



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO PARA
TRATAMENTO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO USANDO
MICROEMULSÃO**

Daniel Nobre Nunes da Silva

Orientadora: Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Natal - RN

Novembro de 2019

Daniel Nobre Nunes da Silva

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO PARA
TRATAMENTO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO USANDO
MICROEMULSÃO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito necessário para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob orientação da Prof.^a Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e coorientação do Prof.^o Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Natal - RN

Novembro de 2019

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Daniel Nobre Nunes da.

Estudo da extração sólido-líquido para tratamento de cascalho de perfuração usando microemulsão / Daniel Nobre Nunes da Silva. - 2019.

90f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2019.

Orientadora: Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Coorientador: Dr. Afonso Avelino Danas Neto.

1. Remediação de sólidos - Tese. 2. Extração sólido-líquido - Tese. 3. Microemulsão - Tese. 4. CG-FID - Tese. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Neto, Afonso Avelino Danas. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 661.18

SILVA, Daniel Nobre Nunes da – Estudo da extração sólido-líquido para tratamento de cascalho de perfuração usando microemulsão. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química, Natal – RN, 2019.

Orientadora: Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Dr. Afonso Avelino Danas Neto

RESUMO:

O cascalho de perfuração é um resíduo originado das atividades da exploração de petróleo, que é altamente tóxico, devido a presença de n-parafina proveniente do fluido de perfuração a ele adsorvido (resíduo classe I – NBR 10004:2004). Este estudo apresenta uma alternativa ao tratamento de cascalho de perfuração, utilizando sistemas microemulsionados, visando a remoção da n-parafina e com isso a redução do impacto ambiental. Foram estudadas as variáveis da extração sólido-líquido (solvente, razão solvente/cascalho, velocidade de agitação e tempo de contato) com o intuito de otimiza-las para proporcionar melhor desempenho de extração. Para quantificação dos extratos foram usadas análises por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID). Foram utilizados seis sistemas microemulsionados e os resultados obtidos mostraram que a microemulsão usando o tensoativo Alkonat[®] L90 (AA= 83%, C/T= 16% e FO=1%) apresentou melhor percentual de extração dentre os sistemas estudados. No estudo da razão microemulsão/cascalho foram testadas as razões 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0, e a razão igual 1,0 obteve-se melhor resultado. Já no estudo com variação da velocidade de agitação (0, 48, 84 e 132 *strokes*) foi identificado que com o aumento da velocidade de agitação ocorre também o aumento no percentual de extração. No parâmetro tempo de contato estudou-se os tempos de 1, 10, 20, 40, 80 e 160 minutos e observou-se aumento no percentual de extração com o aumento do tempo, alcançando teores maiores de 76% de extração com tempo de 80 minutos. O sistema foi testado na sua reutilização e mostrou que capacidade de reutilização em até duas extrações sem perder significativamente a eficiência. Resultados obtidos mostram percentual de extração de até 86%. No estudo da extração sólido-líquido concluiu-se que quanto menor a contaminação maior é o percentual de extração, atingindo resultado de 96,47% de extração com cascalho contaminado com 6,4% de n-parafina. No estudo da extração sólido-líquido foi possível obter as representações gráficas (triângulo retângulo e Ponchon-Savarit) dos processos de extração em batelada e reutilizando a microemulsão. Conclui-se assim que o uso de sistemas microemulsionados na extração da parafina de cascalho promoveu o tratamento em níveis elevados, constituindo-se em uma

alternativa viável para tratamento de resíduo e colocá-lo em níveis de contaminantes aceitáveis (6,9% de fluido retido no cascalho - US EPA, 2000).

Palavras chaves: remediação de sólidos, extração sólido-líquido, microemulsão, n-parafina, GC-FID;

ABSTRACT:

The drill cuttings are a waste originated from oil exploration activities, which is highly toxic, due to the presence of n-paraffin from the drilling fluid adsorbed to it (waste class I - NBR 10004: 2004). This study presents an alternative to the treatment of drill cuttings, using microemulsion systems, aiming at the removal of n-paraffin and thereby reducing the environmental impact. The variables of solid-liquid extraction (solvent, solvent/drill cuttings, stirring speed and contact time) were studied in order to optimize them to provide better extraction performance. For the quantification of the extracts, gas chromatography analysis with a flame ionization detector (GC-FID) was used. Six microemulsion systems were used and the results showed that microemulsion using surfactant Alkonat[®] L90 (WS = 83%, C/S = 16%, and OP = 1%) presented the best extraction percentage among the studied systems. In the study of the microemulsion/gravel ratio, the 0.25 ratios were tested; 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0, and the equal ratio 1.0 was the best result. In the study with variable stirring speed (0, 48, 84 and 132 strokes) was identified that with increasing stirring speed also is the increase in the percentage of extraction. In the contact time parameter, the times of 1, 10, 20, 40, 80 and 160 minutes were studied and an increase in the percentage of extraction was observed with increasing time, reaching higher levels of 76% extraction with time of 80 minutes. The system has been tested for reuse and has shown reusability in up to two extractions without significantly losing efficiency. Results show the extraction percentage up to 86%. In the study of solid-liquid extraction, it was concluded that the lower the contamination, the higher the extraction percentage, reaching a result of 96.47% extraction with drill cuttings contaminated with 6.4% n-paraffin. It is concluded that the use of microemulsion systems in the n-paraffin extraction of drill cuttings promoted the treatment at high levels, constituting a viable alternative for waste treatment and placing it at acceptable levels of contaminants (6.9% fluid retained in drill cuttings - US EPA, 2000).

Keywords: solid remediation, solid-liquid extraction, microemulsion, n-paraffin, GC-FID;

Daniel Nobre Nunes da Silva

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO PARA TRATAMENTO DE
CASCALHO DE PERFURAÇÃO USANDO MICROEMULSÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

APROVADA EM: 14/11/2019



Prof.^a Dr.^a Tereza Neuma de Castro Dantas

Orientadora - UFRN



Prof.^o Dr.^o Afonso Avelino Dantas Neto

Coorientador - UFRN



Prof.^o Dr.^o Alcides de Oliveira Wanderley Neto

Membro Interno à Instituição - UFRN



Prof.^o Dr.^a Vanessa Cristina Santanna

Membro Interno à Instituição - UFRN



Prof.^a Dr.^a Klismeryane Costa Melo

Membro Externo à Instituição - IFRN



Prof.^o Dr.^o Zilvam Melo dos Santos

Membro Externo à Instituição - UFRSA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, este estudo, esse esforço a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para um simples estudante do interior se tornar um Engenheiro Químico, mestre e pesquisador. Em especial aos melhores amigos, aos familiares e aos mestres professores que me ensinaram tanto nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento maior a Deus por estar sempre presente e por não deixar abater, por tudo.

À minha mãe, Maria Jacinta, por nunca desistir de mim e sempre disposta a se sacrificar para dar condições para eu chegar onde cheguei, tudo por você. Não foi fácil, mas a senhora nunca me deixou desistir, obrigado por sua força e amor.

À orientadora, professora Tereza Neuma, por tanto os ensinamentos acadêmicos e de vida. Pela paciência e, como uma mãe, por nunca desistir de mim mesmo nos momentos em que até eu já estava desistindo. Muito obrigado por tudo.

Aos grandes amigos do laboratório que fiz nesses anos de estudo. A nova e velha guarda do LTT: Katherine, Tâmara, Luiz Eduardo, Tamyris, Ticyanne, Adller, Gregory, Laís, Elayne, Lívia, Paulo Victor, Henrique Borges, Andrey, Joherbson, Godoy, Lívia, Gabriela, Valdivino, Ammary, Valdic, Carol, Dennys e demais que fizeram parte do convívio diário. Meu mais sincero abraço e obrigado pelos inúmeros momentos, sorrisos e ensinamentos.

Aos professores Afonso Avelino, Alcides Wanderley e Marcos Allyson meu obrigado por cada conversa, pelos ensinamentos acadêmicos e de vida. Obrigado por estarem sempre disponíveis para ajudar.

À banca que esteve disposta a ajudar na conclusão desse trabalho, meu muito obrigado.

Agradecer as técnicas Aécia dos Anjos e Elânia Fernandes por terem me ajudando tanto nas inúmeras análises de CG, sem vocês não teria sido possível chegar aqui. Meu muito obrigado.

Por fim meus agradecimentos ao Instituto de Química, LTT e NUPPRAR pelo apoio laboratorial, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela formação e apoio financeiro junto a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema de controle de sólidos (SCS)	19
Figura 2 – Ilustração do secador de cascalho	21
Figura 3 - Fluxograma do processo de secagem de cascalho típico de perfurações <i>onshore</i> ..	22
Figura 4 – Fluxograma simplificado do processo de dessorção térmica do cascalho contaminado	23
Figura 5 – Estrutura molecular típica dos tensoativos.....	25
Figura 6 – Ilustração dos tipos de micela	26
Figura 7 - Ilustração da classificação de Winsor	27
Figura 8 - Esquema ilustrativo da ESL.....	28
Figura 9 – Fluxograma do processo de ESL.....	29
Figura 10 - Representação gráfica em triângulo retângulo da ESL.....	30
Figura 11 - Diagrama Ponchon-Savarit	32
Figura 12 - Fluxograma da extração por ultrassom (adaptado de EPA 3550c).....	42
Figura 13 - Diagrama pseudoternário do sistema n-butanol/ Alkonat L90 + água (AA) + n-hexano.....	45
Figura 14 – Estruturas moleculares dos tensoativos.....	45
Figura 15 - Ilustração do processo de reutilização da microemulsão.....	50
Figura 16 - Gráficos de TG e DTG do cascalho contaminado (CC) (a) e cascalho seco + n-parafina (CP) (b).....	53
Figura 17 - Espectros de infravermelho das amostras de cascalho em estudo	54
Figura 18 - Curva de calibração para determinação do teor de n-parafina através do TOG	56
Figura 19 - Espectros no infravermelho dos padrões de n-parafina em n-hexano	57
Figura 20 - Cromatogramas das amostras de cascalho contaminado com n-parafina (a) e cascalho tratado com microemulsão (b)	58
Figura 21 - Percentual de extração (%) de n-parafina por microemulsões contendo Alkonat® L 60, L 90 e L 230; Renex® Np 95, Np 110 e Np 230.....	60
Figura 22 - Percentuais de extração de n-parafina (%) do cascalho contaminado	61
Figura 23 - Percentual de extração de n-parafina (%) em função da velocidade de agitação (0, 48, 84 e 132 stks).....	63
Figura 24 - Estudo da influência do tempo de contato na ESL	64
Figura 25 - Percentual de extração (%) em função da reutilização do sistema microemulsionado	65

Figura 26 - Curva de calibração para n-parafina em n-hexano em função das áreas do CG-FID	67
Figura 27 - Gráfico triângulo retângulo da ESL em estudo	70
Figura 28 - Diagrama de Ponchon-Savarit	70
Figura 29 - Ilustração do processo de reutilização do solvente.....	71
Figura 30 - Gráfico triângulo retângulo da ESL da reutilização da microemulsão	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - BHL dos tensoativos utilizados	46
Tabela 2 – Parâmetros de extração para determinar o melhor sistema microemulsionado.....	47
Tabela 3 – Parâmetros de extração para determinar a melhor razão microemulsão/cascalho .	47
Tabela 4 - Parâmetros de extração no estudo da velocidade de agitação do sistema	48
Tabela 5 - Ponto de microemulsão dos sistemas utilizados como solvente na ESL	59
Tabela 6 - Propriedades do sistema microemulsionado utilizando o tensoativo Alkonat [®] L 90	61
Tabela 7 - Parâmetros de extração para estudo da velocidade de agitação	62
Tabela 8 - Parâmetros da ESL otimizados para estudo do tempo de contato.....	64
Tabela 9 - Parâmetros otimizados da ESL.....	65
Tabela 10 - Caracterização das microemulsões em cada extração	66
Tabela 11 - Percentual de parafina (%) no cascalho simulado (F) e cascalho tratado (R).....	67
Tabela 12 - Parâmetros de extração inicial.....	68

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

SCS – Sistema de controle de sólidos;

ASME – *The American Society of Mechanical Engineers* (Sociedade Americana de Engenheiros Mecânicos);

ADITC - *Australian Drilling Industry Training Committee* (Comitê de Treinamento da Indústria de Perfuração Australiana);

ROC – *Synthetic-based fluid retention on cuttings* (Retenção de fluido base-sintética no cascalho);

SOC – *Synthetic oil on cuttings* (Óleo sintético no cascalho)

IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis;

T_c – Temperatura crítica;

P_c – Pressão crítica;

BHL – Balanço Hidrofílico-lipofílico;

c.m.c. – Concentração micelar crítica;

A/O – Micela do tipo água em óleo;

O/A – Micela do tipo óleo em água;

TPH – *Total Petroleum Hydrocarbon* (Hidrocarboneto total de petróleo);

ATR - *Attenuated total reflectance* (Refletância total atenuada);

ESL – extração sólido-líquido;

FA – Fase aquosa;

FO – Fase oleosa;

AA – Água de abastecimento;

WS - *Water supply* (água de abastecimento);

C/S – Co-surfactant/surfactant (cotensoativo/tensoativo);

OP – *Oil phase* (Fase oleosa);

SBF – *Synthetic-based fluids* (Fluidos base sintética);

EPA – *United States Environmental Protection Agency* (Agência de proteção do meio ambiente dos Estados Unidos);

DBF – *diesel-based fluid* (Fluido base diesel)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
2. Aspectos Teóricos	18
2.1. Fluido de Perfuração	18
2.2. Cascalho de Perfuração	19
2.2.1. Tratamento de cascalho de perfuração.....	20
2.3. Tensoativos.....	25
2.3.1. Microemulsões.....	27
2.4. Extração sólido-líquido (ESL).....	27
2.4.1. Cálculos e representações gráficas	29
3. Estado da Arte	34
3.1. Tratamento de cascalho de perfuração	34
3.2. Tratamentos de sólidos utilizando tensoativos	36
3.3. Outros trabalhos relevantes	36
3.4. Patentes.....	37
4. Metodologia	40
4.1. Amostra de cascalho de perfuração estudado.....	40
4.2. Metodologia para quantificação de n-parafina no cascalho	40
4.2.1. Método de extração por ultrassom (Adaptado de EPA 3550c)	41
4.2.2. Técnicas analíticas para quantificação do teor de parafina.....	43
4.3. Escolha dos tensoativos e sistemas microemulsionados	45
4.4. Estudo da extração sólido-líquido (ESL)	46
4.4.1. Influência do solvente (sistema microemulsionado) na ESL.....	46
4.4.2. Influência da razão microemulsão/cascalho contaminado na ESL.....	47
4.4.3. Influência da velocidade de agitação na ESL	48
4.4.4. Influência do Tempo de contato na ESL	49
4.4.5. Estudo da reutilização da microemulsão	50
4.4.6. Cálculos e representações gráficas da ESL	50
5. Resultados e Discussões	53
5.1. Estudo das amostras de cascalho utilizadas	53
5.2. Metodologia para análise do teor de n-parafina	54
5.2.1. Viabilidade da extração por ultrassom.....	54
5.2.2. Estudo das técnicas analíticas para quantificação de n-parafinas.....	55

5.3. Escolha dos tensoativos	59
5.4. Estudo da extração sólido-líquido no tratamento de cascalho.....	59
5.4.1. Influência do solvente na ESL.....	59
5.4.2. Resultados do estudo da razão microemulsão/cascalho	61
5.4.3. Estudo da influência da velocidade de agitação	62
5.4.4. Estudo da influência do tempo de contato	63
5.4.5. Influência da reutilização da microemulsão	65
5.4.6. Curva de Calibração, cálculos e representações gráficas da ESL.....	66
6. Conclusões.....	73
Referências Bibliográficas	77
Anexos	83

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Com o aumento da busca por novas formas energias e aperfeiçoamento das já existentes, muito devido ao aumento populacional e também pelos avanços tecnológicos cada vez rápidos e dinâmicos, o consumo de combustíveis fósseis deve seguir essa tendência e gerar ainda mais resíduos dos mais diversos tipos e graus de toxicidade e biodegradabilidade.

Os resíduos gerados na etapa de perfuração de poços de petróleo, seja *onshore* ou *offshore*, são em sua maioria de elevada toxicidade, pois são contaminados com o próprio petróleo e/ou com seus derivados (graxas, parafina, diesel, gasolina). Um resíduo gerado em grande volume nessa etapa da atividade é o cascalho de perfuração. Transportado do fundo do poço para superfície através do fluido de perfuração e separados pelo sistema de controle de sólidos, os cascalhos ainda possuem fluido a ele aderido e, portanto, muita fase oleosa, e outros contaminantes (ASME, 2005; CAENN; DARLEY; GRAY, 2016).

O tratamento de cascalho é realizado principalmente de duas formas, a secagem de cascalho (centrifuga vertical) e a dessorção térmica. O secador de cascalho consiste basicamente em uma centrifuga vertical de alta velocidade que separa fisicamente o fluido aderido e o sólido, geralmente este cascalho tratado é armazenado em aterro. O fluido de perfuração recuperado pode ser reaproveitado na perfuração desde que seja reconicionado. O processo de dessorção térmica usa elevadas temperaturas para promover a evaporação dos fluidos aderidos que posteriormente são condensados e recuperados (PIERCE; WOOD; GADDIS, 2006; JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009).

Outras formas de tratamento vêm sendo estudadas e apresentando resultados promissores. O uso de micro-ondas para o tratamento já é utilizado em escala piloto em diversos estudos (ROBINSON *et al.*, 2009b; BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012). Outras rotas de tratamento que pode-se citar são a bioremediação, a extração supercrítica e a extração química (MUHEREI; JUNIN, 2007; POLING *et al.*, 2008; BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012).

Ambientalmente o cascalho de perfuração é considerado como um resíduo classe I – perigoso e não pode ser descartado no meio ambiente (NBR 10004:2004, ABREU, 2005). No Brasil não se tem uma norma específica sobre o descarte desse resíduo, logo é usada a norma da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) que determina o teor máximo de fluido aderido ao cascalho de 6,9% para fluidos base n-parafina/olefinas e 9,4% para os fluidos base ésteres (U.S. EPA, 2000). (ABNT, 2004)

Portanto, a partir desse contexto, esse trabalho objetiva estudar uma técnica inovadora que promova a extração química (sólido-líquido) do cascalho de perfuração utilizando, por meio da utilização de microemulsão como solvente. No decorrer do estudo, os parâmetros de extração sólido-líquido (solvente, razão solvente/sólido, tempo de contato, velocidade de agitação e reuso do tensoativo) serão avaliados e otimizados visando a maximização do percentual de extração. Através dos resultados de extração sólido-líquido será possível determinar as representações gráficas do estudo (Ponchon-Savarit e triângulo retângulo). A metodologia de extração utilizada no trabalho também será avaliada para garantir a fidelidade dos experimentos e, conseqüentemente, dos resultados a serem obtidos.

Esta tese está constituída em 6 capítulos. O Capítulo 1 se refere a introdução geral e explana os aspectos gerais do tema proposto. O Capítulo 2, aspectos teóricos, aborda os conceitos fundamentais sobre os temas que serão abordados no decorrer do trabalho. Já o Capítulo 3 irá abordar os trabalhos e estudos, relacionados ao tema, encontrados na literatura. O Capítulo 4 detalhará toda a metodologia experimental e os materiais usados nos estudos aqui descritos. Capítulo 5 são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos. Finalmente tem-se o Capítulo 6, que explanará as considerações finais assim como as conclusões obtidas.

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos Teóricos

No presente capítulo serão abordados os aspectos conceituais e teóricos que auxiliarão no entendimento do trabalho e possibilitarão a interpretação e explicação dos resultados obtidos e serão apresentados no Capítulo 4.

2.1. Fluido de Perfuração

Na perfuração de um poço de petróleo a broca de perfuração promove o corte do solo devido a sua alta velocidade de rotação, logo tem-se o desprendimento desses fragmentos chamados de cascalhos de perfuração (CAENN; DARLEY; GRAY, 2016). Para evitar o acúmulo desses cascalhos dentro do poço, conseqüentemente prisão de broca, é utilizado o fluido de perfuração, que transporta esses cascalhos para à superfície (ASME, 2005).

Os fluidos de perfuração ou lama de perfuração são misturas de sólidos, líquidos e aditivos, assumindo a forma de emulsões, suspensões ou dispersões coloidais (em casos especiais tem-se também fluidos gasosos). O fluido é bombeado pelo interior do tubo de perfuração, sai na broca pelos jatos e retorna à superfície pelo espaço anular existente entre a parede do poço e a parede do tubo de perfuração (ASME, 2005; CAENN; DARLEY; GRAY, 2016).

