

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DO *SPRAY DRYER* EM PROCESSOS DE DESCARTE DE FLUIDO DE PERFURAÇÃO DE BASE SINTÉTICA EM ALTO MAR: ESTUDO EXPLORATÓRIO

AUTORES:

Ariane Andrade Freitas, Víctor Rolando Ruiz Ahón, João Crisóstomo Queiroz Neto, Marco Antônio Gomes Teixeira

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Fluminense

TÍTULO DO TRABALHO

APLICAÇÃO DO *SPRAY DRYER* EM PROCESSOS DE DESCARTE DE FLUIDO DE PERFURAÇÃO DE BASE SINTÉTICA EM ALTO MAR: ESTUDO EXPLORATÓRIO

Resumo

O aumento crescente no consumo do petróleo no mundo expandiu as explorações de campos petrolíferos no mar, em águas cada vez mais profundas e demandou formulações de fluidos de perfuração cada vez mais sofisticadas e caras. Os fluidos de perfuração à base óleo foram muito utilizados ao longo de anos por possuírem as propriedades desejadas à perfuração, no entanto as exigências crescentes quanto ao descarte dos cascalhos gerados em alto mar exigiram a adequação aos critérios e às normas ambientais em vigor, levando a substituição dos fluidos à base óleo por fluidos sintéticos, que apresentam menor toxicidade, maior biodegradabilidade e são menos agressivas ao meio ambiente. Diante deste cenário, diferentes métodos de tratamento destes resíduos sólidos vêm sendo avaliados visando melhor adequação aos novos critérios e normas. Neste estudo foi utilizada a secagem dos cascalhos via atomização com o objetivo de reduzir o teor de base orgânica aderida ao resíduo. Após a secagem dos cascalhos contaminados, observou-se um teor de base orgânica residual menor que 5% em massa, valor inferior ao exigido pela legislação ambiental quanto ao descarte dos resíduos de perfuração (<6,9%). Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos demonstraram ainda que valor obtido não causou efeitos de toxicidade significativos às espécies marinhas usadas nos ensaios. Portanto, pode-se inferir que o método é eficiente e tem perfil inovador no tratamento secundário de resíduos da perfuração, incluindo tanto a descontaminação de cascalhos para descarte direto em alto mar conforme as normas ambientais vigentes quanto a possibilidade de reaproveitamento de componentes.

Palavras-chave: Fluidos sintéticos, Toxicidade, Descarte de resíduos, Aspectos ambientais, Secagem de cascalhos.

Abstract

The growing increase in the consumption of oil in the world has expanded the exploration of oil fields at sea, in increasingly deeper waters and has demanded increasingly sophisticated and expensive drilling fluid formulations. Oil-based drilling fluids have been widely used over the years because they have the desired properties for drilling, however the growing demands regarding the disposal of cuttings generated in the high seas demanded the adaptation to the criteria and environmental standards in force, leading to replacement of oil-based fluids with synthetic fluids, which have less toxicity, greater biodegradability and are less aggressive to the environment. In view of this scenario, different methods of treating these solid wastes have been evaluated in order to better adapt to the new criteria and standards. In this study, the drying of cuttings via atomization was used in order to reduce the content of organic base adhered to the residue. After drying the contaminated cuttings, a residual organic base content of less than 5% by mass was observed, a value lower than that required by environmental legislation regarding the disposal of drilling residues (<6.9%). The results of the ecotoxicological tests also showed that the value obtained did not cause significant toxicity effects to the marine species used in the tests. Therefore, it can be inferred that the method is efficient and has an innovative profile in the secondary treatment of drilling waste, including both the decontamination of cuttings for direct disposal on the high seas according to current environmental regulations and the possibility of reusing components.

Keywords: Synthetic fluids, Toxicity, Waste disposal, Environmental aspects, Drying of gravels.

Introdução

A perfuração rotativa consiste na escavação do poço pela rotação de uma broca acoplada a uma coluna que atuam sobre a formação que está sendo perfurada e, nesse processo, são gerados resíduos da rocha perfurada, chamados de cascalhos e que são removidos pelo fluido de perfuração, bombeados da superfície pelo interior da coluna. O fluido transportando os resíduos de rocha sobem pelo anular formado entre poço e a coluna¹.

A presença de um volume excessivo de cascalhos no fluido durante a perfuração pode causar alguns problemas, como: danos ao reservatório, redução da taxa de penetração, prisão de coluna, perda de circulação e aumento dos custos com descarte e tratamento de sólidos².

