



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

***ESTABELECIMENTO DE CORRELAÇÕES ESTRUTURA
PROPRIEDADES DE ACETAIS PARA FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO***

ALESSANDRO OLIVEIRA DE BARROS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Orgânica).

Orientadoras: Elizabeth Roditi Lachter
Regina Sandra Veiga Nascimento

Rio de Janeiro
Abril/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Barros, Alessandro Oliveira.

Estabelecimento de correlações estrutura-propriedades de acetais para fluidos de perfuração/Alessandro Oliveira de Barros. Rio de Janeiro 2007, xx, 133.f.: il.

Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química 2007.

Orientadoras: Elizabeth Roditi Lachter e Regina Sandra Veiga Nascimento

1. Fluidos de Perfuração. 2. Acetalização. 3. Emulsões Inversas

Teses. I. Lachter, Elizabeth Roditi (Orient.) II. Nascimento, Regina Sandra Veiga (Orient.) III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química Pós-Graduação em Química Orgânica. VI. Título.

ESTABELECIMENTO DE CORRELAÇÕES ESTRUTURA-PROPRIEDADES DE
ACETAIS PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Alessandro Oliveira de Barros

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre.

Aprovado por:

Presidente/ Orientadora Elizabeth Roditi Lachter-PGQO

Orientadora Regina Sandra Veiga Nascimento-PGQO

Fernanda Margarida Barbosa Coutinho-UERJ

Ana Maria Rocco-PGQI/UFRJ

Warner Bruce Kover-PGQO/UFRJ

Joaquim Fernando Mendes da Silva- PGQO/UFRJ

Rio de Janeiro
Abril/2007

RESUMO

Estabelecimento de correlações estrutura-propriedades de acetais para fluidos de perfuração/Alessandro Oliveira de Barros. Rio de Janeiro 2007. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química 2007

A geometria dos poços petrolíferos vem se sofisticando e atualmente existem, além dos poços convencionais, poços direcionais e com alto ângulo. Estes últimos vêm ganhando muita importância, pois a cada dia são descobertas novas jazidas sob lâminas de água cada vez mais profundas e tornando-se também necessário o desvio da trajetória dos poços. Esta operação implica que o fluido utilizado durante a perfuração da fase de ganho de ângulo, tenha uma alta lubrificidade, que não é exibida pelos fluidos de base aquosa. Neste caso, são utilizados os fluidos de base orgânica, pois apresentam a necessária lubrificidade. O presente trabalho se propôs ao desenvolvimento de novos fluidos de perfuração cuja fase continua é constituída por diferentes acetais com diferentes tamanhos de cadeia, lineares ou ramificadas. Estes fluidos devem apresentar todas as propriedades necessárias para um bom desempenho na perfuração, e serem biodegradáveis. Uma série de acetais foi sintetizada a partir de diferentes álcoois (2-etil-hexanol e octanol) com diferentes aldeídos (hexanal e isobutiraldeído) através de reação de acetalização, utilizando-se como catalisadores o ácido p-toluenossulfônico e a resina Amberlyst 35. Foram estudados os efeitos da concentração de catalisador e da temperatura, bem como a variação da relação molar aldeído/ álcool. Os acetais obtidos pela reação de acetalização foram o hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal, o hexanaldeído di(octil) acetal e o isobutiraldeído di(octil) acetal. Utilizou-se estes acetais, juntamente com um acetal comercial (isobutiraldeído di(2-etil-hexil)acetal), na formulação de diferentes fluidos de perfuração, em uma tentativa de correlacionar as estruturas com as propriedades dos fluidos, estas obtidas através de ensaios API (American Petroleum Institute). Ao longo deste trabalho, foi desenvolvida uma formulação para este tipo de fluido (cuja fase continua é o acetal) substituindo o (modificador reológico comercial por um copolímero. O fluido formulado com isobutiraldeído di(octil) acetal apresentou valores de gel inicial, gel final, e limite de escoamento acima do estipulado pela API. Entretanto, os fluidos formulados com os acetais hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal, hexanaldeído di(octil) acetal e isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal apresentaram bons resultados nos testes pela API (volume de filtrado, estabilidade elétrica e reologia).

ABSTRACT

Estabelecimento de correlações estrutura-propriedades de acetais para fluidos de perfuração/Alessandro Oliveira de Barros. Rio de Janeiro 2007. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química 2007

The geometry of oil wells is becoming more sophisticated and nowadays, in addition to the conventional wells, there are horizontal wells and wells presenting high angles. These last ones have assumed great importance, because new deposits are being discovered at deeper water blades, making the shunt of wells' routes necessary. This operation implies that the fluid used during the drilling has high lubricity, which is not shown by water based fluids. In this case, oil based fluids are used, since they present the necessary lubricity. The present work intended to develop new drilling fluids, whose continuous phase consists of different acetals with different chain length, normal or branched. These fluids must present all the necessary properties for a good performance in drilling and also be biodegradable. A series of acetals was synthesized from different alcohols (2-ethyl-hexanol and n-octanol) with different aldehydes (hexanal and isobutyraldehyde) by the reaction of acetalization, using p-toluenosulfonic acid and the resin Amberlyst 35 as catalysts. It was studied the effects of the catalysts' concentration and of the temperature, as well as the aldehyde/alcohol molar ratio. The acetals obtained by the reaction of acetalization were hexanaldehyde di(2-ethyl-hexyl) acetal, hexanaldehyde di(octyl) acetal and isobutiraldehyde di(octyl) acetal. These acetals were compared with a commercial acetal (isobutiraldehyde di(2-ethyl-hexyl) acetal), in the formulation of different drilling fluids, in which the structures and the properties of fluids were correlated by API tests (*American Petroleum Institute*). Throughout this work, it was developed a formulation for this type of fluid (whose continuous phase is the acetal) substituting commercial rheologic modifier. The fluid formulated with isobutiraldehyde di(octyl) acetal presented values of initial gel, final gel and yield point above of the ones required by API. However, the fluids formulated with the acetals hexanaldehyde di(2-ethyl-hexyl) acetal, hexanaldehyde di(octyl) acetal and isobutiraldehyde di(2-ethyl-hexyl) acetal presented good results in the tests required by API (filtrated volume, electric stability and rheology).

DEDICATORIA

Dedico esta tese aos meus Pais, **José Renato de Barros Pereira** e **Mara Lúcia Oliveira de Barros** por acreditarem no meu potencial, mesmo quando eu não me achava capaz de superar as dificuldades impostas pela vida.

AGRADECIMENTOS

Às minhas professoras, Elizabeth Roditi Lacheter e Regina Sandra Veiga Nascimento pela excelente orientação nesta tese, estando ambas sempre dispostas a colaborar para o meu crescimento intelectual.

Às minhas amigas do LAPOCAT, Aline e Milena pelo apoio nos momentos difíceis.

Aos amigos companheiros de sala do Pólo de Xistoquímica, Jorge e Juan, por suas brilhantes idéias que ajudaram no desenvolvimento desta tese.

Ao Carlos Henrique, engenheiro do GENPES, pela doação de amostra e discussão de resultados.

Aos técnicos do Pólo de Xistoquímica Diego e Simone, por estarem sempre prontos a colaborarem com extrema simpatia.

À Agência Nacional de Petróleo Gás e Biodiesel (ANP) pela bolsa e qualquer outra ajuda financeira concedida para a realização de meu mestrado.

À aluna de iniciação científica Aline Faísca, pela ajuda no laboratório.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Modelo de placas paralelas para definição de tensão e taxa de cisalhamento	11
Figura 2: Comportamento reológico dos fluidos independente do tempo.....	13
Figura 3: Mecanismos de desestabilização de emulsões.....	16
Figura 4: Estrutura geral de um tensoativo.....	17
Figura 5: Distribuição de tensoativo em água.....	17
Figura 6: Representação gráfica de HLB.....	18
Figura 7: Estrutura dos emulsificantes Span 80 e Tween 80.....	18
Figura 8: Esquema reacional de acetalização.....	21
Figura 9: Representação da aparelhagem usada nas sínteses exploratórias dos acetais.....	30
Figura 10: Aparelhagem usada na síntese dos acetais que foram utilizados nas formulações dos fluidos.....	33
Figura 11: Aparelhagem usada na síntese de acetais, catalisada por resina.....	35
Figura 12: Aparelhagem usada na purificação do produto.....	36
Figura 13: Reômetro da Haake.....	39
Figura 14: Rotor cilíndrico concêntrico.....	39
Figura 15: Agitador Hamilton beach.....	41
Figura 16: Célula de envelhecimento dentro da estufa giratória.....	41
Figura 17: Balança de medida de densidade.....	41
Figura 18: Aparelho estabilidade elétrica Fann modelo 23D.....	42
Figura 19: Aparelho viscosímetro Fann modelo 35A.....	46
Figura 20: Filtro prensa de alta pressão e alta temperatura.....	47
Figura 21: Cromatograma do acetal comercial	51
Figura 22: Cromatograma do acetal comercial (CG-EM).....	52
Figura 23: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção de 5,671 minutos.....	53
Figura 24: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção de 5,383 minutos.....	53
Figura 25: Cromatograma da mistura reacional.....	55
Figura 26: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção de 18,064 minutos.....	56
Figura 27: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção de 11,634 minutos.....	56
Figura 28: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção 10,851 minutos.....	57
Figura 29: Efeito do tipo de solvente no teor de acetal obtido utilizando aldeído/álcool 1/8.....	62
Figura 30: Estrutura do hexanal.....	65

Figura 31: Estrutura do 2-etil-hexanol.....	65
Figura 32: Estrutura do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.....	66
Figura 33: Espectro de RMN de ¹ H do hexanaldeído di(2-etil-hexil)acetal.....	67
Figura 34: Representação dos resultados de viscosidade x taxa de cisalhamento das emulsões formuladas com acetal comercial, e utilizando como modificadores reológicos o geltone II ou PEG-PPG-PEG em diferentes concentrações.....	74
Figura 35: Representação da argila e da sua estrutura quando agregada a outras.....	75
Figura 36: Modelo de atuação do PEG-PPG-PEG, proposto por Gonzalez em sua tese de Mestrado(2007).....	76
Figura 37: Representação dos resultados de viscosidade x taxa de cisalhamento das emulsões formadas pelo hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal (acetal1); o isobutiraldeído di(octil) acetal (acetal 2); e o hexanaldeído di(octil) acetal (acetal3).....	77
Figura 38: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento.....	80
Figura 39: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento.....	81
Figura 40: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento.....	83
Figura 41: Valores de gel inicial para os fluidos formulados.....	85
Figura 42: Valores de gel final para os fluidos formulados.....	86
Figura 43: Representação das interações entre o PPG e cátions divalentes na fase contínua (figura modificada por Gonzalez em sua tese de Mestrado 2007).....	88
Figura 44: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento.....	89
Figura 45: Valores de viscosidade plástica para os fluidos formulados.....	90
Figura 46: Valores do limite de escoamento para os fluidos formulados.....	91
Figura 47: Valores de estabilidade elétrica dos fluidos formulados.....	92
Figura 48: Valores de volume de filtrado para os fluidos formulados.....	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Funções desempenhadas pelos aditivos nas lamas de perfuração.....	9
Tabela 2: Faixa de HLB e sua aplicação.....	19
Tabela 3: Reagentes e Solventes utilizados no trabalho experimental.....	27
Tabela 4: Estrutura e nomenclatura dos acetais sintetizados e do acetal comercial.....	28
Tabela 5: Condições reacionais utilizadas nas reações de acetalização do hexanaldeído com 2-etil-hexanol.....	31
Tabela 6: Condições reacionais para reações com resina Amberlyst 35.....	35
Tabela 7: Aditivos usados nas formulações de fluidos à base de ésteres e dos fluidos à base de acetais.....	40
Tabela 8: Transformação da velocidade de rotação em taxa de cisalhamento.....	43
Tabela 9: Propriedades reológicas obtidas no viscosímetro Fann.....	46
Tabela 10: Principais bandas observadas no espectro de infravermelho do acetal comercial....	49
Tabela 11: Resultados obtidos pelo estudo do efeito da concentração do catalisador, nas reações de acetalização para a obtenção do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.....	58
Tabela 12: Efeito da temperatura nas reações de acetalização para a obtenção do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.....	60
Tabela 13: Resultados obtidos pelo estudo do efeito da razão molar entre o aldeído e o álcool, nas reações de acetalização, para a obtenção do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.....	61
Tabela 14: Principais bandas observadas no espectro de infravermelho do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.....	64
Tabela 15: Cálculo dos sinais do espectro de RMN de ¹ H do hexanal.....	65
Tabela 16: Cálculo dos sinais do espectro de RMN de ¹ H do 2-etil-hexanol.....	65
Tabela 17: Cálculo dos sinais do espectro de RMN de ¹ H do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.....	66
Tabela 18: Resultados de conversão dos demais acetais estudados na tese [isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal, hexanaldeído di(octil) acetal e isobutiraldeído di(octil) acetal].....	68
Tabela 19: Resultado da conversão dos aldeídos em seus respectivos acetais, utilizados nas formulações dos fluidos de perfuração testados na tese.....	69
Tabela 20: Resultados das reações de acetalização após 5 horas, utilizando resina Amberlyst 35.....	71
Tabela 21: Aditivos usados no fluido a base de acetal.....	78

Tabela 22: Concentração dos modificadores reológicos e o tipo de acetal usado nas formulações.....79

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
DEDICATÓRIA.....	vi
AGRADECIMENTOS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
I. INTRODUÇÃO.....	1
II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
II. 1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	4
II. 1. 1 Histórico.....	4
II. 1. 2 Funções dos fluidos de perfuração.....	6
II. 1. 3 Classificação dos fluidos de perfuração.....	7
II. 1. 4 Aditivos de lamas de perfuração.....	9
II. 1. 5 Comportamento reológico dos fluidos.....	10
II. 1. 5. 1 Conceitos básicas.....	10
II. 1. 5. 2 Classificação dos fluidos.....	12
II. 2 EMULSÕES.....	14
II. 2. 1 Introdução.....	14
II. 2. 2 Tensão superficial.....	16
II. 2. 3 Características dos tensoativos.....	17
II. 2. 4 Seleção de tensoativos (HLB – Balanço Hidrófilo/ Lipófilo).....	17
II. 3 ACETAIS.....	19
II. 3. 1 Introdução aos acetais.....	19
II. 3. 2 Aspectos mecanísticos.....	20
II. 3. 3 Acetais como grupo protetor.....	22
II. 3. 4 Acetalização catalisada por sólidos ácidos.....	23

III MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
III. 1. MATERIAIS.....	27
III. 2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ACETAIS.....	29
III. 2. 1. Procedimento das reações de acetalização.....	29
III. 2. 1. 1. Síntese dos acetais para obtenção de 80 mmoles de produto.....	31
III. 2. 1. 2. Síntese dos acetais para formulação dos fluidos.....	32
III. 2. 2. Síntese do acetal utilizando resina Amberlyst 35.....	34
III. 2. 3. Purificação do produto.....	35
III. 2. 4. Análise por cromatografia gasosa.....	36
III. 2. 5. Determinação da composição dos produtos.....	37
III. 2. 6. Caracterização dos produtos.....	37
III. 3. FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	38
III. 3. 1. Escolha do emulsificante.....	38
III. 3. 2. Reologia das emulsões.....	38
III. 3. 3. Formulação dos fluidos.....	39
III. 3. 4. Técnica para preparação dos fluidos.....	40
III. 3. 5. Principais testes recomendados pelo American Petroleum Institute.....	41
III. 3. 5. 1. Peso específico.....	41
III. 3. 5. 2 Estabilidade elétrica.....	42
III. 3. 5. 3. Propriedades reológicas do fluidos.....	42
III. 3. 5. 3. 1. Viscosímetro	42
III. 3. 5. 3. 2. Utilização do viscosímetro	44
III. 3. 5. 4. Filtração.....	46
IV RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
IV. 1. CARACTERIZAÇÃO DO ACETAL COMERCIAL.....	48
IV. 1. 1. Análise por espectrometria na região do infravermelho (FTIR).....	49
IV. 1. 2. Análise por ressonância magnética nuclear de ¹H (RMN de ¹H).....	50
IV. 1. 3. Análise por cromatografia gasosa de alta resolução.....	51
IV. 1. 4. Análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa.....	51

IV. 2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ACETAIS.....	54
IV. 2. 1. Síntese do hexalaldeído di(2-etil-hexil) acetal.....	54
IV. 2. 1. A. Análise por espectrometria na região do infravermelho (FTIR) do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.....	63
IV. 2. 1. B. Análise por ressonância magnética nuclear de ¹ H (RMN ¹ H) do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.....	64
IV. 2. 2. Síntese dos acetais: isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal, hexanaldeído di(octil) acetal e isobutiraldeído di(octil) acetal.....	67
IV. 2. 3. Reações de acetalização em escala ampliada para avaliação da formulação dos fluidos.....	68
IV. 2. 4. Resultados das reações de acetalização usando resina.....	70
IV. 3. FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	72
IV. 3. 1 Escolha do emulsificante.....	72
IV. 3. 2. Escolha do modificador reológico.....	73
IV. 3. 3. Formulação dos fluidos.....	78
IV. 3. 3. 1. Comportamento reológico dos fluidos.....	79
IV. 3. 3. 2. Estabilidade elétrica dos fluidos.....	92
IV. 3. 3. 3. Volume de filtrado.....	93
V CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES IMPORTANTES.....	95
VI REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	98
ANEXO –A ESPECTROS DE INFRAVERMELHO.....	103
ANEXO –B ESPECTROS DE RMN ¹H.....	115

I. INTRODUÇÃO

Diferentemente do que ocorre no cenário mundial, os maiores campos petrolíferos brasileiros se encontram em alto mar, o que torna sua exploração um desafio cada vez maior, pois a cada dia são descobertos reservatórios sob lâminas d'água mais profundas. Sendo assim, os cientistas e engenheiros brasileiros têm desenvolvido tecnologias consideravelmente sofisticadas e específicas, e ao mesmo tempo ecologicamente corretas. Com o passar dos anos a tecnologia Brasileira vem sendo aperfeiçoada, e hoje em dia o País é líder mundial em exploração em águas ultraprofundas.¹

A geometria dos poços petrolíferos vem se sofisticando e atualmente existem, além dos poços convencionais verticais, os poços horizontais e os de alto ângulo. Para a perfuração de poços verticais utiliza-se frequentemente fluidos a base de água, excluindo situações onde existam folhelhos sensíveis ao contato com a água. Neste caso, são usados fluidos de base orgânica que minimizam o processo de inchamento dos folhelhos. Outra utilização importante para os fluidos de base orgânica é a perfuração com ganho de ângulo, onde se faz necessário uma maior lubricidade, que não pode ser obtida com uso de fluidos de base aquosa.¹

Os primeiros fluidos de base orgânica eram formulados com óleo diesel, que apesar de apresentarem vantagens como uma excelente inibição da reatividade dos folhelhos, boa lubricidade e mínima corrosão, provocavam danos ambientais devido ao seu alto teor de hidrocarbonetos aromáticos. O substituto do óleo diesel veio a ser o óleo mineral o qual apresentava um bom desempenho e menor toxicidade (livre de

hidrocarbonetos aromáticos). Entretanto, os derivados do óleo mineral não são capazes de se biodegradar no tempo necessário estabelecido pelos órgãos ambientais.^{2,3}

A solução encontrada foi à utilização de fluidos de base sintética que possuem as mesmas propriedades que os fluidos a base de óleo, mas têm a vantagem de não agredir o meio ambiente. Os primeiros fluidos de base orgânica sintética foram à base de ésteres graxos, os quais são biodegradáveis. Contudo, trabalhos mostram que os ésteres sofrem hidrólise e se oxidam nas condições de perfuração em águas ultraprofundas.⁴ Com isso têm se buscado desenvolver novas alternativas para os fluidos de base orgânica, para que sejam quimicamente estáveis e que atendam às crescentes exigências ambientais de biodegradabilidade e atoxicidade. Uma possível solução tem sido a utilização de acetais, pois estes são biodegradáveis e quimicamente estáveis.^{5,6} Entretanto, não existem na literatura estudos que correlacionem a estrutura dos acetais com o desempenho dos fluidos formulados, para que seja possível aperfeiçoar as propriedades dos fluidos obtidos.

O objetivo deste projeto consistiu na síntese de uma série de acetais com diferentes estruturas e sua posterior utilização como fase orgânica de fluidos de perfuração, objetivando identificar as características estruturais dos acetais que possibilitem a obtenção de fluidos de perfuração com as melhores propriedades.

Objetivos Específicos

- Caracterizar o acetal comercial usado na formulação de fluidos de perfuração;
- Desenvolver uma rota de síntese de acetais, em escala de laboratório, utilizando catalisadores ácidos;

- Estabelecer correlações estrutura-propriedade de acetais utilizados nas formulações de fluidos de perfuração;
- Formular e avaliar o desempenho dos fluidos com acetais;

II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre metodologia de síntese de acetais, formulações usadas na obtenção dos fluidos de perfuração e principais métodos usados na avaliação destes fluidos.