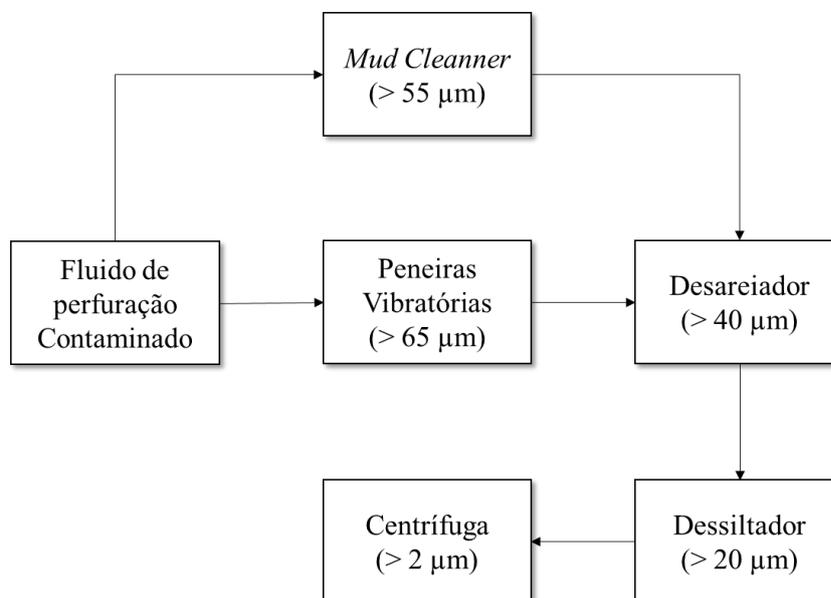
A classificação mais utilizada de fluidos de perfuração leva em consideração a natureza da fase contínua, sendo dividida em fluidos aquosos e não-aquosos. Fluidos aquosos possuem como base a água ou soluções salinas, e são geralmente usados em perfurações de baixa complexidade devido a sua menor estabilidade à variações de temperatura e de contaminação devido agregação de sólidos da formação ao fluido no decorrer da perfuração. Fluidos não aquosos possuem como fase continua um composto oleoso. Este tipo de fluido se divide em fluido base óleo (principalmente fluido base óleo diesel– *diesel-based fluid*, DBF) e fluido base sintética (*synthetic-based fluid*, SBF) que usa como base n-parafinas ou olefinas; estes fluidos são comumente usados em perfurações mais complexas (perfurações de maiores profundidades e direcionais) devido sua melhor estabilidade à mudanças nas variáveis da perfuração (CAENN; DARLEY; GRAY, 2016).

Fluidos base óleo (diesel) não são mais utilizados devido sua alta toxicidade e impacto ao meio ambiente, sendo substituídos pelos fluidos base parafínica. Atualmente os fluidos a base de olefinas estão substituindo estes últimos por possuírem menor toxicidade e maior biodegradabilidade.

2.2. Cascalho de Perfuração

Após sair do poço a mistura de cascalhos e fluido, inicia-se o processo de recuperação do fluido através do sistema de controle de sólidos, que possui função de remover os cascalhos do fluido, que por sua vez é reutilizado, após ter suas propriedades reajustadas às condições de perfuração previamente estabelecidas pelo plano de poço. Essa recuperação é feita através de um conjunto de equipamentos, cujos sólidos são separados do fluido de acordo com suas granulometrias (geralmente da maior para a menor), chamado de sistema de controle de sólidos (SCS) que é esquematizado na Figura 1.

Figura 1 – Sistema de controle de sólidos (SCS)



Fonte: Adaptado de ASME (2005), ADTIC (2015) e Caenn; Darley; Gray (2016)

O fluido, ao sair do poço, é conduzido para a peneira vibratória que é composta por um conjunto de peneiras inclinadas que vibram e promovem a retenção de cascalhos para posterior descarte. Neste equipamento o tamanho médio de partículas que ficam retidas é de 65 μm ou maiores (ASME, 2005).

Após sair da peneira vibratória, a mistura de fluido e sólidos não retidos são bombeados para o desareiator que é constituído de um conjunto de hidrociclones. Estes possuem a função de retirar os sólidos com tamanho médio de até aproximadamente 40 μm, tamanho de partículas característico das areias (ASME, 2005).

O fluido que foi processado pelo desareiator segue para o próximo processo, o dessiltador que é também um conjunto de hidrociclones capazes de remover sólidos com tamanho médio de partículas maiores que 20 μm (ASME, 2005; ADTIC, 2015).

Ainda se tem a possibilidade da utilização da centrífuga, que possui a capacidade de remover frações de sólidos muito pequenas (tamanho médio de partículas maiores que 2 μm), quando o fluido encontra-se com quantidade excessiva de cascalho muito finos, visto que a incorporação de sólidos muito finos no fluido provoca aumento do peso e, conseqüentemente, pode prejudicar a perfuração (ASME, 2005; CAENN; DARLEY; GRAY, 2016).

Outro equipamento que pode ser usado é o *mudcleaner*, que é uma combinação de peneira vibratória e hidrociclones, otimizando a performance da filtração visto que consegue tamanho médio de partículas retidas maiores que 55 μm (ASME, 2005; ADTIC, 2015).

2.2.1. Tratamento de cascalho de perfuração

Os cascalhos coletados pelo SCS são conduzidos para descarte, devido possuir elevados teores de contaminantes, fase orgânica em fluidos não aquosos e sais em fluido aquosos. Este cascalho deve ser submetido a um processo de tratamento para reduzir estes teores de contaminantes para valores aceitáveis pela legislação vigente (JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009).

O teor de fluido de perfuração retido no cascalho de perfuração (ROC – *Synthetic-based fluid retention on cuttings*) e o teor de óleo sintético no cascalho (SOC - *Synthetic oil on cuttings*) são utilizados para caracterizar os limites ambientais. Na maioria das legislações observadas (Canadá e Golfo do México, por exemplo), o SOC em cascalho seco não deve passar de 6,9% e o ROC de cascalho contaminado não deve ser superior a 6,9% para fluidos base olefina/parafina e 9,4% para fluidos base ésteres (JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009; BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012).

No Brasil não se tem uma legislação própria para esse tipo de descarte, mas possui um termo de ajuste de conduta (TAC), emitido pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), que determina que o SOC médio na perfuração não deve ser superior a 6,9% para fluidos parafínicos e olefínicos (Instrução normativa nº 1 de 2 de janeiro 2018).

É observado na literatura regulatória sobre esse resíduo uma divergência entre os limites de descarte, logo foi considerado nesse trabalho a norma descrita pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA - *United States Environmental Protection Agency*), documento EPA 821B-00-013, que determina os teores de ROC máximo de 6,9% para o fluido sintético base n-parafina/olefinas e de 9,4% para fluido sintético a base de ésteres (U.S. EPA, 2000).

Considerando os limites descritos anteriormente, pode-se estabelecer um teor de n-parafina máximo adsorvido ao cascalho. Considerando que os fluidos de perfuração possuem concentração de n-parafina ($\%_{\text{parafinafluido}}$) variável, para determinar a concentração de parafina máxima no cascalho ($\%_{\text{parafinacascalho}}$) utiliza-se a Equação (1).

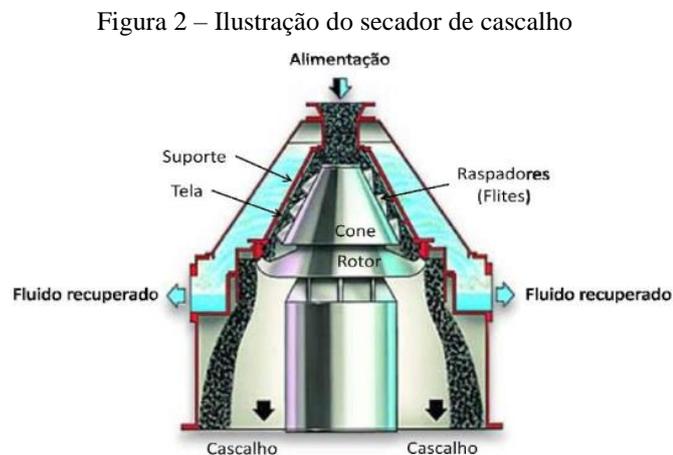
$$\%_{\text{parafinacascalho}} = \%_{\text{parafinafluido}} \cdot \frac{6,9}{100} \quad (1)$$

Quando um fluido de perfuração base n-parafina ou olefina são chamados de fluido 60/40 significa que este fluido possui 60% de base oleosa e 40% de água e demais aditivos, assim como o fluido 70/30 é formulado com 70% da base oleosa desejada. Logo, aplicando a Equação (1) identificamos que os percentuais de n-parafina ou olefina máximo permitido no cascalho são de 4,14% para o fluido 60/40, 4,83% para o fluido 70/30 e 5,52% para o fluido 80/20.

Industrialmente são utilizadas principalmente duas formas de remediação desse cascalho, uma é a secagem do cascalho e a outra é a dessorção térmica (JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009). Pode-se também citar como uma tecnologia em desenvolvimento a utilização de micro-ondas (BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012).

2.2.1.1. Secagem de cascalho

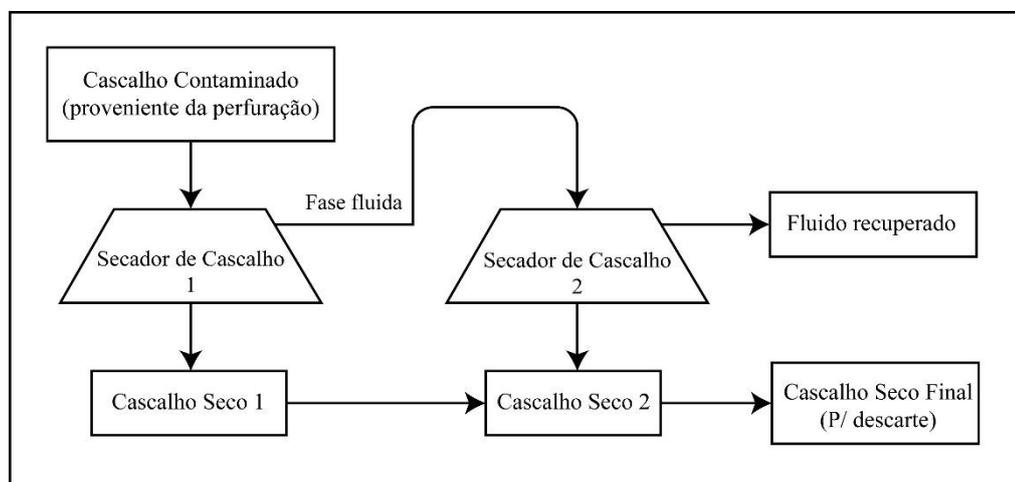
A secagem do cascalho se baseia no uso da força centrífuga para separar o sólido da fase líquida. O secador utilizado é na verdade uma centrífuga vertical de alta velocidade que usa uma tela para a retenção de sólidos e, conseqüentemente, recuperação da fase líquida (fluido recuperado) que transpassa essa tela (TAGHIYEV; HODNE; SAASEN, 2015). A Figura 2 ilustra o secador de cascalho.



Fonte: Pereira (2010)

O cascalho de perfuração retido na peneira vibratória e demais etapas do SCS é transportado para a unidade de secagem de cascalho. Na unidade visitada, Estação de tratamento de Estreito – RN/Brasil, da Petrobras SA, o cascalho alimenta um secador centrífugo de alta velocidade que promove a separação das fases, fluido e cascalho. A fase fluida é conduzida para uma segunda centrifuga para uma separação ainda maior das fases, gerando uma nova fase fluida, fluido de perfuração, e um segundo cascalho seco. Os cascalhos secos dos dois secadores são misturados e transportados para aterro. A Figura 3 mostra o fluxograma desse processo de secagem.

Figura 3 - Fluxograma do processo de secagem de cascalho típico de perfurações *onshore*



Fonte: Autor

Esse tipo de tratamento é muito utilizado em perfurações *onshore* (em terra) no Brasil e em atividades no Golfo do México (JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009). Johnston *et al.* (2004) estudaram o tratamento de cascalho de perfuração provenientes de 72 poços perfurados com fluido parafínico no Golfo do México usando o secador de cascalho, obtendo em média a taxa de fluido retido no cascalho (ROC) de 4,39%.

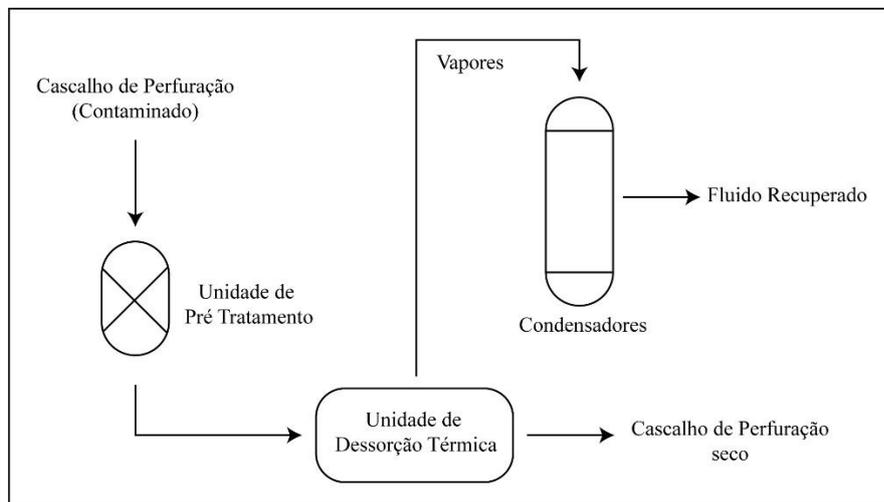
Após o tratamento, o cascalho é geralmente conduzido à um aterro para descarte final adequado, visto que ainda possui n-parafina adsorvido e que pode contaminar o meio ambiente circundante como lençóis freáticos, rios e o próprio solo, sendo necessário o descarte em aterros protegidos por mantas de polietileno de alta densidade (PEAD).

2.2.1.2. Dessorção térmica

O cascalho de perfuração contaminado com uma fase sintética (parafina e olefinas) é aquecido até atingir a temperatura de destilação dessa fase e mantida para garantir a evaporação total desses componentes (PIERCE; WOOD; GADDIS, 2006; SULLIVAN, 2006). Em alguns

casos o cascalho contaminado é submetido a um tratamento químico com ácido concentrado afim de desintegrar as partículas e facilitar a dessorção dos contaminantes (JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009). A Figura 4 mostra um fluxograma resumido desse tratamento.

Figura 4 – Fluxograma simplificado do processo de dessorção térmica do cascalho contaminado



Fonte: adaptado de Sullivan (2006) e Pereira (2010).

Observando a Figura 4, o processo de dessorção térmica do cascalho contaminado se inicia com a unidade de preparação da amostra, que geralmente se usa solução ácida para promover a melhor desprendimento das partículas. Este cascalho pré-tratado é encaminhado para a unidade de dessorção, que são um conjunto de martelos que quebram o resíduo e que vaporiza os contaminantes, devido as altas temperaturas usadas. Os vapores de contaminantes são então condensados para voltar a forma original, líquida, e então ser reutilizada (no próprio fluido ou como combustível) ou descartado (ADTIC, 2015).

Geralmente a dessorção térmica é dividida em dois tipos, o primeiro com sistema de baixa temperatura (250 a 350 °C) usado para sólidos contaminados com óleos mais leves. O segundo tipo com sistema de alta temperatura (acima de 520 °C) que é usado para contaminações com óleos mais pesados e demandam muito mais energia em seu tratamento (JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009).

Esse tipo de tratamento possui diversas vantagens, como a de atingir altos percentuais de extração de contaminantes (maiores que 90%) e o reuso do óleo recuperado em outras operações. Citando uma das desvantagens têm-se os elevados custos de construção e operação das unidades devido ao alto custo energético do processo (SULLIVAN, 2006; BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012).

2.2.1.3. Outras tecnologias de tratamento

À medida que a exploração petrolífera cresce, observa-se também um aumento no surgimento de novas tecnologia em todas as áreas de atuação da atividade. O tratamento de cascalho também possui tecnologias inovadores que poderão ajudar no descarte correto desse resíduo. A seguir cita-se algumas dessas tecnologias e suas principais características.

- i. *Tratamento por micro-ondas* - considerado uma variação da dessorção térmica e consiste na utilização de ondas com comprimento na região de micro-ondas (1 m a 1mm) para promover a evaporação dos contaminantes do cascalho. Estudos mostraram resultados abaixo de 1% de teor de contaminantes residual no cascalho utilizando essa técnica (JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009; BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012). Robinson *et al.* (2009a) conseguiram tratar cascalho de perfuração através dessa tecnologia, usando uma planta piloto e obtendo teor residual de contaminantes menores que 0,1%.
- ii. *Extração supercrítica usando dióxido de carbono (CO₂)* – nessa tecnologia é usado um fluido em condições supercríticas, o CO₂ é muito usado devido as baixas condições críticas em comparação com outros solventes, para promover a extração dos contaminantes (LINDY, 2015). A principal desvantagem dessa tecnologia é o elevado custo de equipamentos para condicionar o CO₂ no estado supercrítico, acima da temperatura (T_c) de 304,21 K e da pressão crítica (P_c) de 7,383 MPa (POLING *et al.*, 2008).
- iii. *Bioremediação* – neste tipo de tratamento são utilizados microrganismos (bactérias, fungos e plantas) ou suas enzimas para promover a degradação dos contaminantes do cascalho. Entre os tipos de tratamento tem-se a compostagem, que consiste em colocar os microrganismos em contato com o solo contaminado uma única vez e monitorar a biodegradabilidade alterando condições físicas, como a aeração e temperatura (JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009; BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012).
- iv. *Lavagem química / tensoativos* – o tratamento é realizado a partir do uso de um agente químico que promove a remoção dos contaminantes. O uso de tensoativos como substância química de lavagem vem sendo estudado e mostrando resultados promissores e requer novos estudos (MUHEREI; JUNIN, 2007; SILVA, 2015).
- v. *Solidificação/estabilização* – estas técnicas usam o princípio de estabilizar quimicamente o sólido contaminado utilizando agentes para esse fim. Na Solidificação ocorre o encapsulamento dos contaminantes. A estabilização visa a redução na

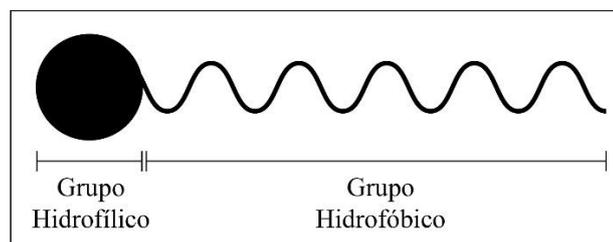
contaminação promovendo a inversão do contaminante para contaminantes menos perigosos, como o uso de cimento para encapsular os contaminantes (JACQUES WHITFORD STANTEC, 2009; BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012).

2.3. Tensoativos

Tensoativos, em inglês *surfactants* (contração de *surface-active agent*, que em tradução livre significa agente de superfície ativa), são substâncias que em baixas concentrações possuem a propriedade de alterar as energias livres, superficial e interfacial (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

Os tensoativos possuem uma estrutura molecular típica, são substâncias com a propriedade de interagir tanto com substância polares quanto apolares, isso se deve devido possuírem em sua estrutura tanto um grupo polar (grupo hidrofílico) quanto um grupo apolar (grupo hidrofóbico). Estas moléculas são conhecidas como anfifílicas (SCHRAMM, 2000; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Na Figura 5 tem-se um esquema estrutural típico dos tensoativos.

Figura 5 – Estrutura molecular típica dos tensoativos



Fonte: Autor.

Os tensoativos podem ser classificados de algumas maneiras, como por exemplo através do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) que é um número proposto por Griffin (1949) e usado para indicar o comportamento da emulsificação e também um balanço relativo entre os grupos hidrofílico e lipofílico da molécula do tensoativo. Este número pode ser calculado através da estrutura do composto ou por dados experimentais de emulsificação (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

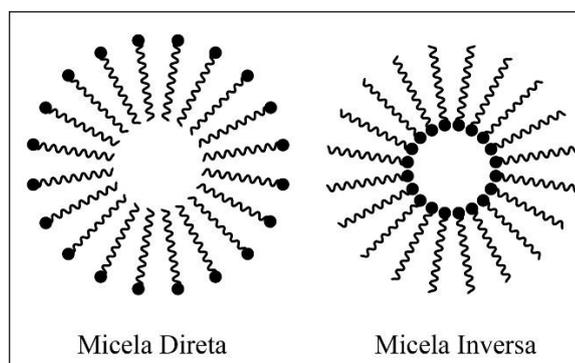
A classificação principal dos tensoativos é feita de acordo com a natureza do grupo hidrofílico (SCHRAMM, 2000; TADROS, 2005; ROSEN; KUNJAPPU, 2012):

- i. *Aniônico* – Quando em solução aquosa estes tensoativos se dissociam, formando uma carga negativa no grupo hidrofílico. Pode-se citar como exemplos desses tensoativos o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o óleo de coco saponificado (OCS).