Para minimizar estes problemas, após o retorno do fluido à superfície ocorrem dois processos: o fluido de perfuração é separado dos sólidos e é recirculado (também chamado de tratamento primário) e os resíduos sólidos, consistindo principalmente por cascalhos, são coletados e submetidos ao chamado tratamento secundário, com o objetivo de aumentar a recuperação de fluido e/ou adequar os resíduos à legislação ambiental referente ao descarte³.

Os fluidos de perfuração são formulações químicas constituídas por uma fase continua fluida, na qual aditivos químicos são adicionados com o objetivo de se obter propriedades específicas como densidade, viscosidade, salinidade, troca iônica e outras necessárias para a perfuração de poços de óleo, de gás ou injetores⁴.

Devido à sua importância, a perfuração de poços tem sido alvo de regulamentação ambiental específica em diversos países, particularmente devido ao uso e descarte de inúmeros produtos químicos potencialmente tóxicos, utilizados para diversos fins^{5,6}.

E essas exigências ambientais levaram a substituição gradual do tipo do óleo usado na fase contínua dos fluidos de perfuração à base óleo, de modo a atender essas exigências. Atualmente as olefinas e os ésteres^{6,7} são os óleos mais usados como fase continua neste tipo de fluido de perfuração, apresentam baixa concentração de compostos aromáticos, alta biodegradabilidade e baixa toxicidade ao ambiente marinho, características importantes para aplicações offshore⁷.

Além disso, os cascalhos gerados na perfuração e os fluidos utilizados durante esta etapa devem ser descartados de forma correta, de acordo com os critérios definidos pelas legislações ambientais, pelas normas e convenções internacionais e pelos procedimentos operacionais. Um mau gerenciamento dos resíduos pode resultar em multas, problemas ao meio ambiente, interrupção da operação e/ou cassação do licenciamento ambiental⁸.

Diferentes métodos de tratamento de cascalhos são utilizados pela indústria e são classificados quanto à natureza do processo, podendo ser químico, biológico, mecânico ou térmico.

O Sistema de secadores de cascalho (SSC) corresponde ao método mecânico convencionalmente muito utilizado na indústria do petróleo e que consiste em uma centrífuga filtrante vertical usada na secagem dos cascalhos, que também é chamado de secador vertical de cascalhos⁹.

Os critérios ambientais utilizados para definir se o descarte de cascalho contaminado pelo fluido de perfuração de base não aquosa atualmente em uso são os testes de ecotoxicologia e os de toxicidade com organismos.

A ecotoxicologia aquática tem como objetivo avaliar o efeito de substâncias químicas tóxicas sobre organismos representativos do ecossistema aquático. E os testes de toxicidade são ensaios laboratoriais realizados sob condições experimentais onde organismos são expostos a diferentes concentrações da substância que se deseja analisar por um período, modificados por variáveis como

temperatura, forma química e disponibilidade, em seguida os efeitos tóxicos produzidos sobre eles são observados e quantificados¹⁰.

A CL₅₀ é a concentração tóxica estimada que produz morte em 50% dos organismos-teste, em que tempo de exposição é especificado. Os valores da CL₅₀ e da toxicidade são inversamente proporcionais, ou seja, quanto menor a CL₅₀, mais tóxica é a substância, isso significa que uma pequena quantidade da amostra é suficiente para causar o efeito que se deseja observar sobre a população testada¹¹.

Em janeiro de 2018 foi publicada, no Brasil, a Instrução Normativa nº1 de 2018¹² estabelecendo que o descarte de cascalho com fluido de perfuração de base não aquosa aderida somente será permitido quando:

- O teor de base orgânica não exceder o limite de 6,9% (em massa) no caso de n-parafinas, olefinas internas, olefinas alfa lineares, polialfa olefinas. Este valor também corresponde ao limite determinado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S EPA, 2011)¹³.
- O resultado da CL₅₀-96h for superior a 30.000 ppm da fração particulada suspensa (FPS: conjunto de partículas sólidas disperso na coluna d'água de um corpo hídrico) conforme o critério definido no método EPA 1644;
- A avaliação da ecotoxicidade em sedimento marinho da base orgânica dos fluidos de perfuração não aquosos atender a razão de até 1,0 (método EPA 1644) conforme a fórmula 1 abaixo:

$$\frac{CL_{50\ 96h} - \text{Fluido de Referência}}{CL_{50\ 96h} - \text{Amostra de fluido}} \leq 1.0 \quad (1)$$

