetros significativos, P , e o valor do p -nível de significância estão presentes na Tabela 4.9. Os índices 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, ao teor inicial de olefina, potência e tempo.

Tabela 4.9: Parâmetros do modelo ajustado para a resposta.

Parâmetro	P	<i>p</i> -nível
β_0	4,93	0,0000
β_1	6,25	0,0000
β_2	-4,23	0,0008
β_3	-4,85	0,0003
β_{11}	2,67	0,0512
β_{22}	NS	NS
β_{33}	NS	NS
β_{12}	NS	NS
β_{13}	NS	NS
β_{23}	-2,21	0,0731

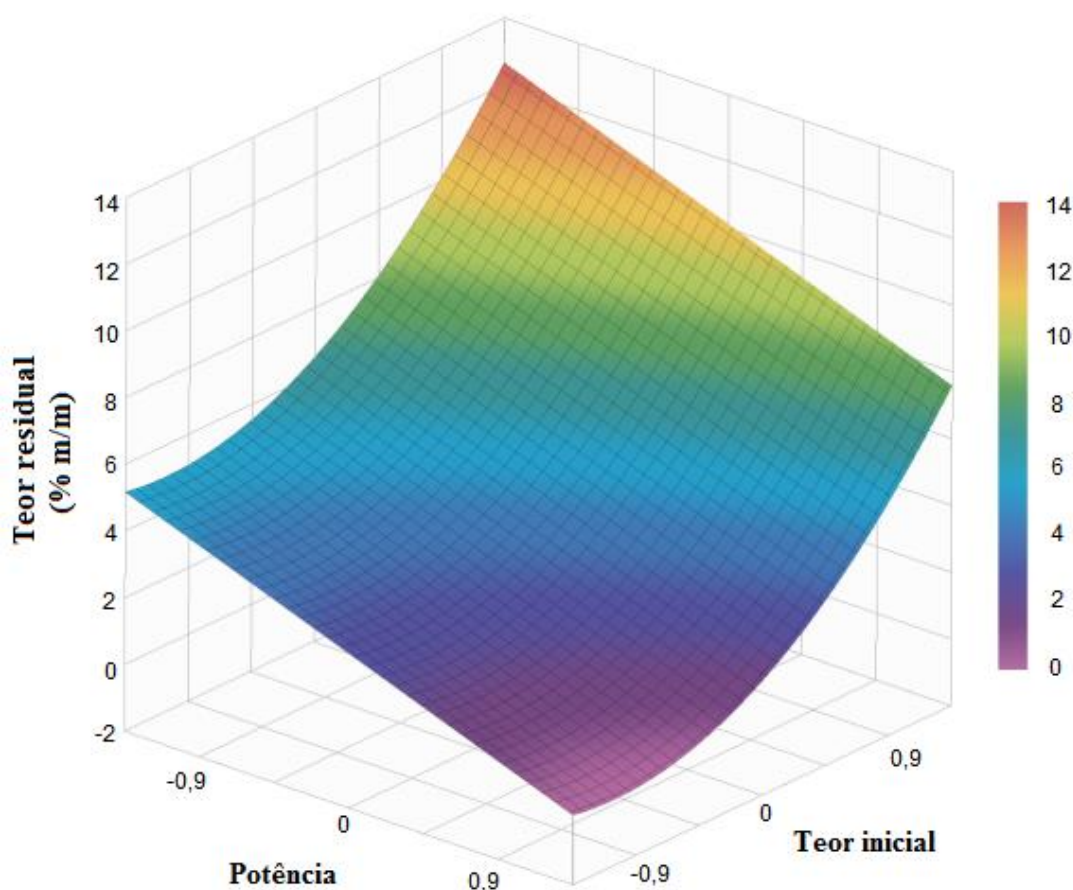
NS: Parâmetro não-significativo.

O valor obtido para o quadrado do coeficiente da correlação da regressão (R^2) foi de 0,9037. Além disso, como pode ser observado na Figura 4.12, não foram observadas tendências na distribuição dos resíduos, que ocorreu de forma aleatória em torno da média, indicando uma distribuição normal.

