

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Tratamento De Cascalho De Perfuração Utilizando Sistemas Microemulsionados

AUTORES:

Daniel Nobre Nunes da Silva¹, Tereza Neuma de Castro Dantas²

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

TRATAMENTO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO UTILIZANDO SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Abstract

The drill cuttings is a waste generated in large quantities in the well drilling process and that may cause environmental damage such as soil contamination and therefore contamination of groundwater if disposed of without prior treatment. The NBR 10004: 2004 by the Brazilian Technical Standards Association (ABNT) classifies waste in Class I (dangerous) and Class II (non-hazardous) and specifies which wastes may or may not be discarded into the environment without causing environmental impact. This paper presents a novel alternative for treating drill cuttings, waste which is classified as Class I (Abreu & Souza, 2005), mainly removing the n-paraffin present in the same, since this arises when using drilling fluids base oil. Initially, we determined the concentration of paraffin using infrared method, previously extracted with ultrasonic samples, there was obtained a paraffin concentration in the range from 36.59 to 43.52 grams of paraffin per kilogram of cuttings. We used two microemulsion systems containing two nonionic surfactants from different classes, surfactant A and B. The results indicated that the surfactant system has improved efficiency in the system B. The study of the influence of contact time showed that the extraction for times greater than 25 minutes has a tendency to increase the percentage extraction with increasing contact time. It is also noted that the extraction is fast because at 1 minute contact has 22.7% extraction. The extraction with shaking proved more effective in the treatment of cuttings, reaching the extraction percentage of 87.04%, that is, obtaining drill cuttings with 0.551% paraffin. Knowing that according to the Environmental Protection Agency of the United States (US EPA) paraffin content in the cuttings cannot exceed 3.93%. We conclude that the quantity of paraffin in the treated cuttings with the microemulsion system and shaking is well and below that established by the American agency (US EPA), showing that the microemulsion system was efficiently used in the removal of paraffin from the drill cuttings.

1 - Introdução

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) criou a norma NBR 10004: 2004 com a finalidade de promover um melhor gerenciamento dos resíduos sólidos gerados pelas atividades da população brasileira. Abreu & Sousa (2005) apresentaram um Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos para a Indústria de Petróleo desenvolvido na Fazenda Belém, localizada em Icapuí – Ceará, Brasil, e classificaram o cascalho como resíduo classe I, ou seja, um resíduo perigoso, não podendo ser descartado sem tratamento.

O tratamento do cascalho de perfuração tem por finalidade remover contaminantes presentes no mesmo ou reduzir o teor desses componentes perigosos, visando seu reuso ou descarte de forma a não agredir o meio ambiente. A escolha do tipo de tratamento a ser empregado é minuciosa e leva em consideração diversos fatores, tais como custos de implementação, tempo, espaço requerido e fatores técnicos, como equipamentos e logística. (Ball et al., 2011).

De acordo com Hunter (1992), tensoativos ou surfactantes são substâncias sintéticas ou naturais que apresentam em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e outra parte hidrofílica, responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema. Um sistema microemulsionado é uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, por exemplo, água e óleo, que são dissolvidos na presença de um tensoativo e se necessário um cotensoativo originando um sistema de micro gotículas dispersas, monofásico, transparente, termodinamicamente estável e com baixa tensão interfacial. Nestes sistemas

microemulsionados tem-se diâmetro de micela na faixa de 10 a 100 nm (Schramm, 1992; Rosen, M. J., 2004).

O tratamento de solos contaminados utilizando tensoativos têm aplicação comprovada, mas são poucos que relatam especificamente o sólido como cascalho. Deshpande et al. (1999) testaram a eficiência de oito tensoativos iônicos e não iônicos em três tipos diferentes de sólidos contaminados com hidrocarbonetos do petróleo. Mulligan et al. (2001) concluíram em suas pesquisas que o uso de tensoativos na remoção de contaminantes em testes em campo in situ promoveu altas taxas de remoção.