Finalmente, este trabalho apresenta o resultado da avaliação exploratória do uso do *spray dryer*, Figura 1, como um método de secagem de cascalhos. O processo de secagem via atomização consiste em pulverizar um produto fluido dentro da câmara de secagem do equipamento submetida a uma corrente controlada de ar quente que evapora os solventes de maneira ultrarrápida, resultando na separação dos sólidos e solúveis contidos com a mínima degradação do produto, finalizando o processo com a recuperação do produto já transformado em pó^{14,15}.

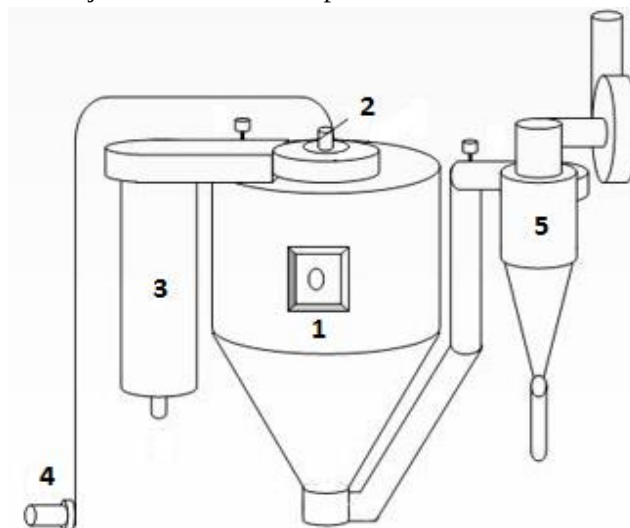


Figura 1: Unidade experimental

Metodologia

As amostras de fluidos de perfuração à base óleo usados no estudo apresentavam razão óleo/água (OWR) 60/40. A razão O/A corresponde a proporção entre água salgada e o óleo no fluido de perfuração à base óleo. Todas as formulações dos fluidos apresentavam na sua composição a olefina (base sintética), o emulsificante primário, o emulsificante secundário, a salmoura, a cal hidratada, o viscosificante, o modificador reológico, o redutor de filtrado e a baritina (sulfato de bário micronizado). E, estas composições são similares aquelas usadas nas formulações de fluidos de perfuração oleosos (emulsões inversas) em uso no Brasil.

Por ser componente relevante tanto de formulações destes fluidos como dos cascalhos gerados durante a perfuração e que são incorporados ao fluido, adicionou-se carbonato de cálcio (CaCO_3) às emulsões. Os volumes das amostras tinham um volume de 1,75 L. Ao fluido 1 adicionou-se CaCO_3 intermediário (74 - 2000 μm) e ao fluido 2, CaCO_3 micronizado (2 - 74 μm). Esta diferença de concentração de carbonato serviu identificar se haveria diferenças de comportamento no processamento das amostras pelo *spray dryer* devido à granulometria de CaCO_3 . Depois de produzidos, os fluidos foram armazenados em galões, Figura 2, seguiram para caracterização e, posteriormente, para o processamento no secador.

No estudo foi utilizado um *spray dryer* modelo DR 0,4 AIR, produzido pela fábrica Spray Process localizada na cidade de Itapevi, SP. No caso específico não houve avaliação dos efeitos das variáveis de processo, sendo utilizadas condições típicas para processamento de outros materiais, com temperaturas de entrada e saída de 190°C e 135°C, respectivamente. O objetivo era apenas evidenciar a exequibilidade da técnica para o tratamento proposto. De um volume inicial de 1,75L para cada amostra fluida foram obtidas massas iguais a 600g de pó, Figura 3. Essas amostras sólidas seguiram para caracterização utilizando os procedimentos adequados à análise.



Figura 2. Aspecto das amostras fluidas geradas



Figura 3. Aspecto dos pós oriundos da secagem dos fluidos

A caracterização dos fluidos foi efetuada para garantir a representatividade dos fluidos ensaiados. A partir da viscosimetria (Ofite Model 900 Viscometer) para as diferentes velocidades angulares foi possível calcular a viscosidade plástica (V.P), limite de escoamento (L.E) e as forças géis inicial (G_i) e final (G_f). Além disso, mediram-se a densidade e o teor de filtrado, uma vez que este teor deve ser avaliado como parâmetro a ser medido rotineiramente para definir o comportamento do fluido.