- ii. *Catiônico* – Semelhante aos tensoativos aniônicos, estes também se dissociam formando uma carga quando em solução aquosa, mas nesse caso, positiva no grupo hidrofílico. Pode-se citar como exemplos desses tensoativos o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de dodecilamônio (DAC);
- iii. *Não iônico* – Este tipo de tensoativo não se dissocia em solução aquosa, mas devido à presença de um agrupamento de elementos com alta eletronegatividade, ou seja, formação de uma carga parcial e esse grupo é caracterizado como uma porção hidrofílica. Exemplos dessa classe são os álcoois etoxilado e ésteres de polietileno glicol (PEGs).
- iv. *Zwiteriônicos ou anfóteros* – Tensoativos que apresentam na mesma molécula cargas positiva e negativa. O pH do meio determinará qual carga se sobressairá, em pH ácido esse tensoativo irá possuir comportamento de um tensoativo catiônico, logo em pH básico terá comportamento de um tensoativo aniônico. Exemplos desses tensoativos são os aminoácidos de cadeia longa e as sulfobetainas.

Uma propriedade muito importante para os tensoativos é a concentração micelar crítica (c.m.c.). Essa é a concentração a partir da qual há formação de micelas (SCHRAMM, 2000; FANUN, 2009). Micelas são agregados formados pelas moléculas dos tensoativos visando a redução das repulsões entre os grupos de mesma polaridade a medida que ocorre o aumento da concentração de tensoativo no meio. Se o meio for polar a micela será do tipo direta e se for apolar a micela formada será do tipo inversa (SCHRAMM, 2000; MYERS, 2005; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Na Figura 6 tem-se a ilustração das micelas direta e inversa.

Figura 6 – Ilustração dos tipos de micela



Fonte: Autor

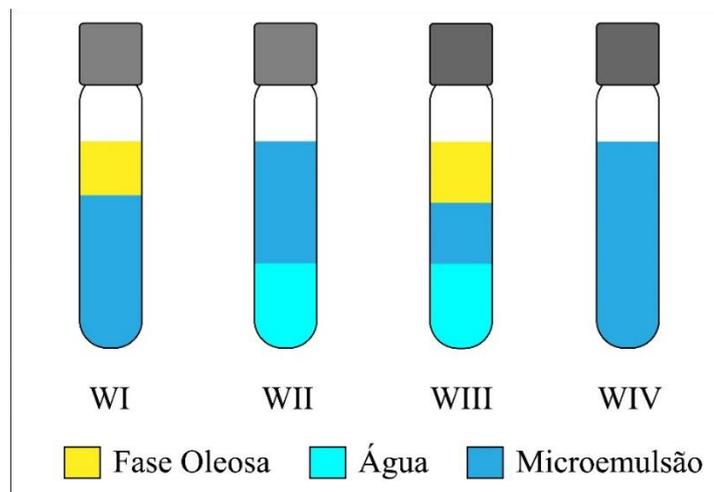
2.3.1. Microemulsões

As microemulsões são sistemas transparentes, termodinamicamente estáveis, formadas espontaneamente da mistura de água, óleo e tensoativos, algumas vezes cotensoativo, que possuem tensão interfacial ultrabaixa e tamanho de gotícula da ordem de 10 a 100 nm, ou menores (SCHRAMM, 2000; TADROS, 2005; FANUN, 2009).

Nas misturas de água, óleo e tensoativo podem originar alguns comportamentos distintos ao se alterar a composição desses componentes, temperatura ou até mesmo a ordem de adição. Winsor (1948) classificou esses comportamentos como WI, WII, WIII e WIV, detalhados a seguir e na Figura 7 observa-se um esquema ilustrativo:

- I. Winsor I (WI): Neste equilíbrio se tem duas fases bem definidas, uma translúcida, a fase microemulsão em equilíbrio com uma fase oleosa em excesso;
- II. Winsor II (WII): nesse tipo de sistema observa-se uma fase microemulsão em equilíbrio com excesso de água.
- III. Winsor III (WIII): nesse sistema a fase microemulsão está em equilíbrio com uma fase óleo e uma fase aquosa, ambas em excesso.
- IV. Winsor (WIV): aqui encontra-se o sistema composto apenas por microemulsão.

Figura 7 - Ilustração da classificação de Winsor



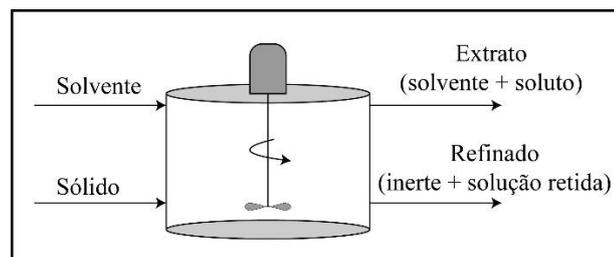
Fonte: Autor

2.4. Extração sólido-líquido (ESL)

A extração sólido-líquido (ESL) é uma operação unitária que consiste na dissolução de um componente, ou mais, presente em um sólido utilizando um solvente e que não possui interação com o restante do sólido (OCON; TOJO, 1986; DUTTA, 2009).

Na ESL o solvente é colocado em contato com o sólido a fim de promover a interação do componente a ser extraído, chamado soluto. Após ocorrer a extração a mistura é separada em duas correntes, uma denominada de extrato que consiste no solvente mais o soluto dissolvido e outra chamada refinado que é o sólido que não interagiu (inerte) mais a solução (solvente mais soluto) que ficou retida (OCON; TOJO, 1986; GEANKOPLIS, 2003; DUTTA, 2009). A Figura 8 ilustra essas denominações:

Figura 8 - Esquema ilustrativo da ESL



Fonte: Autor

A taxa ou eficiência de extração mensura basicamente o quanto de soluto foi removido da matriz sólida independentemente se a corrente de interesse é o extrato ou o refinado. Essa eficiência de extração depende de diversos parâmetros do solvente, do sólido e da extração propriamente dita. Os principais parâmetros são listados com seus respectivos efeitos:

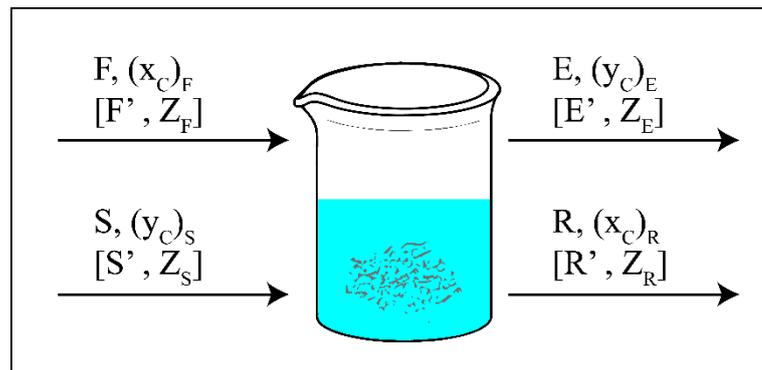
- i. Tamanho das partículas e porosidade do sólido* – A porosidade e o tamanho das partículas do sólido podem influenciar na eficiência de extração devido ao fato de que quanto mais poroso ele for maior a facilidade do solvente penetrar no sólido e entrar em contato com o soluto (CUSSLER, 2009). À medida que o tamanho das partículas se torna menor a eficiência de extração geralmente aumenta devido a maior área de contato entre sólido e solvente (CUSSLER, 2009; DUTTA, 2009).
- ii. Solvente* – Geralmente o solvente a ser empregado deve possuir algumas características, como por exemplo a solubilidade entre o soluto e o mesmo deve ser a maior possível, possuir baixa viscosidade (melhor interação sólido-solvente), ponto de ebulição baixo e ser fácil de separar o solvente do soluto (OCON; TOJO, 1986; DUTTA, 2009).
- iii. Temperatura* – Normalmente o aumento da temperatura de extração aumenta a eficiência de ESL, pois a solubilidade aumenta com a temperatura. Se o solvente ou o sólido forem sensíveis à temperatura pode ocorrer limitação nesse parâmetro no momento da extração, pois ocorreria degradação do componente sensível (CUSSLER, 2009; DUTTA, 2009).

iv. *Agitação* – O aumento da agitação do sistema de extração promove um aumento no coeficiente de transferência de massa e, conseqüentemente, um aumento na eficiência de extração. No entanto, essa agitação pode promover a desintegração do sólido, provocando problemas na separação da mistura no extrato (fluxo superior) e refinado (fluxo inferior) (OCON; TOJO, 1986; CUSSLER, 2009; DUTTA, 2009).

2.4.1. Cálculos e representações gráficas

Os cálculos relacionados a ESL são baseados nos balanços de massa geral e individual. A Figura 9 representa um processo de ESL em batelada, suas correntes e respectivos termos. O sólido com o soluto é alimentado no sistema (F) e entra em contato com a corrente de solvente (S); após a extração ocorrer, tem-se a separação da corrente de extrato (E) que corresponde ao solvente + soluto extraído, e o refinado (R) que corresponde ao inerte (I) + solução retida (S_{retida}).

Figura 9 – Fluxograma do processo de ESL



Fonte: Autor

Onde:

F e F' – Corrente de alimentação (sólido); y

S e S' – Corrente de solvente;

E e E' – Fluxo superior (Extrato);

R e R' – Fluxo inferior (refinado);

(x_i)_j – Composição do componente i na corrente j (F ou L);

(y_i)_j – Composição do componente i na corrente j (S ou V);

Z_j – Representação mássica para diagrama Ponchon-Savarit;

I – Inerte;

B – Solvente;

C – Solute;

O balanço de massa geral da ESL pode ser formulado da seguinte forma:

$$F + S = E + R = M \quad (2)$$

O termo M na Equação (2) representa o ponto de mistura, que corresponde a composição de todos os componentes do processo quando se tem alimentação e solvente misturados. O balanço de massa baseado no componente, soluto (C), pode ser obtido a partir da equação a seguir:

$$F \cdot (x_C)_F + S \cdot (y_C)_S = E \cdot (y_C)_E + R \cdot (x_C)_R = M \cdot (x_C)_M \quad (3)$$

$$(x_C)_M = \frac{F \cdot (x_C)_F + S \cdot (y_C)_S}{F + S} = \frac{E \cdot (y_C)_E + R \cdot (x_C)_R}{E + R} \quad (4)$$

Usando o mesmo princípio, pode-se obter o balanço também para o solvente (B), obtendo a equação a seguir:

$$(x_B)_M = \frac{F \cdot (x_B)_F + S \cdot (y_B)_S}{F + S} = \frac{E \cdot (y_B)_E + R \cdot (x_B)_R}{E + R} \quad (5)$$

O fluxo superior ou refinado (R) é composto pelo inerte (cascalho de perfuração) e parte da solução de extrato (E) que permanece retida. Uma propriedade do sistema é justamente a razão entre a massa de solução retida (m_{sol_retida}) e a massa de inerte (m_{inerte}) presente na corrente de refinado (R). A esta propriedade se dá o nome de taxa de retenção (k):

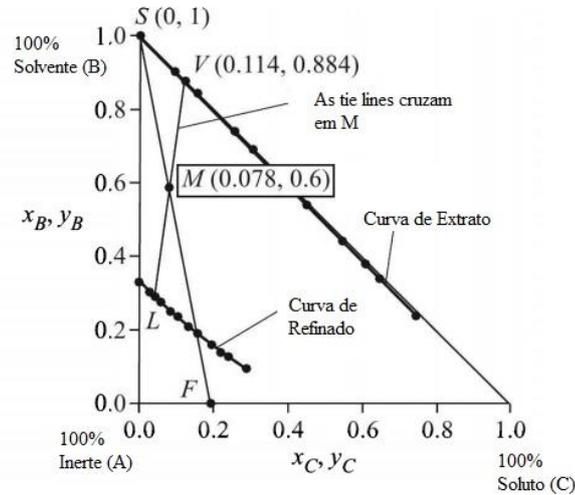
$$k = \frac{m_{sol_retida}}{m_{inerte}} \rightarrow k = \frac{S_{retida}}{I} \quad (6)$$

Através da Figura 9, em consideração a corrente de refinado, e a Equação (6) pode-se relacionar a taxa de retenção com a quantidade de inerte (I) e o refinado (R). Logo é possível obter:

$$R = S_{retida} + I \rightarrow R = k \cdot I + I \rightarrow R = (1 + k) \cdot I \quad (7)$$

As Equações (4) e (5) representam a concentração de soluto e solvente, respectivamente, na mistura (M). Os cálculos apresentados nas Equações (1) a (7) podem ser usados para construir um gráfico do tipo triângulo retângulo, que ajuda no entendimento da extração em diversos cálculos a partir de métodos gráficos. A Figura 10 mostra o gráfico triângulo retângulo que representa a ESL.

Figura 10 - Representação gráfica em triângulo retângulo da ESL



Fonte: Adaptado de Dutta (2009)

O diagrama de Ponchon-Savarit é uma representação gráfica da ESL que ao invés de usar as composições de soluto (C) e solvente (B) usa-se os termos Z_j (em função do inerte – A), Y_C e X_C . Estes termos podem ser definidos através das equações a seguir:

$$\text{Alimentação} \rightarrow (X_C)_{F'} = \frac{(x_C)_F}{(x_B)_F + (x_C)_F}, \quad Z_{F'} = \frac{(x_A)_F}{(x_B)_F + (x_C)_F} \quad (8)$$

$$\text{Solvente} \rightarrow (Y_C)_{S'} = \frac{(y_C)_S}{(y_B)_S + (y_C)_S}, \quad Z_{S'} = \frac{(y_A)_S}{(y_B)_S + (y_C)_S} \quad (9)$$

$$\text{Extrato} \rightarrow (Y_C)_{E'} = \frac{(y_C)_E}{(y_B)_E + (y_C)_E}, \quad Z_{E'} = \frac{(y_A)_E}{(y_B)_E + (y_C)_E} \quad (10)$$

$$\text{Refinado} \rightarrow (X_C)_{R'} = \frac{(x_C)_R}{(x_B)_R + (x_C)_R}, \quad Z_{R'} = \frac{(x_A)_R}{(x_B)_R + (x_C)_R} \quad (11)$$

Neste tipo de representação as correntes utilizadas, (F' , S' , E' e R') são sempre referentes a quantidade de não sólidos na corrente correspondente. Com esta definição pode-se obter as equações para cada corrente:

$$F' = F \cdot (x_C)_F \quad (12)$$

$$S' = S \text{ (devido o solvente ser puro)} \quad (13)$$

$$E' = E \text{ (devido ao extrato não possuir sólidos)} \quad (14)$$

$$R' = R - I \quad (15)$$

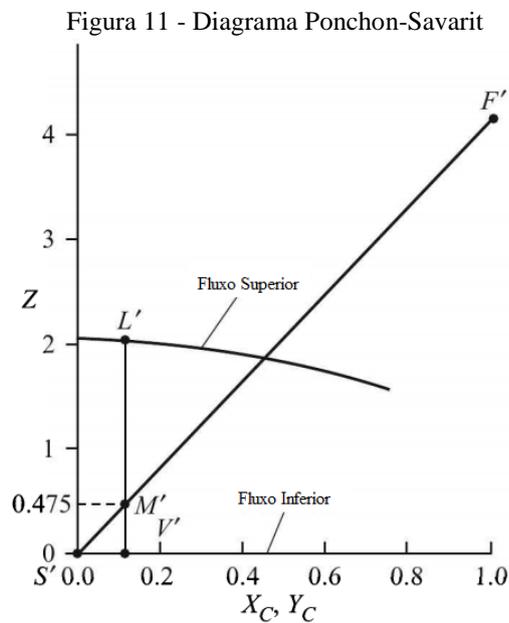
Através do mesmo balanço de massa apresentado nas equações (2), (3) e (4) pode-se modificar para introduzir os termos mostrados nas equações (8) a (15), logo os balanços de massa global e soluto para o diagrama de Ponchon-Savarit é formulado da seguinte forma:

$$F' + S' = V' + L' = M' \quad (16)$$

$$F' \cdot Z_{F'} + S' \cdot Z_{S'} = L' \cdot Z_{L'} + V' \cdot Z_{V'} = M' \cdot Z_{M'} \quad (17)$$

$$Z_{M'} = \frac{F' \cdot Z_{F'} + S' \cdot Z_{S'}}{F' + S'} = \frac{L' \cdot Z_{L'} + V' \cdot Z_{V'}}{L' + V'} \quad (18)$$

O diagrama Ponchon-Savarit pode ser observado na Figura 11:



Fonte: Adaptado de Dutta (2009)

Capítulo 3

ESTADO DA ARTE

3. Estado da Arte

O presente capítulo apresenta um levantamento na literatura dos trabalhos que auxiliaram no entendimento desse estudo e que proporcionaram explicar os resultados, utilizando comparações com os resultados obtidos com os encontrados na literatura.

3.1. Tratamento de cascalho de perfuração

Childs et al. (2005) promoveram um estudo utilizando soluções de tensoativos, à baixas concentrações (< 0,1% em peso), no tratamento de cascalho de perfuração. Utilizando como tensoativo um propoxilato de álcool ramificado (C14-C15), os resultados de remediação se mostraram promissores e obtendo resultados da ordem de 2% a 5% de contaminantes residuais no cascalho. Também concluíram que a adição de metasilicato de sódio na solução contribuiu para a redução da adsorção do tensoativo no cascalho.

Goodarznia e Esmailzadeh (2006) propuseram um estudo de tratamento de cascalho de perfuração, proveniente do campo de gás natural *South Pars* no Irã, através de extração supercrítica com dióxido de carbono (CO₂). Foram obtidos resultados de eficiência mínima de extração de 22,4%, chegando até 29,7%.

Utilizando a técnica de solidificação/estabilização, Leonard e Stegemann (2010) estudaram o uso de cimento Portland para o tratamento de cascalho de perfuração. Foram avaliados os parâmetros como força de compressão, condutividade hidráulica, porosidade, pH do lixiviado e capacidade de neutralização ácida. Resultados mostraram uma redução da força de compressão, assim como o aumento do pH do lixiviado, o que não é interessante ao tratamento, mas foi observado que a mistura pode ser aproveitada como material controlado de baixa força, também conhecidos como preenchimentos fluídos para usos menos exigentes de elevadas forças de compressão.

No trabalho desenvolvido por Yan *et al.* (2011) teve como objetivo o tratamento de cascalho de perfuração usando um processo combinado de lavagem com biotensoativo e posterior bioremediação. Resultados obtidos indicaram remoção de 83% dos orgânicos por lavagem com solução de tensoativos nas condições de razão solução/cascalho de 3:1, 20 minutos o tempo de lavagem, velocidade de agitação de 200 rpm e concentração de biotensoativo (ramnolípido) de 360 mg/L, a 60 °C. A bioremediação usada posteriormente conseguiu a redução dos componentes aromáticos em 60%.

Ball; Stewart e Schliephake (2012), em seu trabalho bibliográfico, fazem um discussão sobre as principais tecnologias para o tratamento de cascalhos de perfuração assim como um

paralelo entre custos, tempo e espaço necessários para instalação dessas tecnologias. Nessas comparações foi observado, por exemplo, que a dessorção térmica e incineração possuem maiores custos de implementação, devido a necessidade de elevadas temperaturas, mas vantagem de necessitar um baixo tempo de tratamento.

Na pesquisa conduzida por Khanpour *et al.* (2014), os autores estudaram uso de extração supercrítica com CO₂ para tratamento de cascalho de perfuração contaminado com fluido não aquoso. Através do estudo de diferentes parâmetros como temperatura de extração (313 a 338 K), pressão (100 a 200 bar), taxa de fluxo de CO₂ e tempo estático (20 a 130 minutos). Os resultados mostraram que a remoção de contaminantes aumenta com o aumento da pressão de extração; que existe uma direta relação da temperatura de extração com a descontaminação do cascalho.

Kogbara *et al.* (2016) propuseram um tratamento de cascalho de perfuração para remoção de hidrocarbonetos e metais pesados simultaneamente. Para isso os autores usaram uma combinação da técnica de solidificação/estabilização com a *bioaugmentation*, que utiliza uma cultura de microrganismos para promover a degradação dos contaminantes. Resultados mostraram a redução de 99% de hidrocarboneto total de petróleo (TPH) alta concentração de microrganismos, mas que não provocou redução dos metais pesados. Em outro cenário, usando menor densidade de microrganismos, foi alcançado a redução de 98% de TPH e baixo teor de metais.

Petri Jr *et al.* (2017) utilizaram um equipamento em escala de laboratório (*scale lab*) para tratar cascalho de perfuração contaminado com óleo da formação utilizando micro-ondas. Inicialmente o cascalho contém 6,76% de óleo e 25,31% de água. Nesse estudo observaram um aumento da vaporização dos componentes do óleo a medida que a temperatura aumenta. Em relação a descontaminação, os resultados obtidos mostraram uma completa descontaminação e um gasto energético na faixa de 2,26 kWh/kg de cascalho.

No estudo conduzido por Petri Jr *et al.* (2019), também usando o princípio de tratamento de cascalho de perfuração por micro-ondas, desenvolveram um equipamento em escala industrial com alimentação contínua capaz de tratar o cascalho em condições de 250 a 750 kg/h de cascalho contaminado e com teor de hidrocarbonetos entre 7,5% a 12,5%. Resultados obtidos mostraram que o equipamento tem capacidade de processar o resíduo a uma taxa até superior aos 750 kg/h de cascalho e que obteve teor residual de contaminantes menos de 0,1% em condições de alimentação de 250 kg/h.