II. 1. FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

II. 1. 1. Histórico

A água foi o principal componente do primeiro fluido de perfuração a ser utilizado no início do terceiro milênio (antes de Cristo) no Egito, onde poços de 20 pés de profundidade foram perfurados com brocas rotatórias controladas manualmente, e a água foi utilizada para a remoção de cascalho nestes poços. De acordo com Confúcio (600 anos antes de Cristo), poços foram perfurados na China utilizando salmoura como fluido durante o início da dinastia Chou (1122-250 antes de Cristo). Muitos poços de algumas centenas de pés de profundidade foram perfurados perto da fronteira do Tibet utilizando salmoura, gás e água como fluido de perfuração. A água foi usada na perfuração destes poços para ajudar a amolecer as rochas e auxiliar na remoção dos cascalhos.⁷

Na Europa, a partir da metade do século XIX, começou-se a pensar no fluido de perfuração como um auxiliar para remover os *cascalhos* gerados, através de sua circulação dentro do poço. BEART, na Inglaterra, em 1844 e FAUVELLE, na França, em 1846, independentemente, apresentaram um método de perfuração por meio de hastes que giravam dentro da cavidade, ao mesmo tempo em que água era bombeada através dessas hastes para carrear os cascalhos gerados para a superfície. Este método foi

consolidado em 1866 por SWEENEY, com um equipamento de perfuração rotatória, denominada “*stone drill*”.⁷

Neste mesmo período, iniciou-se a adição de materiais que conferiam à água propriedade de plasticidade (como argila, farelo de milho e cimento) para atribuir ao fluido uma nova função, a de revestir as paredes do poço para estabilizá-lo e reduzir a tendência ao desmoronamento. O desenvolvimento desta nova função implicou diretamente no controle da pressão, principalmente em poços contendo gás, desenvolvendo-se um tipo de fluido que selava mais efetivamente as formações perfuradas em decorrência do aumento de sua densidade, inicialmente com o acréscimo de óxidos metálicos de ferro e a partir de 1922 com a popularização do uso de barita.⁷

A partir daí, acentuou-se a pesquisa para o aprimoramento da performance dos materiais a serem adicionados ao fluido, com o desenvolvimento de outros sistemas para aumentar a densidade, agentes para tornar a lama mais “fina”, para modificar a sua viscosidade e sistemas contendo sal e argilas para modificar as características do reboco formado para o controle da filtração.⁷

As características dos materiais contidos nos fluidos de perfuração foram sendo aperfeiçoadas para se adequar às situações cada vez mais específicas. Foram desenvolvidos fluidos apropriados para prevenir o inchamento e desintegração durante a perfuração de folhelhos, fluidos com alto pH devido à elevada concentração de óxido de cálcio, fluidos contendo polímeros para impedir a dispersão dos cascalhos gerados durante a perfuração de folhelhos, e também auxiliar a limpeza do poço.⁷

Grande parte do desenvolvimento dos fluidos de perfuração a base de água foi impulsionada principalmente para satisfazer condições de estabilidade e pressão do poço e de remoção de cascalho. Entretanto, a complexidade das condições de perfuração possibilitou o desenvolvimento dos fluidos à base de óleo.⁷

II. 1. 2. Funções dos fluidos de perfuração

O sucesso da perfuração de poços de petróleo, bem como o seu custo dependem, em grande parte, das propriedades do fluido de perfuração, principalmente quando se trata de poços muito profundos.^{2,3}

Os fluidos de perfuração são de uma maneira geral, sistemas multifásicos, que podem conter água, material orgânico, sais dissolvidos e sólidos em suspensão nas mais diversas proporções. Esses fluidos são indispensáveis durante as atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de características essenciais, destacando-se:^{7, 8}

- carrear os cascalhos gerados durante a perfuração;
- manter os sólidos em suspensão durante a interrupção da perfuração ;
- resfriar e lubrificar a broca e o tubo de perfuração para evitar a corrosão;
- ser bombeável;

Para satisfazer essas exigências, o fluido de perfuração deve possuir propriedades físico-químicas que possam ser cuidadosamente controladas, para se ajustarem a uma grande variedade de condições em sub-superfície.

II. 1. 3. Classificação dos fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração são comumente classificados de acordo com o componente principal que constitui a fase contínua. Esses componentes podem ser gás, água ou óleo.

Os fluidos a base de gás incluem aqueles nos quais o gás é a fase contínua (gás seco), e aqueles onde o gás é a fase descontínua, como em espumas e espumas compactas.

Quando o componente principal da fase contínua é um líquido, o termo lama foi muito usado para a mistura formada pelos sólidos suspensos no líquido. Os fluidos são subdivididos em fluidos a base de água (*water based mud - WBM*) e fluidos a base de óleo (*oil based mud-OBM*). A presença de ambos os líquidos (óleo e água) juntos resulta em uma emulsão, formada através de agitação e da presença de um emulsificante adequado. A natureza química do agente emulsificante determina se o óleo está emulsificado na água (fluido de emulsão de óleo - *oil emulsion mud*) ou se a água está emulsificada no óleo (emulsão invertida - *inverted emulsion*).^{2, 3, 7, 8}

Fluidos a base de água: O componente dominante é a água, que pode ser utilizada isoladamente (água fresca) ou estar parcialmente ou inteiramente saturada com uma série de aditivos que consistem em substâncias dissolvidas como sais, ácidos, álcalis, álcoois ou polímeros e também substâncias em suspensão como argila, barita e cascalhos. Esse tipo de fluido é utilizado principalmente na perfuração das partes mais rasas de reservatórios profundos, em formações submetidas a pressões normais ou menores do que a pressão normal, em formações com baixa permeabilidade à água e também em folhelhos pouco sensíveis à água.^{2, 3, 7, 8}

Fluidos a base de óleo: Nestes fluidos a fase contínua é constituída por óleo, que pode ser de diferentes tipos como: óleo cru; óleo mineral (fração de hidrocarbonetos saturados de C12 a C18 contendo baixas quantidades de aromáticos); diesel (fração de petróleo destilado, contendo uma mistura não específica de parafinas, olefinas e aromáticos);^{2, 3, 7, 8}

Os sistemas mais comuns de lamas a base de óleo podem conter como aditivos: agentes para aumentar a viscosidade e a densidade, umectantes, surfactantes e emulsificantes.

Esse tipo de fluido é utilizado para perfurações onde a estabilidade e inibição do inchamento de folhelhos são necessários, tais como em seções profundas de poços submetidos a altas pressões, poços submetidos a altas temperaturas e em casos onde o poço é perfurado direcionalmente (onde existe um aumento do atrito entre a haste de perfuração e as paredes do poço).⁹⁻¹¹

Se comparados com os fluidos à base de água, os a base de óleo são mais caros e possuem efeitos ambientais negativos.^{8, 10, 12}

Fluidos de base orgânica sintética podem ser considerados como uma classe especial dos fluidos a base de óleo, onde a fase contínua é constituída de substâncias oleosas produzidas através de reações químicas (como por exemplo, ésteres e acetais) ou purificadas a partir de uma fração de petróleo. Do ponto de vista do desempenho, podem ser considerados como similares aos apresentados pelos fluidos a base de óleo, além de terem a vantagem de causarem um menor impacto ambiental, uma vez que são menos tóxicos e mais biodegradáveis.^{2, 3, 7, 8}

II. 1. 4. Aditivos de fluidos de perfuração

Os aditivos são substâncias químicas que quando adicionadas ao fluido, conferem propriedades especiais, requeridas durante as atividades de perfuração. Esses aditivos podem desempenhar uma série de funções como mostradas na Tabela 1.¹³ Atualmente encontra-se disponível no mercado uma variedade de aditivos, que possuem diferentes funções, em decorrência da variedade de situações encontradas durante a perfuração de poços.

Tabela 1: Funções desempenhadas pelos aditivos nas lamas de perfuração (De acordo com as descrições adotadas pelo *American Petroleum Institute -API* e o *International Association of Drilling Contractors –IADC*)¹³

Função	Ação	Tipo de aditivo
Surfactantes (agentes ativantes de superfície)	Reduzir a tensão interfacial (força de contração devido a diferenças fisicoquímicas nas superfícies de contato de sistemas água/óleo, água/sólidos e água/ar.	Dependendo das superfícies envolvidas, os aditivos podem agir como emulsificantes ou de-emulsificantes, floculantes ou defloculantes e umidificantes.
Emulsificantes (tensoativos)	Criar uma mistura heterogênea (emulsão) de dois fluidos insolúveis. Dependendo do aditivo usado a emulsão pode ser catiônica (carga positiva), aniônica (carga negativa) ou não iônica (neutra).	Ácidos graxos e aminas em fluidos a base de óleo e sabões e ácidos orgânicos em fluidos a base de água
Floculantes	Promover a floculação das partículas coloidais em suspensão formando flocos e com isso aumentar a viscosidade, para melhorar a limpeza do poço.	Salmouras, cal hidratada, sulfato de cálcio hidratado, polímeros a base de acrilamida e tetrafosfato
Dispersantes ou desfloculantes	Reduzir a atração (floculação) entre as partículas de argila, melhorando assim a capacidade de bombeamento do fluido.	Vários polifosfatos, lignita, materiais ligno-sulfonatos.
Lubrificantes	Reduzir o coeficiente de atrito.	Óleos, líquidos sintéticos, grafite, surfactantes, glicóis e glicerina

Inibidores do inchamento de folhelhos	Reduzir a hidratação de folhelhos para prevenir o alargamento excessivo do poço e o levantamento ou desabamento enquanto folhelhos sensíveis à água estão sendo perfurados	Fontes de cálcio solúvel e potássio, assim como sais orgânicos.
Redutores do filtrado	Diminuir a perda do fluido, uma medida da tendência da fase líquida da lama de perfuração de passar através do reboco de filtração para dentro da formação.	Argilas de bentonita e lignita, CMC (carboximetil celulose), poliacrilato e goma pré-gelatinizada ex. Ecotrol
Controle do pH	Controlar o grau de acidez ou alcalinidade do fluido.	Soda cáustica, cal, bicarbonato de sódio e ácidos comuns.
Redutores de cálcio	Reduzir o cálcio na água do mar.	Soda cáustica, bicarbonato de sódio.
Viscosificantes	Aumentar a viscosidade para melhorar a limpeza do poço e suspensão de sólidos.	Bentonita, Carboximetilcelulose, argilas de atapulgita
Espessantes (Materiais que adicionam peso)	Controlar as pressões de formação, por possuírem alta massa específica.	Barita, compostos de chumbo, óxidos de ferro, carbonatos de cálcio e compostos similares possuindo alta densidade

II. 1. 5. Comportamento reológico dos fluidos

II. 1. 5. 1. Conceitos básicos

Reologia

A reologia é a ciência das deformações e fluxos da matéria e seu estudo contribui para o entendimento do comportamento de materiais, sendo muito utilizada no estudo de sistemas coloidais e poliméricos. ^{14, 15}

Viscosidade

A viscosidade pode ser definida como sendo a resistência ao escoamento de um sistema submetido a uma certa tensão mecânica. A viscosidade é uma expressão da resistência de um fluido ao escoamento, sendo assim, quanto maior a viscosidade, maior a resistência. Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal:^{14, 15}

$$\tau = \eta \cdot \gamma$$

Onde;

τ = Tensão de cisalhamento;

η = Viscosidade dinâmica absoluta;

γ = Taxa de cisalhamento.

Tensão de cisalhamento

É definida como sendo a força aplicada tangencialmente em uma determinada área de um fluido, em contato com um plano estacionário, como está representado na Figura 1.^{14, 15}

$$\tau = F/A$$

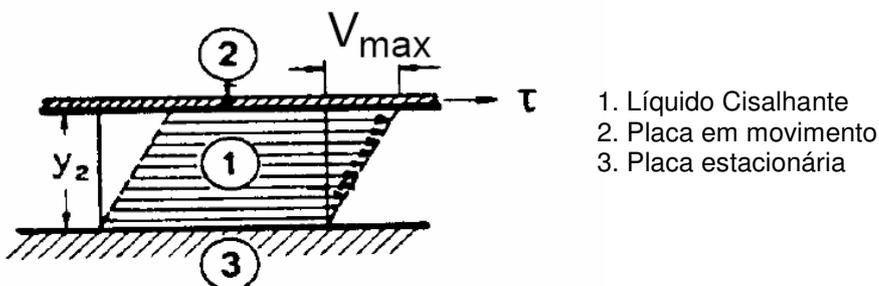


Figura 1: Modelo de placas paralelas para definição de tensão e taxa de cisalhamento.

Taxa de cisalhamento

O gradiente da taxa de cisalhamento de um material pode ser definido como a diferença de velocidade entre os planos inferiores e superiores separados por uma distância dy , em um intervalo de tempo t_2-t_1 ^{14, 15}

$$\gamma = dv/dy$$

II. 1. 5. 2. Classificação dos fluidos

Os fluidos podem ser classificados, de modo geral, de acordo com a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Os fluidos nos quais a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento são chamados *Newtonianos*. Os fluidos *não-Newtonianos* são todos os fluidos nos quais a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento. Ou seja, quando a viscosidade de um fluido depende apenas da pressão e da temperatura são ditos *fluidos Newtonianos*, caso contrário, se a viscosidade varia também com a taxa de cisalhamento, então temos os *fluidos não-Newtonianos*. Os *fluidos não-Newtonianos* podem considerar ou não o efeito do tempo sobre a relação tensão de cisalhamento X taxa de cisalhamento.^{14, 15}

Fluido Newtoniano \Rightarrow Considera-se como sendo um fluido Newtoniano aquele cuja viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Uma única determinação experimental é suficiente para definir o único parâmetro reológico do fluido Newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento é constante, como se pode verificar na Figura 2.

São exemplos de fluidos Newtonianos o ar, a água, os óleos finos e seus derivados, o mel e a glicerina.

Plásticos de Bingham \Rightarrow O escoamento somente se inicia quando a tensão de cisalhamento atinge um valor mínimo chamado de tensão de escoamento, passando neste momento a um escoamento linear, como podemos verificar na Figura 2. Exemplos: Lamas e tintas a óleo.^{14, 15}

Fluido Pseudoplástico \Rightarrow É todo o fluido cuja relação entre tensão cisalhante e taxa de cisalhamento não é constante e a viscosidade desse fluido não é constante, variando com a taxa de cisalhamento, como mostra a Figura 2.^{14, 15}

Fluidos Dilatantes \Rightarrow Os fluidos dilatantes, ao contrário dos fluidos pseudoplásticos, apresentam comportamento de viscosidade crescente com o acréscimo da taxa de cisalhamento, como mostra a Figura 2.^{14, 15}

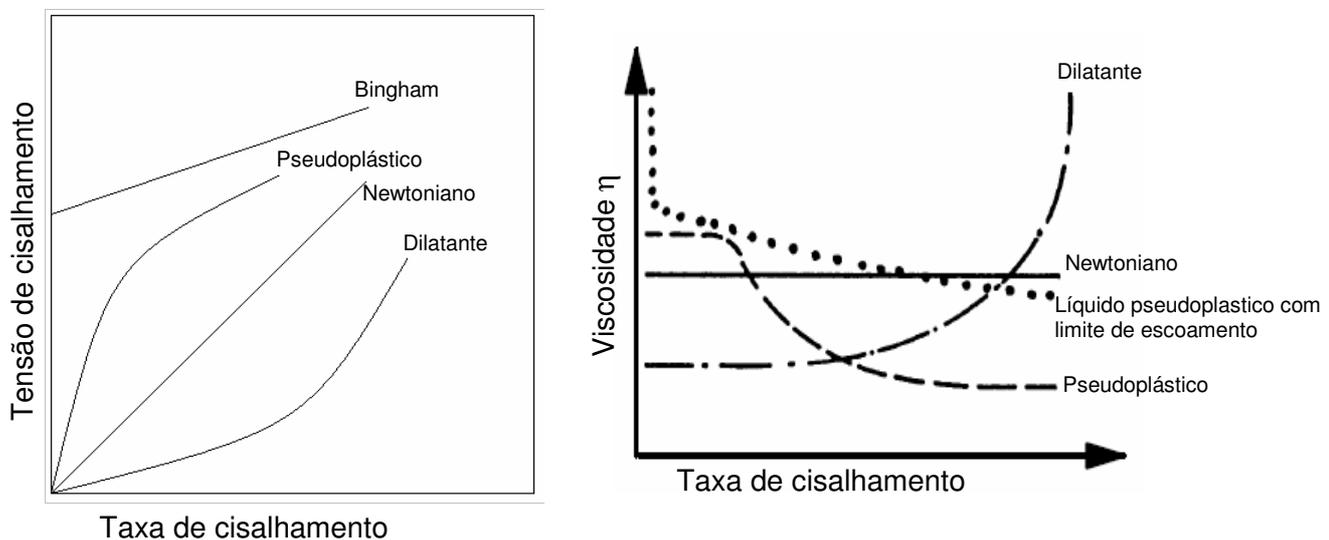


Figura 2. Comportamento reológico dos fluidos independente do tempo.

II. 2. EMULSÕES

II. 2. 1. Introdução

Emulsão é uma suspensão significativamente estável de partículas de um líquido em um segundo líquido imiscível. A estabilidade da emulsão pode variar de alguns minutos a alguns anos. Existem três tipos diferentes de emulsões baseados no tamanho das partículas dispersadas: macroemulsões, com as partículas maiores que 400 nm (0.4 μm), facilmente visíveis sob o microscópio; microemulsões, dispersões transparentes com partículas menores que 100 nm (0.1 μm) e as nanoemulsões que tem seu tamanho de partícula entre os dois primeiros.¹⁶

Dois líquidos imiscíveis puros não podem formar uma emulsão estável. Para uma suspensão de um líquido em outro ser estável e ser classificada como uma emulsão, um terceiro componente deve atuar estabilizando o sistema. O terceiro componente é o chamado agente emulsificante.

As macroemulsões podem ser de dois tipos, baseados na natureza da fase dispersa: óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). O tipo de O/A é uma dispersão de um líquido ou de uma solução imiscível em água. O óleo neste caso é a fase interna (descontínua) e a fase aquosa é a fase externa (contínua). Já no tipo de emulsão A/O é o oposto. Alguns tipo de emulsão podem “inverter” para produzir a emulsão oposta, ou seja, uma emulsão água/óleo pode passar a ser óleo/água. A inversão de fase pode ocorrer variando-se algumas das condições de emulsificação: a ordem da adição das fases (adicionando-se a água a mistura de óleo e emulsificante obtém-se a emulsão A/O, já a adição do óleo ao mesmo emulsificante misturado com a água pode produzir um emulsão de O/A); o aumento da relação do óleo à água tende a produzir uma

emulsão A/O, no caso da adição da água ocorre o contrário; a adição de mais surfactante hidrofílico na fase aquosa parece favorecer a formação da emulsão de O/A; a variação temperatura do sistema em alguns casos pode provocar inversão da emulsão A/O para O/A ou vice-versa.^{16, 17}

A quebra de uma emulsão pode ser provocada por vários mecanismos (Figura 3) tais como: sedimentação e cremação causadas por diferenças de densidade entre as fases. Cremação é mais comum que a sedimentação porque muitas emulsões são do tipo O/A e os óleos tendem a ter menor densidade do que a água, resultando em gotas na superfície; o outro tipo de quebra de emulsão é a floculação, onde as gotas se aproximam uma das outras sem perder sua integridade.¹⁸

Sedimentação, cremação e floculação são fenômenos reversíveis, onde o estado original das moléculas pode ser regenerado pela aplicação de uma perturbação ao sistema (como mudança de temperatura e agitação).

O fenômeno mais severo de quebra de uma emulsão é a coalescência, onde as gotas se fundem uma às outras. Este fenômeno pode se tornar irreversível.

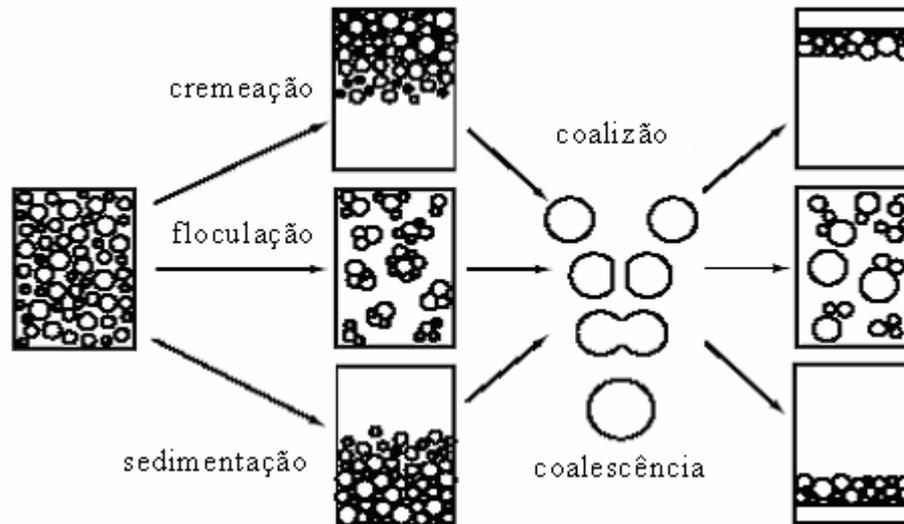


Figura 3: Mecanismos de desestabilização de emulsões

II. 2. 2. Tensão superficial

A força que existe na superfície de líquidos em repouso é denominada tensão superficial. Esta tensão superficial é devida às fortes interações intermoleculares, as quais dependem das diferenças de eletronegatividade entre os átomos nas moléculas. Uma molécula de um líquido em seu interior será atraída por outras moléculas ao seu redor e irá interagir em todas as direções. Na média, a molécula não experimentará nenhuma força resultante. Quando o líquido está em contato com outro meio (que pode ser líquido, vapor ou sólido), as forças de atração sobre as moléculas situadas na superfície do líquido ou perto dela, não estarão mais em equilíbrio e estas sofrerão uma força resultante, normalmente na direção da superfície para o líquido.¹⁸

Dentre todas as moléculas existentes, a água é a que tem a maior tensão superficial, já os solventes orgânicos apresentam baixo valor.¹⁸

A tensão superficial de um material está diretamente relacionada à polaridade de sua estrutura química. A água apresenta maior tensão superficial por ser altamente polar devido à presença de ligações de hidrogênio. Por essa razão, sistemas a base de água apresentam uma maior faixa de tensão superficial em relação a sistemas de base orgânica.¹⁸

II. 2. 3. Características dos tensoativos

Moléculas tensoativas consistem de estruturas contendo segmentos compatíveis com água, chamada parte hidrofílica, e a parte incompatível com água chamada, parte hidrofóbica (Figura 4). Esta última é geralmente composta por uma cadeia hidrocarbônica que tem pouca afinidade com água, sendo projetada para fora da superfície, enquanto o segmento hidrófilo fica voltado internamente para a água (Figura 5). Sendo assim, os tensoativos reduzem a tensão entre os componentes do sistema.^{16, 18}

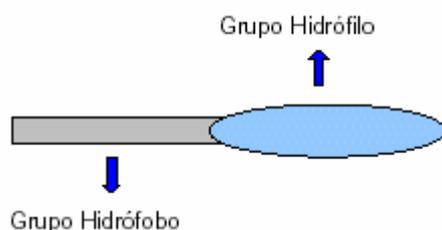


Figura 4: Estrutura geral de um tensoativo

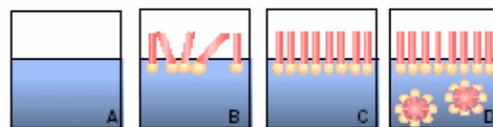


Figura 5: Distribuição de tensoativo em água

II. 2. 4. Seleção de tensoativos (HLB – Balanço Hidrófilo/ Lipófilo)

O sistema HLB é um método desenvolvido para orientar a escolha do tensoativo mais adequado à aplicação desejada, e pode ser definido como um número associado

à molécula de tensoativo que expressa a relação entre grupos polares e apolares da molécula: ^{16, 18}



Figura 6: Representação gráfica de HLB

A representação gráfica da Figura 6 mostra proporcionalmente os tamanhos dos grupos hidrófobo e hidrófilo, associados respectivamente às frações apolar e polar das estruturas. Partindo deste princípio podemos compreender por que os emulsificantes como Span 80 (Figura 7) tem um HLB relativamente baixo: 4,3 e o Tween 80 (Figura 7) têm um HLB relativamente alto: 15.