As amostras sólidas obtidas no processo de secagem (pó) foram submetidas à extração Soxhlet (Método SM 5520 F) para quantificar o teor de extrato remanescente na amostra. Este procedimento

consiste na extração contínua de substâncias solúveis em solventes orgânicos; neste procedimento utilizou-se o n-hexano visando-se quantificação da olefina presente nos fluidos analisados. Com o objetivo de verificar a composição de material residual co-extraído pelo n-hexano, realizou-se a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

A avaliação ecotoxicológica das amostras sólidas obtidas dos fluidos 1 e 2 foi realizada utilizando dois ensaios agudos: ensaio com a FPS, segundo as normas ABNT NBR 15.469 (2015)¹⁶ e ABNT NBR 15.308 (2017)¹⁷, ambas com adaptações e ensaio de sedimento, conforme as normas EPA 1644 (U.S EPA 2011)¹⁸ e ABNT NBR 15.638 (2015)¹⁹, com adaptações.

Resultados e Discussão

As análises dos fluidos de perfuração produzidos e dos sólidos gerados no processo de secagem dos fluidos tiveram como objetivos:

- Avaliar as propriedades físicas do fluido de base sintética;
- Quantificar o teor de base sintética remanescente nos pós;
- Verificar a toxicidade do conteúdo remanescente nos pós para organismos marinhos.

Os valores obtidos durante a caracterização dos fluidos estão dispostos na Tabela 1 e correspondem aos valores de parâmetros reológicos com os quais se pode estimar as perdas de carga, a sustentação de sólidos, o transporte e, também, especificar os tipos de aditivos que deverão ser adicionados ao fluido²⁰.

Tabela 1. Propriedades dos fluidos de perfuração produzidos.

	Fluido 1	Fluido 2
L600	99	90
L300	61	65
L200	52	55
L100	38	43
L6	8	15
L3	4	10
V.P., cP	38	25
L.E., lbf/100ft²	23	40
Gi	3	9,8
Gf	3,5	11,2
Densidade, lb/gal	9,2	9,3

Comparando-se os valores obtidos para as propriedades físicas dos fluidos com os de referência utilizados pela PEMEX, verifica-se que o fluido 2 apresenta comportamento mais próximo ao desejável pela indústria, no entanto, os valores obtidos para o fluido 1 estão na faixa considerada típica para fluidos de aplicação em campo. É importante ressaltar que é possível ajustar os parâmetros acrescentando-se ou retirando-se os aditivos dos fluidos.

Os resultados da extração Soxhlet mostraram que o percentual de extrato remanescente nos dois estudos iniciais foi igual a 5% em massa, inferiores aos estabelecidos para descarte de cascalho com fluidos de perfuração nas legislações ambientais⁹. Comparando-se o valor obtido (5% em massa) com o valor limite aceito pelo IBAMA e pela US-EPA (2011)¹⁸ para teor de óleo (6,9% em massa) verificou-se que a amostra encontra-se dentro das condições para o descarte de cascalho.

Os resultados da CG-EM, figuras 4 e 5, identificaram as substâncias orgânicas remanescentes nos pós 1 e 2, respectivamente, e que foram extraídas pelo hexano: olefina e traços de trietilenoglicol monobutil éter.