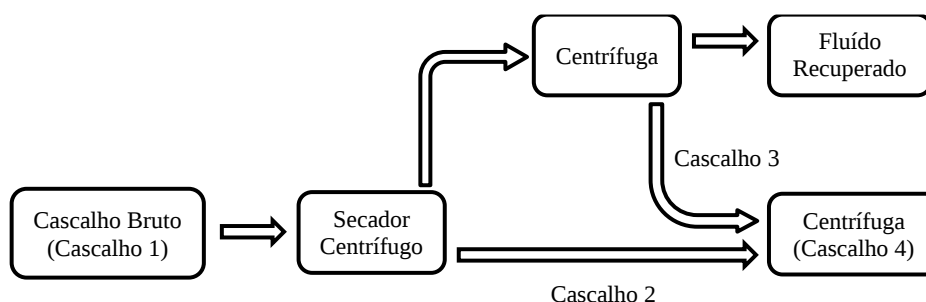
Urum e Pekdmir (2004) avaliaram a utilização de soluções de biotensoativos, tais como, lecitina, ramnolípido e saponina, na lavagem de sólidos contaminados por óleo cru. O comportamento nos sistemas sólido-água, água-óleo e óleo-sólido, foi avaliado através de propriedades como tensões interfaciais e superficiais, formação de espuma e emulsificação; e foram comparadas com dodecil sulfato de sódio (SDS). Robinson et al. (2010) estudaram a remediação de cascalho de perfuração contaminados com óleo utilizando um processo de tratamento contínuo por micro-ondas em escala piloto.

Este estudo tem como objetivo tratar o cascalho de perfuração com sistemas microemulsionados, sendo bem sucedido este tratamento dará uma nova rota de tratamento além de utilização de tecnologia inovadora, teremos um ganho ambiental para esta problemática.

2 - Metodologia

O cascalho utilizado foi fornecido pela Petrobras, provenientes de poços da região do município de Alto do Rodrigues, Rio Grande do Norte, Brasil e coletada em quatro diferentes etapas do processo, denominadas de Cascalho SC-95 (1), Cascalho Secador (2), Cascalho Centrífuga (3) e Cascalho Final (4), como são mostradas na Fig. 1.

Figura 1 – Fluxograma do processo de secagem de cascalho e identificação dos pontos de coletas das amostras

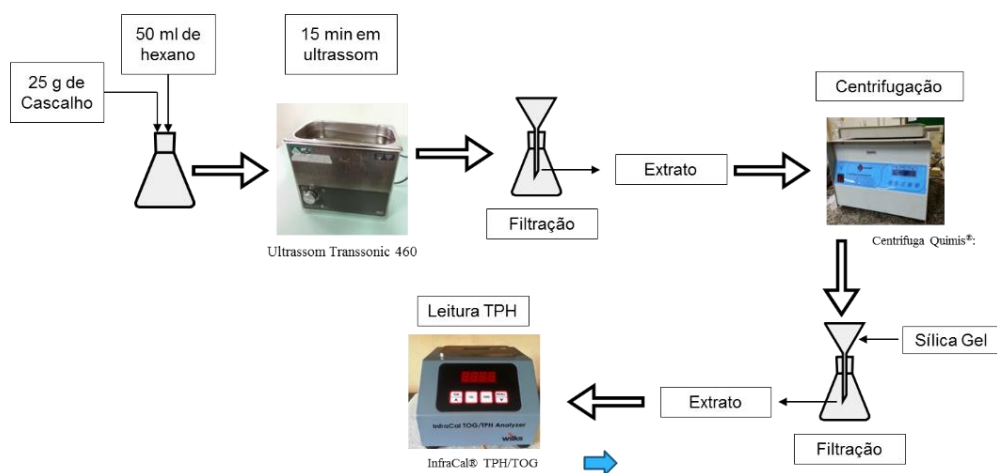


Fonte: autor

2.1. Extração por Ultrassom

Para determinação do teor de parafina presente nas amostras de cascalho foi utilizado o método de extração por ultrassom adaptado de Bezerril (2014), que por sua vez utilizou uma adaptação do método EPA 3550. No fluxograma da Fig. 2 é apresentado na tem-se a metodologia utilizada nesse método.