3.2. Tratamentos de sólidos utilizando tensoativos

No estudo desenvolvido por Deshpande *et al.* (1999) os pesquisadores utilizaram 8 tensoativos iônicos e não iônicos na lavagem de solo contaminado com petróleo. Utilizando concentrações de tensoativo tanto abaixo quanto acima da c.m.c. eles estudaram os mecanismos de extração usando tensoativos, *roll up* e solubilização. Os resultados obtidos foram usados para se construir uma metodologia de lavagem de solos usando tensoativos.

Mulligan; Yong e Gibbs (2001) em seu trabalho de revisão demonstraram através de alguns estudos, que o uso de tensoativos na remediação de solos contaminados levaram à elevadas taxas de extração. Os autores recomendam o uso de tensoativos de menor toxicidade possível, ou melhor biodegradáveis, para com isso tornar o processo ainda mais eficiente ambientalmente.

O estudo de Urum; Pekdemir e Gopur (2003) teve como objetivo estudar o comportamento de diversos biotensoativos (aescina, lecitina, ramnolípido, saponina e tanino) e um tensoativo sintético (dodecil sulfato de sódio – SDS) no tratamento de solo contaminado com óleo bruto. Resultados obtidos mostraram que o SDS, ramnolípido e saponina obtiveram 79% de remoção dos contaminantes. Os parâmetros de tempo de lavagem (10 minutos) e temperatura do processo (50 °C) foram os melhores para todos os tensoativos e biotensoativos utilizados, demais parâmetros (concentração de tensoativo/biotensoativo, volume de solução de lavagem e velocidade de agitação) cada sistema teve suas condições ótimas.

Urum; Pekdemir e Çopur (2004) desenvolveram um estudo de tratamento de solos contaminados com petróleo bruto usando tensoativos, comercial e biológico. Usando solo contaminado manualmente por petróleo bruto que foi dividido em dois tipos: um foi submetido a ação da temperatura em forno (50 °C por 14 dias) e outro não. Resultados obtidos pelos pesquisadores mostraram que as variáveis mais importantes foram a temperatura de extração e a concentração de tensoativos (quanto maior o parâmetro, maior o percentual de extração). Resultados também obtidos indicaram percentual de remoção de óleo bruto maiores de 90% e diversas condições de extração. pH e a capacidade de troca catiônica também se mostraram ter influência nesse percentual de extração.

3.3. Outros trabalhos relevantes

Li *et al.* (2012) realizaram um estudo de remediação de sólidos contaminados com petróleo bruto usando uma mistura de solventes orgânicos, n-hexano + acetona (25%). O método conseguiu atingir 90% de extração das frações saturadas, naftênicas e aromáticas, mas nas frações mais pesadas como α -asfaltenos o percentual de extração foi de apenas 60%. Os

melhores parâmetros de extração encontrados foram, baixo tempo de extração (0,5 minuto), quanto maior razão solução/sólido maior a remediação e extração em contracorrente. Otimizando o processo, o percentual de extração atingiu 97% (razão 6:1 e três estágios).

No estudo de caso proposto por Kunze; Romero e Duck (2013) foi utilizada uma mistura bifásica de fluido de perfuração com cascalho visando a injeção no poço usando em zonas de perda circulação. Resultados obtidos no campo de Piceance no oeste de Colorado, nos Estados Unidos, demonstraram que o uso de cascalho de perfuração no combate a perda de circulação é uma boa alternativa para seu uso mais sustentável.

Foroutan *et al.* (2018) estudaram a possibilidade de utilizar o cascalho de perfuração incorporado em agregados na produção de concreto de material de baixa-força (*Low-strength material*). Resultados mostraram que comparando com as amostras de controle, as misturas não apresentarão redução significativa na força de compressão, para alvos de alta pressão (2800, 1200 e 300 psi). Mas em alvos de baixa pressão (80 e 200 psi) houve significativa redução. Determinaram também que a substituição de até 20% de agregados finos, não foi identificado alteração significativa na força de compressão.

3.4. Patentes

A seguir são listadas algumas das patentes referentes ao tratamento de cascalho de perfuração com o intuito de explicar que a problemática desse resíduo é levada em consideração no ambiente acadêmico e industrial.

- i. **WO 2009/018046 A2** - *Tratamento químico de cascalhos de perfuração para reinjeção em formações subterrâneas*. Inventada por Tehrani e George (2009) trabalha com o princípio de fluidizar o cascalho de perfuração usando água e tensoativo, que irá promover a emulsificação da porção oleosa do cascalho. Essa mistura é então reinjetada em formações quando necessárias.
- ii. **US 6,550,552 B1** – *Método de remoção e recuperação de óleo do cascalho de perfuração*. Proposto por Pappa et al. (2003), este método usa diversas etapas de tratamento do cascalho com solvente orgânico com posterior separação de fases utilizando diversos processos de destilação e condensação.
- iii. **WO 2012/033872 A2** – *Tratamento térmico offshore de cascalho de perfuração com alimentação a partir de um sistema de transporte de carga*. McDonald *et al.* (2012) inventaram um sistema de tratamento de descarte de cascalho de perfuração, onde o cascalho pode ser eliminado no mar ou ser reinjetado no poço.

- iv. **US 4,645,608** - *Método de tratamento de cascalho de perfuração contaminado com óleo*. Rayborn (1987) inventou um método que utiliza o contato entre o cascalho contaminado com uma solução de detergente como solvente para promover esse tratamento. Usando vários tensoativos, como: álcoois etoxilados, fenol etoxilados, alquilfenóis etoxilados e combinações entre eles. Após tratamento ocorre a separação e o solvente é tratado e o óleo pode ser reciclado em novo fluido de perfuração.

Através da leitura dos trabalhos sobre o tema, encontrados na literatura, observa-se que a temática de tratar cascalho de perfuração com microemulsão e estudar o comportamento da ESL possui poucos estudos correlatos, explicitando assim uma área de conhecimento a ser melhor explorada e desenvolvida.

Capítulo 4

METODOLOGIA

4. Metodologia

Neste capítulo serão abordadas as metodologias utilizadas no trabalho, assim como os materiais e equipamentos necessários para realização dos experimentos.

4.1. Amostra de cascalho de perfuração estudado

Devido a elevada complexidade de substâncias presentes no cascalho contaminado com o fluido de perfuração parafínico, foi escolhido para os experimentos desse trabalho o cascalho contaminado manualmente, ou seja, cascalho seco e contaminado manualmente com n-parafina, a mesma usada nos fluidos de perfuração.

Todavia foi necessário realizar testes para determinar quais as condições (temperatura e tempo de repouso) para secagem do cascalho contaminado. Para estes testes foi usada a técnica de análise termogravimétrica (TG) que fornece como resultado o percentual da massa da amostra em função da temperatura, assim como o percentual de perda de massa por minuto de análise (%/min) que é denominado derivada da TG (DTG). Foram usadas duas amostras:

- Amostra 1 – *Cascalho contaminado* - cascalho contaminado (cascalho fornecido pela Petrobras SA);
- Amostra 2 – *Cascalho Simulado* – cascalho contaminado seco a 300 °C por 4 horas e depois contaminado com n-parafina (homogeneização manual com bastão de vidro até mistura completa por observação visual), formando um sólido simulado com 10% de n-parafina. Para promover melhor adsorção da n-parafina no cascalho foi deixado em repouso por 48h na geladeira em recipiente fechado;

Com os resultados, foi possível identificar a temperatura em que a n-parafina evapora e, conseqüentemente, otimizar o processo de secagem do cascalho para os estudos posteriores.

4.2. Metodologia para quantificação de n-parafina no cascalho

Inicialmente, foi necessário desenvolver uma metodologia para determinar o teor de parafina no cascalho, contaminado e tratado, a fim de se obter o percentual de extração. Essa metodologia consiste em duas partes:

- i. Usando uma metodologia para promover a extração de 100% dos contaminantes presente no sólido em estudo;
- ii. Identificação do extrato dessa extração através do emprego de uma técnica analítica que quantifique os contaminantes presentes;

A metodologia escolhida para a primeira parte foi a extração por ultrassom. Após o emprego dessa metodologia, foi realizado um estudo para comprovar se essa metodologia realmente promoveu a extração de elevados teores de contaminantes, aproximadamente 100% de extração, através de análises de espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica.

Todavia, para a segunda parte do estudo foram selecionadas algumas técnicas analíticas para promover a quantificação do extrato gerado na primeira parte da metodologia.

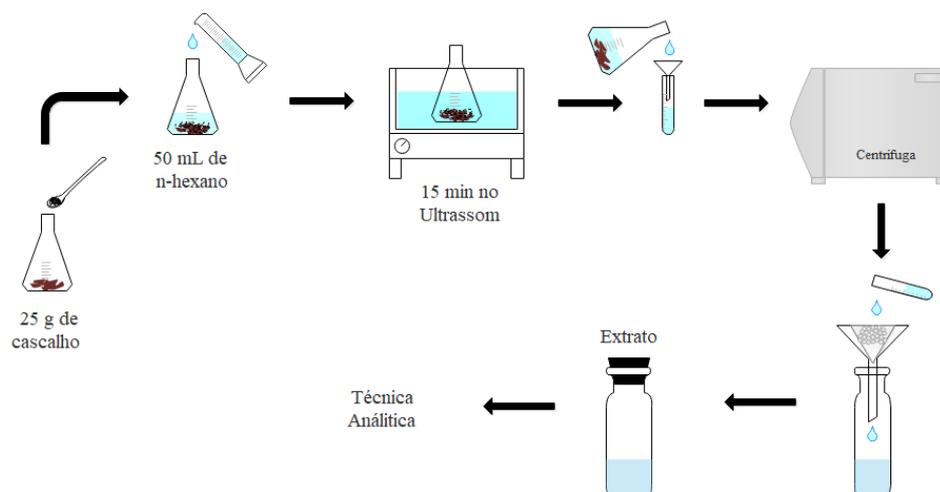
4.2.1. Método de extração por ultrassom (Adaptado de EPA 3550c)

A extração por ultrassom usada neste trabalho foi adaptada do método EPA 3550c e foi proposto por Bezerril (2014), e trata-se de um procedimento de extração de não voláteis e semivoláteis em sólidos, solos, lamas e resíduos (US EPA, 2007). Nessa extração tem-se os seguintes passos:

- i.* Adicionou 25 g de cascalho simulado em um erlenmeyer de 250 ml;
- ii.* Ao erlenmeyer foi adicionado n-hexano (Synth[®]) a uma proporção 2:1, ou seja, 50 ml de n-hexano;
- iii.* A mistura foi colocada em banho de ultrassom (Transsonic 460) por 15 minutos;
- iv.* Após esse tempo foi coletada uma amostra de extrato e colocada na centrífuga (Quimis[®]) por 4 minutos a 2000 RPM, visando a separação das partículas de cascalho que ainda restavam no extrato;
- v.* O extrato centrifugado foi filtrado em papel de filtro qualitativo (J Prolab, 80 g/cm²) usando sulfato de sódio anidro (NaSO₄ - Synth[®]) para retenção de água que ainda possa estar presente no extrato;
- vi.* A amostra filtrada foi colocada em frasco do tipo BTEX, para evitar perda por volatilização e acondicionada na geladeira;
- vii.* Extrato obtido foi analisado através de uma técnica analítica adequada;

A figura 12 é uma representação dessa metodologia.

Figura 12 - Fluxograma da extração por ultrassom (adaptado de EPA 3550c)



Fonte: Autor

4.2.1.1. Avaliação do método de extração por ultrassom

Como a metodologia empregada foi uma adaptação de uma norma (EPA 3550c), se fez necessário um estudo para confirmar se realmente consegue-se remover aproximadamente 100% dos contaminantes voláteis e semi-voláteis.

Para essa quantificação, foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho com refletância total atenuada (*attenuated total reflectance* - ATR). Os procedimentos usados nesses experimentos são listados a seguir:

- i. Inicialmente uma amostra de cascalho de perfuração contaminado, coletado na peneira vibratória em perfuração *onshore* no estado da Bahia – Ba (Brasil) fornecido pela Petrobras SA, foi submetido a temperatura de 100 °C, por 2 horas, para promover a secagem do cascalho;
- ii. Adicionou 25 g do cascalho seco em um erlenmeyer de 250 ml com 50 ml n-hexano e deixou-se em contato por 10 minutos. Após decorrido o tempo foi promovida uma filtração e separado o extrato do refinado, este extrato foi a amostra denominada de *cascalho seco* e este levado à análise no infravermelho;
- iii. Em outro erlenmeyer de 250 ml adicionou-se 22,5 g do cascalho seco (obtido na etapa i.) e 2,5 g de n-parafina, formando um cascalho contaminado com concentração de 10% (m/m), fornecida e usada em fluidos de perfuração pela Petrobras SA. A mistura foi colocada em repouso na geladeira por 48 horas para garantir a adsorção da n-parafina no cascalho. Após decorrido o tempo, foi adicionado 50 ml de n-hexano ao erlenmeyer e deixado em contato por 10 minutos. A mistura foi separada por filtração dando origem

a um extrato e um refinado, este extrato foi denominado de amostra *cascalho + parafina* e submetida a análise no infravermelho;

- iv. Da mesma forma que foi feita na etapa *iii*, uma amostra de cascalho seco (22,5 g) foi contaminada com 2,5 g de parafina, em um erlenmeyer de 250 ml, e posteriormente colocada na geladeira por 48 horas. Esse cascalho contaminado foi submetido ao método de extração por ultrassom, descrito na seção 4.2.1., gerando um extrato e um refinado. Ao refinado, cascalho tratado, foi adicionado 50 ml de n-hexano e posto em contato por 15 minutos no ultrassom, após decorrido o tempo a mistura foi filtrada. O extrato dessa filtração foi denominado de amostra *cascalho ultrassom* e também realizado análise no infravermelho;

4.2.2. Técnicas analíticas para quantificação do teor de parafina

Nesta segunda etapa da metodologia foram estudadas algumas técnicas analíticas para quantificar o teor de parafina nos cascalhos de perfuração tanto contaminados quanto tratados e, assim, viabilizar o cálculo do percentual de extração.

As técnicas estudadas foram o teor de óleos e graxas (TOG), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis), espectroscopia no infravermelho (IV) e cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (CG-FID).

4.2.2.1. Teor de óleo e graxas (TOG)

A análise de TOG foi realizada no equipamento Infracal[®] TOG/TPH Analyzer da Wilks Enterprise e 50 µl da amostra é adicionada a plataforma de leitura do equipamento. Esta leitura é feita por uma radiação no infravermelho específica para identificar ligações do tipo carbono-hidrogênio (C-H) e converter isso em uma absorbância relativa (abs).

Assim foi feita uma curva de calibração de n-parafina em n-hexano para possibilitar a determinação da concentração das amostras de extrato, provenientes da metodologia de extração por ultrassom.

A curva de calibração foi feita usando a absorbância de soluções padrão de n-parafina em n-hexano nas concentrações de 0,4 a 6 g/L (10 soluções padrão). Após obtenção desta curva foi realizado experimento de quantificação do teor de parafina tanto no cascalho contaminado (perfuração *onshore* na Bahia – Brasil) quanto no tratado por microemulsão, seguindo a metodologia proposta por Silva (2015), n-butanol/alkonat L90 (16 %), n-hexano (1%) e água potável (83%).

4.2.2.2. Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS)

O estudo desta técnica foi feito de forma semelhante à empregada nas análises de TOG. Para estas análises foi usado o espectrofotômetro Shimadzu® UV-1800, no comprimento de onda de 273 nm (determinado em teste preliminar de varredura de comprimento de onda), que ao adicionar a amostra na cubeta de quartzo foram feitas leituras de absorbâncias das amostras padrões de concentrações entre 0 e 8000 ppm (13 amostras e o zero) para fazer a curva de calibração.

O extrato proveniente das amostras de extrações por ultrassom foi diluído em n-hexano e feito a análise e usando a curva de calibração foi possível determinar a concentração de parafina nas amostras tanto de cascalho contaminado como de cascalho tratado.

4.2.2.3. Espectroscopia no infravermelho

Seguindo o mesmo procedimento realizado nas técnicas analíticas já citadas, nesta etapa também foi feita uma curva de calibração usando 8 soluções padrão de parafina em hexano com concentrações de 0 a 20000 ppm. O equipamento usado foi o espectrofotômetro modelo IRAffinity-1 da Shimadzu® acoplado com o módulo de reflectância total atenuada (ATR) modelo MIRacle da Pike Technologies®.

Como nos outros experimentos do estudo de técnicas analíticas, foi realizada a análise dos extratos provenientes das extrações por ultrassom e com isso o cruzamento dos resultados com a curva de calibração já obtida.

4.2.2.4. Cromatografia gasosa (CG-FID)

No estudo dessa técnica foi usado o cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (FID) da Thermo Scientific® modelo Trace 1300, coluna do tipo DB-5ms da Agilent Technologies®, vazão de gás de arraste (nitrogênio) de 2,5 ml/min, temperatura do injetor e detector de 220 e 340 °C, respectivamente.

Para esse estudo foi realizada a análise de duas amostras de extrato, ambas obtidas usando o método de extração por ultrassom, dos cascalhos simulado e cascalho tratado com microemulsão de n-butanol/alkonat L90 (16 %), n-hexano (1%) e água potável (83%), com razão C/T = 0,5, sugerido por Silva (2015).

Tabela 1 - BHL dos tensoativos utilizados

Tensoativo	BHL
Alkonat L60	11,5
Alkonat L90	13,4
Alkonat L230	16,9
Ultranex NP 95	13
Ultranex NP 110	13,7
Ultranex NP 230	16,4

O sistema de melhor desempenho foi caracterizado utilizando as propriedades de tensão superficial e tamanho de gotícula. Tensão superficial foi medida utilizando o equipamento tensiômetro modelo QC6000 da SensaDyne Instruments[®], que usa o princípio da pressão máxima de bolha. O tamanho de gotícula foi realizado no equipamento Nanotrak modelo 252 da Micratec[®], e que utiliza o espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering – DLS*) como princípio de funcionamento.

4.4. Estudo da extração sólido-líquido (ESL)

Nesta etapa do trabalho foram estudadas as variáveis do processo de ESL, visando a otimização e as condições ótimas de operação. As variáveis estudadas foram o solvente (sistema microemulsionado), a razão solvente/cascalho, a agitação, o tempo de contato e, finalmente, a reutilização do solvente.

O estudo foi realizado de forma sistemática, ou seja, após determinar o melhor solvente este será o usado nos estudos subsequentes de cada variável até encontrar um conjunto de parâmetros otimizados final, ou seja, escolhido o melhor solvente ele foi usado no estudo de razão, que por sua vez esse sistema com a melhor razão foi usado no estudo da velocidade de agitação e etc.

4.4.1. Influência do solvente (sistema microemulsionado) na ESL

Foram estudadas as microemulsões como solventes da ESL, avaliando assim o melhor sistema para o tratamento do cascalho de perfuração. Os sistemas utilizados são os encontrados no estudo dos tensoativos, ou seja, os tensoativos mostrados na Tabela 1 que formaram microemulsão no ponto apresentado.

Neste estudo foram realizados ensaios em triplicata e os parâmetros de extração são observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de extração para determinar o melhor sistema microemulsionado

Parâmetro	Condição
Tempo de Contato	10 minutos
Razão microemulsão / cascalho	1:1 (25 g/25 g)
Agitação	Sem agitação

Fonte: autor

O procedimento experimental realizado é detalhado a seguir:

- i. Para início de estudo foi feito o cascalho simulado à 10% de contaminação com n-parafina (m/m);
- ii. O cascalho simulado foi tratado com os sistemas microemulsionados testados e sob as condições apresentadas na Tabela 2;
- iii. Após isso, o cascalho tratado (refinado) e a microemulsão (extrato) foram separados por filtração;
- iv. Tanto o cascalho simulado como o cascalho tratado foram submetidos a metodologia de extração por ultrassom para determinar o percentual de extração usando a melhor técnica analítica (item 4.1.2.);

O sistema com melhor desempenho foi submetido a testes de caracterização de tamanho de gotículas (nm) e tensão superficial (mN/m).

4.4.2. Influência da razão microemulsão/cascalho contaminado na ESL

Após determinar o sistema microemulsionado mais adequado para ser usado como solvente, foi realizado o estudo para determinar em que proporção esse sistema deve ser usado para otimizar a extração e como tal reduzir ao máximo a quantidade de solvente usada.

Foi realizado o teste em triplicata para as razões relacionadas na Tabela 1, ou seja, razão microemulsão/cascalho (massa/massa) de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0. Este estudo foi realizado nos parâmetros listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de extração para determinar a melhor razão microemulsão/cascalho

Parâmetro	Condição
Tempo de contato	10 minutos
Agitação	Sem agitação
Massa de cascalho	25 g

Fonte: autor

O procedimento experimental desse estudo é detalhado a seguir:

- i. Inicialmente foi preparado o cascalho simulado contaminado a uma concentração de 10 % (m/m). Amostra desse cascalho foi tratada por extração por ultrassom e o extrato analisado pela melhor técnica analítica estudada;
- ii. Foi utilizado nos experimentos o sistema microemulsionado de melhor desempenho encontrado na metodologia descrita no item 4.4.1.;
- iii. Foram realizados os experimentos em triplicata para cada razão microemulsão/cascalho (0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0) e os parâmetros utilizados foram apresentados na Tabela 3;
- iv. Cascalhos tratados foram submetidos a extração por ultrassom e o extrato desse processo foi analisado pela técnica analítica estudada que apresentou o melhor resultado. Assim foram obtidos os percentuais de extração;

4.4.3. Influência da velocidade de agitação na ESL

Todos os estudos, até então realizados, foram conduzidos com velocidade de agitação nula, mas devido à importância dessa variável na ESL foi realizado também um estudo sobre o efeito dessa velocidade no percentual de extração.