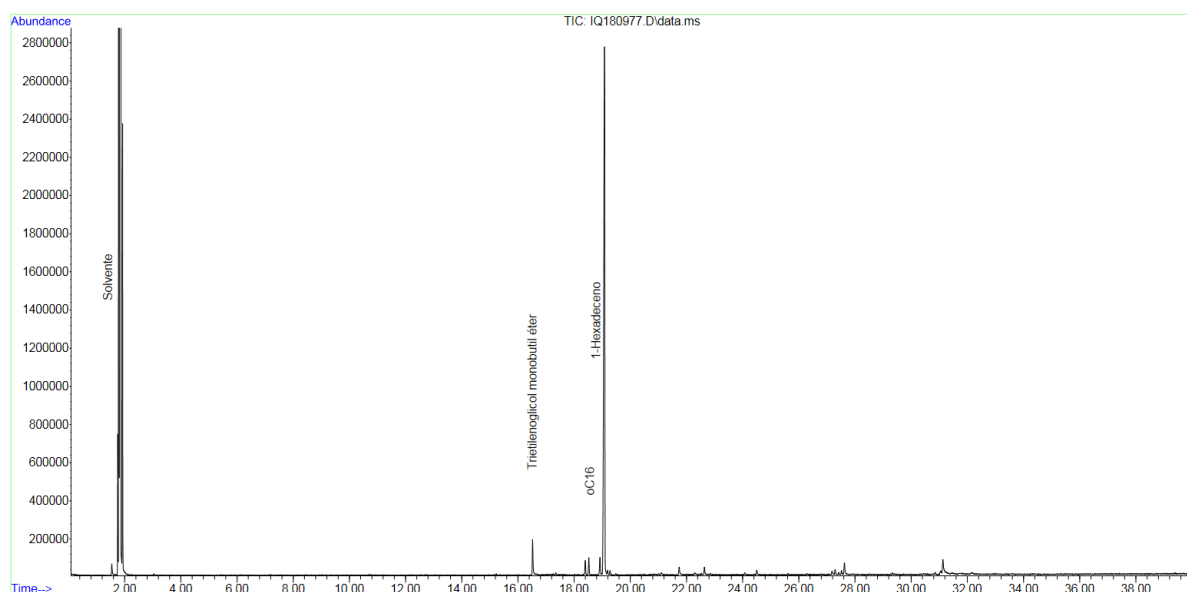


Figura 4. Cromatograma de íons totais dos extratos remanescentes na amostra sólida 1 obtida por CG-EM

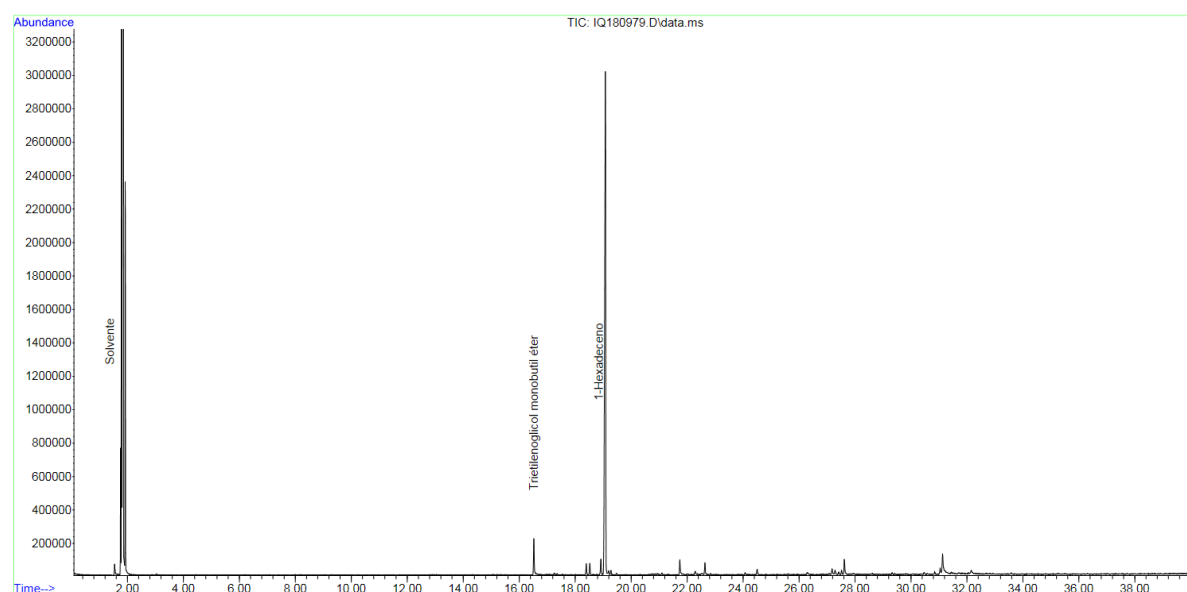


Figura 5. Cromatograma de íons totais dos extratos remanescentes da amostra sólida 2 obtida por CG-EM

Considerando-se a composição típica dos insumos utilizados na formulação dos fluidos pode-se inferir que, além da olefina, o emulsificante primário não foi completamente eliminado no processo de secagem, pois a substância recuperada com a olefina tem características estruturais de um tensoativo não-iônico.