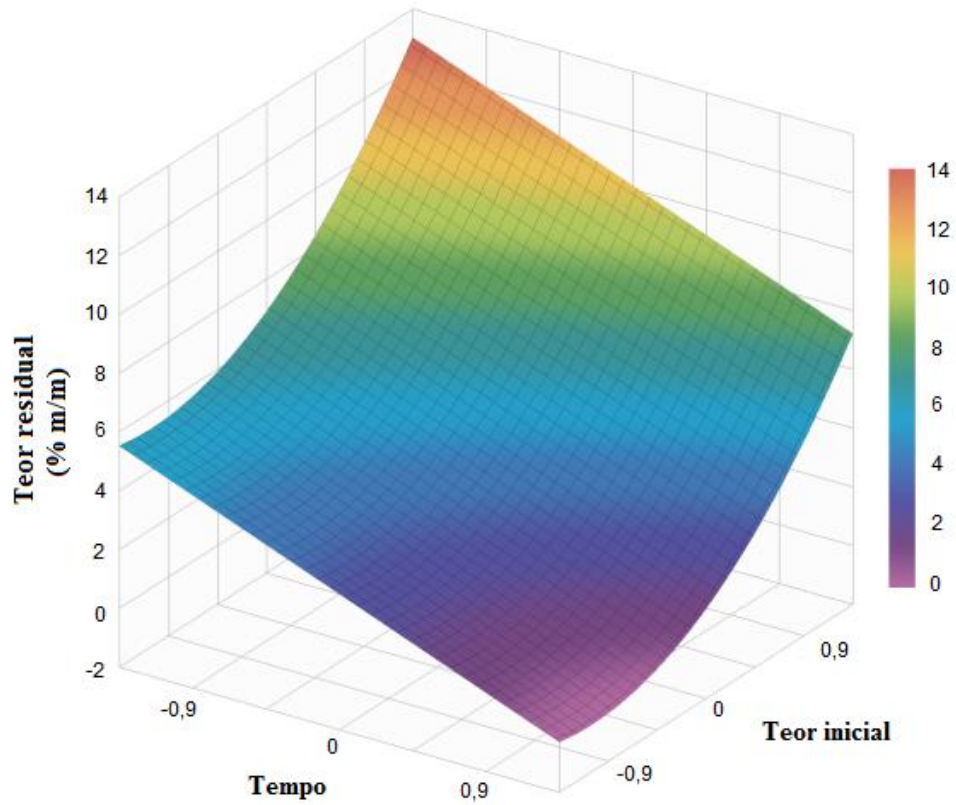
**Figura 4.12:** Distribuição de resíduos do ajuste do teor residual de olefina interna.

O teor de olefina residual é afetado por todos os parâmetros lineares, pelo termo quadrático associado à concentração inicial e pelo termo da combinação potência/tempo. Como o objetivo é minimizar o teor residual de olefina, os parâmetros que apresentam influência contrária ao objetivo possuem valores positivos de P . São eles os parâmetros linear e quadrático associados ao teor inicial de olefina. A resposta é afetada principalmente pelos parâmetros lineares, que possuem maiores módulos de P .