Figura 2 – Metodologia de extração (Adaptado de Bezerril, 2014)



Fonte: autor

Para quantificar a n-parafina no extrato foi utilizado o parâmetro de TPH (Total de Hidrocarbonetos do Petróleo). Esta quantificação é realizada no equipamento InfraCal® TOG/TPH. Este equipamento usa emissões na região do infravermelho e mede a absorbância da ligação carbono – hidrogênio dos hidrocarbonetos presentes na amostra. A leitura é realizada colocando 50 µL da amostra de extrato na plataforma de leitura do Infracal®, após o tempo de 2 minutos é realizada a leitura da absorbância. Esse tempo foi necessário para evaporar o n-hexano e deixar sobre a plataforma de leitura apenas o que deseja mensurar. Para medir esta absorbância foi feita uma curva de calibração promovendo a leitura de padrões com concentração definida de parafina em n-hexano. Gerando o gráfico da curva pode-se obter uma equação que descreve o comportamento da leitura da absorbância em função da concentração de parafina. Este método foi usado tanto para determinar a concentração de parafina, representada pelo TPH, existente no cascalho bruto, como também para identificar o quanto permaneceu no cascalho após as extrações usando os sistemas microemulsionados.

2.2. Extração por microemulsão

Nesse trabalho, foram utilizados dois sistemas microemulsionados que são listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Sistemas microemulsionados utilizados

Sistema
Tensoativo A/ n-butanol + Querosene + ADT
Tensoativo B/ n-butanol + Querosene + ADT

Fonte: autor

Foi realizado o teste de extração simples, ou seja, apenas simples contato por 30 minutos para determinar qual sistema teria a melhor eficiência de extração. Foram escolhidos três pontos no diagrama pseudoternário de cada sistema. Os pontos selecionados possuem concentrações de óleo mais baixa possível, visto que se quer remover este tipo de contaminante. Após a extração com o sistema microemulsionado foi realizada a extração por ultrassom, com hexano, para avaliar o quanto de parafina ainda permaneceu no cascalho tratado com a microemulsão.

2.4. Parâmetros de Extração

Para obtenção dos parâmetros de extração, foi utilizado o sistema microemulsionado que obteve melhor eficiência de extração. Os parâmetros de extração que foram estudados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de extração e suas condições	
Parâmetro	Condições
Agitação	com ou sem
Tempo de extração	1, 5, 10, 15, 25 e 30 minutos

Fonte: autor

No parâmetro agitação foram realizados testes com e sem em amostras de cascalho Final, que por sua vez a agitação foi realizada a 300 RPM e proporção 1:1 (massa) de cascalho e microemulsão.

O estudo do tempo de contato foi realizado para as extrações de contato simples. Os tempos escolhidos, em minutos, foram: 1, 5, 10, 15, 25 e 30. Para cada tempo foi realizada a extração com uma proporção 1:1 (massa) de cascalho e microemulsão.

3 - Resultados e Discussão

3.1. Concentrações iniciais de parafina

Para a obtenção dos teores iniciais de parafina, foi utilizada a equação 1, obtida através da curva de comportamento utilizando as leituras no equipamento InfraCal® de diversas soluções padrões parafina em n-hexano:

$$C_{parafina} = 0,02723 * L_{abs}^2 + 2,2096 * L_{abs} + 272,35 \quad R^2 = 0,9902 \quad (1)$$

Onde $C_{parafina}$ é a concentração de parafina em (ppm), L_{abs} é o valor da absorbância fornecida pelo InfraCal®. As concentrações iniciais de parafina no cascalho estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Absorbância média suas respectivas concentrações do extrato diluído e real

Amostra	Massa de parafina (g)/ Massa de Cascalho (Kg)
SC-95	43,50
Secador	43,70
Centrífuga	39,51
Final	42,48