A avaliação ecotoxicológica para ensaio com fração particulada suspensa (FPS) informou os seguintes dados (Tabela 2):

Tabela 2. Resultado do Método Estatístico de Trimmed Spearman-Kärber para a CL(I)50;96h

	CL(I)50;96h	Intervalo de Confiança
Pó 1	207.809,47 ppm da FPS	169.867,91 a 254.225,63 ppm da FPS
Pó 2	477.420,80 ppm da FPS	421.145,11 a 541.216,36 ppm da FPS

As informações dos ensaios com sedimento contaminado foram submetidas à análise estatística utilizando o programa Trimmed Spearman-Kärber para a obtenção das concentrações letais. Considerando-se que os resultados obtidos são superiores a 30.000 ppm da FPS e sabendo-se que a CL(I)50;96h e a toxicidade são grandezas inversamente proporcionais, tem-se que as duas amostras não são consideradas tóxicas para os organismos e, portanto poderiam ser descartadas, conforme regulamentação ambiental. Já os resultados para o ensaio de sedimento são dispostos nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Resultados obtidos para o ensaio do sedimento para o pó 1

RESULTADOS	
Pó 1	Fluido de referência – 9,0 lb/gal
CL(I)50;96h: Não calculada	CL(I)50;96h: 96,23 mL.kg de sed seco ⁻¹
Em função da sobrevivência dos organismos na maior concentração testada ter sido de 75%, não foi possível o cálculo da CL(I)50;96h (> 300 mL.kg de sed seco ⁻¹)	IC: 66,01 – 140,30 mL.kg de sed seco ⁻¹
Razão: < 1 – Passou*	

- IC: Método EPA 1644.

Tabela 4. Resultados obtidos para o ensaio de sedimento para o pó 2

RESULTADOS	
Pó 2	Fluido de referência – 9,0 lb/gal
CL(I)50;96h: Não calculada	CL(I)50;96h: 96,23 mL.kg de sed seco ⁻¹
Em função da sobrevivência dos organismos na maior concentração testada ter sido de 100%, não foi possível o cálculo da CL(I)50;96h (> 300 mL.kg de sed seco ⁻¹)	IC: 66,01 – 140,30 mL.kg de sed seco ⁻¹
Razão: < 1 – Passou*	

A análise estatística utilizando o programa Trimmed Spearman-Kärber para a obtenção das concentrações letais informou que só foi possível obter a CL(I)50;96h do fluido de referência, pois a mortalidade dos organismos na maior concentração durante o ensaio com as amostras foi inferior a 50% dos organismos expostos.

Dessa forma, considera-se que as concentrações letais obtidas para as duas amostras foram superiores a 300 mL.kg sed seco⁻¹ e quando comparadas à CL(I)50;96h do fluido referência (96,23 mL.kg sed seco⁻¹) a razão obtida é inferior a 1, ou seja, as amostras são consideradas não tóxicas para o organismo. Portanto, os sólidos poderiam ser descartados em alto mar segundo a Instrução Normativa nº 1 de 2 de janeiro de 2018¹².

Conclusões

Diversos métodos de tratamento secundários dos sólidos gerados pela perfuração de poços de petróleo têm sido desenvolvidos com o objetivo de adequar os cascalhos aos critérios que permitam seu

descarte em ambiente aquático, no entanto, algumas limitações técnicas e/ou econômicas dificultam sua implantação.

O presente estudo propõe um novo procedimento para o tratamento dos cascalhos, realizando um processo de secagem de fluidos de perfuração que se mostrou bastante eficiente de acordo com critérios ambientais utilizados no Brasil e no mundo para este fim, podendo ser empregado como uma alternativa para o descarte de cascalho no mar. Trata-se de uma tecnologia madura e com ampla aplicação em várias indústrias.

As análises químicas e ecotoxicológicas das amostras sólidas mostraram que a aplicação desta técnica, mesmo sem as condições otimizadas para a finalidade pretendida, gerou a presença de óleo residual (5% em massa), e que os valores obtidos se encontram dentro dos limites definidos pelos critérios EPA 1644/1646 e pela Instrução Normativa nº 1 de 2 de janeiro de 2018 (6,9% em massa).

Os resultados provenientes dos ensaios ecotoxicológicos garantiram que os sólidos gerados no processo não foram considerados tóxicos aos organismos-teste, ou seja, o teor de óleo remanescente nos pós não foi suficiente para causar efeitos significativos aos organismos marinhos utilizados nos ensaios.