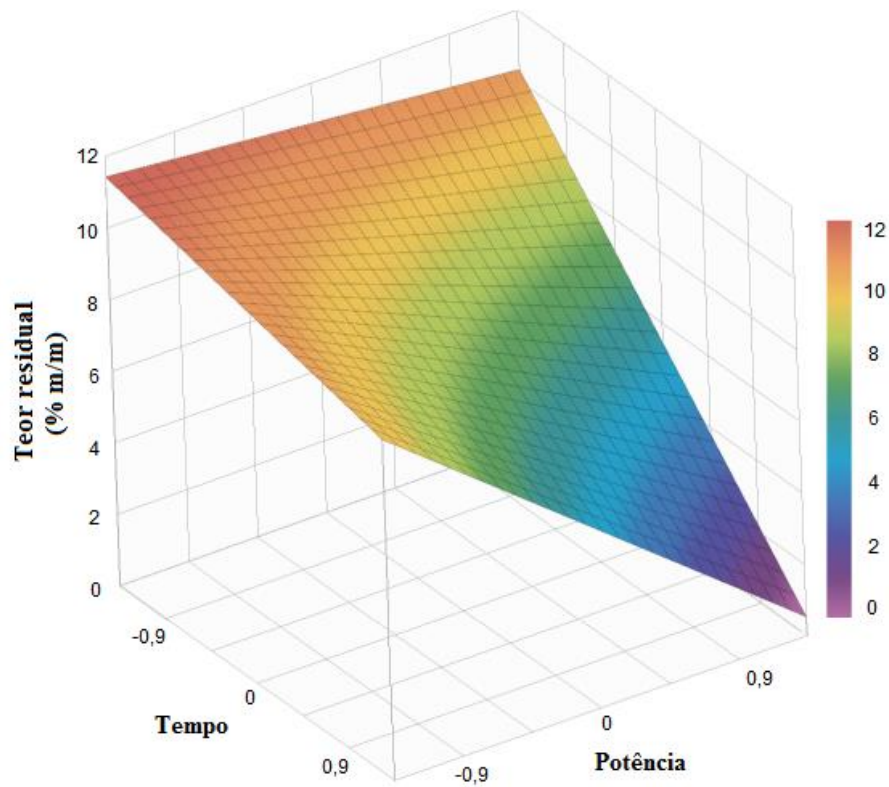
As superfícies de resposta do modelo reduzido estão presentes na Figura 4.13. Em cada um dos gráficos, construídos a partir do uso do *software* Grapher™, foi plotado o comportamento da resposta em relação a duas variáveis independentes em sua forma codificada. Cada superfície foi gerada fixando o valor da terceira variável no ponto central (nível 0).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.13: Superfícies de resposta para o teor de olefina residual em função de: (a) potência e teor inicial, (b) teor inicial e tempo, e (c) tempo e potência.

Ao analisar as superfícies de resposta da Figura 4.13, observa-se que os menores teores residuais estão localizados nas regiões de baixo teor inicial de olefina e altos níveis de potência e tempo de secagem. Este comportamento também foi verificado em vários trabalhos anteriores (SHANG *et al.*, 2005; PEREIRA, 2013; SANTOS, 2014; PETRI, 2014; ROSSI, 2017).

É importante ressaltar também a existência de baixas taxas de secagem nos extremos do gráfico da Figura 4.13 (c), correspondente a baixos níveis de potência e tempo. Assim, este PCC também apresentou uma região de baixa taxa de secagem no início do período de processo, sob a aplicação de baixos níveis de potência. Tal comportamento também foi notado nas curvas de cinética de secagem fornecidas anteriormente. Em tais curvas foram observados patamares estacionários de teor olefínico nos testes de menor tempo, ou seja, regiões de baixa taxa de secagem e descontaminação.

Por fim, o valor limite estipulado pela legislação ambiental no que concerne o descarte de cascalho contaminado com olefina (6,9% m/m) é alcançado quando o teor orgânico inicial está a níveis iguais ou inferiores a 0 (10% m/m), ao mesmo tempo em que a potência e o tempo de secagem apresentem valores iguais ou acima do nível 0 (500 W e 10 min, respectivamente).

4.7 – Análises cromatográficas do líquido recuperado

Com o intuito de verificar se ocorreram modificações químicas dos constituintes orgânicos presentes no fluido de perfuração à base de olefina interna, amostras foram recolhidas no interior do micro-ondas e no funil de separação após a execução dos testes. Ressalta-se que não foi possível coletar amostras de líquido ao fim de todos os testes de secagem realizados. Em alguns dos experimentos o tempo de operação não foi suficiente para a coleta de líquido no funil de separação. Em outros, o líquido coletado se tratava apenas de água, não sendo possível efetuar a análise. Estes e outros problemas encontrados ao longo dos experimentos impediram que amostras de todos os testes pudessem ser analisadas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.10.