Fonte: autor

3.2. Extração de parafina do cascalho com sistemas microemulsionados

Utilizando razão cascalho / microemulsão de 1:1, sem agitação e tempo de extração de 30 minutos; somados com os pontos de microemulsão com ponto 1, ponto 2 e ponto 3 no diagrama

pseudoternário. O teor residual de parafina nas amostras de cascalho tratados com os sistemas microemulsionados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Teores residuais de parafina nas amostras de cascalho tratados com os sistemas microemulsionados

Ponto	Tensoativo A		Tensoativo B	
	SC – 95 (%)	FINAL (%)	SC – 95 (%)	FINAL (%)
1	2,627	2,073	2,681	2,772
2	2,435	1,695	2,373	2,614
3	1,934	16,76	2,519	17,27

Fonte: autor

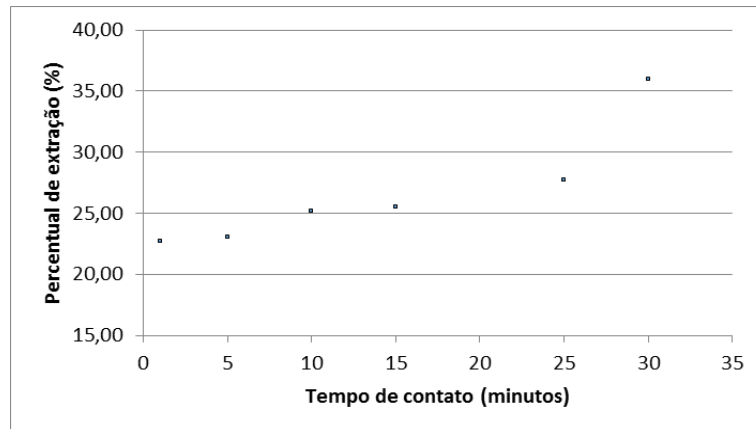
O sistema microemulsionado utilizando o tensoativo A possui melhor eficiência de extração, pois em geral apresentou maiores taxas de extração se comparadas com o sistema utilizando o tensoativo B.

3.3. Estudo dos parâmetros de extração

3.3.1. Estudo do tempo de contato

Neste estudo utilizou-se o sistema com tensoativo A com composição no ponto 1, a amostra de cascalho em estudo foi o SC-95 com uma razão de cascalho / microemulsão de 1:1 em massa e extração por contato simples.

Figura 3 - Percentual de extração em função do tempo de contato para o sistema com Tensoativo A, ponto 1.



Fonte: autor

Analisando a Fig. 3 observa-se que a extração por contato simples promove uma extração rápida, mas não eficiente, portanto se observa que a diferença no percentual de extração entre as extrações de 1 e 25 minutos de contato é de 5,03 %, mas que apenas a partir de 25 minutos que é observado um crescimento neste percentual, onde entre 25 minutos e 30 minutos tem-se um aumento de 8,22 %.

3.3.3. Agitação

No estudo deste parâmetro foi utilizado o cascalho Final com o sistema com tensoativo A no ponto 1, tempo de contato de 30 minutos e proporção de microemulsão e cascalho 1:1. O teste foi realizado em dois ensaios, o primeiro sem agitação e o segundo com agitação. Esta agitação foi

realizada em agitador magnético com rotação de 300 RPM (rotações por minuto). A Tabela 6 é apresentada com as concentrações de parafina retida no cascalho após a extração.

Tabela 6 – Concentração parafina retida no cascalho após a extração com microemulsão

Agitação	Massa de parafina (g)/ massa de Cascalho (Kg)
Não	20,59
Sim	5,51

Fonte: Autor

O teor de parafina para a extração com agitação pode ser transformado em fração mássica de parafina no cascalho em estudo (Final):

$$\%_{\text{parafina}} = \frac{5,51}{1000} * 100 = 0,551\% \quad (2)$$

Através da norma EPA (GMG290000), onde determina que a quantidade máxima de fluído base não aquoso aderido no cascalho é de 6,9 % (em massa) e que no fluído utilizado possui 57 % de fase oleosa (parafina), logo obtemos que o teor máximo de parafina no cascalho não deve ultrapassar 3,93 % em massa. Logo obteve-se uma concentração residual de parafina no cascalho (0,551 %) com o método agitação abaixo do teor máximo permitido (3,93 %).