Ademais os resultados preliminares da aplicação da técnica indicam a preservação de componentes tensoativos, dos mais caros entre os usados na formulação dos fluidos. Esse aspecto indica que a reutilização dos pós na formulação de novos fluidos é um caminho que pode ser estudado, reduzindo ainda a necessidade de descarte.

Agradecimentos

Agradeço aos professores Víctor Rolando Ruiz Ahón, Marco Antônio Gomes Teixeira e João Crisóstomo de Queiroz Neto pela paciência, confiança e por compartilharem seus conhecimentos, ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química (PPGEQ/UFF) e à CAPES/ Cnpq.

Referências Bibliográficas

¹ALMEIDA, P. C. de. **Análise técnico-ambiental de alternativas de processamento de cascalho de perfuração offshore**. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

²MOREIRA, C. B., **Um estudo sobre os aspectos ambientais relacionados à utilização de fluidos de perfuração em áreas offshore**. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia), Graduação em Engenharia de Petróleo - Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, 2011.

³IOGP, **Environmental aspects of the use and disposal of non aqueous drilling fluids associated with offshore oil and gas operations**. IOGP International Association of Oil and Gas Producers. Report N° 342. 2003. p. 9.

⁴VEIGA, L. F. **Avaliação de risco ecológico dos descartes da atividade de perfuração de poços de óleo e gás em ambientes marinhos**. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

⁵OSPAR. **Decision 2000/2 on a Harmonized mandatory control system for the se and reduction of the discharge of offshore chemicals**. In: Convention for the Protection of the Marine Environment in the North-East Atlantic, Copenhagen Meeting... Copenhagen, 2000. Annex 15.

- ⁶ OSPAR. **Strategies of the OSPAR 2003-21**. In: Convention for the Protection of the Marine Environment in the North-East Atlantic, Copenhagen. Meeting... Copenhagen, 2003.
- ⁷ M-I SWACO. **Drilling Waste Management**. Verti-G Cuttings Dryer. Estados Unidos, 2009.
- ⁸ MOREIRA, C. B., **Um estudo sobre os aspectos ambientais relacionados à utilização de fluidos de perfuração em áreas offshore**. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia), Graduação em Engenharia de Petróleo - Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, 2011.
- ⁹ PEREIRA, M. S., **Aplicação de secagem por micro-ondas no tratamento de cascalho de perfuração**. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos - Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, 2013.
- ¹⁰ COSTA, C. R., OLIVI, P., Botta, C. M. R., ESPINDOLA, E. L. G., **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação**. Quim. Nova, Vol. 31, No. 7, 1820-1830, 2008.
- ¹¹ VEIGA, L. F. **Estudo da toxicidade marinha de fluidos de perfuração em poços de óleo e gás**. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Biologia Marinha - Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, 1998.
- ¹² BRASIL. INSTRUÇÃO NORMATIVA nº 1 de 2 de janeiro de 2018. **Diretrizes que regulamentam as condições ambientais de uso e descarte de fluidos, cascalhos e pastas de cimento nas atividades de perfuração marítima de poços e produção de petróleo e gás, estabelece o Projeto de Monitoramento de Fluidos e Cascalhos, e dá outras providências**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, 4 jan. 2018. Seção 1, nº 4, p. 43-45.
- ¹³ UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Statistical Analyses Supporting 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**. 2011
- ¹⁴ SPRAY PROCESS., **Processo de secagem por atomização**. Disponível em: <http://www.sprayprocess.com.br/secagem-por-atomizacao>> Acesso em: 23 Set. 2018.
- ¹⁵ OKI, A. F., **Modelling the performance of a spray dryer**. Degree in Chemical Engineering - University of Lagos, The Department of Chemical Engineering. Akoka, Lagos, 2009.
- ¹⁶ ABNT. NBR 15.469: **Ecotoxicologia aquática – Coleta, preservação e preparo de amostras**. Rio de Janeiro, 2015.
- ¹⁷ ABNT. NBR 15.308: **Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com misídeos (Crustacea)**. Rio de Janeiro, 2017.
- ¹⁸ UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Statistical Analyses Supporting 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**. 2011
- ¹⁹ ABNT. NBR 15.638: **Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com anfípodos marinhos e estuarinos em sedimentos**. Rio de Janeiro, 2015.
- ²⁰ CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion Fluids**. 6. ed. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2011.