A análise dos dados apresentados na Tabela 4.10 é qualitativa, pois na ausência das curvas de calibração a área do pico cromatográfico de um composto pode ser considerada linear em relação à sua quantidade, e a porcentagem da área do pico linear com seu conteúdo (LU *et al.*, 2011).

Tabela 4.10: Análise da fase orgânica do líquido condensado via GC-MS.

Amostra				Área de pico (%)				
X _i (%)	P (W)	t (min)	Local	C ₁₆ H ₃₂	C ₁₈ H ₃₆	C ₁₆ H ₃₄ O	C ₂₀ H ₄₂ O	
7,5	250	15	Funil	47,4	52,6	-	-	
			Prato	45,5	54,5	-	-	
		20	Funil	49,7	50,3	-	-	
			Prato	50,4	49,6	-	-	
		25	Funil	47,9	52,1	-	-	
			Prato	49,6	49,1	1,3	-	
		30	Funil	44,7	51,5	3,8	-	
			Prato	28,1	52,8	16,9	2,2	
		35	Funil	38,6	54,9	6,5	-	
			Prato	5,9	49,7	36,5	7,9	
		500	15	Funil	46,3	53,7	-	-
				Prato	46,6	49,5	3,9	-
	20		Funil	44,5	50,8	4,7	-	
			Prato	24,9	39,6	27,2	8,3	
	25		Funil	38,2	45,5	13,1	3,2	
	750		10	Funil	44,7	49,2	6,1	-
		Prato		37,6	47,7	10,8	3,9	
		15	Funil	32,1	48,5	17,2	2,2	
			Prato	-	48,8	40,7	10,5	
	10	250	15	Funil	57,1	42,9	-	-
				Prato	55,6	44,4	-	-
			20	Funil	49,9	50,1	-	-
				Prato	47,4	50,8	1,8	-
			25	Funil	48,5	51,5	-	-
Prato				46,5	49,2	4,3	-	
30			Funil	44,9	48,1	5,1	1,9	
			Prato	10,1	57,5	24,0	8,4	
35			Funil	24,4	45,8	23,6	6,2	
			Prato	3,8	42,9	38,7	14,6	

(continuação)

Amostra				Área de pico (%)				
X _i (%)	P (W)	t (min)	Local	C ₁₆ H ₃₂	C ₁₈ H ₃₆	C ₁₆ H ₃₄ O	C ₂₀ H ₄₂ O	
10	500	15	Funil	51,2	48,8	-	-	
			Prato	49,4	50,6	-	-	
		20	Funil	47,9	52,1	-	-	
			Prato	47,8	50,5	1,7	-	
		25	Funil	39,7	45,7	11,9	2,7	
			Prato	9,5	44,7	27,7	18,1	
	750	10	Funil	52,3	47,7	-	-	
			Prato	48,2	48,6	3,2	-	
		12,5	Funil	47,9	52,1	-	-	
			Prato	49,6	50,4	-	-	
		15	Funil	29,3	49,8	15,7	5,2	
			Prato	5,1	38,8	45,0	11,1	
	12,5	250	20	Funil	51,8	48,2	-	-
				Prato	51,3	48,7	-	-
25			Funil	53,5	46,5	-	-	
			Prato	49,6	50,4	-	-	
30			Funil	50,1	49,9	-	-	
			Prato	49,2	51,8	-	-	
35			Funil	52,1	47,9	-	-	
			Prato	45,3	51,1	3,2	-	
40			Funil	45,2	49,6	5,2	-	
			Prato	38,9	55,5	5,6	-	
45			Funil	43,7	48,1	7,0	1,2	
50			Funil	28,2	51,6	15,9	4,3	
			Prato	27,4	30,1	29,4	13,1	
500			15	Funil	53,4	46,6	-	-
		Prato		49,2	49,5	1,3	-	
		20	Funil	42,6	47,4	10,0	-	
			Prato	38,2	49,7	8,2	3,9	

(continuação)