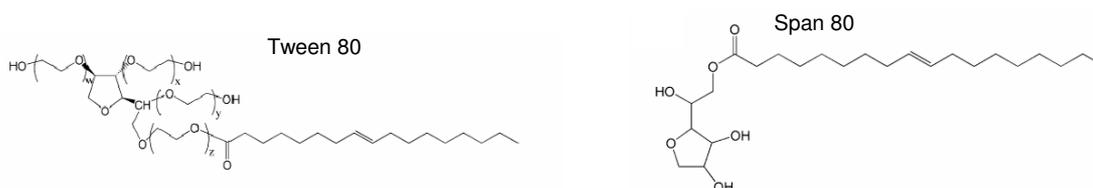


Figura 7: Estrutura dos emulsificantes Span 80 e Tween 80

No caso de uma mistura de dois emulsificantes A e B, o cálculo do HLB é feito através da multiplicação do valor do HLB do composto “A” por sua porcentagem na mistura, somada ao valor obtido pela multiplicação do valor do HLB do composto “B” por sua porcentagem na mistura.

O HLB é obtido através de um sistema empírico, em que o valor é produzido por meio de cálculos a partir da estrutura da molécula. Apesar de orientar a escolha do tensoativo mais adequado, o HLB não é o único fator que influencia esta decisão.

Existem outros, como a estrutura do substrato, as condições do meio e a temperatura que também são decisivos na escolha do tensoativo.^{16, 18}

O objetivo de se determinar o HLB é economizar tempo na seleção dos tensoativos adequados para se atingir os efeitos desejados. Basicamente utiliza-se um tensoativo de HLB próximo ou igual ao HLB requerido (número em que a emulsão tem sua maior estabilidade) para estabilizar o sistema escolhido. O critério de HLB permite utilizar uma concentração menor de tensoativo e obter um sistema mais estável. Quando for necessário obter uma emulsão de água em óleo (dispersão de água em um meio oleoso) a faixa ideal de HLB é de 3 a 6.^{16, 18}

Tabela 2: Faixa de HLB e sua aplicação

Faixa de HLB	Aplicação
3-6	Emulsificante A/O
7-9	Umectante
8-18	Emulsificante O/A
13-16	Detergente
15-18	Solubilizante

II. 3. ACETAIS

II. 3. 1. Introdução aos acetais

A reação de acetalização é uma reação muito importante em química orgânica e bastante empregada na proteção de grupos carbonila em moléculas orgânicas multifuncionais. Acetais são altamente estáveis frente a bases fortes e os 1,2-diacetais são grupos protetores eficientes em unidades vicinais de 1,2 diol em carboidratos. Além

do interesse como grupo protetor, tem sido usado como solvente, aditivo combustível e atualmente na área de fluidos de perfuração de base orgânica sintética.^{19, 20}

Os acetais são obtidos através da reação de compostos carbonilados com álcoois ou ortoésteres na presença de catalisadores ácidos. Os ácidos normalmente empregados são ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido p-toluenossulfônico.^{19,20}

Mahadevan, em 1969, descreveu um método adequado para a síntese de acetais de cadeia longa, através da reação de transacetalização do dimetilacetal com álcoois graxos em presença de ácido p-toluenossulfônico como catalisador.²¹

Meskens, em 1981, em uma revisão extensa sobre métodos de preparação de acetais, relatou a acetalização do aldeído láurico com glicol, catalisada por ácido p-toluenossulfônico e na presença de benzeno como solvente. O rendimento foi de 86% após 2 horas. O catalisador foi solubilizado em benzeno e adicionado gota a gota ao meio reacional. A água gerada durante a reação, foi removida por destilação azeotrópica.²²

II. 3. 2. Aspectos mecanísticos

A reação de acetalização se inicia pela adição de uma molécula de álcool catalisada por ácido, ao aldeído ou cetona. O hemiacetal resultante pode ser protonado no grupo hidroxila, transformando o substituinte em água, um bom grupo de saída. O íon oxônio resultante da perda de água é estabilizado por ressonância com o par de elétrons livre do oxigênio. Uma segunda molécula de álcool adiciona-se então ao carbono eletrofílico, levando inicialmente ao acetal protonado, que perde o próton para dar o produto final (Figura 8).^{19, 20, 23}

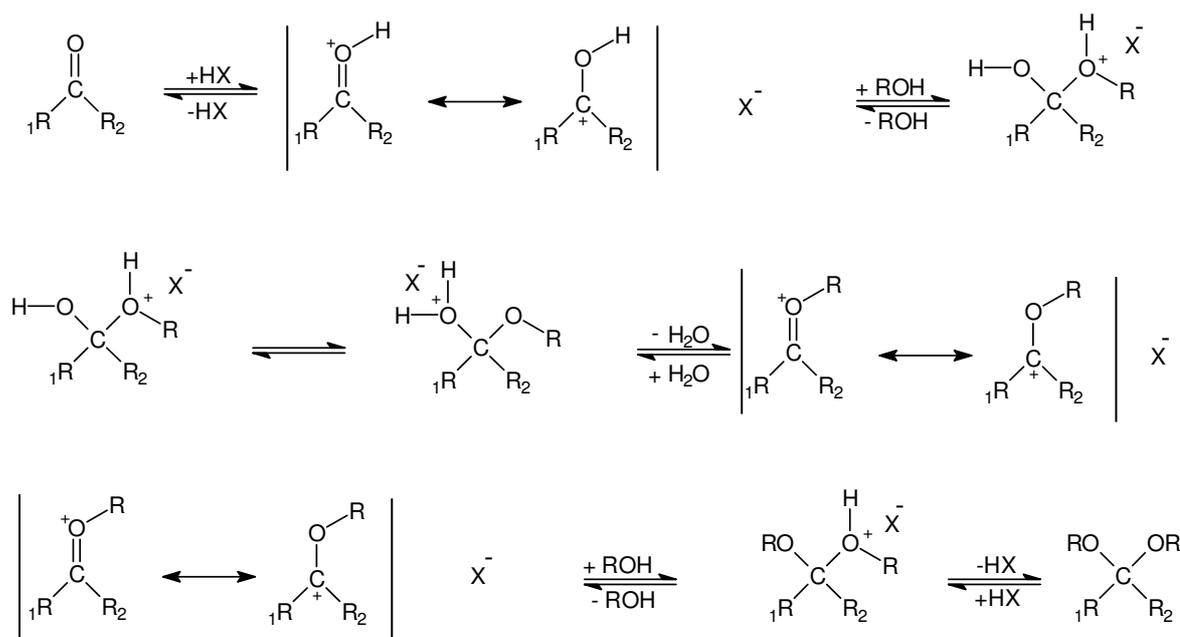


Figura 8: Esquema da reação de acetalização catalisada por ácido.²³

O maior problema que ocorre nas reações de formação dos acetais é a água gerada durante a síntese. O excesso de água em meio ácido desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes. Porém, na ausência de ácido, a reação inversa de formação do aldeído não pode ocorrer sem água.^{24, 25}

Quando o teor de água na reação não é expressivo, um aumento na concentração do álcool desloca o equilíbrio no sentido de formação do acetal. No entanto, se a temperatura na qual a reação é realizada for superior à temperatura de ebulição da água, não é necessário se preocupar com sua retirada do meio reacional.²² Entretanto, em muitos casos é necessário remover a água. Existem dois diferentes caminhos para remover a água formada na reação de acetalização. A primeira é a remoção da água por destilação azeotópica com solvente inerte, sendo este o método mais comum. Entretanto, quando há possibilidade de reações laterais com o solvente

utilizado para formar o azeótropo, a remoção da água pode ser feita por destilação, a pressão reduzida. Agentes desidratantes como sulfato de cálcio, óxido de alumínio, sulfato de cobre, peneira molecular são também usados para absorção da água, especialmente em experimentos em escala pequena nas quais altas temperaturas não são necessárias. Porém, o inconveniente neste caso é o fato da quantidade de água a ser retirada ser limitada pela quantidade de peneira a ser utilizada.²²

II. 3. 3. Acetal como grupo protetor

Na conversão de um aldeído ou cetona a acetal, a carbonila se transforma em um diéter relativamente pouco reativo. Como a transformação em acetal é reversível, este processo protege o grupo carbonila. Este tipo de proteção é necessária quando se pretende fazer reações seletivas (por exemplo, com nucleófilos) em outras funções da molécula e não se deseja atacar um grupo carbonila desprotegido da mesma molécula.

19, 20

Em comparação com os álcoois normais, certos dióis, como o 1,2 etanodiol, são particularmente efetivos como reagentes de formação de acetais. A reação converte aldeído e cetonas em acetais cíclicos, que geralmente são mais estáveis do que os acíclicos. A maior estabilidade deve-se em parte à entropia relativamente mais favorável de formação.^{19, 20}

Os acetais cíclicos são facilmente hidrolisados em meio ácido. Entretanto, são estáveis na presença de bases. Esta propriedade torna estes compostos úteis como grupo protetor das carbonilas de aldeídos e cetonas.^{19, 20}

II. 3. 4 Acetalização catalisada por sólidos ácidos

Catalisadores homogêneos, tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido p-toluenossulfônico são altamente corrosivos e de difícil armazenamento. Além disso, são tóxicos e perigosos para o manuseio e transporte. Quando reações que utilizam estes tipos de catalisadores chegam ao seu fim, torna-se necessário uma etapa de neutralização desses catalisadores. Sendo assim, têm sido desenvolvido catalisadores ácidos heterogêneos que são mais seguros, regeneráveis e reutilizáveis, e que não têm a necessidade de uma etapa de neutralização.^{21, 22, 26} Os catalisadores heterogêneos citados na literatura consultada em reações de acetalização, são as zeólitas ácidas, as argilas, resinas sulfônicas com destaque para Amberlyst 15, alumina e o trifluor acetato de bismuto.²⁷⁻³³

Mahajani, em 1995, estudou a acetalização de formaldeído com n-butanol e acetaldeído com 2-etil-hexanol, utilizando como catalisador diferentes resinas de troca iônica (Indion 130, Amberlyst IR-120 e Amberlyst 15). Foram avaliados diferentes parâmetros como o efeito da temperatura reacional e razão molar aldeído/álcool. Os resultados demonstraram que o aumento da temperatura e o aumento da razão molar aumentaram a conversão do aldeído. Entretanto, os melhores resultados não ultrapassaram 70% de conversão.³⁴

Sharma, em 1995, avaliou a performance de resina de troca iônica para a reação de glicol com álcoois, tendo os álcoois baixa solubilidade tanto em água como em n-butanol. Quando o formaldeído reagiu com quantidade estequiométrica de n-butanol, a conversão do aldeído foi de 18%. Quando se aumentou a relação molar aldeído/álcool para 1/8, a conversão do aldeído foi de 69%.³⁵

Tong-Shuang, em 1997, utilizou a argila K-10 para catalisar as reações de acetalização de aldeídos e cetonas com glicol etilênico. As reações foram realizadas na presença de tolueno ou benzeno como solventes, e à temperatura de refluxo da mistura fornecendo o acetal correspondente com alto rendimento, na maioria das vezes, acima de 90%.³²

Yu, em 1997, preparou catalisadores de lantanídeos(III) suportados em resinas de troca de iônica (Ln-resinas) para estudar o efeito do tipo da resina, do tamanho de partícula da resina, e do tipo dos sais de lantanídeos. O estudo demonstrou que as resinas de troca iônica Amberlyst XN-1010 e Amberlyst 15 complexadas com lantanídeos(III) eram os catalisadores mais eficazes para reações de acetalização, formando dimetil acetais com rendimento de 95%.³⁶

Tanaka, em 1998, estudou a atividade catalítica de materiais mesoporosos denominados MCM-41 frente a reações de acetalização. Estes materiais forneceram um alto rendimento (variando de 90% - 100%) na conversão de aldeídos aromáticos ou lineares em dimetil acetais.³⁷

Capelletti, em 2000, utilizou catalisadores ácidos (resina sulfônica, catalisador de FCC, montmorilonita e mordenita) para avaliação da síntese do acetal a partir do etanol e acetaldeído na temperatura de 4 e 25°C e a pressão atmosférica em processo em batelada. Todos os catalisadores apresentaram alta seletividade na formação do acetal. Entretanto, a resina Amberlyst 15 apresentou uma maior atividade catalítica. Para a reação de acetalização com etanol, verificou-se que a presença de água na resina diminui a conversão. O resultado da conversão do etanol, na presença de resina seca, foi de 50% após 90 minutos.²⁵

Lin, em 2001, utilizou diferentes óxidos metálicos sulfatados, para demonstrar sua alta eficiência, tanto nas reações de aldeídos (heptanal, benzaldeído e fenilacetaldéido) e cetonas (ciclohexanona e acetofenona) com tri-metil ortoformato para a produção de dimetil acetais, quanto na reação inversa de hidrólise dos acetais. Os rendimentos obtidos foram em sua maioria superiores a 90%.³⁸

Shimizu, em 2005, comparou a atividade catalítica da sílica mesoporosa funcionalizada com grupo propil sulfônico (FSM-16), com zeolitas (HY e HZSM-5), argila K10, sílica-alumina, e a resina sulfônica Amberlyst 15, frente a reações de acetalização de compostos carbonilados. O catalisador SO₃H-FSM mostrou uma maior estabilidade e apresentou rendimentos mais elevados (superiores a 90%). Este resultado pode ser explicado pelo maior número de sítios de Brønsted deste catalisador.³⁹

Wiles, em 2005, estudou a utilização da resina Amberlyst 15 (seca) na síntese do dimetoximetil benzeno, tendo como reagentes o benzaldeído e o trimetilortoformato. A conversão foi de 100%. O catalisador pôde ser utilizado quatorze vezes sem perda da atividade catalítica.⁴⁰

Em catálise heterogênea, o termo resina se refere a espécies poliméricas com longas cadeias interligadas por cruzamentos, que apresentam estrutura tridimensional, insolúvel e porosa, denominada matriz polimérica (suporte polimérico). Quando são introduzidos determinados grupos funcionais no suporte polimérico têm-se uma resina de troca iônica.^{41, 42}

A natureza das resinas de troca iônica permite a separação mecânica do catalisador da mistura reacional por filtração ou decantação, eliminando dessa forma a destilação ou os procedimentos de extração para isolar o produto. Com isso, torna-se

desnecessária também a etapa de neutralização do catalisador por meio de lavagem reacional. As resinas podem ser manuseadas sem perigo e são de fácil estocagem. Apesar da equivalência com ácidos, as resinas são menos oxidantes e corrosivas, já que a maior parte dos sítios catalíticos se localiza no interior das pérolas do material. A principal desvantagem do uso de resinas como catalisadores está relacionada à sua temperatura de operação. Elas devem ser usadas em temperaturas não superiores a 125°C para que tenham longa durabilidade. Operações acima de 150°C, durante um longo período de tempo, podem acarretar na degradação dos grupos catalíticos.^{42, 43}

III MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos todos os métodos utilizados na etapa de síntese dos acetais, na formulação dos diferentes fluidos e na avaliação das propriedades dos fluidos, de acordo com as normas do American Petroleum Institute (API).

III. 1. MATERIAIS

Os principais reagentes e solventes utilizados no presente trabalho estão relacionados na Tabela 3, já os acetais sintetizados e o acetal comercial utilizado têm suas estruturas apresentadas na Tabela 4.

Tabela 3: Reagentes e solventes utilizados no trabalho experimental

Material	Procedência	Observações
Acetal comercial	Cenpes-Petrobrás e Clariant	O acetal (isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal, foi usado como recebido
Ácido p-toluenossulfônico	Vetec	Usado como recebido
Amberlyst 35	Rohm and Haas	Concentração de sítios ácidos: $\geq 5.0\text{eg/kg}$ Área específica: $50\text{ m}^2/\text{g}$. Tratamento: 12 horas na estufa a vácuo na temperatura de 105°C .
Barita	Cenpes-Petrobrás	Usado como recebido
Cal Hidratada	Cenpes-Petrobrás	Usado como recebido
Ciclo-hexano	Vetec	Usado como recebido
Cloreto de Sódio	Vetec	Usado como recebido
Clorofórmio	Merck	Usado como recebido
Diclorometano	Vetec	Usado como recebido
Ecotrol	Cenpes-Petrobrás	Usado como recebido
2-Etil-hexanol	Vetec	Usado como recebido
Geltone II	Cenpes-Petrobrás	Usado como recebido
Hexanaldeído	Acros Organics	Usado como recebido

Hexano	Vetec	Usado como recebido
Isobutiraldeído	Acros Organics	Usado como recebido
Octanol	Aldrich	Usado como recebido
PEG-PPG-PEG *	Aldrich	Usado como recebido
		Polímero Mn: 5.800
Pentano	Vetec	Usado como recebido
Span 80	Sigma	Usado como recebido
Tolueno	Vetec	Usado como recebido
Tween 80	Isofar	Usado como recebido

* PEG-PPG-PEG ⇒ copolímero tribloco (A-B-A) de óxido de etileno e óxido de propileno

Tabela 4: Estrutura e nomenclatura dos acetais sintetizados e do acetal comercial

Nomenclatura	Estrutura dos Acetais Estudados
Hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal	
Hexanaldeído di(octil) acetal	
Isobutiraldeído di(octil) acetal	
Isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal (Acetal Comercial)	

III. 2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ACETAIS

Os acetais foram obtidos através da reação de acetalização de diferentes aldeídos e álcoois, catalisada pelo ácido p-toluenossulfônico. Paralelamente à síntese dos acetais, foi estudada a atividade catalítica da resina Amberlyst 35 nas reações de acetalização. O objetivo deste estudo segue a tendência mundial de se desenvolver novos catalisadores que sejam de manipulação segura, reutilizáveis, de fácil separação do meio, alto rendimento e baixo custo.

III. 2. 1. Procedimento das reações de acetalização

Inicialmente foram feitas reações exploratórias utilizando hexanaldeído, 2-etil-hexanol e ácido p-toluenossulfônico, para avaliar o efeito, da razão molar aldeído/ álcool, da concentração do catalisador e avaliar o efeito do solvente na síntese do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.

As reações de acetalização foram realizadas em balão de fundo redondo de duas bocas com capacidade de 50 ml. Em uma das bocas do balão, foi adaptado um septo de borracha para a introdução de fluxo de nitrogênio (pois o aldeído se oxida na presença de oxigênio), através do uso de uma seringa descartável. A base da seringa foi cortada e conectada a uma bala de nitrogênio com o auxílio de uma mangueira de borracha. Tomou-se cuidado para que a agulha da seringa ficasse mergulhada no meio reacional, de forma a controlar a vazão de nitrogênio. Através da outra boca do balão, foi adicionado primeiramente o álcool, que teve seu volume variado de 2,5 ml (16 mmoles) até 10ml (64 mmoles) durante as reações exploratórias (Tabela 5). Posteriormente foram adicionados 20ml do solvente. A escolha do solvente se baseou

na sua capacidade de formar azeótropo com a água, de forma a facilitar a sua retirada do meio reacional. Outro fator que foi levado em conta na hora da escolha do solvente, é que o azeótropo formado deve ser de mínimo. Em seguida, adicionou-se o ácido p-toluenossulfônico que teve sua concentração variada de 0,1 % até 10 % em relação ao aldeído (Tabela 5). Por fim, foi adicionado 1ml (8 mmoles) do aldeído. À boca do balão, pelo qual foram adicionados os reagentes, adaptou-se um *dean stark* conectado a um condensador para refluxo. O balão foi então aquecido através de um banho de óleo. A aparelhagem usada está representada na Figura 9.