O estudo sobre esta influência foi realizado em um banho maria Dubnoff (TE-053 da Tecnal[®]) com plataforma vibratória com agitação horizontal, onde foi medido o número de ciclos de agitação (*strokes – stks*) (quantas vezes por minuto o erlenmeyer saía e retornava a sua posição original, após a movimentação horizontal).

As agitações estudadas foram de 48, 84 e 132 stks e os parâmetros usados nas extrações podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de extração no estudo da velocidade de agitação do sistema

Parâmetro	Condição
Tempo de contato	10 minutos
Massa de cascalho	25 g

Fonte: autor

O procedimento experimental deste estudo é descrito a seguir:

- i. Como os estudos anteriores, iniciou-se com o preparo do cascalho simulado de forma semelhante aos demais, cascalho seco com 10% (m/m) de n-parafina. Amostra de cascalho foi tratada com a metodologia de extração por ultrassom para determinar o percentual inicial de parafina;
- ii. O solvente usado no estudo foi o sistema microemulsionado mais adequado de acordo com o resultado encontrado no item 4.4.1.;

- iii. A razão de cascalho/microemulsão foi aquela que mostrou melhor desempenho na ESL, resultado obtido no estudo descrito pelo item 4.4.2.;
- iv. Foram usados três tipos de velocidade de agitação 48, 84 e 132 stks, todos realizado em triplicata;
- v. Após tratamento com os sistemas microemulsionados, todos os cascalhos foram submetidos a extração por ultrassom e o extrato analisado pela técnica analítica escolhida como a melhor, resultado do estudo descrito no item 4.1.2.;
- vi. Com os resultados, foi possível determinar a influência da velocidade de agitação na ESL;

4.4.4. Influência do Tempo de contato na ESL

Obtidos os resultados dos estudos anteriores, melhor solvente, melhor razão microemulsão/cascalho e a influência da agitação, foi possível atingir um conjunto de variáveis otimizadas para os estudos finais.

Todos estes estudos realizados anteriormente foram feitos com tempo de contato padrão de 10 minutos, logo foi necessário um estudo para identificar a influência do tempo de contato na extração no percentual de extração e possibilitar o uso do menor tempo possível.

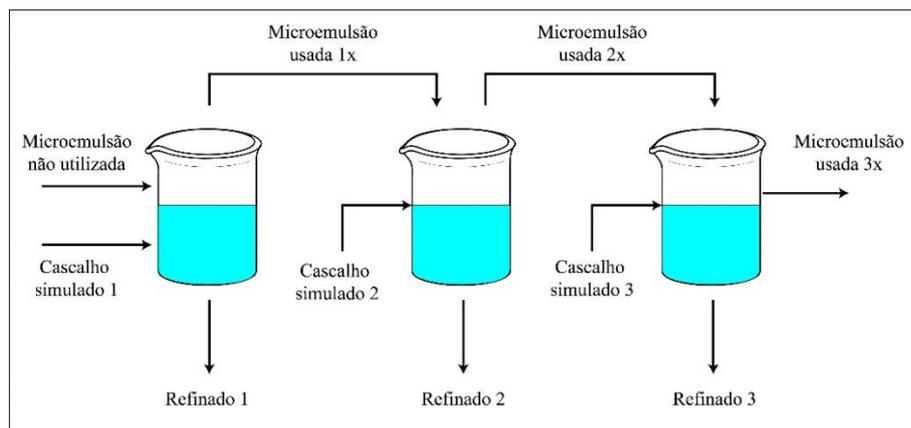
Os tempos de contato estudados foram de 1, 10, 20, 40, 80 e 160 minutos e a massa de cascalho simulado nas extrações de 25 g. O procedimento experimental usado nesse estudo é detalhado a seguir:

- i. 25 gramas de cascalho simulado (como feito nos experimentos anteriores) foi colocado em contato com o sistema microemulsionado, resultado do estudo detalhado no item 4.4.1.;
- ii. A razão microemulsão/cascalho foi a encontrada no estudo descrito pelo item 4.4.2.;
- iii. A velocidade de agitação usada foi a que obteve melhor resultado no estudo descrito no item 4.4.3.;
- iv. Para o estudo do tempo de contato foram escolhidos tempos de 1, 10, 20, 40, 80 e 160 minutos e em triplicata, visando uma melhor confiabilidade no estudo;
- v. Amostras de cascalho simulado (triplicata) e as amostras de cascalho tratado foram submetidos a extração por ultrassom e o extrato analisado na melhor técnica analítica estudada anteriormente (item 4.1.2.);

4.4.5. Estudo da reutilização da microemulsão

Este estudo teve como objetivo identificar a capacidade de carga da microemulsão como solvente, ou seja, a capacidade de reutilização do solvente em outras extrações até sua saturação. Todavia, visou promover a economia de solvente. A Figura 15 ilustra o procedimento dessa reutilização.

Figura 15 - Ilustração do processo de reutilização da microemulsão



Fonte: autor

Nessas extrações foram usados os parâmetros de ESL estudados anteriormente já otimizados. Para entendimento do que acontece na microemulsão reutilizada, são realizados testes de caracterização (tensão superficial e tamanho de gotículas) em todas as microemulsões reutilizadas e comparados com os resultados obtidos com a microemulsão virgem.

Tanto o cascalho simulado como os cascalhos tratados em cada etapa foram submetidos a extração por ultrassom e os extratos submetidos a análise, como as extrações dos estudos anteriores.

4.4.6. Cálculos e representações gráficas da ESL

Para construção das representações gráficas da ESL, diagrama triangular e Ponchon-Savarit, foram realizados os experimentos de extração usando os parâmetros otimizados encontrados nos estudos anteriores realizados nesse trabalho, e descritos nas metodologias já apresentadas. Este estudo foi feito de acordo com a descrição a seguir:

- i. Cascalho seco foi contaminado com n-parafina nas concentrações aleatórias (abaixo de 10%) de nominadas de cascalho simulado A, B, C e D;
- ii. As amostras de cascalho simulado, em triplicata, foram tratadas com o sistema microemulsionado nos parâmetros de extração encontrados nos estudos anteriormente descritos;

- iii.* Amostras dos cascalhos tratados e simulados foram submetidos a extração por ultrassom e depois os extratos foram analisados por técnica analítica encontrada no estudo descrito pelo item 4.1.2.;

Para os cálculos de ESL são necessários dados de concentração do soluto nas correntes de alimentação, extrato e refinado. Esta concentração foi obtida a partir de uma curva de calibração de n-parafina em n-hexano em concentrações conhecidas (1%, 2%, 4%, 8%, 10% e 15% m/m) gerando assim uma função de concentração e a resposta obtida pela análise na melhor técnica encontrada (item 4.1.2.). Com esses dados, e usando as equações (2) a (18) foi possível a obtenção dos diagramas representativos em estudo, o triangular e Ponchon-Savarit.

Para os cálculos de extração sólido-líquido é necessário a taxa de retenção do inerte. Para tal foi realizado experimento de retenção de solução retida no refinado:

- i.* Preparação de soluções de concentração de 4%, 6%, 8% e 10% de n-parafina em microemulsão, simulando a solução retida;
- ii.* Em um tudo de ensaio adiciona-se 2 gramas de cascalho seco (inerte);
- iii.* Goteja-se a solução no inerte até a formação de menisco persistente acima do cascalho, realizou-se este procedimento em duplicata para cada solução retida em estudo (8 amostras);
- iv.* A amostra foi centrifugada a 2000 RPM por 5 minutos para retirar excesso de solução.
- v.* Através do balanço de massa é possível determinar a taxa de retenção (k) em cada sistema (Equação 6);

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

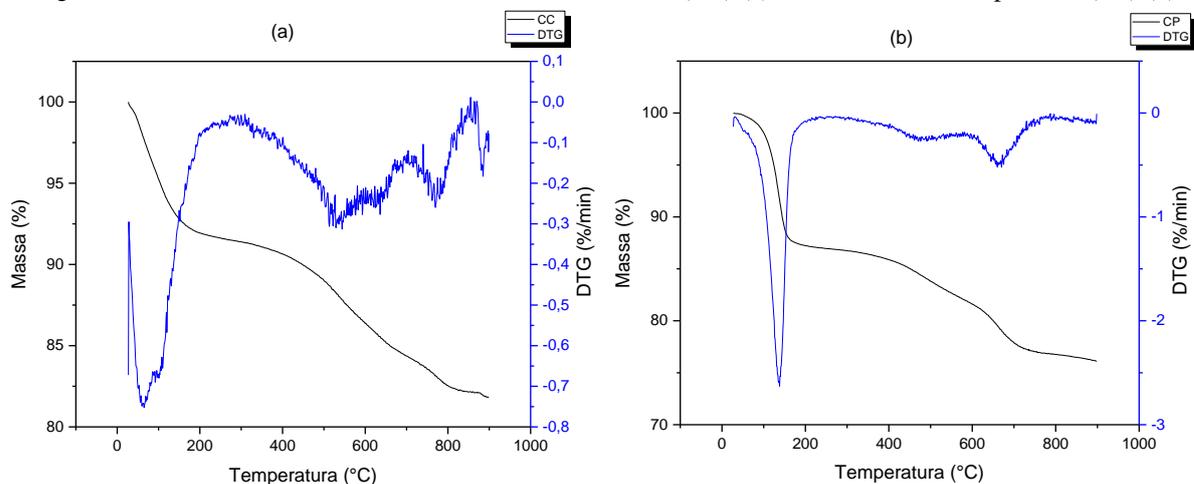
5. Resultados e Discussões

Neste capítulo apresenta-se e discute-se os resultados obtidos através dos experimentos detalhados no capítulo 4.

5.1. Estudo das amostras de cascalho utilizadas

As amostras de cascalho contaminado e cascalho seco + n-parafina foram submetidas a análise termogravimétrica, com o intuito de identificar a melhor temperatura a ser usada na secagem do cascalho, apresentaram os resultados mostrados na Figura 16.

Figura 16 - Gráficos de TG e DTG do cascalho contaminado (CC) (a) e cascalho seco + n-parafina (CP) (b)



Fonte: autor

Na Figura 16 pode-se observar que para a amostra de cascalho contaminado (CC) a maior perda de massa acontece entre 50 e 150 °C, principalmente se for analisada a DTG. Outra perda de massa significativa acontece acima de 500 °C identificado pela TG.

Analisando as curvas de TG e a DTG do cascalho seco contaminado com n-parafina (CP) (b), Figura 16, é visível a perda de massa concentrada entre as temperaturas de 100 a 150 °C, tanto pela curva de TG e ainda mais pela curva de DTG.

Ainda analisando as curvas de TG e DTG, observa-se que a perda de massa no cascalho simulado com aquecimento de até 50 °C foi de apenas 0,2%, o que mostra a estabilidade do cascalho simulado a temperaturas normais de trabalho. Já o cascalho contaminado apresentou queda de 2% da sua massa, na faixa de até 50 °C, observando que a uma influência maior da temperatura nos resultados de tratamento. Logo é mais uma evidência que o uso de cascalho simulado é mais aconselhado em detrimento do cascalho contaminado.

Comparando os resultados obtidos nos dois gráficos fica identificado que a temperatura ideal para secagem do cascalho contaminado é em torno de 150 °C. Para garantir melhor secagem, e assumido como tempo de secagem 4 horas. Além disso, foi estabelecido que o tempo de contato entre o cascalho seco e a n-parafina não pode ser inferior a 48 horas, com resfriamento (4 a 10 °C), para reduzir a perda de componentes por volatilização.

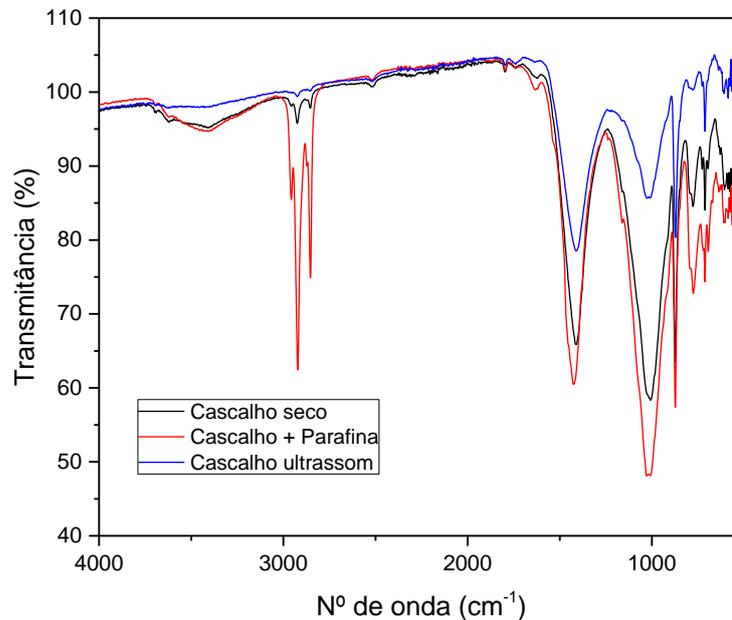
5.2. Metodologia para análise do teor de n-parafina

Como apresentado no Capítulo 4, para se determinar o teor de n-parafina no cascalho, seja tratado ou contaminado, foi necessário otimizar e confirmar se o uso da extração por ultrassom era viável como referência e qual seria a melhor técnica analítica para determinar o percentual de extração.

5.2.1. Viabilidade da extração por ultrassom

Realizou-se análise no infravermelho para verificar a presença de n-parafina em diferentes amostras de cascalho. Os resultados das análises no infravermelho das amostras de cascalho estudadas e citadas no item 4.1.1.1. (Página 37) são apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Espectros de infravermelho das amostras de cascalho em estudo



Fonte: autor

Analisando o gráfico da Figura 17, observa-se os picos entre 2800 e 3000 cm^{-1} , número de onda este referente ao estiramento da ligação C-H (STUART, 2004). A amostra de *cascalho + parafina* (espectro vermelho) é a que possui maior nível de contaminação, caracterizado pela

intensidade do pico e menor transmitância, o que é coerente, pois foi a amostra contaminada com n-parafina.

É possível determinar também que a secagem do cascalho não removeu totalmente a n-parafina, visto que o espectro da amostra de cascalho seco ainda possui um pico pequeno (espectro preto no gráfico da Figura 17). Todavia o procedimento de secagem do cascalho (100°C por 2 horas) será melhor detalhado no decorrer desse capítulo e este resultado foi considerado como resultado preliminar.

A amostra de *cascalho ultrassom* não apresentou pico de estiramento C-H, o que mostra que a metodologia de ultrassom conseguiu extrair quase que 100% do contaminante, n-parafina. Logo determina-se que a metodologia de extração por ultrassom pode ser usada como padrão de maior extração possível, ou seja, esta metodologia pode ser usada como base para se determinar os teores de n-parafina nos cascalhos tanto simulados quanto tratados, e/ou percentual de extração.

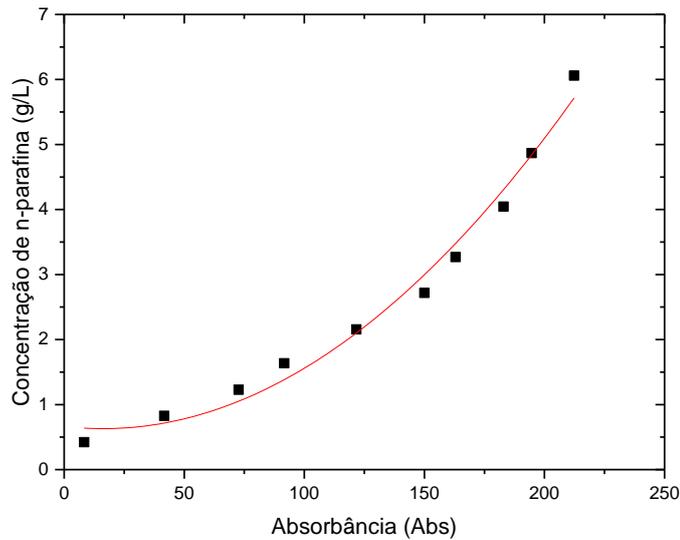
5.2.2. Estudo das técnicas analíticas para quantificação de n-parafinas

Na metodologia de extração por ultrassom o extrato final obtido é uma mistura dos contaminantes do cascalho em n-hexano, este extrato foi analisado por diferentes técnicas analíticas visando a identificação daquela que melhor se adequa e que possa ser usada nos experimentos posteriores. No Capítulo 4 foram apresentadas as metodologias de cada técnica estudada e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.2.2.1. Estudo do uso do teor de óleos e graxas (TOG)

Nesse estudo o primeiro passo foi a obtenção da curva de calibração da concentração de n-parafina em função da absorbância obtida na leitura do TOG. A curva de calibração encontrada pode ser observada na Figura 18.

Figura 18 - Curva de calibração para determinação do teor de n-parafina através do TOG



Fonte: autor

Analisando a Figura 18 observa-se que a linha de tendência é da forma polinomial de grau 2 na curva de calibração, com $R^2 = 0,98$. Esse resultado mostra um comportamento polinomial com alto grau de ajuste e a Equação (19) mostra a linha de tendência obtida.

$$[g / L] = 1,32 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 0,00427 \cdot x + 0,6641 \quad (19)$$

Onde x é a absorvância obtida na análise do TOG.

O extrato obtido do cascalho contaminado utilizando a extração por ultrassom obteve absorção média (em triplicata) de $194,5 \pm 5,89$ e aplicando a equação (19) pode-se obter uma concentração de n-parafina de 4,83 g/L.

Todavia a amostra de cascalho contaminado tratado com microemulsão, com parâmetros de extração de razão microemulsão/cascalho = 1,0; tempo de contato = 10 minutos e agitação de 300 RPM, e depois submetido a extração por ultrassom, analisado por TOG e obteve absorvância média de $211 \pm 1,88$ o que corresponde a uma concentração de 5,64 g/L de n-parafina.

Observa-se que a concentração de n-parafina no cascalho após o tratamento está maior que o cascalho contaminado o que é incoerente, visto que com a ação do sistema microemulsionado deveria ter ocorrido redução nessa concentração.

Após diversos outros testes semelhantes, concluiu-se que o equipamento utilizado não estava em perfeitas condições e com isso não promovia uma leitura coerente com o esperado. Como proposto por Silva (2015) o uso do TOG foi eficiente e obteve bons resultados na determinação do teor de contaminantes, mas o equipamento usado neste trabalho (diferente do

trabalho de Silva, 2015) não apresentou os mesmos resultados. Portanto, não será usado na quantificação de n-parafina do cascalho.

5.2.2.2. Estudo do uso da espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS)

Este estudo seguiu a mesma metodologia da utilizada no estudo do uso do TOG na quantificação. No uso do UV-Vis foi feita uma curva de calibração da concentração de n-parafina em função da absorbância obtida na análise.

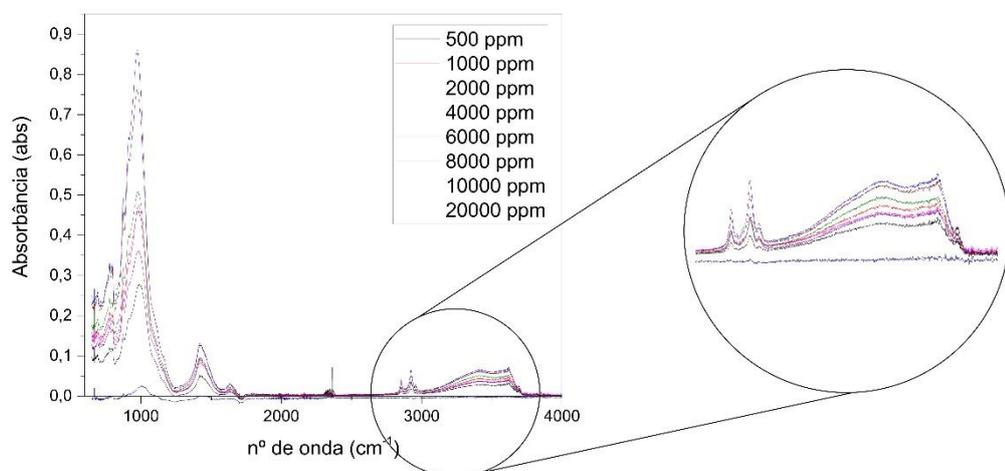
Os resultados obtidos não foram satisfatórios devido à baixa sensibilidade da técnica, pois só ocorreu identificação de absorbância apenas em concentrações muito maiores que as necessárias para o estudo. Apenas no padrão de 8000 ppm foi possível obter uma absorbância maior que zero, de 0,017.