Amostra				Área de pico (%)			
X _i (%)	P (W)	t (min)	Local	C ₁₆ H ₃₂	C ₁₈ H ₃₆	C ₁₆ H ₃₄ O	C ₂₀ H ₄₂ O
12,5	750	10	Funil	49,6	50,4	-	-
			Prato	47,2	52,8	-	-
		15	Funil	43,7	50,2	5,1	1,0
		17,5	Funil	33,6	51,9	10,7	3,8
			Prato	-	17,1	44,4	38,5

Pela observação da Tabela 4.10, principalmente se considerando os resultados obtidos para os maiores tempos de secagem, conclui-se que a fase orgânica sofreu modificação química no processo. A modificação é observada pela presença das substâncias hexyldecanol (C₁₆H₃₄O) e eicosanol (C₂₀H₄₂O), cujos picos não foram observados no cromatograma obtido para o fluido de perfuração à base de olefina (PETRI, 2017).

O experimento que apresentou a maior degradação foi realizado com uma amostra de teor olefínico inicial de 12,5% em massa, potência de 750 W e tempo de 17,5 minutos. Dentre todos os experimentos, este possui o maior valor de energia específica: 0,88 kWh/kg.

Nota-se, também, que as maiores porcentagens de modificações sempre são observadas nas amostras coletadas no prato. Tal tendência pode ser explicada: os líquidos condensados no forno e acumulados no prato são continuamente expostos às micro-ondas. Além disso, a formação de *hotspots* também exerce grande influência nestes resultados. Em todos testes de maior duração na potência de 750 W foi observada uma região de incandescência no centro da amostra.

Estes resultados inicialmente indicam uma limitação do uso das micro-ondas na secagem de cascalhos, pois a reutilização do fluido é necessária para diminuir o custo global da perfuração. Apesar do fato de que são necessários maiores tempos de teste para que aconteça uma descontaminação expressiva de olefina, as temperaturas atingidas nestes testes podem resultar em reações de oxidação, convertendo as olefinas em outros tipos de hidrocarbonetos.

No entanto, ao se analisar mais cuidadosamente os resultados desta seção e das seções anteriores deste Capítulo, sabe-se que a maior parte da fase orgânica é recolhida antes que ocorra a sua degradação. Por exemplo, no caso do teor inicial de 12,5% de olefina e potência

de 500 W, aproximadamente 85% do volume total da olefina presente na amostra no início do teste foi recolhido antes de se observar degradação. Além disso, os maiores níveis de degradação foram observados nos líquidos recuperados nos pratos. Dessa forma, a degradação diminuiria com a adoção de um sistema de exaustão mais eficiente. A adição de uma corrente de gás inerte é outra opção, pois além de auxiliar na retirada de vapores da cavidade aumentaria a segurança da operação. Uma alternativa que também pode ser considerada se trata de um sistema controle de temperatura, que poderia evitar as modificações observadas.

Assim, conclui-se que a modificação da fase orgânica ocorreu, mas que ela pode ser minimizada ou até mesmo extinguida, permitindo assim a reutilização do fluido. Além disso, a maior preocupação no tratamento do cascalho está relacionada aos possíveis danos ambientais causados pelo seu descarte. Uma vez que os níveis orgânicos atingidos alcançam teores mássicos inferiores a 1%, a análise dos teores de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) deve ser realizada, verificando assim tanto a adequação do cascalho quanto a do fluido às normas ambientais vigentes.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo é apresentada uma síntese das principais conclusões obtidas a partir do estudo da secagem via micro-ondas do cascalho de perfuração, bem como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

5.1 – Conclusões

De acordo com as condições operacionais e os resultados experimentais, as principais conclusões do presente estudo são:

- A secagem via micro-ondas é uma alternativa para o tratamento de cascalhos de perfuração contaminados com olefina interna, permitindo o alcance de teores menores que o limite ambiental. O menor valor obtido para o teor orgânico residual foi de 0,32% em massa.
- Para uma energia específica constante, menores valores de potência resultam em menores taxas de aquecimento que, por sua vez, aumentam a eficiência de remoção da fase orgânica.
- A energia específica influencia o processo de secagem da olefina de maneira positiva.
- A olefina é transparente em relação às micro-ondas, enquanto que a água e o cascalho utilizado neste trabalho são materiais absorvedores.
- A tangente de perda dielétrica do cascalho é diretamente proporcional à temperatura e ao teor de fluido olefínico.