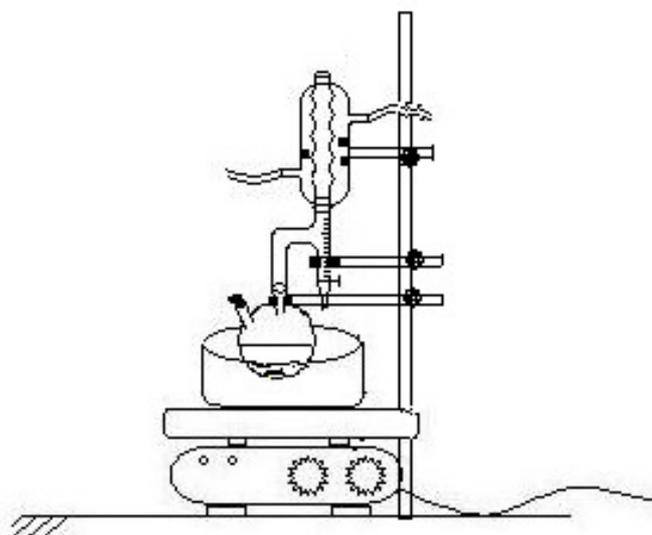


Figura 9: Representação da aparelhagem usada nas sínteses exploratórias dos acetais.

Durante a reação, o azeótropo se acumulava no *dean stark* e se separava em duas fases e dependendo da densidade do solvente, a água se acumulava na fase superior ou inferior.

A utilização de um solvente mais denso do que a água, poderia provocar problemas relacionados ao retorno da água ao meio reacional. Assim, a remoção da água foi feita antes que a água retorna-se ao balão reacional, através da torneira do

dean stark, o que implicou também na retirada do solvente juntamente com a água. Sendo assim, foi necessária a adição de solvente ao meio reacional. Quando se utilizou um solvente com densidade inferior à da água, a mesma foi retirada normalmente pela torneira do *dean stark*. As reações foram realizadas à pressão atmosférica e em temperaturas reacionais variadas. As condições reacionais utilizadas nas reações de acetalização estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições reacionais utilizadas nas reações de acetalização do hexanaldeído com 2-etil-hexanol

Hexanal	2-Etil-hexanol	Solvente	Temperatura	Tempo	Catalisador
8 mmoles	16 mmoles	Tolueno	Refluxo	10h	0,1%
8 mmoles	16 mmoles	Tolueno	Refluxo	6,0h	1,0%
8 mmoles	16 mmoles	Tolueno	Refluxo	4,0h	2,0%
8 mmoles	16 mmoles	Tolueno	Refluxo	1,0h	5,0%
8 mmoles	16 mmoles	Tolueno	Refluxo	1,0h	10%
8 mmoles	16 mmoles	Ciclo-hexano	Refluxo	2,5h	2,0%
8 mmoles	16 mmoles	Hexano	Refluxo	1,5h	2,0%
8 mmoles	16 mmoles	Pentano	Refluxo	2,0h	2,0%
8 mmoles	16 mmoles	Diclorometano	Refluxo	4,0h	2,0%
8 mmoles	16 mmoles	Clorofórmio	Refluxo	3,0h	2,0%
8 mmoles	64mmoles	Pentano	Refluxo	2,5h	2,0%
8 mmoles	64mmoles	Diclorometano	Refluxo	5,0h	2,0%
8 mmoles	64mmoles	Hexano	Refluxo	5,0h	2,0%
8 mmoles	64mmoles	Clorofórmio	Refluxo	7,0h	2,0%

III. 2. 1. 1. Síntese dos acetais para obtenção de 80 mmoles de produto

Depois de definidos todos os parâmetros reacionais, foi realizada a síntese dos acetais desejados, em escala maior. A única mudança na aparelhagem foi à substituição do balão de 50ml por um de 250ml.

Para sintetizar tanto o hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal quanto o hexanaldeído di(octil) acetal, adicionaram-se 10ml (80 mmoles) de hexanaldeído, 60 ml de

clorofórmio, 0,28g (2% em relação ao aldeído) de ácido p-toluenossulfônico e 100 ml (640 mmoles) de 2-etil-hexanol ou octanol. Já para sintetizar o isobutiraldeído di(octil) acetal e o isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal, foram utilizados 50 ml de pentano (o clorofórmio forma azeótropo com ponto de ebulição maior que o do aldeído), 10ml (110 mmoles) de isobutiraldeído, 0,37g de ácido p-toluenossulfônico e 140 ml (860 mmoles) de 2-etil-hexanol ou octanol.

As reações foram acompanhadas por cromatografia em fase gasosa, e os produtos foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H .

III. 2. 1. 2. Síntese dos acetais para formulação dos fluidos

Após determinadas as melhores condições de síntese, os acetais foram obtidos em escala ainda maior. Iniciou-se a produção dos acetais (isobutiraldeído di(octil) acetal, hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal e hexanaldeído di(octil) acetal) em escala de 0,4 mol de produto, para as futuras formulações dos fluidos de perfuração. Pelo fato do Cenpes e da Clariant terem fornecido o isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal, não foi necessária a sua síntese.

Nas sínteses, foi utilizado um reator de quatro bocas com capacidade de 1,0 litro, no qual foi adaptado o *dean stark* conectado a um condensador de refluxo. Em outra boca do balão foi colocado um septo de borracha para a introdução de fluxo de nitrogênio através de uma seringa descartável. Na terceira boca introduziu-se um termômetro para o controle da temperatura reacional e por fim conectou-se, na última boca do reator, a haste do agitador mecânico. A aparelhagem usada está representada na Figura 10.



Figura 10: Aparelhagem usada na síntese dos acetais que foram utilizados nas formulações dos fluidos.

A adição dos reagentes foi feita pela boca onde estava conectado o termômetro. Primeiramente foram adicionados todos os reagentes, com exceção do aldeído. Posteriormente foi ligado o aquecimento que era controlado através de um termostato com o auxílio de um termômetro inserido no meio reacional. Quando a temperatura do meio reacional estava próxima da desejada (ponto de ebulição do azeótropo), adicionava-se o aldeído.

Durante a reação, o azeótropo era acumulado no dean stark, e a remoção da água e adição do solvente seguiram os critérios usados anteriormente.

Para sintetizar o hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal e o hexanaldeído di(octil) acetal foram utilizados 50ml (0,40 mol) de hexanaldeído, 200 ml de clorofórmio, 1,4g (2% catalisador em relação ao aldeído) de ácido p-toluenossulfônico e 500 ml (3,2 moles) de 2-etil-hexanol ou octanol. Para sintetizar o

isobutiraldeído di(octil) acetal utilizou-se 150 ml de pentano, 50ml (0,55 mol) de isobutiraldeído, 1,85g (2% do catalisador em relação ao aldeído) de ácido p-toluenossulfônico e 700 ml (4,3 moles) de octanol.

Para a formulação dos fluidos de perfuração com as características desejadas e para a realização de todos os testes exigidos pelo American Petroleum Institute (API), foi necessária à utilização de um volume de acetal de 210ml. Como o volume máximo obtido em cada síntese foi de 150ml, as reações foram realizadas em duplicata.

III. 2. 2 Síntese do acetal utilizando resina Amberlyst 35

Metodologia

As reações de acetalização foram realizadas em balão de fundo redondo de duas bocas de 100ml, onde foi adicionado primeiramente o álcool, que teve seu volume variado de 5,0 ml (32 mmoles) até 10ml (64 mmoles) durante as reações exploratórias. Posteriormente, foram adicionados 50ml de clorofórmio e em seguida, a resina Amberlyst 35, que teve sua concentração variada de 0,01g até 0,1g. Por fim, foi adicionado 1ml do aldeído. Não se utilizou nenhum solvente para retirar a água do sistema, sendo esta função atribuída à própria resina.

A aparelhagem foi semelhante à descrita anteriormente. As reações foram realizadas a pressão atmosférica e a temperatura ambiente ou a 60°C. As quantidades de reagente e catalisador estão descritos na Tabela 6, e a aparelhagem utilizada está apresentada na Figura 11.

Tabela 6: Condições reacionais para reações com resina Amberlyst 35

Hexanal	2-Etil-hexanol	Amberlyst 35	Temperatura
8 m moles	64 mmoles	0,01g	Ambiente
8 m moles	64 mmoles	0,05g	Ambiente
8 m moles	64 mmoles	0,10g	Ambiente
8 m moles	48 mmoles	0,10g	Ambiente
8 m moles	32 mmoles	0,10g	Ambiente
8 m moles	64 mmoles	0,05g	60C°

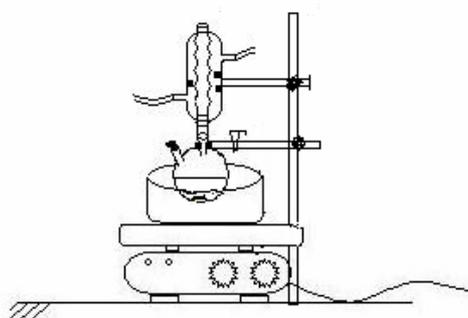


Figura 11: Aparelhagem usada na síntese de acetais, catalisada por resina.

III. 2. 3. Purificação do produto

Ao final das reações de acetalização, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação ao qual foi adicionada solução básica (KOH_{aq} 3%p/v) para neutralizar o ácido p-toluenossulfônico. Depois de sucessivas lavagens, foi realizada a separação do acetal do meio reacional utilizando aparelhagem de arraste a vapor modificada (Figura 12). A fase orgânica foi então transferida para um balão de duas bocas de fundo redondo de 2,0 litros, ao qual foi adaptado o dean stark com condensador de refluxo. À outra boca foi adaptado um septo de borracha através do qual foi introduzido um tubo que conectava o sistema ao kitassato de 500 ml contendo

solução básica (KOH_{aq} 3%p/v). O kitassato foi então aquecido para que os vapores gerados pudessem ser deslocados até o balão e carreassem o excesso de álcool, que era depositado no *dean stark* para a necessária separação, do álcool e da água.

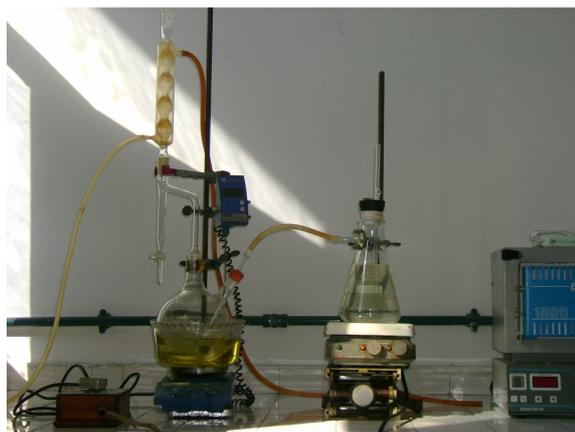


Figura 12: Aparelhagem usada na purificação do produto

III. 2. 4. Análise por cromatografia gasosa

A conversão dos aldeídos em acetais foi acompanhada através de cromatografia gasosa de alta resolução. Alíquotas de 0,1 ml foram retiradas do meio reacional em tempos pré-determinados (a cada trinta minutos ou a cada uma hora de reação). O cromatógrafo usado foi um Varian 3800 e a coluna capilar foi uma DB5 de 30 m, com 0,32 mm de diâmetro interno e 1 μm de espessura do filme. A técnica de injeção usada foi sem divisão de fluxo e as condições de análise foram: temperatura do injetor 280°C, temperatura do detector 250°C, programação de temperatura da coluna 40°C durante 3 minutos, seguida de aquecimento de 40°C a 100°C com uma taxa de 10°C por minuto, e por fim um aumento na temperatura de 100°C a 280°C a uma taxa de 30°C por minuto.

Os resultados da cromatografia foram usados para o cálculo da conversão dos aldeídos através da relação entre o pico do hexanal ou isobutiraldeído com os picos dos produtos do cromatograma. Já o percentual de cada produto foi calculado relacionando-se os picos de produtos entre si.

III. 2. 5. Determinação da composição dos produtos

A cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa foi utilizada para a identificação estrutural dos acetais. Os produtos da reação foram analisados usando-se um cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890 série II, com coluna capilar DB5 de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme, acoplado à um espectrômetro de massa HP 5972. Nitrogênio foi usado como gás carreador e a técnica de injeção usada foi sem divisão de fluxo. As condições de análise foram as mesmas descritas no item anterior.

III. 2. 6. Caracterização dos produtos

Espectrometria na região do infravermelho

Foi utilizado um espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, modelo Magna-IR 760 da Nicolet. Os espectros foram adquiridos na região de 400 a 4000 cm^{-1} e as amostras foram analisadas sob a forma de filme líquido.

Ressonância magnética nuclear de ^1H

Para a análise de ressonância magnética nuclear de ^1H foram utilizados de 5-10 mg de amostra dissolvido em clorofórmio deuterado. O aparelho utilizado foi o espectrômetro de Bruker Avance DPX-200 (de 4,7 tesla), na frequência de 200 MHz.

III. 3. FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

III. 3. 1. Escolha do emulsificante

Nesta etapa, o objetivo foi encontrar o melhor emulsificante para a obtenção de uma emulsão água/óleo estável entre o acetal comercial e a salmoura. Foram utilizados os emulsificantes *liovac 2975* e *liovac 115* usados na formulação de fluidos a base de ésteres³ e os emulsificantes *span 80* e *tween 80*, usados em diversos trabalhos na literatura.^{45, 46} Foram preparadas diversas emulsões utilizando 6 ml de água / 9 ml de óleo, variando-se o valor do HLB (4-6) para encontrar o sistema de emulsificantes que produzisse a emulsão mais estável.

III. 3. 2. Reologia das emulsões

Com o objetivo de se comparar a ação do modificador reológico geltone II (utilizado na formulação de fluídos de perfuração a base de éster), frente ao modificador reológico, o copolímero tribloco (A-B-A) de óxido de etileno e óxido de propileno (PEG-PPG-PEG), foram preparadas emulsões utilizando-se: 6ml de salmoura, 9ml de acetal comercial, o sistema de emulsificantes *Span 80* (84,11% ;0,5047g) e *Tween 80* (15,89% ;0,0953g) que produziu um HLB de 6, e 10.000ppm (0,15g) de um dos dois modificadores reológicos propostos. As propriedades reológicas das emulsões foram então avaliadas (*reômetro da Haake RS1*) (Figura 13) a uma taxa de cisalhamento que

variou de 10 a 3000 s⁻¹. Os sensores utilizados foram o rotor cilíndrico concêntrico, de titânio, de fenda dupla, DG41 Ti (Figura 14)

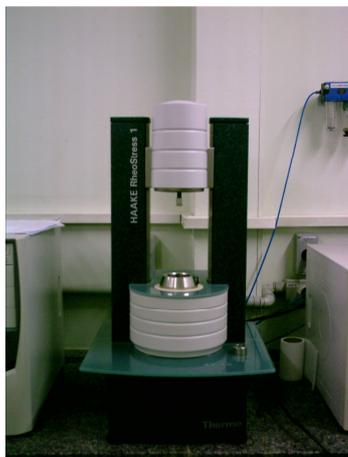


Figura 13: Reômetro (Haake)



Figura 14: Rotor cilíndrico concêntrico

Depois de escolhido o melhor modificador reológico, fez-se um série de emulsões variando-se a concentração (5.000 ppm, 10.000 ppm, 15.000 ppm e 20.000ppm) com o modificador reológico escolhido anteriormente. Essas emulsões foram então testadas no reômetro (Haake). Após a identificação da melhor concentração do modificador reológico, foram preparadas emulsões utilizando-se os acetais sintetizados para o estudo da influência da estrutura no comportamento reológico das emulsões.

III. 3. 3. Formulação dos fluidos

Inicialmente foi adaptada a formulação utilizada para os fluidos a base de ésteres³ para os com acetais, utilizando-se o melhor conjunto de emulsificantes obtidos no item III. 3. 1, porém os resultados não foram satisfatórios. Sendo assim, foi desenvolvida uma formulação para os acetais (Tabela 7).

Tabela 7: Aditivos usados nas formulações de fluidos à base de ésteres e dos fluidos à base de acetais.

Fluido a base de éster	Quantidade	Fluido a base de acetal	Quantidade
Éster	210 ml	Acetal	210 ml
Liovac 2975	12,0g	Span 80	11,77g
Liovac 1115	2,0g	Tween 80	2,23g
Salmoura	140 ml	Salmoura	140 ml
Cal Hidratada	4,0g	Cal Hidratada	4,0g
Ecotrol	2,0g	Ecotrol	2,0g
Geltone II	2,0g	PEG-PPG-PEG	variável
Barita	9,5lb/Gal	Barita	8,1-8,4 lb/Gal

Foram preparados fluidos utilizando como fase contínua os acetais obtidos experimentalmente e o comercial, onde se correlacionou a estrutura do acetal com suas propriedades como fluido de perfuração.

III. 3. 4. Técnica para preparação dos fluidos

A mistura de componentes foi realizada com o auxílio de um agitador *Hamilton Beach* (Figura 15) sob alta rotação, sendo importante a ordem de adição dos componentes, pois a mudança dessa ordem pode influenciar na estabilidade do fluido. Primeiramente foram adicionados os emulsificantes juntamente com o acetal, agitando-se a mistura por 20 minutos. Em seguida adicionou-se a salmoura com posterior agitação por mais 10 minutos. Após, adicionou-se a cal hidratada, e agitou-se por mais 10 minutos. Nesse momento, adicionou-se o modificador reológico e manteve-se a agitação por mais 10 minutos. Em seguida, adicionou-se o redutor de filtrado, o ecotrol, e agitou-se por mais 10 minutos. Por fim, adicionou-se a barita ao fluido, e agitou-se a mistura por mais 10 minutos. Ao final desse processo o peso específico do fluido foi medido através de uma balança densimétrica. Se o valor medido fosse menor

que o desejado, seria adicionada mais barita. Ao final desse processo, foram realizados os testes de estabilidade elétrica e reologia dos fluidos. O fluido foi então transferido para uma célula e envelhecido em estufa (*Roller-Over*) (Figura 16) durante 16h a 150°F (66°C). O objetivo do envelhecimento de um fluido de perfuração é de simular a utilização do fluido durante uma perfuração, ou seja, a sua circulação através de todo o sistema perfuração.



Figura 15: Agitador Hamilton beach



Figura 16: Célula de envelhecimento dentro da estufa giratória

III. 3. 5. Principais testes recomendados pelo American Petroleum Institute

III. 3. 5. 1. Peso específico

Em uma balança densimétrica (Figura 17) em posição horizontal, foi adicionado o fluido, e removidas as bolhas de ar. O excesso do fluido foi eliminado através do orifício existente na tampa e pelas bordas do recipiente. Fez-se então a leitura do peso específico.



Figura 17: Balança de medida de densidade

III. 3. 5. 2 Estabilidade elétrica

Colocou-se o fluido em um recipiente de alumínio e em seguida foi submerso o eletrodo do aparelho de estabilidade elétrica (*Fann 23D*) (figura 18). Agitou-se o eletrodo por cerca de 30 segundos. Parou-se a agitação e em seguida pressionou-se o botão *test* do aparelho. Fez-se então a leitura do valor de estabilidade elétrica do fluido.



Figura 18: Aparelho estabilidade elétrica Fann modelo 23D.

III. 3. 5. 3. Propriedades reológicas dos fluidos

III. 3. 5. 3. 1. Viscosímetro

O viscosímetro (*Fann 35A*) tem como principal função medir a viscosidade aparente e plástica, e o limite de escoamento dos fluidos de perfuração.^{14, 15} É constituído de dois cilindros, o cilindro externo gira enquanto o interno permanece estático. Cerca de 350 cm³ de fluido para teste foram colocados entre os cilindros do viscosímetro com o auxílio de um copo reservatório. O cilindro externo gira com uma velocidade constante, pré-selecionada. Uma força de arraste resultante da velocidade de fluxo e da viscosidade do fluido é transmitida pelo fluido e age sobre o cilindro interno. Este está conectado a uma mola de torção através de um eixo, que se apóia na parte superior e gira livremente através de um sistema de rolamentos.^{14, 15}

A velocidade de rotação (N), no viscosímetro, pode variar conforme os valores 3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm, definidos por um sistema de engrenagens e motor. A grandeza medida é a deflexão em graus, lida no dial, marcada em intervalos unitários de 1 a 300°.

A análise do comportamento reológico de fluidos através dos resultados obtidos no viscosímetro rotativo pode ser efetuada mediante as transformações das rotações e deflexões lidas no instrumento.^{14, 15}

Tabela 8: Transformação da velocidade de rotação em taxa de cisalhamento.

Taxa de cisalhamento

$$\gamma = 1,703 \cdot N$$

Onde: N \Rightarrow Velocidade de rotação

N (rpm)	γ (s-1)
600	1021,8
300	510,9
200	340,6
100	170,3
6	10,2
3	5,1

Tensão de cisalhamento

$$\tau = 0,51 \cdot \theta$$

Onde: $\theta \Rightarrow$ Valor lido no dial

Viscosidade

$$\eta = (\tau \cdot \gamma) / 1000$$

Viscosidade aparente

Como os fluidos não-Newtonianos apresentam viscosidade variável com a taxa de cisalhamento, então o valor de viscosidade é único para cada taxa de cisalhamento.