Concluiu-se que essa técnica não pode ser usada nesse tipo de estudo, pois não foi possível obter a curva de calibração necessária para quantificação dos teores de n-parafinas nos extratos.

5.2.2.3. Estudo do uso da espectroscopia no infravermelho

A curva de calibração obtida por análise no infravermelho pode ser observada na Figura 19. Analisando os picos na região de número de onda característica, 2800 a 3000 cm^{-1} , foi observada a não linearidade da curva, visto que se tem amostras com absorbâncias altas para pequenas concentrações, ou seja, a análise mostrou inconsistência na curva de calibração obtida.

Figura 19 - Espectros no infravermelho dos padrões de n-parafina em n-hexano



Fonte: autor

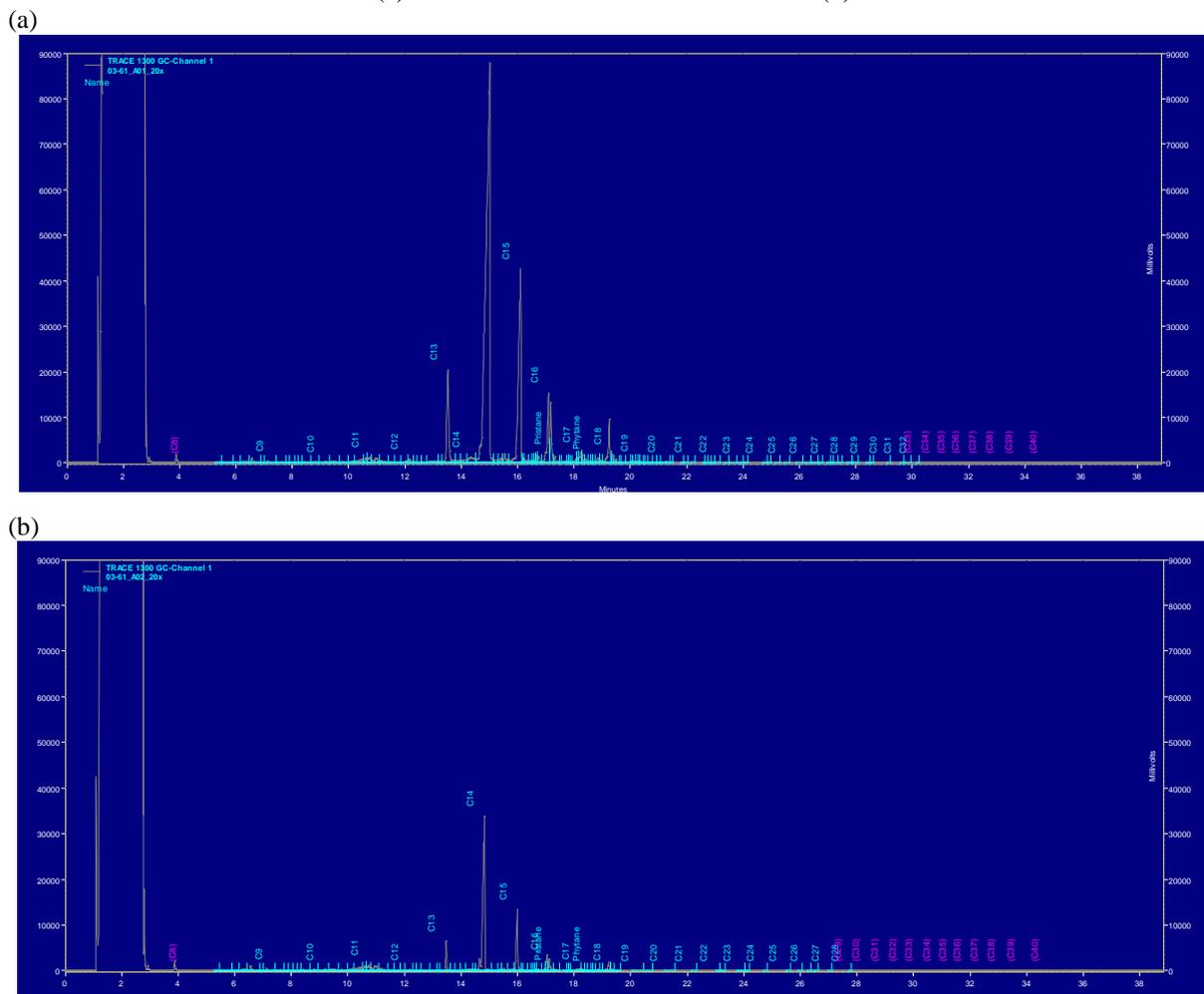
Conclui-se que a técnica de infravermelho não foi a mais adequada para quantificação de n-parafina, mas que pode ser usada de forma qualitativa como mostrado no item 5.1.1.

5.2.2.4. Estudo do uso da cromatografia gasosa (CG-FID)

As duas amostras de extratos em estudo, cascalho contaminado e cascalho tratado por microemulsão, foram analisadas no CG-FID. Antes de analisá-las foi necessário promover a diluição desse extrato na ordem de 1:30 para se adequar a sensibilidade da técnica.

Os cromatogramas das amostras analisadas podem ser observados na Figura 20.

Figura 20 - Cromatogramas das amostras de cascalho contaminado com n-parafina (a) e cascalho tratado com microemulsão (b)



Fonte: autor

Analisando os cromatogramas da Figura 20 observa-se que ocorre uma quantificação do teor de parafina e, além disso, é possível identificar que a n-parafina usada no fluido de perfuração é predominantemente composta por hidrocarbonetos C13, C14, C15 e C16.

Pode-se observar ainda, comparando os cromatogramas, que o cascalho tratado teve uma redução significativa nas áreas dos picos referentes aos contaminantes. Logo pode-se usar a cromatografia gasosa (CG-FID) como técnica analítica para quantificar esse tratamento. Além disso, é possível calcular o percentual de extração usando a área dos picos mais intensos ou de maiores concentrações.

5.3. Escolha dos tensoativos

Foram testados 6 tensoativos, Alkonat[®] L 60, L 90 e L 230; Renex[®] Np 95, Np 110 e Np 230, e utilizou-se no ponto de microemulsão tomado como referência (FA= 83%, C/T= 16% e FO=1%), e todos eles formaram microemulsão (Winsor IV) e estão aptos a serem usados nos estudos de ESL.

Na formação dos sistemas microemulsionados foram observadas características específicas de cada sistema. Os tensoativos de maior grau de etoxilação (Renex[®] Np 230 e Alkonat[®] L 230), naturalmente sólidos, apresentaram dificuldade de solubilização e, conseqüentemente, maior dificuldade de formação da microemulsão.

Todavia os tensoativos com menor grau de etoxilação (Renex[®] Np 95 e Alkonat[®] L 60) apresentaram rápida solubilização, mas alta formação de espuma na preparação dos sistemas. Mesmo com essas especificidades, foi desenvolvido o estudo de extração com os seis sistemas em estudo.

5.4. Estudo da extração sólido-líquido no tratamento de cascalho

Os resultados obtidos nos estudos referentes a todas as variáveis da ESL estudadas são apresentados e discutidos neste tópico.

5.4.1. Influência do solvente na ESL

Os seis sistemas microemulsionados estudados foram usados como solvente na extração sólido-líquido, como descrito na metodologia no item 4.4.1., assim como os parâmetros de extração. O ponto de microemulsão usado pode ser observado na Tabela 5.

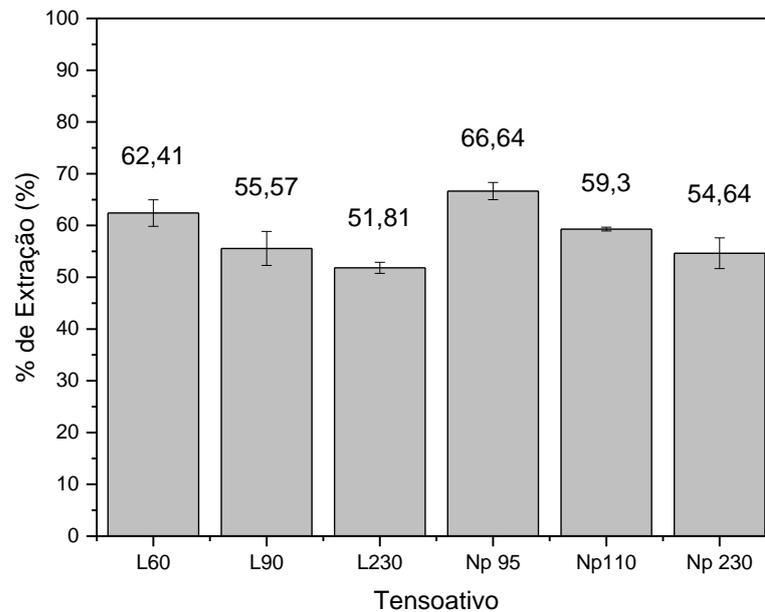
Tabela 5 - Ponto de microemulsão dos sistemas utilizados como solvente na ESL

Componente	Composição (%)
Água potável	83,00
n-butanol	5,33
n-hexano	1,00
Tensoativo	10,67

Fonte: Autor

Após análise de CG-FID e do tratamento dos dados das áreas dos cromatogramas foram obtidos os percentuais de extração de cada sistema em estudo e são apresentados na Figura 20, com o respectivo desvio padrão.

Figura 21 - Percentual de extração (%) de n-parafina por microemulsões contendo Alkonat[®] L 60, L 90 e L 230; Renex[®] Np 95, Np 110 e Np 230.



Fonte: autor

Analisando o gráfico da Figura 21 observa-se que o percentual de extração é inversamente proporcional ao grau de etoxilação do tensoativo e, conseqüentemente, quanto maior o BHL do tensoativo menor é o percentual de extração (BHL dos tensoativos pode ser visto na Tabela 1). Esse comportamento é provavelmente devido ao fato de que os tensoativos não-iônicos com baixo BHL possuem melhor interação com os componentes orgânicos como as n-parafinas presentes no cascalho.

Analisando a Figura 21 observa-se que os tensoativos à base de nonilfenóis etoxilados (Renex[®] Np 95, Np 110 e Np 230) apresentaram melhores percentuais de extração em comparação aos tensoativos à base de álcoois laurílicos etoxilados (Alkonat[®] L60, L90 e L230), mas apesar de haver essa diferença, não é suficiente para escolher um nonilfenól etoxilado como tensoativo devido a presença de um anel benzênico em sua composição e, portanto, mais tóxico que um álcool laurílico etoxilado.

Dentre os tensoativos derivados de álcool laurílico etoxilado o que apresentou melhor percentual de extração foi o Alkonat[®] L60. Mas devido ao fato de que na formação do sistema microemulsionado ocorreu formação de espuma em excesso e a diferença entre ele o Alkonat[®] L90 não é muito expressiva, foi escolhido como o melhor sistema àquele que utiliza o tensoativo Alkonat[®] L90.

Além disso, pensando em uma melhor eficiência de extração e também possuir boa separação do soluto do solvente após a extração, o tensoativo de melhor resultado foi o Alkonat[®] L 90, pois possui um BHL intermediário e permite certa afinidade com a água e com isso a possibilidade de auxiliar na separação da microemulsão e da n-parafina, quando comparado com o tensoativo Alkonat[®] L 60.

Escolhido o melhor sistema, usando o tensoativo Alkonat[®] L 90, foram feitas análises de caracterização para este sistema microemulsionado, como tensão superficial e tamanho de gotículas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades do sistema microemulsionado utilizando o tensoativo Alkonat[®] L 90

Tensão superficial	30,0 mN/m
Tamanho de gotículas	6,14 nm

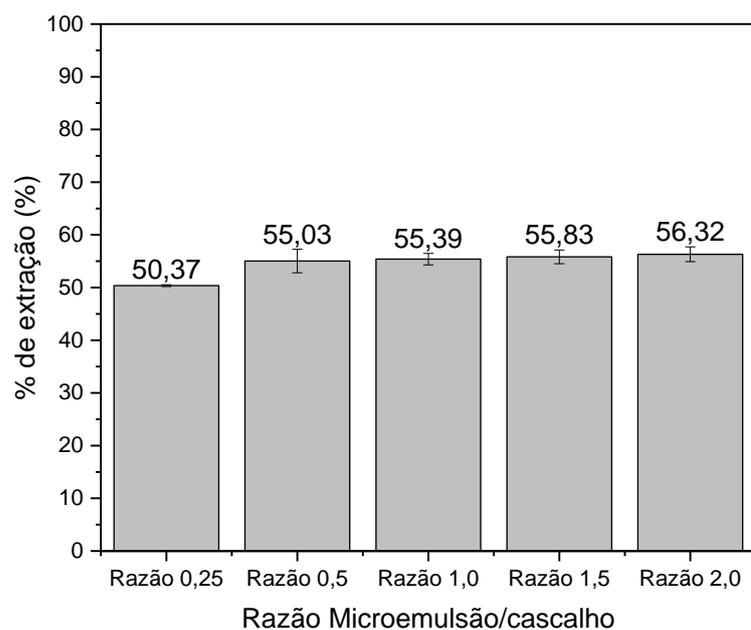
Fonte: autor

5.4.2. Resultados do estudo da razão microemulsão/cascalho

Após identificar o melhor sistema microemulsionado para usar como solvente na ESL, a segunda variável estudada foi a razão de microemulsão/cascalho com o intuito de otimizar a quantidade de microemulsão mínima para se promover uma extração eficiente.

Na Figura 22 encontram-se os resultados obtidos para as razões estudadas, assim como os respectivos desvios padrões, e pode-se observar que quase todas as razões atingiram o mesmo percentual de extração.

Figura 22 - Percentuais de extração de n-parafina (%) do cascalho contaminado em função da razão microemulsão/cascalho



Fonte: autor

Analisado a Figura 22 observou-se que apenas o percentual de extração usando a razão de 0,25 obteve um resultado diferente dos demais, isto provavelmente acontece devido ao baixo volume de solvente e com isso a menor interação microemulsão – cascalho, mas o valor obtido também não é tão diferente dos demais o que mostra a necessidade de pouco solvente para promover a extração e que o aumento do mesmo não vai gerar resultados melhores.

Através dos resultados apresentados na Figura 22 pode-se concluir que o percentual de extração aumenta com o aumento da razão microemulsão/cascalho, mas esse aumento não foi tão significativo e devido ao gasto elevado de microemulsão não é vantajoso usar, por exemplo, uma razão de 2,0 visto que uma razão de 1,0 resultará em um percentual de extração semelhante.

Nas extrações com razões baixas, 0,25 e 0,5, foram identificados problemas na separação do cascalho e da microemulsão. Assim, tendo em vista que as percentagens de extração são semelhantes e os problemas de separação identificados, definiu-se que a razão de melhor resultado foi a razão microemulsão/cascalho igual a 1,0.

5.4.3. Estudo da influência da velocidade de agitação

Os estudos anteriormente descritos permitiram encontrar uma série de parâmetros otimizados para a ESL em estudo. Logo para este estudo da velocidade de agitação foram utilizados os seguintes parâmetros de extração apresentados na Tabela 7.

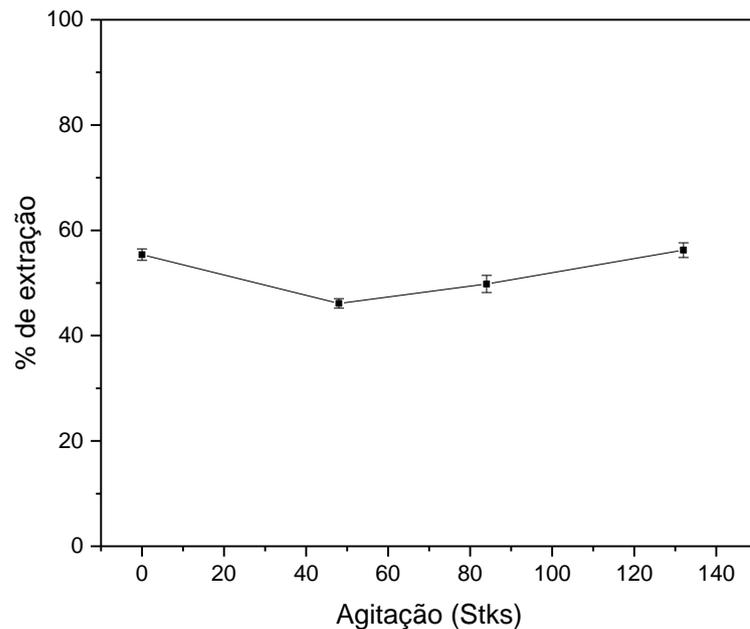
Tabela 7 - Parâmetros de extração para estudo da velocidade de agitação

Parâmetro	Condição
Tempo de contato	10 minutos
Sistema	Tensoativo Alkonat® L 90
Razão microemulsão/cascalho	1,0
Massa de cascalho	25 g

Fonte: autor

Através da metodologia apresentada na apresentada no item 4.4.3., os resultados obtidos podem ser observados no gráfico da Figura 22 para as agitações estudadas de 48, 84 e 132 stks, como seus desvios padrões correspondentes.

Figura 23 - Percentual de extração de n-parafina (%) em função da velocidade de agitação (0, 48, 84 e 132 stks)



Fonte: autor

Analisando os resultados apresentados na Figura 23 pode-se observar um comportamento de redução do percentual de extração quando comparados com os resultados na ausência de agitação e com agitação de 48 stks. Esse comportamento ocorre provavelmente devido ao tipo de agitação utilizado, deslocamento horizontal, pois em baixas velocidades de agitação se tem provavelmente a formação de uma película na parte superior do cascalho, dificultando o melhor contato entre o sistema microemulsionado e o cascalho. Em seguida, ocorre um comportamento pelo qual ocorre aumento do percentual de extração como o aumento da velocidade de agitação.

Essa película deve ser formada pelo sistema microemulsionado e partículas muito finas do cascalho que forma uma camada pouco permeável e restringir a interação entre solvente e sólido. A partir do momento que se promove o aumento da velocidade de extração se observa o aumento da interação entre as fases e com isso um aumento do percentual de extração, devido provavelmente pela à agitação das partículas sólidas, o que não permite a formação da película impermeável.

O aumento da velocidade de agitação não pode ser muito grande porque pode promover deterioração dos sólidos da amostra, mas em nenhuma das agitações estudadas mostrou essa deterioração, logo foi escolhido como ponto ótimo a agitação de maior velocidade estudada que foi de 132 stks.

5.4.4. Estudo da influência do tempo de contato

O tempo de contato é muito importante na ESL, pois com ele ocorre maior interação solvente e sólido e com isso um provável aumento no percentual de extração do soluto.

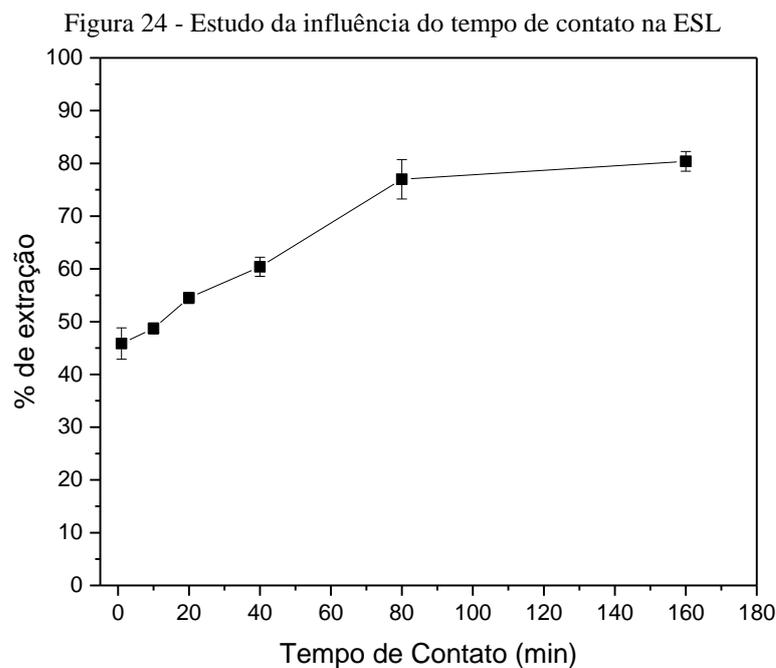
Este estudo foi conduzido com os parâmetros, já otimizados, listados na Tabela 8. Os tempos de contatos estudados foram de 1, 10, 20, 40, 80 e 160 minutos, visando mostrar o comportamento da ESL desde tempos de contato baixos até tempos de contato mais altos e com isso otimizar o processo para ocorrer no menor tempo possível.

Tabela 8 - Parâmetros da ESL otimizados para estudo do tempo de contato

Parâmetro	Condição
Agitação	132 stks
Sistema	Tensoativo Alkonat® L 90
Razão microemulsão/cascalho	1,0
Massa de cascalho	25 g

Fonte: autor

Os resultados de percentual de extração em função do tempo de contato podem ser observados no gráfico da Figura 24, com seus respectivos desvios padrões.