- Foi proposto o seguinte mecanismo de secagem: inicialmente, tanto a água quanto o cascalho transferem calor para a olefina por condução. Nesse período, uma pequena fração de olefina é arrastada pelo vapor d'água e deixa o sistema. Depois que toda água livre é retirada da mistura, o aumento da temperatura do sistema é garantido pela presença do cascalho. Dessa forma, o cascalho transfere calor para a olefina por condução até que ela atinja sua temperatura de ebulição. Por esta razão, nas curvas cinéticas, são encontradas regiões estacionárias de baixa remoção, relacionadas ao período em que a olefina ainda não atingiu a sua temperatura de ebulição.
- O modelo cinético adotado (MCSM) é coerente na análise da cinética de secagem via micro-ondas dentro da faixa operacional selecionada. Os resultados obtidos para os parâmetros deste modelo e sua interpretação confirmaram as tendências observadas.
- O PCC também confirmou as tendências anteriormente observadas. Na faixa adotada, o teor inicial de olefina influencia negativamente a descontaminação, enquanto que a potência e o tempo de secagem apresentam influência positiva sob o processo.
- A partir da análise dos resultados obtidos pela técnica de cromatografia gasosa, observou-se a modificação da fase orgânica presente no fluido de perfuração. A degradação pode ser minimizada ou extinguida com algumas mudanças simples na unidade. No entanto, a análise dos teores de HPAs do cascalho e do fluido devem ser realizados, de forma a confirmar sua adequação às normas ambientais vigentes.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, fazem-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Analisar a influência da massa inicial no processo de secagem do cascalho no forno NEOS-GR.

- Avaliar a secagem por micro-ondas de cascalhos contaminados com outros fluidos sintéticos, com bases diferentes da olefina (ésteres).
- Avaliar a técnica de secagem via micro-ondas com base nos teores de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs).
- Melhorar a eficiência do sistema responsável pela retirada dos vapores da cavidade do forno NEOS-GR.
- Testar os efeitos da injeção de inerte na cavidade do forno (gás de arraste).
- Medir a temperatura do cascalho longo do processo de secagem.
- Adicionar um sistema de controle de temperatura no forno NEOS-GR.
- Desenvolver um sistema de agitação da amostra para o forno NEOS-GR.
- Realizar um maior número de medidas de propriedades dielétricas, em diferentes composições e temperaturas, de forma a construir relações matemáticas que permitam refinar o modelo cinético proposto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. *A Comparison of the Environmental Performance of Olefin and Paraffin Synthetic Base Fluids (SBF)*. Novembro, 2006.

AMERICAN OIL COMPANY CORPORATION. *Drilling Fluids Manual*. 1994.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *Recommended Practice for Field Testing of Oil-based Drilling Fluids. Recommended Practice 13B-2*. Washington, 2006.

ANDREOLA, K. *Secagem de Cenoura (Daucus carota L.) Assistida por Micro-ondas*. Dissertação (Mestrado). UNICAMP. Campinas, 2013.

BUTTRESS, A.J.; BINNER, E.; YI, C.; PALADE, P.; ROBINSON, J.P.; KINGMAN, S.W. *Development and Evaluation of a Continuous Microwave Processing System for Hydrocarbon Removal from Solids*. Chemical Engineering Journal, v. 283, p. 215-222. 2015.

BARRET, M.L. *Abstracts, Drilling Mud: a 20th Century History*. International Symposium on the History of the Oil Industry. Ohio, 2011.

BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. *Microwave Chemistry for Inorganic Nanomaterials Synthesis*. Nanoscale. 2010.

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

DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R.; CAENN, R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. Elsevier. 7^a Ed. 2017.

DRILLING WASTE MANAGEMENT INFORMATION SYSTEM. Environmental Science Division, USA Government. Disponível em: <<http://web.ead.anl.gov/dwm/>>. Acessado em 12 de dezembro de 2017.