14, 15

$$\eta_a = \theta_{600}/2$$

Viscosidade plástica

Constante análoga à viscosidade do fluido Newtoniano, após ser submetida a uma tensão mínima para seu escoamento.

$$\eta_p = \theta_{600} - \theta_{300}$$

Limite de escoamento

Tensão mínima para o fluido começar a escoar. Abaixo desse valor o fluido tem características de sólido.

$$\tau_L = \theta_{300} - \eta_p$$

III. 3. 5. 3. 2. Utilização do viscosímetro

Colocou-se o fluido de interesse para o ensaio no copo reservatório metálico do viscosímetro *Fann modelo 35 A* (Figura 19), até o nível marcado (cerca de 350 cm³). Colocou-se o copo reservatório na plataforma móvel elevando-o até que o fluido alcançasse a marca localizada na parte superior do rotor. Em seguida, colocou-se o *bob* na posição inferior e ligou-se o aparelho com uma rotação de 600rpm a uma temperatura de 120°F. Quando a temperatura desejada foi alcançada, esperou-se até o marcador se estabilizar e fez-se a leitura como L_{600} . Em seguida foi estabelecida uma

rotação de 300rpm e novamente esperou-se até o marcador se estabilizar e fez-se a leitura como L_{300} . O motor foi levado novamente a 600rpm por alguns segundos, até que o valor observado fosse próximo do valor lido anteriormente, quando o motor estava nesta rotação. Neste momento o *bob* foi levado a uma rotação de 200rpm. Esperou-se até o marcador se estabilizar e fez-se a leitura como L_{200} . Em seguida a alavanca foi posicionada na rotação de 100rpm e novamente esperou-se até o marcador se estabilizar e fazer a leitura como L_{100} . O *bob* foi então levado para posição inferior, com o motor a 600rpm por alguns segundos, até que o valor observado fosse próximo do valor lido pela primeira vez, quando o motor estava nesta rotação. Neste momento o *bob* foi levado para rotação de 6rpm. Esperou-se até o marcador se estabilizar e fez-se a leitura como L_6 . Em seguida a alavanca foi posicionada na rotação de 3rpm e novamente esperou-se até o marcador se estabilizar e fez-se a leitura como L_3 . Para o cálculo de gel inicial e final, adotou-se a seguinte metodologia. O *bob* foi então levado à posição de 600rpm por alguns segundos, até que o valor observado fosse próximo do valor lido pela primeira vez. Desligou-se o aparelho e colocou-se o bob na posição intermediária. Aguardou-se por 10 segundos e o sistema foi ligado na rotação de 600 rpm. Leu-se o valor marcado e anotou-se o gel inicial. Para fazer o gel final o mecanismo de utilização do aparelho foi o mesmo do gel inicial. A única diferença foi o tempo de espera que foi de 10 minutos.

É importante lembrar que todas as medidas foram feitas à temperatura de 120°F.



Figura 19: Viscosímetro Fann modelo 35A

Tabela 9: Propriedades reológicas obtidas no viscosímetro Fann

Propriedade	Descrição	Unidade
Viscosidade aparente (VA)	$L_{600}/2$	cP
Viscosidade plástica (VP)	$L_{600}-L_{300}$	cP
Limite de escoamento (LE)	$L_{300}-VP$	lbf/100ft ²
Gel inicial (GI)	10s	lbf/100ft ²
Gel final (GF)	10 min	lbf/100ft ²

III. 3. 5. 4. Filtração

Primeiramente ligou-se a jaqueta térmica do filtro prensa ATAP (Figura 20), e colocou-se o termômetro no orifício existente na mesma, ajustando-se o termostato para que a temperatura fosse mantida à 200°F (94°C). Colocou-se na célula de filtração o fluido até o traço de referência, colocando em seguida o papel de filtro Baroid nº 387 e a tela, apertando-se os parafusos ao final. Colocou-se a célula na jaqueta térmica e introduziu-se um termômetro no orifício existente da célula, conectando-se o sistema de pressurização na válvula superior da célula (válvula de entrada) e regulando-se a pressão para 100 psi. A proveta graduada foi colocada sob a válvula de saída; a válvula de entrada foi aberta, mantendo-se a pressão até que a temperatura de 200°F fosse

alcançada. A pressão foi aumentada para 500 psi e a válvula de saída foi aberta para iniciar a filtração. O filtrado foi coletado durante 30 minutos, e seu volume lido na proveta.



Figura 20: Filtro prensa de alta pressão e alta temperatura

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese, caracterização e avaliação de uma série de acetais como base orgânica sintética de fluidos de perfuração de poços de petróleo. Para efeito de comparação o acetal comercial foi caracterizado e avaliado nas formulações.

Foram sintetizados hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal, hexanaldeído di(octil) acetal, isobutiraldeído di(octil) acetal e isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal.

O objetivo da síntese dos diferentes acetais foi de estabelecer correlações estrutura – propriedade de acetais para fluidos de perfuração, através do estudo do efeito de parâmetros estruturais dos compostos sintetizados (presença de ramificação e tamanho da cadeia na estrutura dos acetais), nas propriedades dos fluidos.

IV. 1. CARACTERIZAÇÃO DO ACETAL COMERCIAL

O isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal (acetal comercial usado pela indústria petrolífera) é empregado como fase contínua em fluidos de perfuração de base orgânica sintética devido à sua maior biodegradabilidade, quando comparado a outros compostos orgânicos utilizados pela indústria do petróleo e também por apresentar alta lubricidade.^{5, 6}

O acetal comercial foi caracterizado por espectrometria na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H , cromatografia gasosa de alta resolução e por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa.

IV. 1. 1. Análise por espectrometria na região do infravermelho (FTIR) do acetal comercial

O produto comercial foi analisado primeiramente por espectrometria na região de I.V. O seu espectro e as principais bandas estão apresentadas no anexo I.1 e na Tabela 10 respectivamente.

Foi verificada a presença das bandas de vibração axial da ligação C-H de grupos CH_2 e CH_3 na região de 3000 a 2840 cm^{-1} e as bandas referentes à deformação angular da ligação C-H de grupos CH_2 e CH_3 na região de 1460 a 1375 cm^{-1} . Uma banda de intensidade forte foi verificada na região de 1150 a 1085 cm^{-1} , referente à vibração axial assimétrica da ligação C-O-C, já a banda referente à vibração axial simétrica da mesma ligação foi observada em 1051 cm^{-1} . Foi observada também uma banda muito fraca na região de 1700 cm^{-1} , referente ao grupo carbonila que, possivelmente se refere à presença de aldeído na amostra.

Tabela 10: Principais bandas observadas no espectro de infravermelho do acetal comercial

Nº de onda (cm^{-1})	Tipo de deformação
2959	Deformação axial assimétrica CH_3
2928	Deformação axial assimétrica CH_2
2873	Deformação axial simétrica CH_3
2861	Deformação axial simétrica CH_2
1463	Deformação angular simétrica CH_2
1380	Deformação angular simétrica CH_3
1127 e 1105	Deformação axial assimétrica C-O-C
1051	Deformação axial simétrica C-O-C
720	Deformação angular simétrica no plano CH_2

IV. 1. 2. Análise por ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN de ^1H) do acetal comercial

A amostra comercial também foi analisada por RMN de ^1H , e para facilitar a análise dos resultados obtidos utilizou-se o programa ACD Labs para simular os espectros de RMN de ^1H do acetal comercial (anexo II. 1) e dos reagentes utilizados na sua síntese (isobutiraldeído – anexo II.2 e 2-etil-hexanol – anexo II.3). Foi também simulado o espectro do hemiacetal intermediário, formado na reação de acetalização (anexo II. 4)

Através da análise do espectro de RMN de ^1H da amostra comercial e da comparação com os espectros simulados, foi possível confirmar a estrutura do acetal comercial. Entretanto, foi verificada a presença de traços de aldeído indicada por um fraco sinal com deslocamento químico em torno de 9,5 ppm, referente ao hidrogênio ligado a carbonila de aldeído (ver estrutura do aldeído, anexo II. 2). Não foi verificada a presença do hemiacetal na amostra comercial. A estrutura do acetal foi confirmada pelo sinal do hidrogênio do grupo CH do acetal (representada no anexo II. 1), característico dos acetais. Para esse hidrogênio, o deslocamento químico calculado foi de 4,02 ppm (duplete), muito próximo do obtido experimentalmente, que foi em 4,03 ppm (anexo II. 5), além disso, tanto o espectro simulado como o espectro obtido experimentalmente para o acetal comercial, apresentaram os mesmos sinais. Portanto, os resultados obtidos pela espectrometria na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear confirmaram que o produto comercial era o isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal.

IV. 1. 3. Análise por cromatografia gasosa de alta resolução do acetal comercial

A amostra comercial foi também analisada por cromatografia em fase gasosa de alta resolução. A análise do cromatograma (Figura 21) indicou a presença de três picos, o que não era esperado. Através da co-injeção com padrão, foi verificado que o pico eluído a 8,08 minutos se refere ao 2-etil-hexanol (álcool utilizado na síntese do acetal). Os outros dois picos (pico **A** e **B**) foram identificados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa.

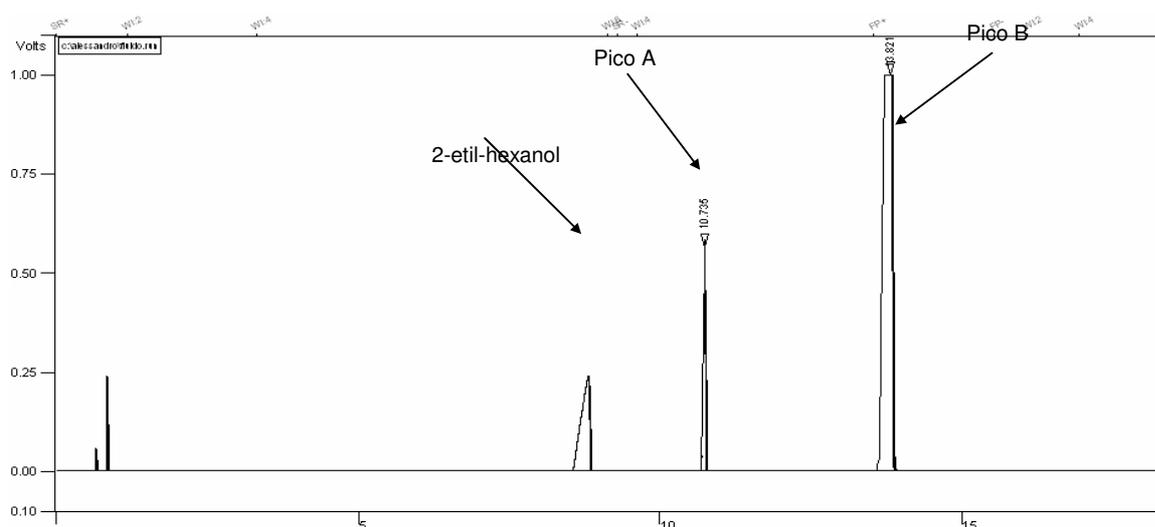


Figura 21: Cromatograma do acetal comercial

IV. 1. 4. Análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa do acetal comercial

Os acetais são uma classe específica de éteres. Seus espectros de massa são caracterizados por um íon molecular extremamente fraco, por picos intensos $M - R$ e $M - OR$ e por um pico pouco intenso $M - H$. As seqüências que permitem a formação

destes fragmentos são facilitadas pela presença dos átomos de oxigênio. A eliminação do grupo maior é preferencial. Assim os fragmentos inicialmente formados que contêm oxigênio podem se decompor com rearranjo de hidrogênio e eliminar olefinas.⁴⁴

Foi realizada a análise do acetal comercial através da injeção de uma alíquota do meio reacional por cromatografia com fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM) e os resultados estão apresentados na Figura 22.

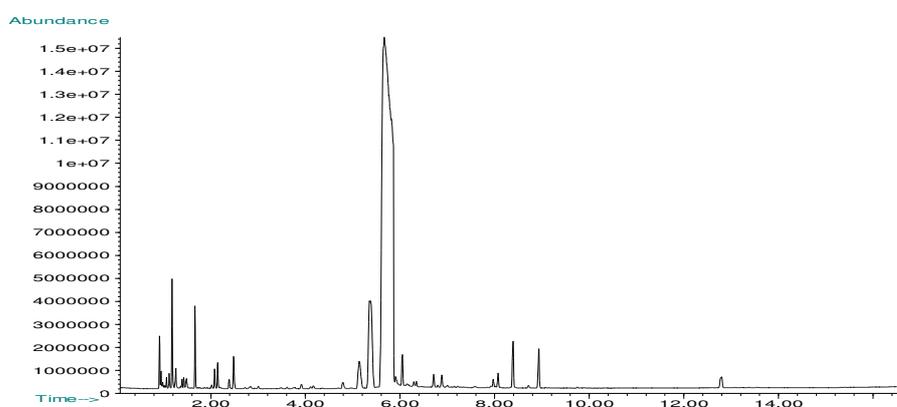


Figura 22: Cromatograma do acetal comercial (CG-EM)

O cromatograma apresentou dois principais picos. O espectro de massa da substância eluída em 5,671 minutos (Figura 23) apresentou três fragmentos: m/z 313, m/z 185 e m/z 271 com uma intensidade muito baixa, e outro fragmento, m/z 113, muito intenso. O íon molecular m/z 314 não foi identificado por ser muito fraco. O fragmento m/z 313 refere-se à remoção de um hidrogênio da molécula de acetal. Os fragmentos m/z 113, m/z 185 e m/z 271 referem-se respectivamente aos íons $[(C_8H_{17})^+]$, $[(C_{12}H_{25}O)^+]$ e $[(C_{17}H_{35}O_2)^+]$. Concluiu-se então que o pico com tempo de retenção de 5,671 minutos presente no cromatograma era referente ao isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal (acetal comercial).

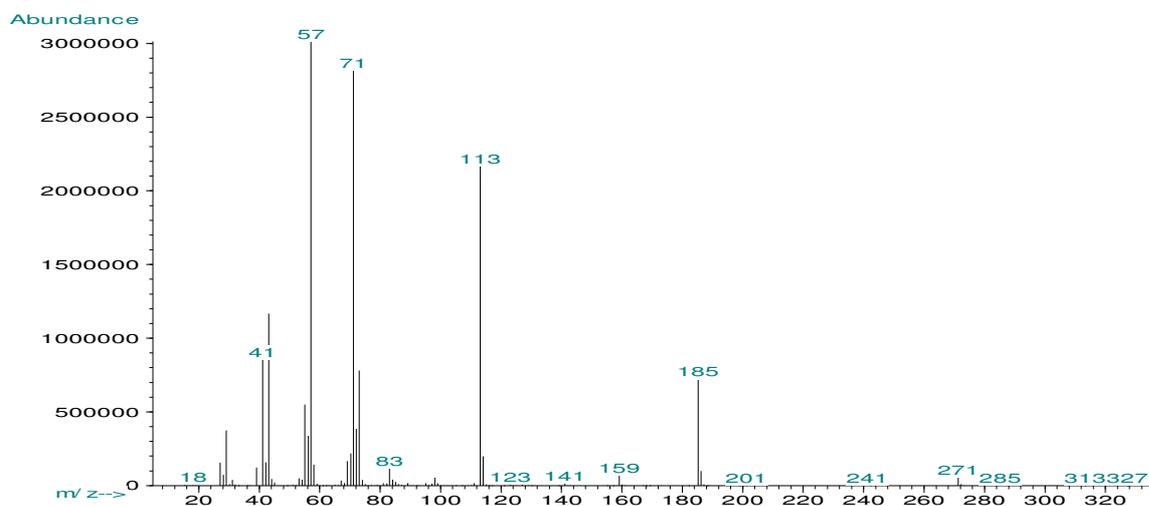


Figura 23: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção de 5,671 minutos.

A análise do espectro de massa do pico eluído em 5,383 minutos (Figura 24) apresentou fragmentos referentes ao produto de desidratação do acetal. Sua confirmação ocorreu pela identificação dos fragmentos m/z 184, m/z 127 e m/z 99 que se referem respectivamente aos íons $[(C_{12}H_{24}O)^+]$, $[(C_8H_{15}O)^+]$ e $[(C_6H_{11}O)^+]$.

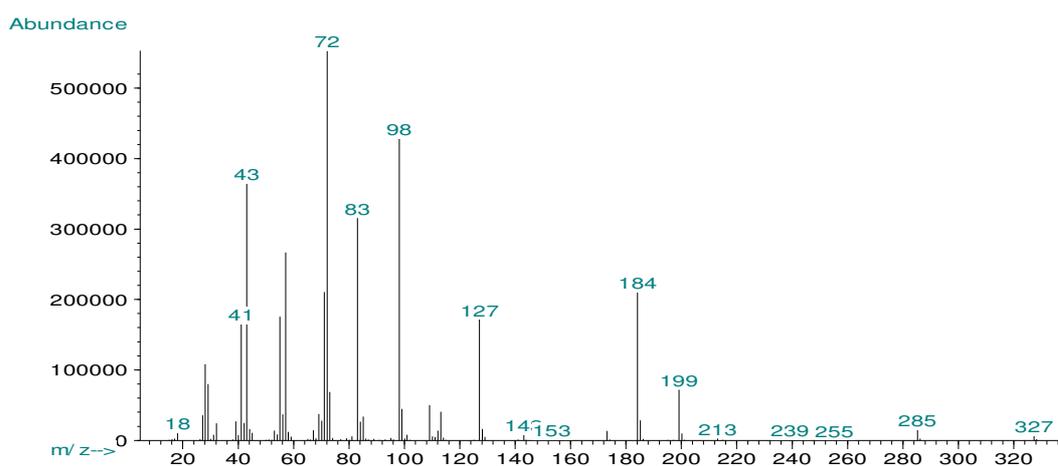


Figura 24: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção de 5,383 minutos

Após finalizada a etapa de caracterização do produto comercial, concluiu-se que a cromatografia de alta resolução não seria uma boa opção para o acompanhamento da reação, devido à possibilidade do injetor provocar a degradação do acetal. Este resultado está de acordo com o trabalho de Mahadevan, que verificou que acetais provenientes da reação de aldeídos e álcoois sofrem decomposição ao 1-alquenil alquil éter durante a análise por cromatografia com fase gasosa.²¹

A partir das observações feitas, optou-se em utilizar a cromatografia com fase gasosa para acompanhar a conversão do aldeído. Os produtos sintetizados foram analisados por I.V e RMN de ¹H.

IV. 2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ACETAIS

I.V. 2. 1. Síntese do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal

Na primeira etapa do trabalho foram estudados vários parâmetros que poderiam influenciar na formação do acetal, como temperatura de reação, relação molar entre o álcool e o aldeído e concentração do catalisador. Com base nos dados da literatura optou-se por utilizar o ácido p-toluenossulfônico como catalisador da reação.

A reação do hexanal com 2-etil-hexanol foi estudada de forma a se obter as melhores condições de síntese dos acetais de interesse. A metodologia para a síntese do acetal está descrita no capítulo de materiais e métodos item III. 2. 1.

As reações foram acompanhadas por cromatografia gasosa para verificar a conversão do aldeído no acetal de interesse (hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal). A análise cromatográfica indicou a presença de três picos devido, provavelmente, à alta temperatura do injetor. A mistura reacional (reação 3-Tabela 11) foi então analisada por

cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa para a identificação dos principais picos encontrados.

Análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa

A análise foi realizada através da injeção de uma alíquota do meio reacional no cromatógrafo com fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM) e os resultados estão apresentados na Figura 25.

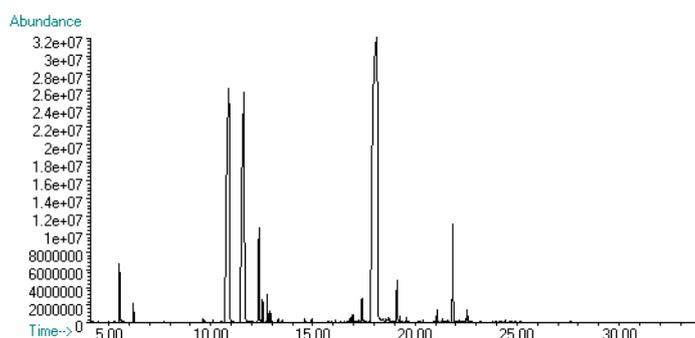


Figura 25: Cromatograma da mistura reacional

O cromatograma apresentou três principais picos. O espectro de massa da substância eluída em 18,064 minutos (Figura 26) apresentou um fragmento m/z 341 com uma intensidade muito baixa, e outros dois fragmentos m/z 113 e m/z 213 muito intensos. Estes fragmentos são característicos de acetais. O íon molecular m/z 342 não foi identificado por ser muito fraco. O pico m/z 341 refere-se à remoção de um hidrogênio da molécula de acetal. Os fragmentos intensos m/z 113 e m/z 213 referem-se respectivamente à $M - OR [(C_8H_{17})^+]$ e $M - R [(C_{14}H_{29}O)^+]$. Concluiu-se então que o pico com tempo de retenção de 18,064 minutos, presente no cromatograma, era o hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.

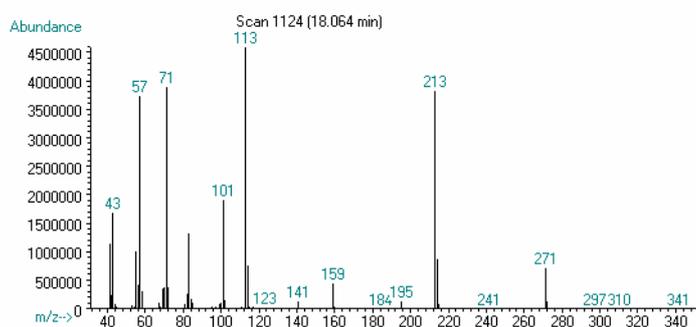


Figura 26: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção de 18,064 minutos.

A análise dos espectros de massa dos picos eluídos em 11,634 minutos e 10,851 minutos apresentados nas Figuras 27 e 28, indica que os dois têm a mesma massa e mesmo perfil de fragmentação, indicando que são estruturas similares. O fragmento com m/z de 212, presente nos dois espectros, corresponde à perda de uma molécula de água do hemiacetal. Os fragmentos m/z 129 ($C_8H_{17}O$)⁺ e m/z 82 (C_6H_{11})⁺ representam respectivamente a perda de (C_6H_{11})⁻ e ($C_8H_{17}O$)⁻. Concluiu-se então que os picos com tempo de retenção de 11,634 minutos e 10,851 minutos presentes nos cromatogramas eram os acetais desidratados.