Fonte: autor

Analisando os resultados apresentados na Figura 24 observamos que a extração ocorre rapidamente, ou seja, com 1 minuto de extração pode-se obter resultados de percentual de extração intermediário (45,8%). Com o aumento do tempo de extração foi observado um aumento acentuado do percentual de extração, atingindo maior percentual no maior tempo de contato estudado, 80,37% e 160 minutos, mas devido a possibilidade de se obter, com 80 minutos de extração, um percentual de extração maior que 76%, foi escolhido como o tempo de extração mais viável.

5.4.5. Influência da reutilização da microemulsão

Após a otimização dos parâmetros de extração e a partir das condições ótimas realizou-se o estudo da reutilização da microemulsão. Na Tabela 9 são mostradas as variáveis e seus respectivos pontos otimizados.

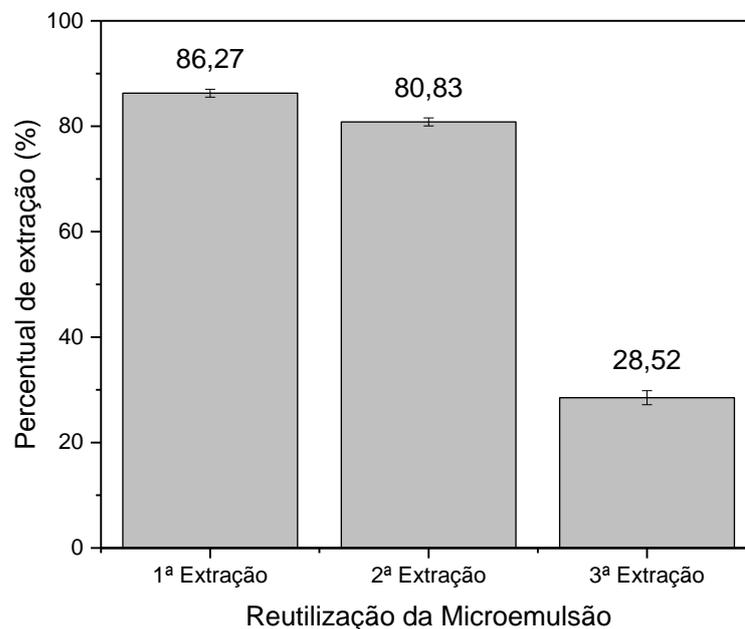
Tabela 9 - Parâmetros otimizados da ESL

Parâmetro	Condição
Agitação	132 stks
Sistema	Tensoativo Alkonat® L 90
Razão microemulsão/cascalho	1,0
Tempo de Contato	80 minutos
Massa de cascalho	25 g

Fonte: autor

Neste estudo utilizou-se a mesma microemulsão em três extrações sucessivas e foram avaliados os percentuais de extração de cada processo, assim como, as análises de tamanho de gotícula e tensão superficial. No gráfico da Figura 25 pode-se observar os resultados obtidos nesse estudo.

Figura 25 - Percentual de extração (%) em função da reutilização do sistema microemulsionado



Fonte: autor

Analisando o gráfico da Figura 25 observa-se que o sistema microemulsionado atingiu altos percentuais de extração na primeira (86,27%) e segunda (80,83%) extrações, entretanto na terceira extração o sistema só conseguiu remover 28,52% da n-parafina. Conclui-se que o sistema microemulsionado pode ser utilizado em duas extrações, na terceira ocorre saturação e a torna inviável.

Com a possibilidade de reutilização da microemulsão, a economia com solvente será otimizada visto que com uma carga de solvente será possível remover contaminantes de duas bateladas de cascalho de perfuração contaminados.

Os resultados obtidos das caracterizações dos sistemas microemulsionados em cada extração podem ser analisados na Tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização das microemulsões em cada extração

Extração	Tensão Superficial (mN/m)	Tamanho de Gotícula (nm)
Microemulsão virgem	30,0	6,14
Após 1ª extração	31,4	7,87
Após 2ª extração	31,1	8,28
Após 3ª extração	31,5	8,65

Fonte: autor

Analisando os resultados de tensão superficial e tamanho de gotícula observa-se que a tensão superficial não sofreu alteração significativa, o que demonstra a capacidade que o sistema ainda possui em reduzir as tensões dos componentes nas extrações. Todavia o tamanho das gotículas aumenta com o aumento da quantidade de extrações realizadas, este fenômeno provocado provavelmente devido a incorporação da n-parafina no interior da micela, onde se encontra a fase oleosa do sistema microemulsionado utilizado, mas continua com tamanho compatível com a microemulsão. Na terceira extração foi identificada quebra do sistema microemulsionado, mudando de Winsor IV para Winsor I, o que justifica a queda na eficiência de extração quando comparada com as duas extrações anteriores.

5.4.6. Curva de Calibração, cálculos e representações gráficas da ESL

Inicialmente para ser possível realizar os cálculos de composições e suas representações gráficas, foi necessário obter uma curva de calibração que possibilitasse determinar a concentração em cada corrente do processo. Como a análise utilizada na quantificação foi o CG-FID, usou-se as áreas dos picos em função da concentração dos padrões de n-parafina em n-hexano.

A curva de calibração obtida nos experimentos pode ser observada no gráfico da Figura 26, assim como a equação da reta obtida através dos dados experimentais pode ser observada na Equação (11).

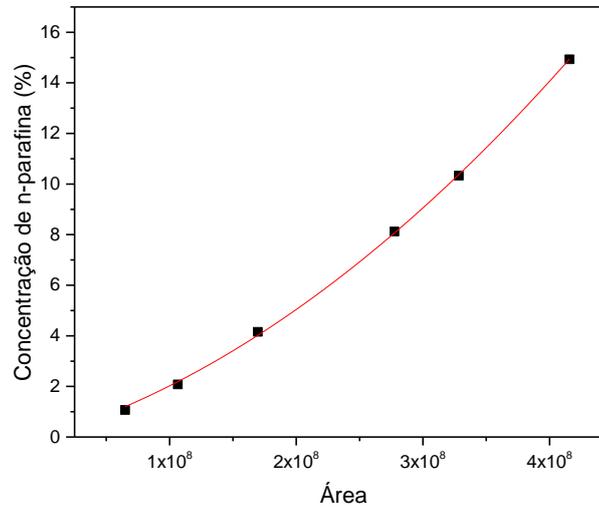
$$C_{n\text{-parafina}} = 4,976 \cdot 10^{-17} \cdot A^2 + 1,525 \cdot 10^{-8} \cdot A \quad (20)$$

Onde:

$C_{n\text{-parafina}}$ é a concentração de n-parafina em % (m/m);

A é a área total dos picos do cromatograma obtido em análise de CG-FID;

Figura 26 - Curva de calibração para n-parafina em n-hexano em função das áreas do CG-FID



Fonte: autor

A linha de tendência na Figura 26 obteve um R^2 de 0,99981, ou seja, obteve um bom ajuste aos dados experimentais e a Equação 20 pode ser utilizada para determinar a concentração de n-parafina.

No estudo do tratamento do cascalho simulado foram realizadas análises, no CG-FID, tanto do cascalho simulado (F) como o tratado (R). Os testes foram realizados em triplicata para cada contaminação inicial (A, B, C e D). O valor de cada área do cromatograma foi combinado com a Equação (20), originando assim os resultados a seguir e seus respectivos desvios padrões:

Tabela 11 - Percentual de parafina (%) no cascalho simulado (F) e cascalho tratado (R)

Amostra de cascalho	% de parafina	Desvio Padrão (%)
Simulado A	6,40	± 2,12
Simulado B	6,79	± 2,55
Simulado C	7,93	± 1,57
Simulado D	9,67	± 2,71
Tratado A	0,19	± 2,75
Tratado B	0,40	± 2,04
Tratado C	0,85	± 2,78
Tratado D	1,22	± 1,61

Utilizando os valores de %_{parafina} apresentados na Tabela 11 é possível encontrar a composição de soluto (n-parafina) na corrente de alimentação (F), $(x_C)_F$, e a composição de soluto na corrente de refinado (R), $(x_C)_R$, através das seguintes equações:

$$\begin{aligned} \%_{parafina_simulado} &= (x_C)_F \cdot 100 \\ \%_{parafina_tratado} &= (x_C)_R \cdot 100 \end{aligned} \quad (21)$$

Será demonstrado os cálculos para determinar as composições de soluto (n-parafina) e solvente (microemulsão) em todas as correntes para a amostra simulado A, demais amostras podem ser calculadas de forma semelhante.

Os dados conhecidos até o momento são apresentados na Tabela 12:

Tabela 12 - Parâmetros de extração inicial

Amostra	Massa de Cascalho (F)	Massa de Micro (S)	(x _C) _F	(x _C) _R
Simulado A	25,1353	25,0239	0,0640	0,0019
Simulado B	25,0902	25,0292	0,0679	0,0040
Simulado C	25,1706	25,0806	0,0793	0,0085
Simulado D	25,0549	25,0615	0,0967	0,0122

O próximo passo foi encontrar as correntes de extrato (E) e refinado (R), logo necessitou-se determinar a taxa de retenção do sistema (k). A taxa de retenção foi calculada para cada faixa de concentração de soluto no extrato.

Os resultados de taxa de retenção mostrarão um valor de 0,2845 com desvio padrão de $\pm 1,00\%$. Utilizando as Equações (2) a (7) pode-se calcular as correntes de inerte (I) que entra no sistema e as correntes de extrato (E) e refinado (R). A memória de cálculo pode ser observada abaixo:

$$I = F \cdot (x_I)_F \rightarrow I = F \cdot (1 - (x_C)_F) \rightarrow I = 25,1353 \cdot (1 - 0,0640) \rightarrow I = 23,5257 \text{ g}$$

$$R = (1 + k) \cdot I \rightarrow R = (1 + 0,2845) \cdot 23,5257 \rightarrow R = 30,2187 \text{ g}$$

$$F + S = E + R \rightarrow E = (F + S) - R \rightarrow E = (25,1353 + 25,0239) - 30,2187 \rightarrow E = 19,9405 \text{ g}$$

De posse dos dados de todas as correntes do processo em estudo (F, S, E e R), o próximo passo é determinar o ponto de mistura, que é dada pelas Equações (4) e (5). Combinando os dados de composição da Tabela 12, (x_C)_F, e sabendo que o solvente é puro ((x_B)_S = 1,0), e o cascalho simulado não possui solvente ((x_B)_F = 0,0), com isso obtemos os seguintes cálculos:

$$(x_C)_M = \frac{F \cdot (x_C)_F + S \cdot (x_C)_S}{F + S} = \frac{(25,1353 \cdot 0,0640) + (25,0239 \cdot 0,0)}{25,1353 + 25,0239} \rightarrow (x_C)_M = 0,0321$$

$$(x_B)_M = \frac{F \cdot (x_B)_F + S \cdot (x_B)_S}{F + S} = \frac{(25,1353 \cdot 0,0) + (25,0239 \cdot 1,0)}{25,1353 + 25,0239} \rightarrow (x_B)_M = 0,4989$$

Para determinar as composições que restam, soluto no extrato e solvente no refinado, é possível utilizar a equação de balanço de massa por componentes dada pela Equação (3). Logo

através do balanço de massa para o soluto foi possível determinar a composição de soluto no extrato, $(y_B)_E$:

$$F \cdot (x_C)_F + S \cdot (y_C)_S = E \cdot (y_C)_E + R \cdot (x_C)_R \rightarrow (y_C)_E = \frac{[F \cdot (x_C)_F + S \cdot (y_C)_S] - R \cdot (x_C)_R}{E}$$

$$(y_C)_E = \frac{[F \cdot (x_C)_F + S \cdot (y_C)_S] - R \cdot (x_C)_R}{E} = \frac{[25,1353 \cdot 0,0640 + 0] - 30,2187 \cdot 0,0019}{19,9405}$$

$$(y_C)_E = 0,0779$$

$$(y_C)_E + (y_B)_E = 1,0 \rightarrow (y_B)_E = 1,0 - 0,0779 \rightarrow (y_B)_E = 0,9221$$

Já o balanço de massa para o solvente:

$$F \cdot (x_B)_F + S \cdot (y_B)_S = E \cdot (y_B)_E + R \cdot (x_B)_R \rightarrow F \cdot (x_B)_F + S \cdot (y_B)_S = E \cdot (1 - (y_C)_E) + R \cdot (x_B)_R$$

$$(x_B)_R = \frac{[F \cdot (x_B)_F + S \cdot (y_B)_S] - E \cdot (1 - (y_C)_E)}{R} = \frac{[25,1353 \cdot 0,0 + 25,0239 \cdot 1,0] - 19,9405 \cdot (1 - 0,0779)}{30,2187}$$

$$(x_B)_R = 0,2196$$

Realizando os cálculos para todas as quatro amostras de cascalho simulado é possível gerar a representação gráfica triângulo retângulo para o processo em estudo, abaixo tem-se os pontos calculados para a amostra de cascalho simulado A.

$$\text{Alimentação (F): } (x_C)_F = 0,0640 ; (x_B)_F = 0,0$$

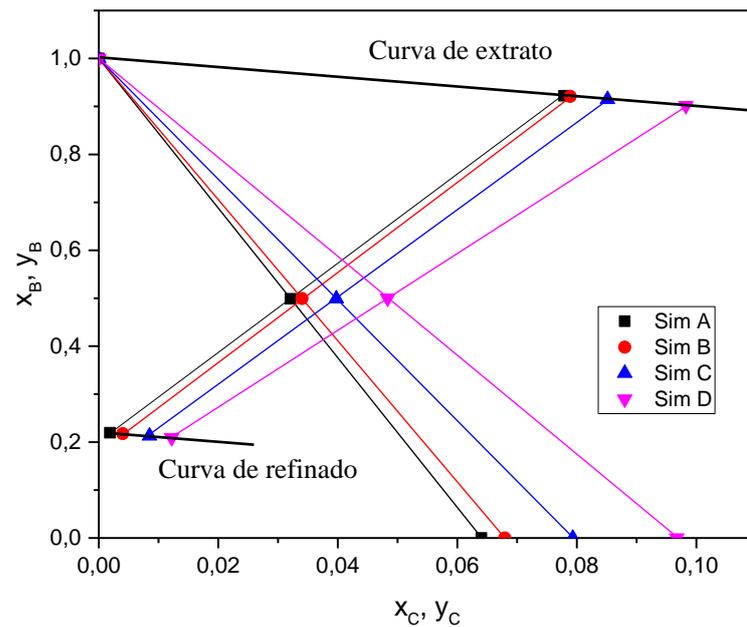
$$\text{Solvente (S): } (y_C)_S = 0,0 ; (y_B)_S = 1,0$$

$$\text{Extrato (E): } (y_C)_E = 0,0779 ; (y_B)_E = 0,9221$$

$$\text{Refinado (R): } (x_C)_R = 0,0019 ; (x_B)_R = 0,2196$$

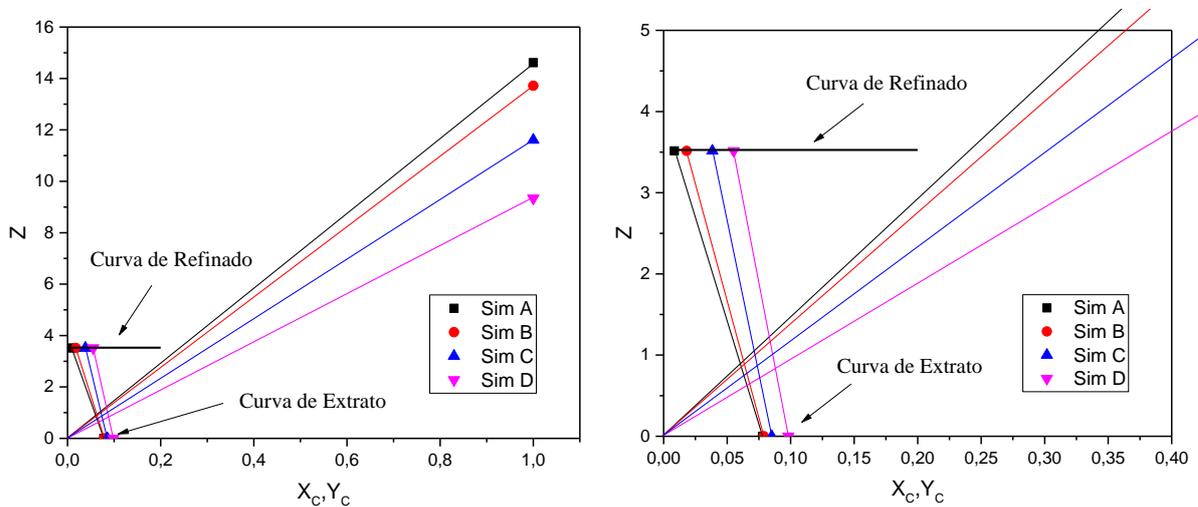
Cálculos de todas as quatro amostras de cascalho simulado feitos, o gráfico triângulo retângulo do processo de extração de n-parafina utilizando microemulsão nas condições ótimas, Tabela 9, pode ser visualizado na Figura 27.

Figura 27 - Gráfico triângulo retângulo da ESL em estudo



Com todos os dados já calculados fica mais simples encontrar o diagrama de Ponchon-Savarit. Aplicando as equações (8) a (18) encontramos o diagrama, como mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Diagrama de Ponchon-Savarit



Nos resultados da ESL apresentados, o percentual de extração da ESL pode ser calculado através da equação a seguir (cálculo para a amostra cascalho simulado A):

$$\%_{\text{extração}} = \left(\frac{F_C - R_C}{F_C} \right) \cdot 100 = \left(\frac{(25,1353 \cdot 0,0640) - (30,2187 \cdot 0,0019)}{(25,1353 \cdot 0,0640)} \right) \cdot 100$$

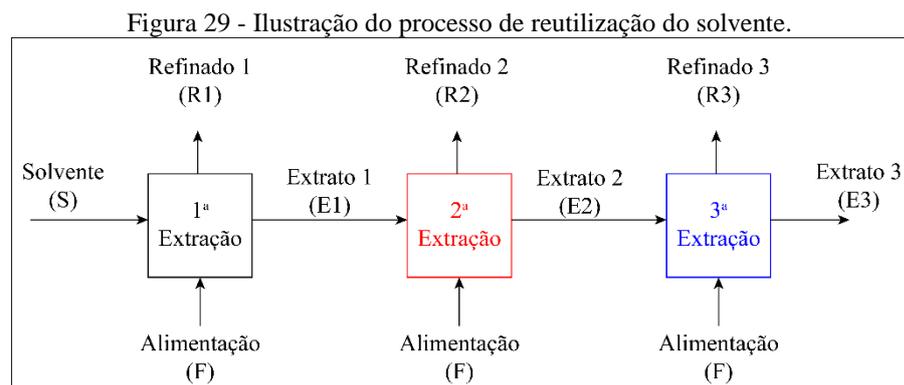
$$\%_{\text{extração}} = 96,47\%$$

Para as demais amostras foram observados percentual de extração de: 92,94% para amostra cascalho B, 87,35% para amostra de cascalho C e 85,34% para amostra de cascalho D.

Promovendo o cálculo do percentual de extração é observado uma redução da eficiência de remoção da n-parafina à medida que a concentração de contaminantes no cascalho a ser tratado aumenta. Isto se deve, provavelmente, a redução capacidade que a microemulsão de solubilizar este contaminante, quanto maior sua quantidade, mais difícil será de remover esse contaminante. Provavelmente um aumento da razão microemulsão/cascalho promoverá um melhor desempenho, visto que o sistema terá maior quantidade de solvente disponível para extrair este contaminante.

Utilizando todos os cálculos apresentados, pode-se determinar o digrama triângulo retângulo do estudo de reutilização de microemulsão, com a diferença que neste caso a alimentação das segunda e terceira extrações não possui apenas solvente puro, mas sim uma mistura de soluto e solvente.

Na Figura 29 observamos um esquema ilustrativo da ESL na reutilização do sistema microemulsionado, composto pelas correes de processo.



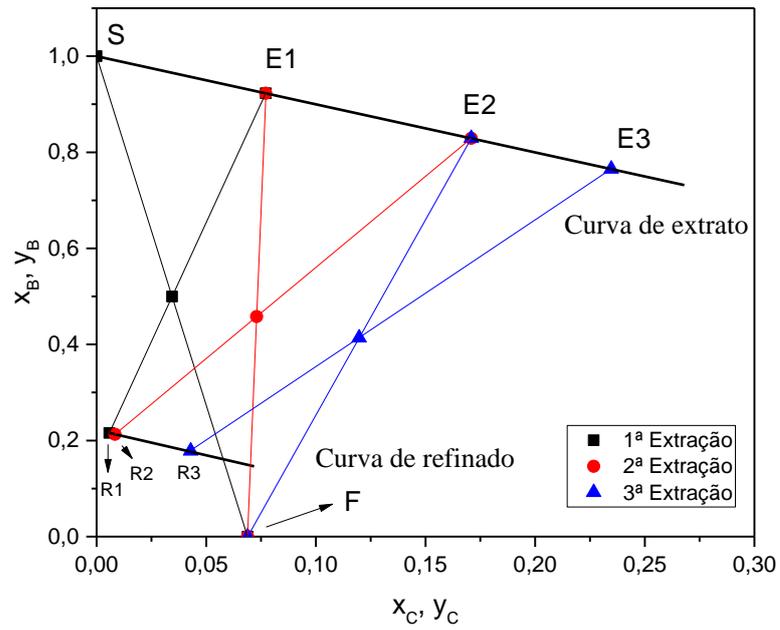
A diferença nesse processo é que nas segunda e terceira extrações a corrente de solvente não é pura, visto que correspondem aos extratos da primeira e segunda extrações. Logo para essas correes (y_C)s são diferente de zero.