ENCICLOPÉDIA BRITANNICA. Electromagnetic Spectrum. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/electromagnetic-spectrum>>. Acessado em 27 de dezembro de 2017.

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

FALCIGLIA, P.P.; GUIDI, G.; CATALFO, A.; VAGLIASINDI, F.G.A. *Remediation of Soils Contaminated with PAHs and Nitro-PAHs Using Microwave Irradiation*. Chemical Engineering Journal, v. 296, p. 162-172, 2016.

FALCIGLIA, P.P.; MANCUSO, G.; SCANDURA, P.; VAGLIASINDI, F.G.A. *Effective Decontamination of Low Dielectric Hydrocarbon-polluted Soils Using Microwave Heating: Experimental Investigation and Modelling for in Situ Treatment*. Separation and Purification Technology, v. 156, p. 480-488, 2015.

FLORIDA STATE UNIVERSITY. *Interactive Tutorials: Basic Electromagnetic Wave Properties*. 2016.

GUÉNIN, E. *Microwave Engineering of Materials: from Mesoscale to Nanoscale*. Taylor & Francis Group, LCC. 2016.

HACKE, K.E. *Microwave energy for mineral treatment processes - a brief review*. International Journal Mineral Processes, v. 57, p. 1-24. 1999.

IBAMA. *Diretrizes para o uso e descarte de fluidos de perfuração e cascalhos, fluidos complementares e pastas de cimento nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos de perfuração marítima de poços de exploração e produção de petróleo e gás*. Ministério do Meio Ambiente. 2015.

KAATZE, U. *Fundamentals of Microwaves*. Radiation Physics and Chemistry, v. 45(4), p. 539-548. 1995.

KEYSIGHT TECHNOLOGIES. *Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials*. Application Note. USA, 2017.

LIU, H. *Remediation of Oil-based Drill Cuttings Using Low Temperature Thermal Desorption*. University of Northern British Columbia, Dissertação de Mestrado. 2017.

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

- METAXAS, A.C.; MEREDITH, R.J. *Industrial Microwave Heating*. London: Institute of Electrical Engineers, 1983.
- MITCHELL, F.M.; MISKA, S.Z. *Fundamentals of Drilling Engineering*. Society of Petroleum Engineers. 2011.
- MUDGETT, Richard E. *Microwave properties and heating characteristics of foods*. Food Technology, p. 84-93, 1986.
- MUJUMDAR, A.S. *Handbook of Industrial Drying*. Taylor & Francis Group. 2007.
- NAIR, G.R.; SINGH, A.; KURIAN, J.; RAGHAVAN, G.S.V. *Mathematical Analysis of Compound Release During Microwave Assisted Retting of Flax Stems*. Biosystems Engineering, p. 214-221. 2016.
- NEDILJKA, G.; SIMON, K.; MATANOVIĆ, D.; PAŠIĆ, B. *Offshore Drilling and Environmental Protection*. University of Zagreb, Energy and Environment. 2006.
- OGUNNIRAN, O.; BINNER, E.R; SKLAVOUNOS, A.H; ROBINSON, J.P.E. *Enhancing Evaporative Mass Transfer and Steam Stripping Using Microwave Heating*. Chemical Engineering Science, v. 165, p. 147-153. 2017.
- OIL & GAS UK. *Environment Report*. The UK Oil and Gas Industry Association Limited. 2016.
- PAGE, G.E. *Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers*. Purdue University, Lafayette. 1949.
- PEREIRA, M.S. *Aplicação de Secagem por Micro-ondas no tratamento de cascalho de perfuração*. Tese de Doutorado. UFU, Uberlândia. 2013.
- PEREIRA, M.S.; SANTOS, J.M.; BARROZO, M.A.S.; ATAÍDE, C.H.; MARTINS, A.L. *Decontamination of drilled cuttings by microwave drying: kinetics aspects*. Brazilian Journal of Petroleum and Gas. 2015.
- PETRI, I.J. *Secagem por micro-ondas na descontaminação de cascalho de perfuração*. Dissertação de Mestrado. UFU, Uberlândia. 2014.