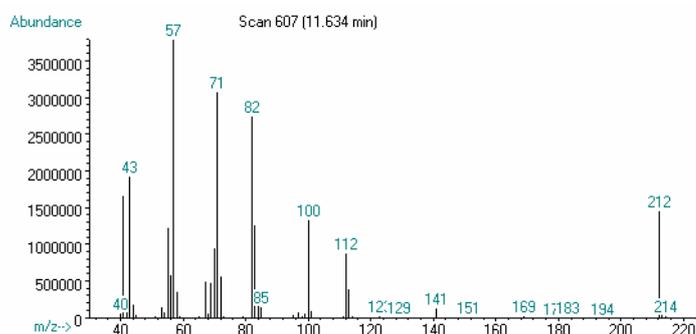


Figura 27: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção de 11,634 minutos.

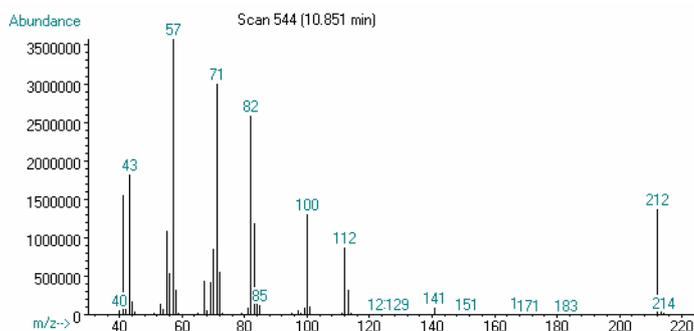


Figura 28: Espectro de massa do pico eluído no tempo de retenção 10,851 minutos.

Após a finalização da etapa de caracterização do acetal (hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal) por CG/MS, iniciou-se o estudo das melhores condições reacionais para obtenção dos acetais de interesse, isto é avaliação do efeito da concentração do catalisador, da temperatura reacional e da razão molar entre aldeído e o álcool.

Efeito da concentração do catalisador

A concentração do catalisador, isto é do ácido p-toluenossulfônico variou de 0,1% a 10% molar em relação ao aldeído. Os resultados estão apresentados na Tabela 11. As reações do hexanal com 2-etil-hexanol foram empregadas como modelo para o estudo dos parâmetros que influenciam a formação do acetal de interesse.

Tabela 11: Resultados obtidos do estudo do efeito da concentração do catalisador, nas reações de acetalização para a obtenção do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal

Reação	Tempo	Catalisador	Conversão (%)
1	1,0h	0,0014g (0,1%)	85
	2,0h		82
	4,0h		93
	6,0h		94
	8,0h		95
	10h		96
	2		1,0h
2,0h		92	
3,0h		94	
4,0h		94	
5,0h		97	
6,0h		97	
3		1,0h	0,028g (2,0%)
	2,0h	100	
	3,0h	100	
	4,0h	100	
	4	1,0h	
5	1,0h	0,14g (10%)	90

Condições: Relação molar aldeído/álcool 1/2; catalisador: ácido p-toluenossulfônico (% molar em relação ao aldeído); solvente: tolueno; temperatura: refluxo.

Verificou-se que o aumento da concentração do catalisador levou a um aumento da conversão do aldeído, porém a maioria das reações apresentaram uma mudança na coloração do meio que variou de um leve tom amarelado (**reações 1, 2 e 3**) para tons castanho escuro (**reações 4 e 5**). No caso das reações onde se utilizou 5% (**reação 4**) e 10% (**reação 5**) de catalisador a mudança de coloração foi mais acentuada e se apresentou com coloração castanho escuro em menos de uma hora.

Com o objetivo de se verificar se a formação de produtos indesejáveis nas reações de acetalização eram decorrentes da reação do álcool com ele mesmo, ou do aldeído com ele mesmo realizou-se dois experimentos com os mesmos parâmetros da **reação 1**. As reações foram analisadas por cromatografia gasosa. A primeira reação foi feita com o álcool, sem a presença do aldeído, não tendo sido verificada a formação de qualquer produto. A segunda reação foi feita com o aldeído sem a presença do álcool. Neste caso observou-se a mudança de coloração, que passou de incolor para castanho escuro em poucas horas, indicando a formação de produtos indesejáveis.

A partir dos resultados obtidos após a variação na concentração do catalisador, decidiu-se manter a concentração do catalisador em 2% , pois nessa condição não havia mudança brusca na coloração e a conversão do aldeído foi de 100% em uma hora. Entretanto nesta etapa do trabalho os produtos não haviam sido ainda caracterizados por RMN de ^1H . A análise por cromatografia com fase gasosa indicava a presença de três picos. Acreditava-se que o hemiacetal estava se formando e diminuindo assim a concentração do acetal de interesse.

Efeito da temperatura

Foi estudada, a influência da temperatura da reação na conversão do aldeído em acetal, através da utilização de diferentes solventes (tolueno, ciclo-hexano, hexano, pentano, diclorometano e clorofórmio) que formaram azeótropos com a água, com pontos de ebulição variados. Em todas as reações foram utilizados 2% de catalisador, pois foi nessa concentração que se obteve a maior conversão do aldeído em um

menor tempo, sem uma alteração brusca na coloração. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos no estudo do efeito da temperatura.

Tabela 12: Efeito da temperatura nas reações de acetalização para a obtenção do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.

Reação	Solvente	Temperatura*	Tempo	Conversão(%)
3	Tolueno	85°C	1,0h	100
			2,0h	100
			3,0h	100
			4,0h	100
6	Ciclo-hexano	69,8°C	0,5h	77
			2,5h	95
			5,0h	95
			6,5h	95
			8,0h	94
7	Hexano	61,6°C	0,5h	95
			1,0h	97
			1,5h	97
8	Pentano	34,6°C	0,5h	97
			1,0h	97
			2,0h	97
9	Diclorometano	40,1°C	1,0h	82
			2,0h	85
			3,0h	85
			4,0h	85
10	Clorofórmio	56,3°C	1,0h	66
			2,0h	78
			3,0h	70

Condições: Relação molar aldeído/álcool:1/2; catalisador: ácido p-toluenossulfônico (2% molar em relação ao aldeído); * temperatura do azeótropo com água.

Conversões superiores a 95% foram obtidas quando se usou como solvente o tolueno, hexano ou pentano. Entretanto, todas as reações apresentaram mudança na coloração do meio.

Efeito da razão molar entre o aldeído e o álcool

Foi estudada a influência da razão molar entre o aldeído e o álcool, na conversão do aldeído em acetal. A concentração do catalisador foi mantida em 2% em relação ao aldeído, a relação molar aldeído/álcool foi variada de 1/2 (Tabela 12) para 1/8 (Tabela 13) e os solventes utilizados foram pentano, diclorometano, hexano e clorofórmio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados obtidos no estudo do efeito da razão molar entre o aldeído e o álcool, nas reações de acetalização, para a obtenção do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal.

Reação	Solvente	Temperatura*	Tempo	Conversão(%)
11	Pentano	34,6°C	1,0h	100
			1,5h	94
			2,5h	100
12	Diclorometano	40,1°C	0,5h	99
			1,0h	99
			2,0h	100
			3,0h	100
			4,5h	100
			5,0h	100
13	Hexano	61,6°C	3,0h	100
			5,0h	100
14	Clorofórmio	56,3°C	0,5h	99
			1,0h	99
			2,0h	99
			3,0h	100
			4,0h	100
			5,0h	100
			6,0h	100
			7,0h	100
			8,0h	100
10**	Clorofórmio	56,3°C	1,0h	66
			2,0h	78
			3,0h	70

Condições: Relação molar aldeído/álcool:1/8; catalisador: ácido p-toluenossulfônico (2% molar em relação ao aldeído); * temperatura do azeótropo com água; ** relação molar aldeído/álcool:1/2

Com a mudança da razão molar entre o aldeído/álcool, que passou de 1/2 para 1/8, foi observada uma melhora na conversão do aldeído, que em todos os casos chegou a 100%. Com relação à mudança de coloração do meio reacional, ocorrida em estudos anteriores (quando se estudou o efeito da concentração do catalisador e da temperatura), não foi observada qualquer mudança de coloração para as reações onde a razão molar álcool/aldeído foi de 1/8. Uma possível explicação para este fato, seria que quando se aumentou a razão molar entre o álcool e o aldeído, houve uma diminuição da probabilidade da ocorrência de reações secundárias.

Apesar de todas as reações terem apresentado 100% de conversão do aldeído, o clorofórmio foi escolhido como solvente, pois nesta etapa do trabalho as reações estavam sendo analisadas por cromatografia com fase gasosa e com aquele solvente obtiveram-se os melhores resultados, isto é maior seletividade do acetal de interesse (Figura 29). A reação **14** foi então refeita em escala de 80 mmoles, utilizando a metodologia descrita no capítulo de materiais e métodos no item III. 2. 1. 1.

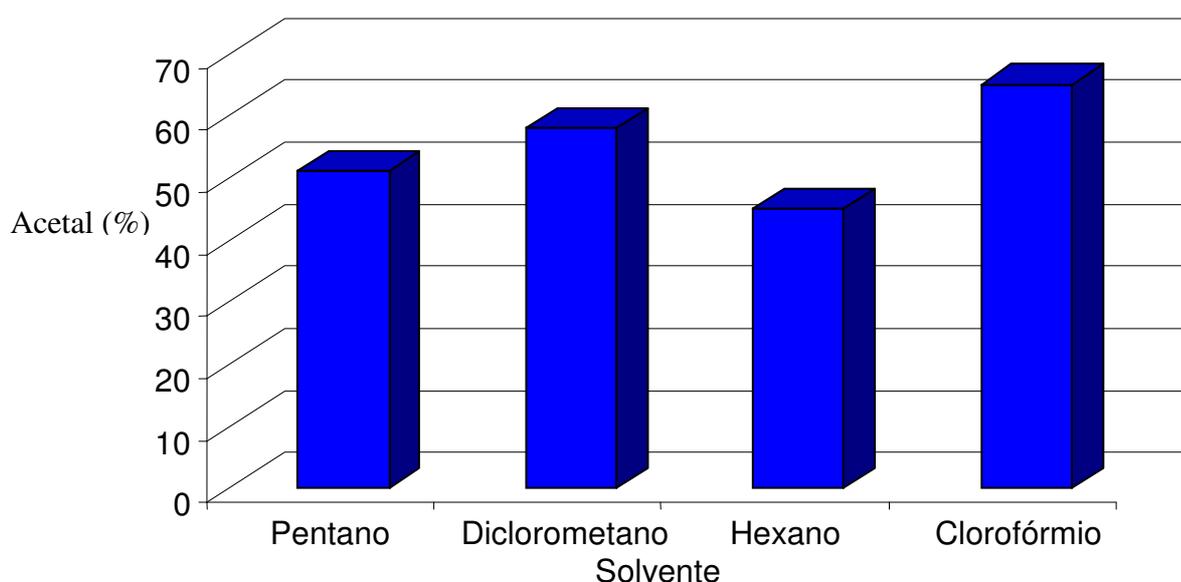


Figura 29: Efeito do tipo de solvente no teor de acetal obtido utilizando aldeído/álcool 1/8.

Após a síntese do acetal em maior escala (**reação15**), a mistura sofreu destilação por arraste a vapor (materiais e métodos item III. 2. 3), para a retirada do excesso de álcool não reagido. Ao final dessa etapa foi obtido um rendimento de 94%. O produto foi caracterizado através de análises de espectrometria na região do infravermelho e RMN de ^1H .

IV. 2. 1. A. Análise por espectrometria na região do infravermelho (FTIR) do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal

No espectro de infravermelho do produto sintetizado (anexo I.2) foram verificadas muitas semelhanças com o espectro de infravermelho do produto comercial (anexo I.1). Identificou-se a presença das bandas de vibração axial da ligação C-H de grupos CH_2 e CH_3 na região de 3000 a 2840 cm^{-1} , e bandas referentes à deformação angular da ligação C-H de grupos CH_2 e CH_3 na região de 1460 a 1375 cm^{-1} . Uma banda de intensidade forte foi verificada na região de 1150 a 1085 cm^{-1} referente à vibração axial assimétrica da ligação C-O-C, já a banda referente à vibração axial simétrica da mesma ligação foi observada em 1047 cm^{-1} . A Tabela 14 apresenta as principais bandas observadas no espectro de infravermelho do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal, enquanto que o anexo I.2 apresenta o espectro de infravermelho do mesmo.

Tabela 14: Principais bandas observadas no espectro de infravermelho do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal

Nº de onda (cm ⁻¹)	Tipo de deformação
2958	Deformação axial assimétrica CH ₃
2929	Deformação axial assimétrica CH ₂
2873	Deformação axial simétrica CH ₃
2860	Deformação axial simétrica CH ₂
1463	Deformação angular simétrica CH ₂
1379	Deformação angular simétrica CH ₃
1128 e 1112	Deformação axial assimétrica C-O-C
1047	Deformação axial simétrica C-O-C
720	Deformação angular simétrica no plano CH ₂

IV. 2. 1. B. Análise por ressonância magnética nuclear de ¹H (RMN ¹H) do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal

Para auxiliar na análise do espectro de RMN ¹H do acetal sintetizado, foi utilizado o simulador de espectros ACD Labs. Foram feitas simulações dos espectros de RMN de ¹H do hexanal (anexo II. 6), do 2-etil-hexanol (anexo II. 3), e para o hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal (anexo II. 7). Os principais valores mais significativos para a identificação dos compostos, são apresentados a seguir.

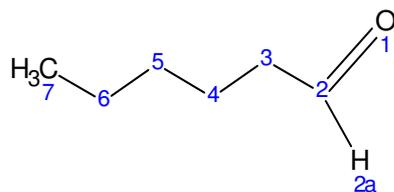


Figura 30: Estrutura do hexanal

Tabela 15: Cálculo dos sinais do espectro de RMN de ^1H do hexanal

Deslocamento químico δ (ppm)	Multiplicidade	Hidrogênio
10,07	Singleto	2a
2,48	Tripleto	3

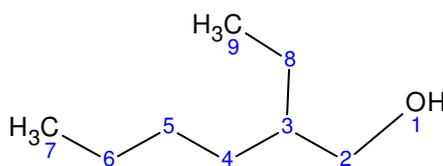


Figura 31: Estrutura do 2-etil-hexanol

Tabela 16: Cálculo dos sinais do espectro de RMN de ^1H do 2-etil-hexanol

Deslocamento químico δ (ppm)	Multiplicidade	Hidrogênio
3,63 e 3,45	Multipletos	2
1,34	Singleto	1

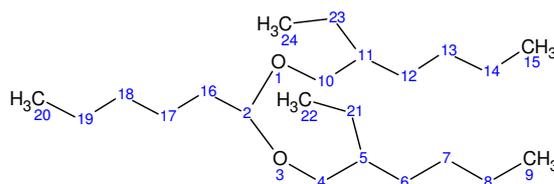


Figura 32: Estrutura do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal

Tabela 17: Cálculo dos sinais do espectro de RMN de ^1H do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal

Deslocamento químico δ (ppm)	Multiplicidade	Hidrogênio
3,41 e 3,20	Dubleto	10 e 4
4,57	Tripleto	2

A presença do acetal na amostra foi verificada através do sinal do hidrogênio do grupo CH do acetal (representada na Figura 32) que é característico dos acetais. Para este hidrogênio, o deslocamento químico calculado foi de 4,57 ppm (triplete-anexo II 10), já o deslocamento químico obtido experimentalmente foi de 4,43 ppm (Figura 33). Não foram identificados sinais dos hidrogênios referentes aos reagentes (hexanal e 2-etil-hexanol), além disso, tanto o espectro simulado como o espectro obtido experimentalmente para o acetal comercial, apresentavam os mesmos sinais.

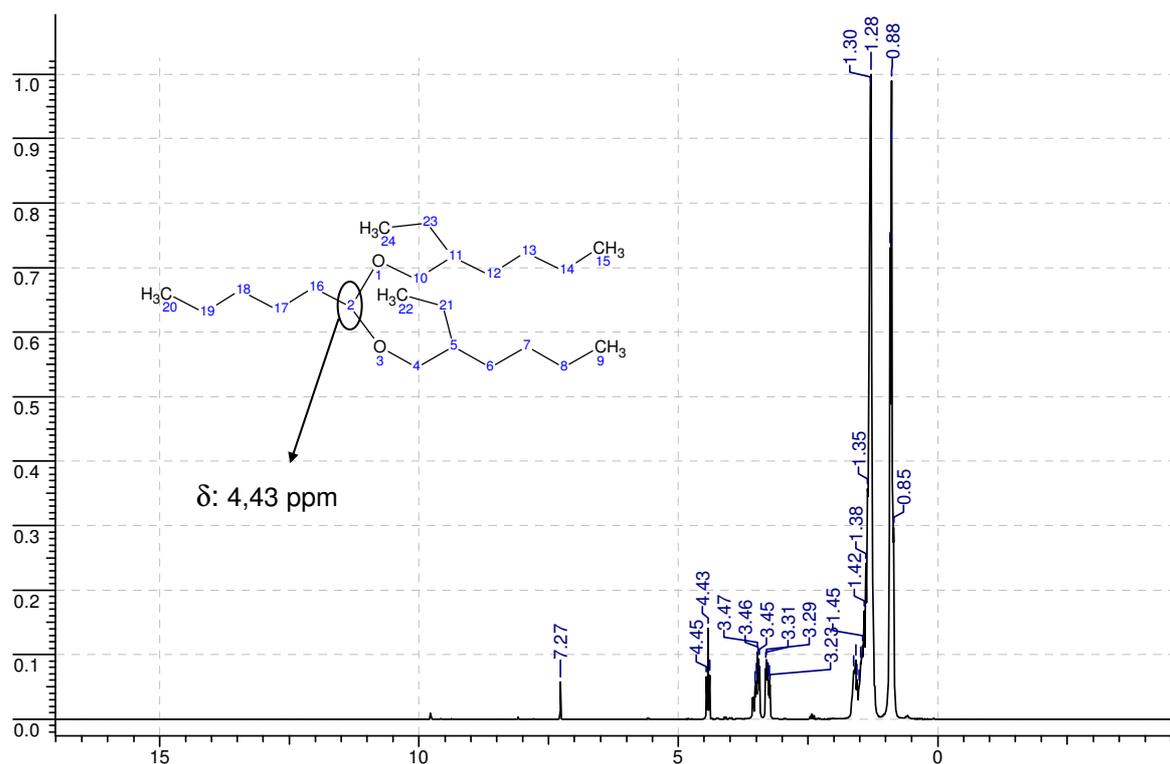


Figura 33: Espectro de RMN de ¹H do hexanaldeído di(2-etil-hexil)acetal

IV. 2. 2. Síntese dos acetais: isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal, hexanaldeído di(octil) acetal e isobutiraldeído di(octil) acetal.

Após o desenvolvimento de um procedimento apropriado para a caracterização do hexanaldeído di(2-etil-hexil)acetal, foram sintetizados o acetal usado comercialmente [isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal], hexanaldeído di(octil) acetal e isobutiraldeído di(octil) acetal. Seguindo a metodologia descrita no capítulo de materiais e métodos, no item III. 2.1.1 sintetizou-se os acetais propostos anteriormente. As reações foram acompanhadas por cromatografia gasosa para verificar a conversão dos aldeídos em seus respectivos acetais. Os resultados estão listados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados de conversão dos demais acetais estudados neste trabalho [isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal, hexanaldeído di(octil) acetal e isobutiraldeído di(octil) acetal].

Tempo	Hexanaldeído di(octil) acetal	Tempo	Isobutiraldeído di(octil) acetal	Tempo	Isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal
1,0h	96%	1,0h	96%	1,0h	94%
2,0h	98%	2,0h	97%	2,0h	97%
3,0h	100%	3,0h	98%	3,0h	98%
-	-	4,0h	99%	4,0h	98%
-	-	5,0h	99%	5,0h	98%

Finalizada a etapa de síntese, passou-se para a etapa de purificação descrita no capítulo de materiais e métodos item III. 2. 3. Com o término da etapa de purificação, foram obtidos os seguintes rendimentos: 92% para hexanaldeído di(octil) acetal, e 80% tanto para o isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal quanto para o isobutiraldeído di(octil) acetal. A caracterização dos acetais foi feita como anteriormente, utilizando a espectrometria de infravermelho e a ressonância magnética nuclear de ^1H . Os espectros de infravermelho e de RMN de ^1H dos acetais sintetizados estão apresentados respectivamente no Anexo I e II.

IV. 2. 3. Reações de acetalização em escala ampliada para avaliação da formulação dos fluidos

Após o desenvolvimento de uma metodologia de síntese e caracterização de todos os acetais de interesse para esta tese, estes foram sintetizados em escala ampliada e suficiente para a aplicação na formulação dos fluidos de perfuração. As reações foram feitas em duplicatas, pois finalizada a etapa de purificação do acetal, seu

volume era de aproximadamente 150 ml, insuficiente para formular um fluido, onde é necessário um volume de 210 ml do acetal. A metodologia empregada para essas sínteses está descrita no capítulo de materiais e métodos item III. 2. 1. 2.

Os resultados das conversões dos aldeídos em seus respectivos acetais estão listados na Tabela 19, onde se optou por separar os resultados obtidos na reação **A** dos resultados da reação **B**, já que foi necessário fazer a síntese em duplicatas.

Tabela 19: Resultado da conversão dos aldeídos em seus respectivos acetais, utilizados nas formulações dos fluidos de perfuração testados na tese.