Expressando os dados do estudo de reutilização na forma de composição utilizando as Equações 20 e 21, tem-se os resultados obtidos mostrados na Tabela 13:

Amostra	Massa de Cascalho (F)	Massa de Micro (S)	(\bar{x}_C) _F	(\bar{x}_C) _R
1ª Extração	50,0833	50,0363	0,0689	0,0058
2ª Extração	27,1975	26,7893	0,0689	0,0084
3ª Extração	13,1275	13,0701	0,0689	0,0429

O diagrama triangular do processo de reutilização pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 - Gráfico triângulo retângulo da ESL da reutilização da microemulsão



Capítulo 6

CONCLUSÕES

6. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo estudar a extração sólido-líquido no processo de tratamento de cascalho de perfuração, contaminados com n-parafina, utilizando sistemas microemulsionados. Os principais parâmetros de extração estudados foram: o sistema microemulsionado utilizado como solvente, a razão microemulsão/cascalho, a velocidade de agitação, o tempo de contato e a reutilização do sistema microemulsionado em múltiplas extrações.

Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- A metodologia de extração por Ultrassom, adaptada de EPA 3550c, pode ser utilizada com extração de referência, como percentual de extração máximo, para as extrações utilizando sistemas microemulsionados;
- Das técnicas analíticas estudadas para quantificar o percentual de n-parafina nos extratos obtidos nas ESL (TOG, UV-vis, Infravermelho e CG-FID), conclui-se que a espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada apenas como parâmetro qualitativos, ou seja, identifica a contaminação, mas não a quantifica. O estudo utilizando o TOG não foi conclusivo, visto existe trabalhos na literatura que utilizam essa técnica como quantificação de hidrocarbonetos, logo é provável que o equipamento disponível não estivesse em condições ótimas de operação. Já a CG-FID pode ser utilizada tanto de forma qualitativa quanto quantitativa, quantificando o teor n-parafina;
- Através das análises termogravimétricas concluiu-se que o cascalho de perfuração deve ser seco a 150°C por 4 horas para se garantir a evaporação dos componentes mais voláteis, como a n-parafina. Já no processo de fabricação do cascalho simulado, o cascalho seco deve ser contaminado com n-parafina e submetido a tempo de repouso de 48 horas em geladeira, visando melhor adsorção da n-parafina no cascalho;
- No estudo do sistema microemulsionado com melhor desempenho, a microemulsão utilizando o tensoativo Alkonat® L90, com o ponto de microemulsão (AA= 83%, C/T= 16% e FO=1%), foi a que proporcionou melhor desempenho na extração de n-parafina;
- Já no estudo da razão microemulsão/cascalho, a proporção não teve influência significativa no percentual de extração, logo foi escolhido a razão de 1,0 que proporcionasse melhor condição de trabalho, visto que, a razão muito pequena dificultaria o manuseio e separação das fases e razão muito elevada proporcionaria gasto desnecessário de solvente;

- Concluiu-se que com o aumento da velocidade de agitação maior será o percentual de extração, e que a velocidade muito baixa provocou uma pequena queda no percentual de extração devido à redução na interação da microemulsão e o cascalho. Logo foi tomado como melhor resultado a maior agitação estudada, que foi de 132 stks;
- No estudo do tempo de contato, conclui-se que quanto maior o tempo de contato maior o percentual de extração. Foi encontrado que a extração é rápida, mas com eficiência intermediária, ou seja, com 1 minuto de extração já se atingiu um percentual de extração de 45,85%, atingindo 80,37% com tempo de contato de 160 minutos. Mas foi identificado que com metade desse tempo, 80 minutos, já se atingiu percentual acima de 76% e com isso foi o tempo de extração escolhido como ótimo;
- Na reutilização do sistema microemulsionado em múltiplas extrações foi concluído que o sistema se mostrou eficiente na primeira extração (percentual de extração de 86,27%), na segunda extração (percentual de extração de 80,83%), mas na terceira o sistema se mostrou saturado e obteve baixa eficiência de extração, percentual de extração de 28,52%. Logo conclui-se que o sistema pode sim ser reutilizado, mas em apenas duas extrações, com isso deve ser realizado um tratamento desse sistema e posterior utilização;
- O estudo da extração sólido-líquido mostrou que o percentual de extração depende da quantidade de contaminante, por exemplo, para cascalho contaminados inicialmente com 6,4% o percentual de extração atingiu valores de 96,47% e, como mostrado anteriormente, para contaminação próximas a 10% o percentual atingiu valores em torno de 85%. Logo quanto menor a contaminação melhor é a eficiência de extração, para as condições ótimas de extração;
- Conclui-se que o sistema otimizado para a extração sólido-líquido de n-parafina de cascalho de perfuração utilizando microemulsão possui os seguintes parâmetros:
 - Microemulsão composta por AA= 83%, C/T= 16% e FO=1%, onde o tensoativo é o Alkonat® L90;
 - Razão microemulsão cascalho igual 1,0;
 - Velocidade de agitação de 132 stks;
 - Tempo de contato de 80 minutos;

Analisando todos os resultados obtidos é possível concluir que o uso do sistema microemulsionado nas condições otimizadas promoveu o tratamento do cascalho de perfuração, promovendo um tratamento eficaz para um resíduo tóxico ao meio ambiente. Estudos posteriores

podem ser desenvolvidos tanto visando a reutilização desse cascalho como tratamento do sistema microemulsionado utilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: Resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ABREU, M. C. S. Plano de gerenciamento de resíduos sólidos para a indústria de petróleo: o caso de fazenda Belém-Icapuí – CE. *In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO*, 25., 2005, 8p., Porto Alegre. **Trabalho completo** [Associação Brasileira de Engenharia de Produção].

ADTIC. **The Drilling Manual**. 5. ed. Sidney - Australia: CRC Press, 2015. 740p. ISBN 9781439814215

ASME. **Drilling fluids processing handbook**. 1. ed. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2005. 693 p. ISBN 9780080477411.

BALL, A. S.; STEWART, R. J.; SCHLIEPHAKE, K. A Review of the Current Options for the Treatment and Safe Disposal of Drill Cuttings. **Waste Management & Research**, v. 30, n. 5, p. 457–473, 2012. DOI: 10.1177/0734242X11419892.

BEZERRIL, R. H. **Estudo comparativo de diferentes sistemas de injeção de vapor aplicados à remediação de solos contaminados por diesel**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. 7. ed. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2016. 748 p. ISBN 9780128050491.

CHILDS, J. D. et al. Surfactant-Enhanced Treatment of Oil-Based Drill Cuttings. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 127, n. 2, p. 153, 2005. DOI: 10.1115/1.1879044.

CUSSLER, E. L. **Diffusion : mass transfer in fluid systems**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 631 p. ISBN 9780521871211.

DESHPANDE, S. et al. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 351–360, 1999. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00234-6.

DUTTA, B. K. **Principles of mass transfer and separation processes**. 1. ed. New Delhi: PHI Private Limited, 2009. 957 p. DOI: 10.1002/cjce.20228.

FANUN, M. **Microemulsions : properties and applications**. Surfactant science 144. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. 533 p. ISBN 9781420089592.

FOROUTAN, M. et al. Evaluation of the reuse and recycling of drill cuttings in concrete applications. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 400–409, 10 mar. 2018. DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.12.180.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall International, 2003. 935 p. ISBN 0-13-045253-X.

GOODARZANIA, I.; ESMAEILZADEH, F. Treatment of oil-contaminated drill cuttings of South Pars gas field in Iran using supercritical carbon dioxide. **Iranian Journal of Science and Technology**, Transaction B: Engineering, v. 30, n. B5, p. 607-611, 2006.

GRIFFIN, W. C. Classification of Surface-Active Agents by “HLB”. **Journal of Cosmetic Science**, v. 1, p. 311–326, 1949.

JACQUES WHITFORD STANTEC. **Cuttings Treatment Technology Evaluation**. Government of Canada, Toronto. Report N°. 166, 2009. ISBN 978-1-926750-05-7.

JOHNSTON, C. et al. Controlling synthetic-based drilling fluid discharges through the best management practices compliance alternative. *In*: SPE International Conference On Health, Safety, And Environment In Oil And Gas Exploration And Production, **Anais** [Society of Petroleum Engineers], 2004. DOI: 10.2118/86701-MS.

KHANPOUR, R. et al. Removal of contaminants from polluted drilling mud using supercritical carbon dioxide extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 88, p. 1–7, 2014. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.01.004.

KOGBARA, R. B. et al. Stabilisation/solidification and bioaugmentation treatment of petroleum drill cuttings. **Applied Geochemistry**, v. 71, p. 1–8, 2016. DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2016.05.010.

KUNZE, K. R.; ROMERO, E. E.; DUCK, S. Colorado Drill-Cuttings-Injection Pilot Results. **SPE Drilling & Completion**, v. 18, n. 01, p. 65–74, 2013. DOI: 10.2118/151453-PA.

LEONARD, S. A.; STEGEMANN, J. A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 463–472, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.078.

LI, X. et al. Solvent extraction for heavy crude oil removal from contaminated soils. **Chemosphere**, v. 88, n. 2, p. 245–249, 2012. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.03.021.

LINDY, J (ed). **Supercritical fluid extraction : technology, applications and limitations**. 1. Ed. New York: Nova Publishers, 2015. 143p. ISBN 1634633105.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology: Third Edition**. 3. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. DOI: 10.1002/047174607X.

MCDONALD, M. N. et al. **Offshore thermal treatment of drill cuttings fed from a bulk transfer system**. Applicant: M-I LLC. WO 2012/033872 A3. 2012.

MUHEREI, M. .; JUNIN, V. Potential of surfactant washing to solve drilling waste environmental problems offshore. **Emirates Journal for Engineering Research**, v. 12, n. 2, p. 1-10, 2007.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. **Engineering Geology**, v. 60, n. 1–4, p. 371–380, 2001. DOI: 10.1016/S0013-7952(00)00117-4.

OCON, J. G.; TOJO, G. B. **Problemas de Ingeniería Química: operaciones básicas. Tomo II**. 1 ed. Aguilar, 1986. 416 p. ISBN 9788403202207.

OLIVEIRA, K. C. **Novos adsorventes para aplicação na remoção de enxofre de combustíveis**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

PAPPA, M. R. et al. **Method for the removal and recovery of the oil component from drill cuttings**. Applicant: EniTechnologie S.p.A. US 6,550,552 B1. 2003.

PEREIRA, M. S. **Caracterização de cascalho e lama de perfuração ao longo do processo de controle de sólidos em sondas de petróleo e gás**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.

PETRI JR, I. et al. Development and performance of a continuous industrial microwave dryer for remediation of drill cuttings. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 176, p. 362–368, 2019. DOI: 10.1016/J.PETROL.2019.01.075.

PETRI JR, I. et al. Microwave drying remediation of petroleum-contaminated drill cuttings. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 659–665, 1 jul. 2017. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2017.03.068.

PIERCE, D. A.; WOOD, B.; GADDIS, C. Lessons learned from treating 500,000 tons of oil-based drill cuttings on five continents. *In: IADC/SPE DRILLING CONFERENCE, Anais* [Society of Petroleum Engineers], 2006. DOI: 10.2118/99027-MS.

POLING, B. E. et al. **Perry's chemical engineers' handbook. Section 2, Physical and chemical data**. 8. ed. McGraw-Hill, 2008. 518 p. DOI: 10.1036/0071511253.

RAYBORN, J. J. **Method of treating oil-contaminated cuttings**. Applicant: Sun Drilling Products, Corp. US 4,645,608. 1987.

ROBINSON, J. et al. Microwave Treatment of oil-contaminated Drill Cuttings at Pilot Scale. **SPE Drilling & Completion**, v. 24, n. 03, p. 430–435, 1 set. 2009a. DOI: 10.2118/111637-PA.

ROBINSON, J. et al. Remediation of oil-contaminated drill cuttings using continuous microwave heating. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 2–3, p. 458–463, 2009b. DOI: /10.1016/j.cej.2009.05.008.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 615 p. DOI: 10.1002/9781118228920.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 630 p. ISBN 9780521640671.

SILVA, D. N. N. **Tratamento de cascalho de perfuração utilizando sistemas microemulsionados**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. 1. ed. John Australia: Wiley & Sons Ltd, 2004. 245 p. ISBN 9780470854280.

SULLIVAN, T. P. Thermal Desorption. *In*: LEE, S. (Ed.). **Encyclopedia of chemical processing**. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. p. 3640. ISBN 9780824755638.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 646 p. DOI: 10.1002/3527604812.

TAGHIYEV, F.; HODNE, H.; SAASEN, A. Using drill cuttings waste as resource for spud mud. *In*: SPE/IADC DRILLING CONFERENCE AND EXHIBITION, **Anais** [Society of Petroleum Engineers], 2015. DOI: 10.2118/173033-MS.

TEHRANI, A. M.; GEORGE, A. M. **Chemical treatment of cuttings for re-injection into subterranean formations**. Applicant: MI – LLC. WO 2009/018046 A2. 2009.

URUM, K.; PEKDEMIR, T.; ÇOPUR, M. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 2, p. 456–464, 2004. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.03.057.

URUM, K.; PEKDEMIR, T.; GOPUR, M. Optimum Conditions for Washing of Crude Oil-Contaminated Soil with Biosurfactant Solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 81, n. 3, p. 203–209, 2003. DOI: 10.1205/095758203765639906.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 821B-00-013**: development document for final effluent limitations guidelines and standards for synthetic-based drilling fluids and other non-aqueous drilling fluids in the oil and gas extraction point source category. Washington: US EPA, 2000.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3550C**: Ultrasonic Extraction. Washington: US EPA, 2007.

WINSOR, P. A. Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, n. 0, p. 376, 1948. DOI: 10.1039/TF9484400376.

YAN, P. et al. Remediation of oil-based drill cuttings through a biosurfactant-based washing followed by a biodegradation treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10252–10259, 2011. DOI 10.1016/j.biortech.2011.08.074.

ANEXOS

Anexos

A.1 – Áreas dos cromatogramas, porcentagens de extração e desvios-padrões obtidos.

Figura 21 - Percentual de extração (%) de n-parafina por microemulsões contendo Alkonat[®] L60, L 90 e L 230; Renex[®] Np 95, Np 110 e Np 230.

Amostra	Área	Extração (%)	Média	Desvios-padrões
Sim A	483853168	-	-	-
Sim B	508769839	-	484300815,67	-
Sim C	460279440	-	-	-
L60 A	167810233	65,35		
L60 B	187908716	61,20	62,41	±2,56
L60 C	190427081	60,68		
L90 A	197546303	59,21		
L90 B	219533560	54,67	55,57	±3,29
L90 C	228463945	52,83		
L230 A	231527246	52,19		
L230 B	229373658	52,64	51,81	±1,07
L230 C	239244505	50,60		
NP 95 A	152457897	68,52		
NP 95 B	167810233	65,35	66,64	±1,67
NP 95 C	164420127	66,05		
NP 110 A	197449443	59,23		
NP 110 B	195270089	59,68	59,30	±0,36
NP 110 C	198681254	58,98		
NP 230 A	204374944	57,80		
NP 230 B	221906634	54,18	54,64	±2,96
NP 230 C	232754972	51,94		

Figura 22 - Percentuais de extração de n-parafina (%) do cascalho contaminado em função da razão microemulsão/cascalho.

Amostra	Área	Extração (%)	Média (%)	Desvios-padrões
Sim A	491397461	-	-	-
Sim B	508171777	-	501013956,3	-
Sim C	503472631	-	-	-
0,25 A	249454849	50,21		
0,25 B	248753429	50,35	50,37	±0,18
0,25 C	247709553	50,56		
0,5 A	220396289	56,01		
0,5 B	217437693	56,60	55,03	±2,23
0,5 C	238105705	52,48		
1,0 A	217289753	56,63		
1,0 B	227510438	54,59	55,39	±1,09
1,0 C	225684960	54,95		
1,5 A	221296314	56,67		
1,5 B	338692098	54,32	55,83	±1,31
1,5 C	349007808	56,50		
2,0 A	223096736	55,47		
2,0 B	210757804	57,93	56,32	±1,40
2,0 C	222677252	55,55		

Figura 23 - Percentual de extração de n-parafina (%) em função da velocidade de agitação* (0, 48, 84 e 132 stks).

Amostra	Área	Extração (%)	Média (%)	Desvios-padrões
Sim A	553323485	-	-	-
Sim B	565896304	-	547273558	-
Sim C	522600884	-	-	-
0 stk A	217289753	56,63		
0 stk B	227510438	54,59	55,39	±1,09
0 stk C	225684960	54,95		
48 stk A	299249181	45,32		
48 stk B	295888748	45,93	46,12	±0,90
48 stk C	289534073	47,10		
84 stk A	284308613	48,05		
84 stk B	272980051	50,12	49,81	±1,63
84 stk C	266738366	51,26		
132 stk A	236039085	56,87		
132 stk B	234178355	57,21	56,24	±1,39
132 stk C	248177286	54,65		

Figura 24 - Estudo da influência do tempo de contato na ESL

Amostra	Área	Extração (%)	Média (%)	Desvios-Padrões
Sim A	390178617	-	-	-
Sim B	388243502	-	391226267	-
Sim C	395256683	-	-	-
Temp 1 A	224055283	42,73		
Temp 1 B	210440609	46,21	45,85	±2,96
Temp 1 C	201012679	48,62		
Temp 10 A	205315545	47,52		
Temp 10 B	198116982	49,36	48,72	±1,04
Temp 10 C	198375963	49,29		
Temp 20 A	182780912	53,28		
Temp 20 B	175504104	55,14	54,50	±1,06
Temp 20 C	175701075	55,09		
Temp 40 A	162959838	58,35		
Temp 40 B	152477098	61,03	60,39	±1,81
Temp 40 C	149428522	61,81		
Temp 80 A	98759656	74,76		
Temp 80 B	73133139	81,31	76,99	±3,74
Temp 80 C	98119632	74,92		
Temp 160 A	69833889	82,15		
Temp 160 B	84387506	78,43	80,37	±1,87
Temp 160 C	76130878	80,54		

Figura 25 - Percentual de extração (%) em função da reutilização do sistema microemulsionado.

Amostra	Área	Extração (%)	Média (%)	Desvios-padrões
Sim 1	260578008	-	-	-
Sim 2	265280629	-	249139698	-
Sim 3	221560456	-	-	-
1x A	35228353	85,86		
1x B	32089193	87,12	86,27	±0,74
1x C	35300749	85,83		
2x A	49952509	79,95		
2x B	46464554	81,35	80,83	±0,76
2x C	46879659	81,18		
3x A	180800679	27,43		
3x B	174372874	30,01	28,52	±1,33
3x C	179049947	28,13		

Tabela 11 - Percentual de parafina (%) no cascalho simulado (F) e cascalho tratado (R).

Amostra	Área	Média (%)	Desvio Padrão	Desvio Padrão (%)
Sim 4% A	239039703			
Sim 4% B	232764569	236801672,7	±3503116,52	±1,48%
Sim 4% C	238600746			
Sim 6% A	248652886			
Sim 6% B	241729703	246720524,3	±4358697,90	±1,77%
Sim 6% C	249778984			
Sim 8% A	271924113			
Sim 8% B	273629169	274389483	±2920716,00	±1,06%
Sim 8% C	277615167			
Sim 10% A	309328901			
Sim 10% B	319837296	313434442,3	±5618258,12	±1,79%
Sim 10% C	311137130			
ESL 4% A	11957654			
ESL 4% B	11508363	11860189,33	±314627,55	±2,65%
ESL 4% C	12114551			
ESL 6% A	24450063			
ESL 6% B	24726108	24333712,67	±461699,93	±1,90%
ESL 6% C	23824967			
ESL 8% A	48781513			
ESL 8% B	48761940	48089853,67	±1181078,94	±2,46%
ESL 8% C	46726108			
ESL 10% A	66282423			
ESL 10% B	64868969	65901828,08	±904737,57	±1,37%
ESL 10% C	66554093			

Experimento de taxa de Retenção:

Amostra	Taxa de retenção
4% A	0,3913
4% B	0,3543
6% A	0,3645
6% B	0,4065
8% A	0,3803
8% B	0,4142
10% A	0,3796
10% B	0,3288
Média	0,3774
desvio (%)	2,80

Amostra	Taxa de retenção
4% cent A	0,2902
4% cent B	0,2914
6% cent A	0,2816
6% cent B	0,2860
8% cent A	0,2701
8% cent B	0,2977
10% cent A	0,2701
10% cent B	0,2888
Média	0,2845
desvio (%)	1,00