PETRI, I.J.; PEREIRA, M.S.; SANTOS, J.M.; DUARTE, C.R.; ATAÍDE, C.H.; PANISSET, C.M.A. *Microwave remediation of oil well drill cuttings*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 134, p. 23-29, 2015.

PETRI, I.J.; ATAÍDE, C.H.; DUARTE, C.R.; TOLEDO, R.N.; MORAIS, A.S.; PANISSET, C.M.A.; SÁ, C.H.M.; MARTINS, A.L. *Decontamination of Drilled Cuttings by a Semi-Industrial Continuous Microwave Dryer*. Offshore Technology Conference. 2015.

PETRI, I.J.; MARTINS, A.L.; ATAÍDE, C.H.; DUARTE, C.R. *Microwave Drying Remediation of Petroleum-Contaminated Drill Cuttings*. Journal of Environmental Management, v. 196, p. 659-665. 2017.

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

ROBINSON, J.P.; KINGMAN, S.W.; SNAPE, C.E.; BARRANCO, R.; SHANG, H.; BRADLEY, M.S.A.; BRADSHAW, S.M. *Remediation of Oil-contaminated Drill Cuttings Using Continuous Microwave Heating*. Chemical Engineering Journal, v. 152(2), p. 458-463, 2009.

ROBINSON, J. P.; KINGMAN, S. W.; 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.

ROBINSON, J. P.; BINNER, E. R.; SILVERSTER, S. A.; KINGMAN, S.W.; LESTER, E. H. *Investigation into the Mechanisms by Which Microwave Heating Enhances Separation of Water-in-oil Emulsions*. Fuel, v. 116, p. 516-521. 2014.

ROSSI, A.S.; FARIA, M.G.; PEREIRA, M.S.; ATAÍDE, C.H. *Kinetics of microwave heating and drying of drilling fluids and drill cuttings*. Drying Technology. 2016.

ROSSI, A.S. *Cinética de aquecimento e secagem, propriedades dielétricas e simulação computacional aplicado ao tratamento de cascalho de perfuração por micro-ondas*. Tese de Doutorado. UFU, Uberlândia. 2017.

SANTOS, J.M. *Descontaminação de sólidos de perfuração via aquecimento por micro-ondas*. Dissertação de Mestrado. UFU, Uberlândia. 2014.

- SCHAFFEL, S.B. *A Questão Ambiental na Etapa de Perfuração de Poços Marítimos de Óleo e Gás no Brasil*. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro. 2002.
- SHANG, H.; SNAPE, C.E.; KINGMAN, S.W.; ROBINSON, J.P. *Treatment of Oil-Contaminated Drill Cuttings by Microwave Heating in a High-Power Single-mode Cavity*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44(17), p. 6837-6844. 2005.
- SHANG, H.; SNAPE, C.E.; KINGMAN, S.W.; ROBINSON, J.P. *Microwave Treatment of Oil-contaminates North Sea Drill Cuttings in a High Power Multimode Cavity*. *Separation and Purification Technology*, v. 49(1), p. 84-90. 2006.
- 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.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. New York: Gordon and Breach Science Publishers. 1986.
- SWITZER, A.D. *Measuring and Analyzing Particle Size in a Geomorphic Context*. *Treatise on Geomorphology*, v. 14, p. 224-242. 2013.
- THERMTECH. *Thermomechanical Cuttings Cleaner (TCC): Setting the global Standard for the treatment of oily drill cuttings*. 2006.
- THOMAS, J.E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2ª ed., Interciência, Rio de Janeiro. 2004.
- THOSTENSON, E.T.; CHOU, T.W. *Microwave processing: fundamentals and applications. Composites: Part A*, 30, p. 1055-1071. 1999
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Clarification of Technology-based Sediment Toxicity and Biodegradation Limitations and Standards for Controlling Synthetic-based Drilling Fluid Discharges*. Office of Water. 2017
- VELDE, B. *Composition and Mineralogy of Clay Minerals*. In: VELDE, B. *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer, Berlin, Heidelberg. 1995.