Hexanaldeído di(octil)acetal			
Reação A		Reação B	
Tempo	Conversão (%)	Tempo	Conversão (%)
1h	89	1h	93
2h	93	2h	94
3h	93	3h	90
4h	94	4h	96
5h	95	5h	97
6h	95	-	-
7h	96	-	-
Hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal			
Reação A		Reação B	
Tempo	Conversão (%)	Tempo	Conversão
1h	94	1h	95
2h	97	2h	96
3h	98	3h	98
4h	98	4h	-
5h	98	5h	-
Isobutiraldeído di(octil) acetal			
Reação A		Reação B	
Tempo	Conversão	Tempo	Conversão
1h	96	1h	97
2h	96	-	-

Finalizada a etapa de síntese, passou-se então para etapa de purificação descrita no capítulo de materiais e métodos item III. 2. 3. Com o término desta etapa, foram obtidos os seguintes rendimentos: 94% tanto para o hexanaldeído di(2-etil-hexil)acetal quanto para hexanaldeído di(octil) acetal e 80% para

o isobutiraldeído di(octil) acetal. A caracterização dos acetais foi feita como anteriormente, utilizando a espectrometria na região do infravermelho e a ressonância magnética nuclear de ^1H . Os espectros de infravermelho e de RMN de ^1H dos acetais sintetizados estão apresentados respectivamente no Anexo I e II.

IV. 2. 4. Resultados das reações de acetalização usando resina

As reações de acetalização utilizando a resina Amberlyst 35 foram realizadas paralelamente nesta tese, com o objetivo de se desenvolver um procedimento ambientalmente correto para a síntese de acetais

A idéia de se utilizar a resina como catalisador para as reações de acetalização, surgiu da necessidade mundial de se obter produtos por meio de processos que não agredam o meio ambiente. Sendo assim, a resina Amberlyst 35 se encaixa perfeitamente nesta nova ordem, pois ela apresenta características ácidas (sítio de Brønsted) necessárias para catalisar a reação, além de ser de fácil remoção do meio e não apresentar qualquer problema com relação à sua manipulação.

O interesse inicial era avaliar se a resina seria capaz de promover a reação de acetalização, por isso não foi realizada a etapa de purificação dos acetais. Confirmadas as expectativas com relação à obtenção do acetal, estudou-se o efeito da razão molar entre o aldeído e o álcool, da concentração do catalisador e da temperatura. As reações de acetalização utilizando a resina Amberlyst 35 foram realizadas seguindo a metodologia descrita no capítulo de materiais e métodos item III. 2. 2, e os resultados deste estudo estão listados na Tabela 20.

Tabela 20: Resultados das reações de acetalização após 5 horas, utilizando resina Amberlyst 35

Reação	Hexanal	2-Etil hexanol	Amberlyst 35	Temperatura	Conversão
A	8 m moles	64 mmoles	0,01g	Ambiente	65%
B	8 m moles	64 mmoles	0,05g	Ambiente	82%
C	8 m moles	64 mmoles	0,10g	Ambiente	95%
D	8 m moles	48 mmoles	0,10g	Ambiente	94%
E	8 m moles	32 mmoles	0,10g	Ambiente	79%
F	8 m moles	64 mmoles	0,05g	60C ^o	99%

Temperatura⇒ é a temperatura do banho de óleo

Nas reações **A**, **B**, e **C**, estudou-se o efeito da concentração do catalisador na conversão do hexanal em hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal. Os resultados mostraram que quando se utilizou 0,1g de resina a conversão do aldeído foi total, ou seja o aumento da quantidade de resina aumenta a conversão. Para as reações **C**, **D** e **E**, estudou-se o efeito da razão molar aldeído / álcool, utilizando a concentração de catalisador que resultou numa maior conversão (estudada anteriormente). Pelos resultados verificamos que tanto a reação que utilizou a razão molar de 1/8 quanto a que utilizou 1/6, apresentaram praticamente a mesma conversão. Já quando se utilizou a razão molar de 1/4, a conversão não foi próxima às obtidas anteriormente, constatando-se assim a necessidade de se utilizar um excesso maior de álcool nas reações de acetalização. Nas reações **B** e **F**, estudou-se efeito da temperatura. Foi observado que o aumento da temperatura levou a um aumento na conversão. Dessa forma, foi desenvolvida uma metodologia de obtenção de acetais usando resina sulfônica como catalisador. Os resultados apresentados foram superiores aos encontrados por Mahajani que obteve 50% de conversão na reação do acetaldeído com 2-etil-hexanol, utilizando como catalisador a resina Amberlyst 15.³⁴

IV. 3. FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Como descrito no capítulo de revisão bibliográfica, os fluidos de perfuração tem inúmeras funções durante a perfuração. A principal propriedade do fluido é apresentar uma alta viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento para sustentar os cascalhos gerados durante a interrupção da perfuração e uma baixa viscosidade sob altas taxas de cisalhamento para dar “fluidez” ao fluido.

Existe atualmente uma infinidade de aditivos que são usados nas formulações de fluidos de base orgânica. Dentre esses aditivos destacam-se os emulsificantes que têm a função de formar emulsões estáveis e os modificadores reológicos que atuam alterando a viscosidade do fluido, em função da taxa de cisalhamento à qual o fluido é submetido. Sendo assim, a escolha de um bom emulsificante e de um bom modificador reológico se faz necessária para se ter sucesso na formulação de um fluido de perfuração.

IV. 3.1 Escolha do emulsificante

Os emulsificantes são usados na preparação dos fluidos de perfuração de base orgânica para que seja mantida estável a dispersão da fase aquosa na fase orgânica ou vice-versa. Com o objetivo de se encontrar o melhor conjunto de emulsificantes para fluidos a base de acetais, foram preparadas diversas emulsões, como descrito no capítulo de materiais e métodos item III. 3. 1. Foram utilizados dois conjuntos de emulsificantes, *Liovac 2975* e *Liovac 115* (que são sais de ácidos graxo) utilizados anteriormente em formulações de fluidos a base de ésteres³ e um segundo conjunto de emulsificantes *Span 80* e *Tween 80* usado por Gonzalez em sua tese de mestrado e em

diversos trabalhos da literatura.^{45, 46} A emulsão preparada com 60% de acetal e 40% de água e com os emulsificantes *Span 80* a 84,11% (0,5047g) e *Tween 80* a 15,89% (0,0953g), tendo um HLB de 6, apresentou uma estabilidade (não houve separação de fases) superior a vinte e quatro horas. O conjunto de emulsificantes utilizado anteriormente pelo Grupo na formulação de fluidos a base de ésteres (o *Liovac 2975* e o *Liovac 115*) apresentou resultados inferiores, tendo sua emulsão sido desfeita em poucos minutos. O melhor resultado, obtido com o conjunto de emulsificantes *Span 80* e *Tween 80* deve-se ao fato de haver, talvez, uma melhor afinidade química do emulsificante pelo acetal.

IV. 3. 2. Escolha do modificador reológico

Depois de definido o melhor conjunto de emulsificantes, foram testados o copolímero tribloco (A-B-A) de óxido de etileno e óxido de propileno (PEG-PPG-PEG) e o geltone II (argila usada na formulação de fluidos a base de ésteres) como modificadores reológicos. A concentração de geltone II usada foi a padrão, isto é, a utilizada em fluidos a base de ésteres, já a concentração do copolímero foi variada de 5.000 ppm (0,075g) a 20.000 ppm (0,30g)

A metodologia de preparo das emulsões utilizando o acetal comercial está descrita no capítulo de materiais e métodos, item III. 3. 2. Depois de preparadas, as emulsões foram então analisadas no *Reômetro Haake*. Os resultados são mostrados na Figura 34.

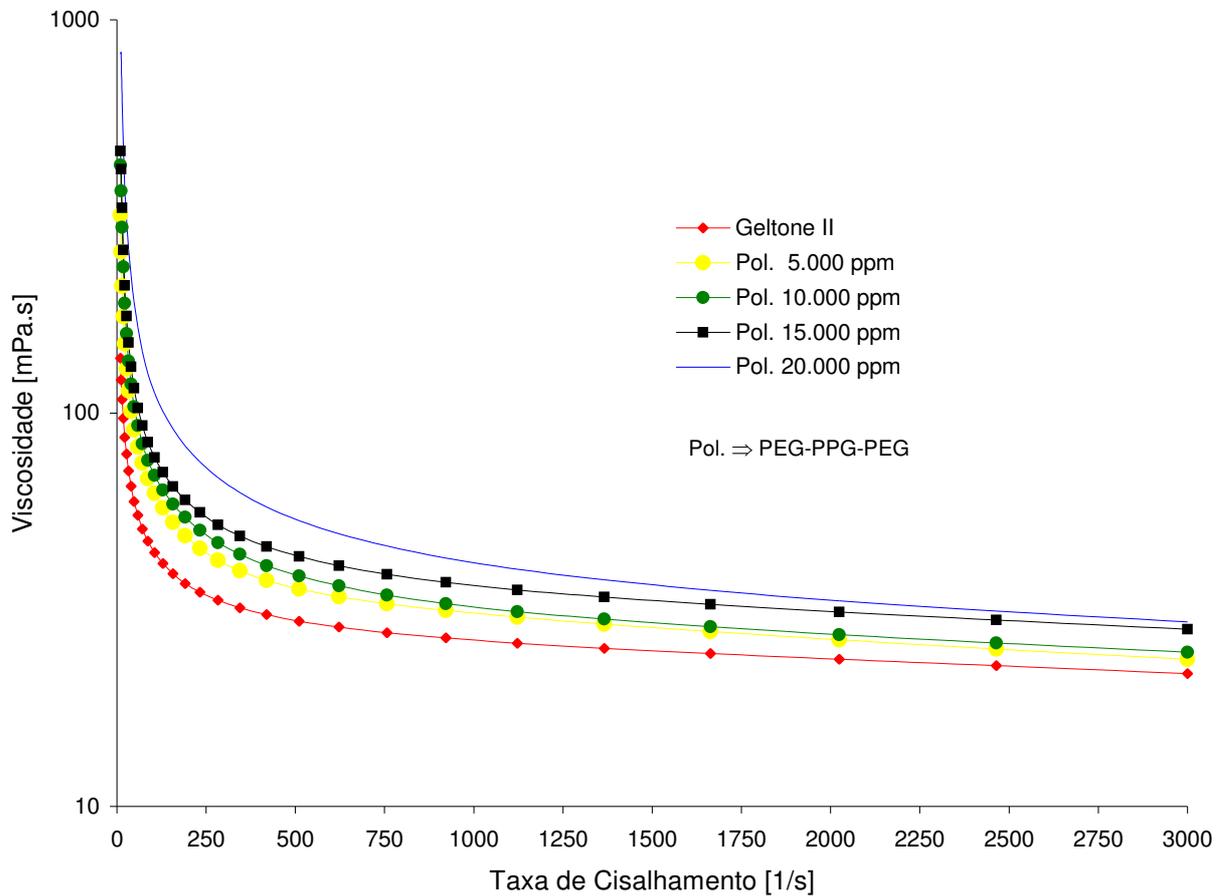


Figura 34: Representação dos resultados de viscosidade x taxa de cisalhamento das emulsões formuladas com acetal comercial, e utilizando como modificadores reológicos o geltone II ou PEG-PPG-PEG em diferentes concentrações.

Analisando-se os resultados, é possível perceber que, nas mesmas concentrações, o modificador reológico PEG-PPG-PEG confere à emulsão uma maior

pseudoplasticidade do que o geltone II. Para entender melhor esses resultados é preciso compreender como atuam os modificadores reológicos.

As argilas (geltone II) são constituídas por partículas em formas de lamelas com camadas alternadas de folhas de sílica e alumina. A interação eletrostática entre as partículas de argila forma agregados devido ao fato da lamela possuir cargas positivas em sua borda e cargas negativas em sua superfície. A formação dos agregados confere à emulsão um aumento de viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento. Já em altas taxas de cisalhamento, a estrutura formada é desfeita, pois a interação eletrostática entre as partículas é fraca. Na Figura 35 é mostrada a estrutura da argila e a dos agregados de partículas.

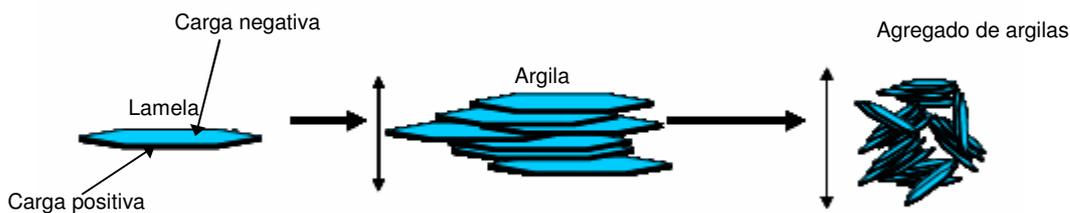


Figura 35: Representação da argila e da sua estrutura quando agregada a outras.

Para o PEG-PPG-PEG, seu mecanismo de atuação foi proposto por Gonzalez em sua tese de Mestrado.⁴⁵ O autor propõe a formação de uma rede tridimensional em emulsões água/óleo, formada pelo copolímero tribloco A-B-A. Essa rede é formada pela interação do bloco hidrofílico com uma gota de água que estará ligada a uma outra gota pelo bloco lipofílico B, imerso no óleo. O modelo proposto de atuação do copolímero está representado na Figura 36.

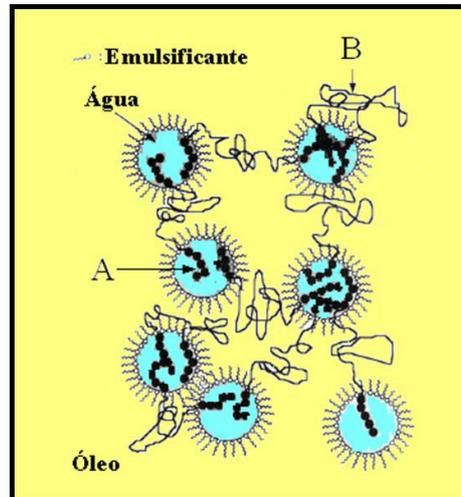


Figura 36: Modelo de atuação do PEG-PPG-PEG, proposto por Gonzalez em sua tese de Mestrado (2007).

A ⇒ parte hidrofílica do copolímero

B ⇒ parte lipofílica do copolímero

Entendendo como atuam os dois modificadores reológicos, é possível explicar o fato do PEG-PPG-PEG ter apresentado melhores resultados em relação ao geltone II. A grande diferença de viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento apresentada está relacionada ao fato do PEG-PPG-PEG formar uma rede que liga as gotas de água dispersas na emulsão. Já o geltone II é uma argila que forma agregados resultados de interações eletrostáticas fracas.

Depois de escolhido o PEG-PPG-PEG como modificador reológico e verificado que a concentração de 20.000 ppm confere à emulsão a maior pseudoplasticidade, foi estudada a influência da estrutura do acetal no comportamento reológico das emulsões. Foram preparadas diversas emulsões com os acetais sintetizados, utilizando-se a concentração de 20.000 ppm. Para facilitar a construção da tabela e do gráfico dos resultados foi denominado de **acetal 1** o hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal; de **acetal 2**

o isobutiraldeído di(octil) acetal; e de **acetal 3** o hexanaldeído di(octil) acetal. Os resultados são apresentados na Figura 37.

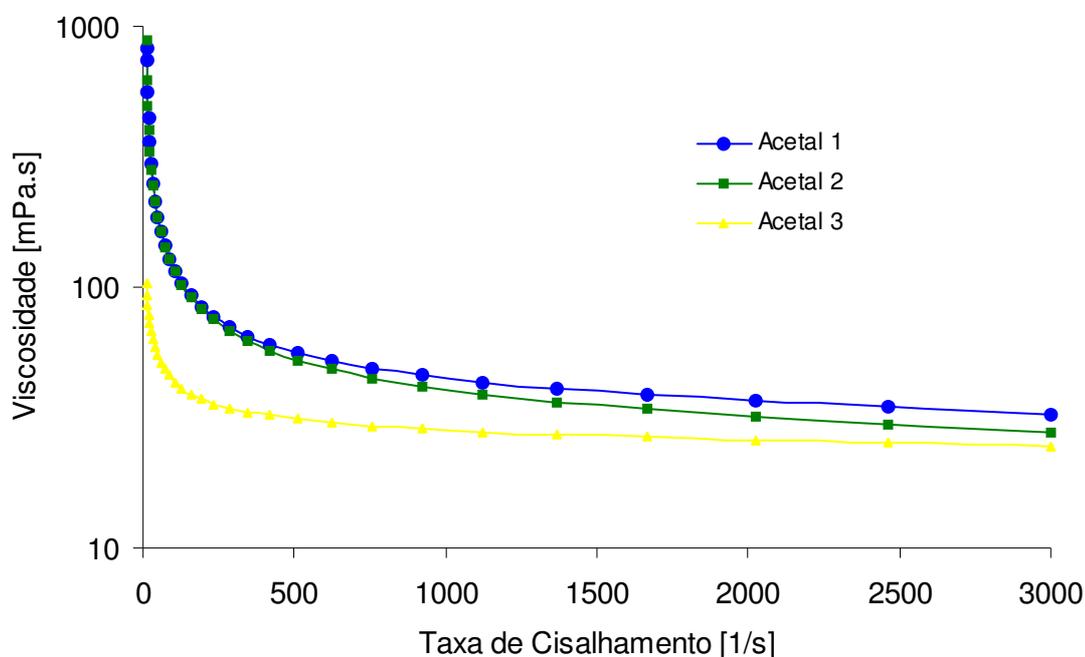


Figura 37: Representação dos resultados de viscosidade x taxa de cisalhamento das emulsões formadas pelo hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal (**acetal1**); o isobutiraldeído di(octil) acetal (**acetal 2**); e o hexanaldeído di(octil) acetal (**acetal3**)

Ao se analisar os resultados, é possível observar que tanto o **acetal 1** como o **acetal 2** apresentaram ótima pseudoplasticidade, confirmando a eficiente ação do polímero no comportamento reológico das emulsões. Já o **acetal 3** (hexanaldeído di(octil) acetal) apresentou uma baixa pseudoplasticidade. Uma provável explicação para este resultado pode estar relacionada ao melhor empacotamento das moléculas deste acetal **3**, pelo fato de sua estrutura ser linear. Sendo assim, o copolímero estaria encontrando dificuldade na formação da rede que liga uma gota de água à outra, ocasionando uma baixa pseudoplasticidade. Em contrapartida, os acetais

1 e 2 apresentam ramificações que geram um maior volume livre entre as moléculas, facilitando a ação do copolímero.

IV. 3. 3. Formulação dos fluidos

A formulação dos fluidos a base de acetal baseou-se na formulação de fluidos a base de ésteres desenvolvida pelo grupo³. Os fluidos foram preparados como descrito no capítulo de materiais e métodos no item III. 3. 4. A Tabela 21 apresenta os aditivos usados na formulação dos fluidos testados e a Tabela 22 apresenta os tipos de modificador reológico, suas concentrações e o composto orgânico utilizado como base nas formulações.

Tabela 21: Aditivos usados no fluido a base de acetal

Componentes do fluido	Quantidade
Acetal	210 ml (60%)
Span 80	11,77g (84,1%)
Tween 80	2,23g (15,9%)
Salmoura	140 ml (40%)
Cal Hidratada	4,0g/350 ml Fluido
Ecotrol	2,0g/350 ml Fluido
Modificador Reológico	Variável
Barita	8,1-8,4 lb/Gal

} HLB ⇒ 6

Uma das diferenças entre as formulações feitas nesta tese, e as realizadas por Hille, em 1992 (onde o autor formula fluidos utilizando acetais diferentes dos estudados nesta tese), está na proporção água/óleo.⁵ Hille utilizou uma proporção 30/70 de A/O, já as formulações desta tese utilizaram a proporção 40/60 de A/O. Este aumento na concentração de água nas formulações é visto de forma positiva pela indústria do petróleo devido primeiramente ao aspecto econômico e em segundo lugar, à diminuição do impacto ambiental provocado por este tipo de fluido.

Tabela 22: Concentração dos modificadores reológicos e o tipo de acetal usado nas formulações.

Fluido	Modificador Reológico	Quantidade	Composto Orgânico
1	Geltone II	2,0 g	Acetal Comercial
2	Geltone II	15.000 ppm (5,25g)	Acetal Comercial
3	PEG-PPG-PEG	20.000 ppm (7,0g)	Acetal Comercial
4	PEG-PPG-PEG	15.000 ppm (5,25g)	Acetal Comercial
5	PEG-PPG-PEG	10.000 ppm (3,5g)	Acetal Comercial
6	PEG-PPG-PEG	5.000 ppm (1,75g)	Acetal Comercial
7	PEG-PPG-PEG	15.000 ppm (5,25g)	hexanaldeído di(octil) acetal
8	PEG-PPG-PEG	15.000 ppm (5,25g)	hexanaldeído di(2etil-hexil) acetal
9	PEG-PPG-PEG	15.000 ppm (5,25g)	isobutiraldeído di(octil) acetal

IV. 3. 3. 1. Comportamento reológico dos fluidos

Após a obtenção do fluido formulado, foram efetuadas as medidas de viscosidade seguindo a metodologia API (American Petroleum Institute) descrita no capítulo de materiais e métodos, item III. 3. 5. 3. 2.

O comportamento reológico dos fluidos foi avaliado no viscosímetro Fann 35 A. Este teste tem como objetivo caracterizar o comportamento do fluido, que deve ser pseudoplástico. Sob altas taxas de cisalhamento o fluido deve ter baixa viscosidade, para transportar os cascalhos gerados durante a perfuração para fora do poço, já sob baixas taxas de cisalhamento (ou durante uma pausa na perfuração) o fluido deve ter uma alta viscosidade para formar um gel, que sustenta os cascalhos. Essa sustentação é fundamental para evitar que os cascalhos precipitem no fundo do poço provocando o seu entupimento ou danificando a broca.