4 - Conclusões

O sistema microemulsionado utilizando o tensoativo A possui melhor eficiência de extração, pois em geral apresentou maiores taxas de extração se comparadas com o sistema utilizando o tensoativo B.

Na análise da influência do tempo de contato na extração conclui-se que para tempos maiores que 25 minutos, tem-se uma tendência ao aumento da extração com o aumento do tempo. Observou-se também que a extração é rápida, pois em 1 minutos de contato tem-se 22,7 % de extração, mas ela não aumenta consideravelmente, como o observado para tempos maiores que 25 minutos, pois de 1 a 25 minutos tem-se um aumento de apenas 5,03 no percentual de extração, enquanto que de 25 a 30 minutos observamos um aumento de 8,22 nesse percentual.

O melhor percentual de extração foi observado quando se utilizou o sistema com agitação, fornecendo percentual de remoção de 87,04 %, com um cascalho tratado com uma fração de parafina de 0,551 %. Comparando esse resultado com a norma americana, que especifica que a quantidade de parafina aderido ao cascalho não pode ultrapassar 3,93 %. Conclui-se que a quantidade de parafina no cascalho tratado com o sistema microemulsionado, com agitação, está bem abaixo do estabelecido pelo órgão americano (US EPA).

Agradecimentos

Agradecimento especial para a Professora Tereza Neuma por todo o tempo e empenho para a conclusão do trabalho. Agradeço ao programa de pós graduação em Engenharia Química da UFRN por todo o apoio institucional.

À Petrobras pelo apoio em fornecer amostras para as análises e pelo empenho para a conclusão do projeto.

Ao Laboratório de Tecnologia em Tensoativos e companheiros de bancada, por sempre estarem dispostos a ajudar e a descontraír nos momentos mais oportunos.

Referências Bibliográficas

- [1] – ABREU, M. C.; SOUSA, H. F.; **Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos para a Indústria de Petróleo: O Caso de Fazenda Belém-Icapuí/CE**. In: XXV Encontro Nac. de Eng. de Produção, 2005, p. 5219-5226.
- [2] – BALL, A. S.; STEWART, R. J.; SCHLIEPHAKE, K.; A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings. **Journal Waste Management & Research**, v.30, p. 457-473, 2011.
- [3] – HUNTER, R. J. Introduction to Modern Colloid Science. **Oxford University Press**, New York. 1992.
- [4] – SCHRAMM, L. L.; Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry. Washington, DC: **American Chemical Society – ACS**, 1992.
- [5] – ROSEN, M. J., Surfactants and interfacial phenomena. 3th ed. New Jersey: **John Wiley & Sons**, 2004.
- [6] – DESHPANDE, S.; SHIAU, B.; WADE, D.; SABATINI, D.; HARWELL, J.; Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 351-360, 2009.
- [7] – MULLIGAN, C.; YONG, R.; GIBBS, B.; Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. **Engineering Geology**, v. 60, p. 371-380, 2001.
- [8] – URUM, K.; PEKDEMIR, T.; Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing. **Chemosphere**, v. 57, p. 1139-1150, 2004.
- [9] – ROBINSON, J.; KINGMAN, S.; SNAPE, C.; BRADSHAW, S.; BRADLEY, M.; SHANG, H.; BARRANCO, R; Scale-up and design of a continuous microwave treatment system for the processing of oil-contaminated drill cuttings. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 146–154. 2010.
- [10] – BEZERRIL, R. H. Estudo comparativo de diferentes sistemas de injeção de vapor aplicados à remediação de solos contaminados por diesel. 2014, 98f. **Tese (Doutorado em Engenharia de Petróleo)** – Centro de Tecnologia, Departamento de Ciência e Engenharia de Petróleo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [11] - US EPA 3550; 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. **US Environmental Protection Agency, Washington, DC**; 2000.