A faixa de valores de viscosidade considerados como desejados foi a especificada para fluidos convencionais, que utilizam como modificador reológico argila

organofílica (Taugbol em 2004). Esses valores foram comparados com os resultados dos fluidos formulados neta tese.⁴⁷

Para um melhor entendimento do comportamento reológico dos fluidos, decidiu-se construir gráficos (Figuras 38, 39 e 40) onde foi avaliada a dependência da viscosidade dos fluidos, após o envelhecimento em estufa, com a taxa de cisalhamento.

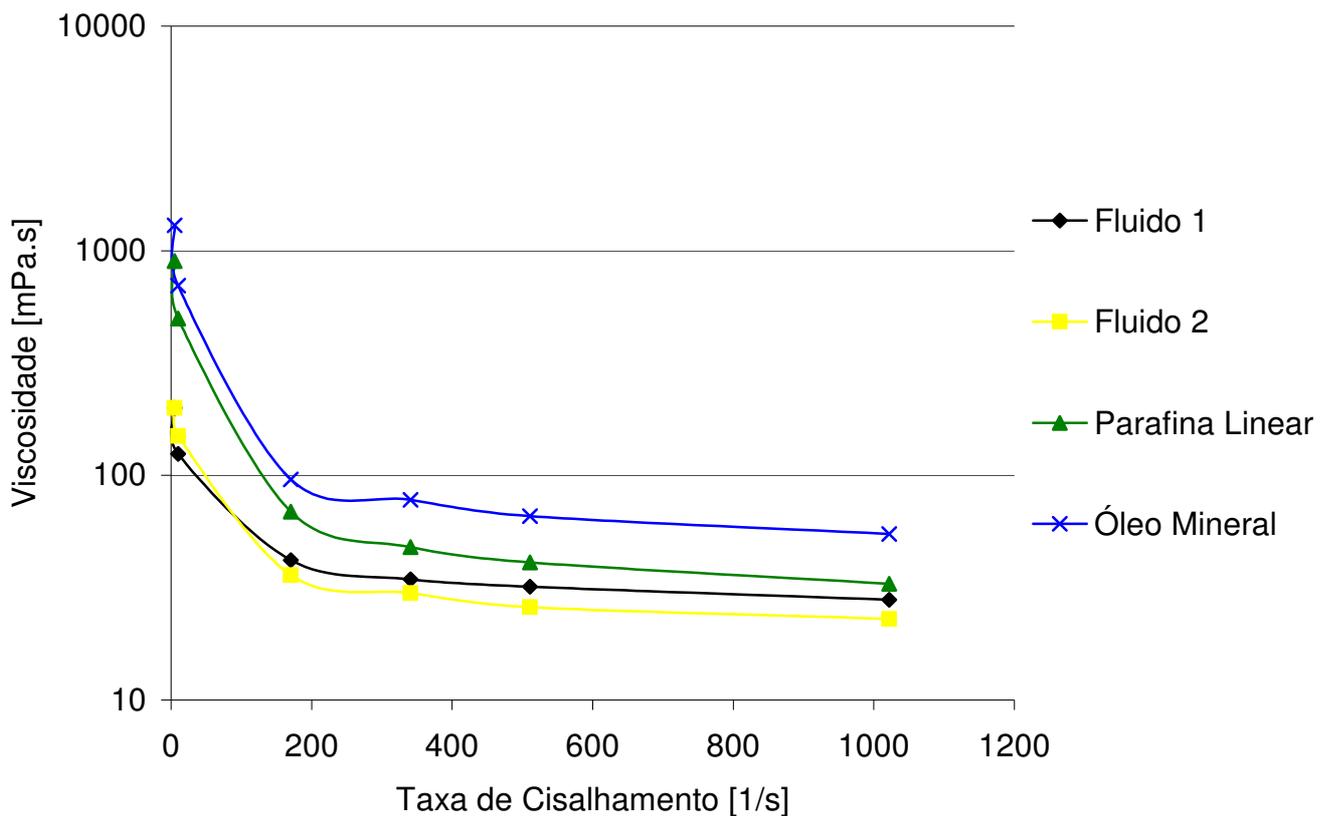


Figura 38: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento: comportamento reológico dos fluidos formulados com acetato comercial (fase contínua) e geltone II (modificador reológico) e dos fluidos descritos na literatura, que utilizam parafina linear e óleo mineral como fase contínua.

A análise do gráfico (Figura 39) leva à conclusão que os **fluidos 1 e 2** (que continuam como modificador reológico o geltone II), apresentavam baixa

pseudoplasticidade comparados com os fluidos convencionais (que utilizam parafina linear e óleo mineral), não podendo ser utilizados na perfuração de poços. Sendo assim, concluiu-se que o geltone II não é um bom modificador reológico para fluidos a base de acetais.

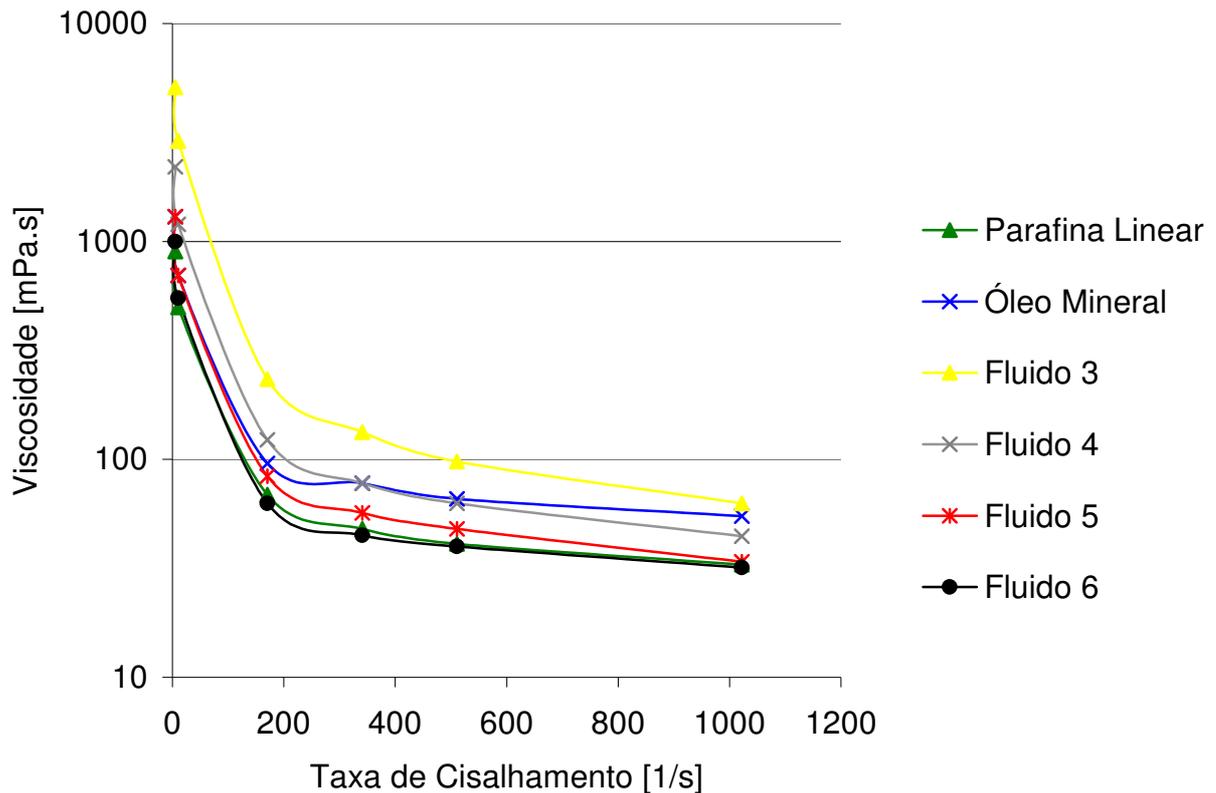


Figura 39: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento: comportamento reológico dos fluidos formulados com acetal comercial com diferentes concentrações do modificador reológico PEG-PPG-PEG (**fluido 3** \Rightarrow 20.000 ppm, **fluido 4** \Rightarrow 15.000 ppm, **fluido 5** \Rightarrow 10.000 ppm e **fluido 6** \Rightarrow 5.000 ppm) e dos fluidos da literatura, que utilizam parafina linear e óleo mineral como fase contínua.

Foi estudado o efeito da concentração do copolímero, variando-se a concentração de 20.000 ppm a 5.000 ppm, com o objetivo de se otimizar a formulação do fluido. Através das curvas da Figura 39 é possível observar que o **fluido 3**, que foi

formulado com 20.000 ppm de copolímero, apresentou a maior viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento. Este resultado indica que fluidos com esta concentração de copolímero teriam dificuldade de tornar a circular após uma pausa na perfuração, pois o esforço exigido para o bombeamento seria alto, devido à alta viscosidade do fluido. Os **fluidos 5** e **6** (10.000 ppm e 5.000 ppm respectivamente) apresentaram pseudoplasticidade muito semelhantes à dos fluidos comerciais a base de parafina linear e óleo mineral, podendo assim substituir esses dois últimos, que são pouco biodegradáveis. Com relação ao **fluido 4** (15.000 ppm de copolímero) que apresentou uma maior viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento em relação aos fluidos reportados da literatura, pode se dizer que sua utilização irá depender das características do poço. Havendo a necessidade de um fluido mais viscoso do que os usuais, sua utilização seria aconselhada.

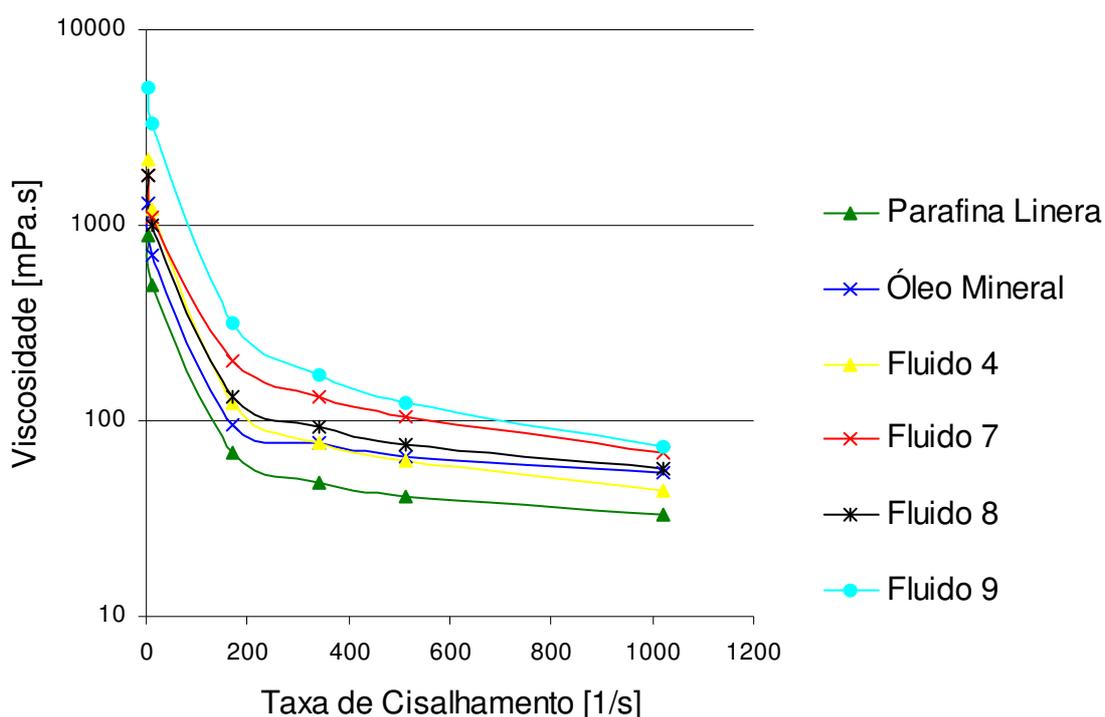


Figura 40: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento: comportamento reológico dos fluidos formulados com acetal comercial (**fluido 4**), com os acetais sintetizados na tese **fluido 7** \Rightarrow hexanaldeído di(octil) acetal, **fluido 8** \Rightarrow hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal e **fluido 9** \Rightarrow isobutiraldeído di(octil) acetal) na concentração de 15.000 ppm do modificador reológico PEG-PPG-PEG e dos fluidos da literatura, que utilizam parafina linear e óleo mineral como fase contínua.

Devido ao fato da otimização da concentração do copolímero ter sido feita após a formulação dos fluidos sintetizados na tese, não foi possível utilizar a concentração ideal, que seria 10.000 ppm ou 5.000 ppm.

Os **fluidos 4, 7, 8 e 9**, formulados com o modificador reológico PEG-PPG-PEG na concentração de 15.000 ppm, apresentaram pseudoplasticidade acima da apresentada pelos fluidos a base de parafina linear e óleo mineral, como mostrado pelas curvas da Figura 40. Entretanto, esses resultados não podem ser ignorados, pois

dependendo das características do poço, pode se tornar interessante a utilização de um fluido com uma viscosidade acima da apresentada por fluidos a base de parafina linear ou óleo mineral. Com relação ao **fluido 9** especificamente, sua viscosidade a baixas taxas de cisalhamento foi tão alta que o ideal seria diminuir a quantidade de copolímero, pois nas condições usadas eles dificultariam a rotação da broca após uma parada na perfuração. Contudo, não foi possível testar a diminuição da concentração do copolímero nos fluidos sintetizados nesta tese.

Também foram realizados os testes de gel final e gel inicial para os fluidos formulados após o envelhecimento. O objetivo deste teste é avaliar a capacidade que o fluido tem em sustentar os cascalhos, quando a perfuração é interrompida. A diferença na metodologia de análise do gel inicial e do gel final, está no tempo de repouso para sua realização. Para o gel inicial o repouso antes de se iniciar o cisalhamento é de 10 segundos, já para o gel final é de 10 minutos. Dessa maneira, é possível verificar se a atuação do modificador reológico é rápida ou lenta, quando se inicia a perfuração após uma pausa. A faixa estipulada pelo American Petroleum Institute (API) para o gel inicial é 3-12 lbf/100ft², e para o gel final, de 8-20 lbf/100ft². Os resultados são apresentados nas Figuras 41 e 42.

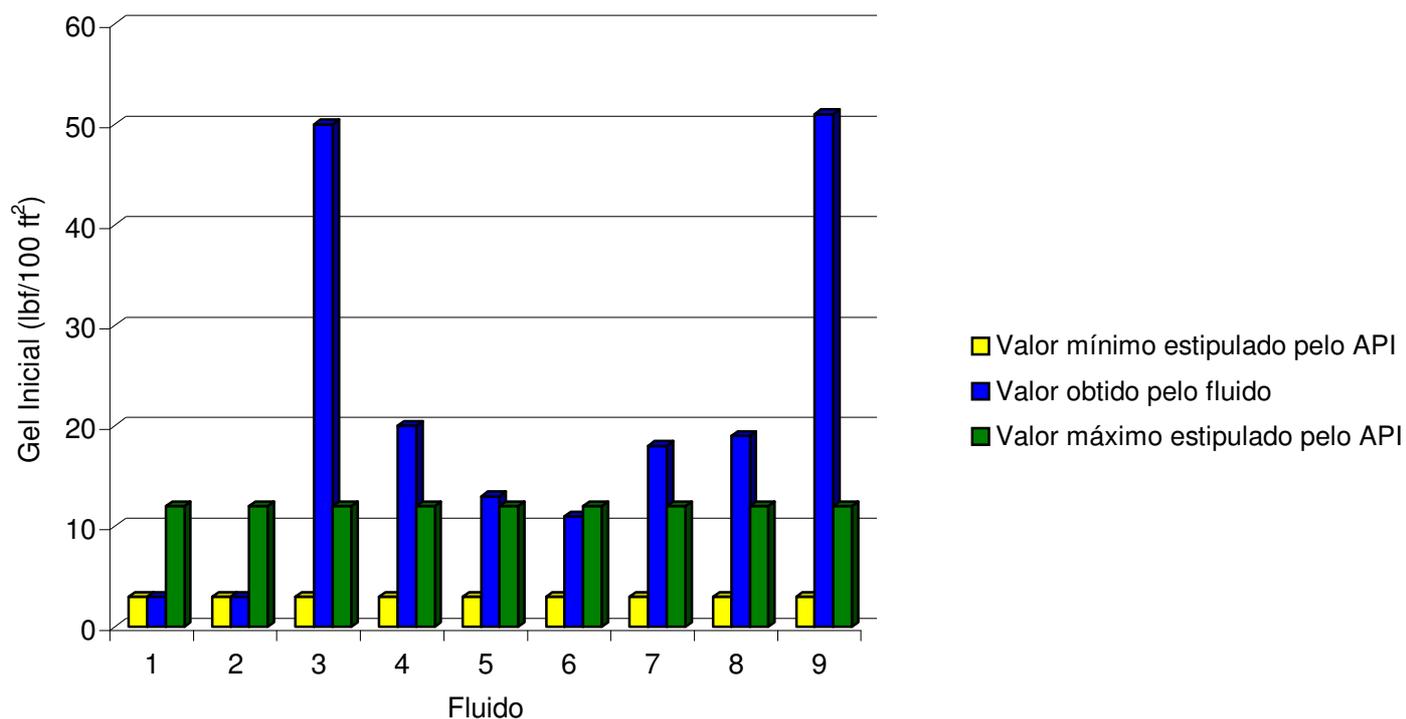


Figura 41: Valores de gel inicial para os fluidos formulados. **Fluido 1** Geltone II: 2,0g, Acetal: Comercial; **Fluido 2** Geltone II: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 3** PEG-PPG-PEG: 20.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 4** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 5** PEG-PPG-PEG: 10.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 6** PEG-PPG-PEG: 5.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 7** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(octil) acetal; **Fluido 8** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(2etil-hexil) acetal; **Fluido 9** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: isobutiraldeído di(octil) acetal

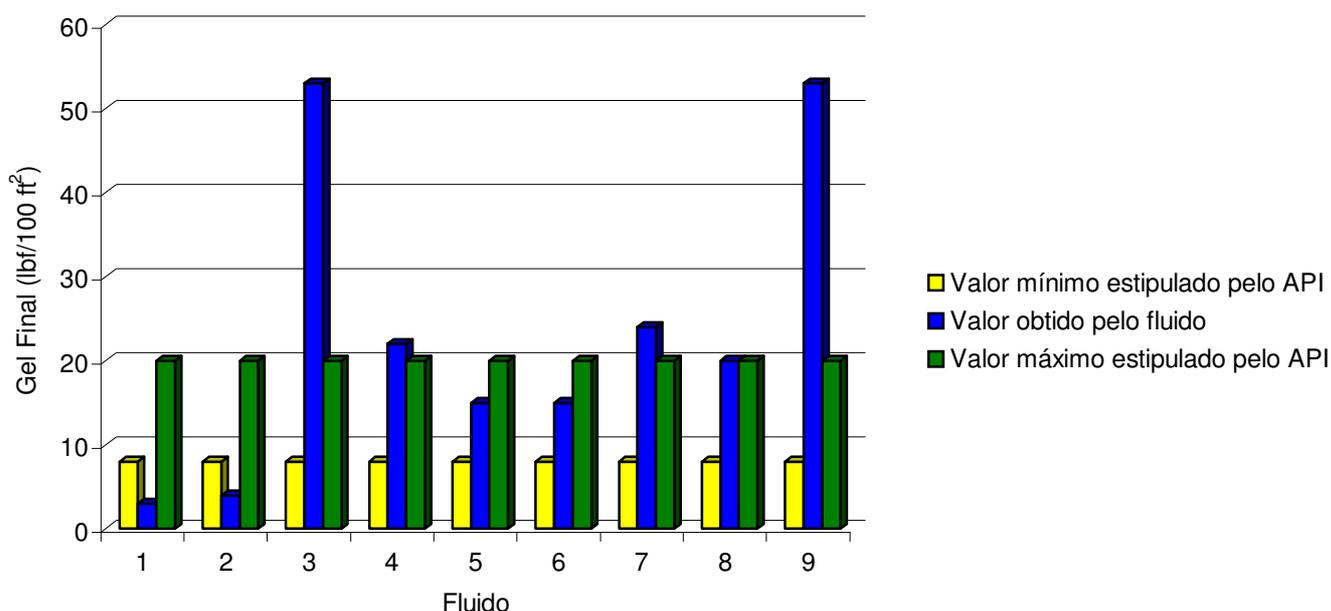


Figura 42: Valores de gel final para os fluidos formulados. **Fluido 1** Geltone II: 2,0g, Acetal: Comercial; **Fluido 2** Geltone II: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 3** PEG-PPG-PEG: 20.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 4** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 5** PEG-PPG-PEG: 10.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 6** PEG-PPG-PEG: 5.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 7** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(octil) acetal; **Fluido 8** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(2etil-hexil) acetal; **Fluido 9** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: isobutiraldeído di(octil) acetal

Observando-se os resultados é possível concluir que tanto os fluidos formulados com geltone II (**fluidos 1 e 2**) quanto os **fluidos 3 e 9**, formulados com copolímeros, apresentaram valores de gel inicial ou de gel final muito distantes dos estipulados pelo American Petroleum Institute (API). Valores de gel muito elevados são indesejáveis, pois ao retornar a perfuração após uma parada, a alta viscosidade exigiria grande esforço da broca. Já valores de gel muito abaixo dos estipulados pela API podem provocar entupimento do poço devido a não sustentação dos cascalhos pelo gel. O melhor resultado, tanto para gel inicial como para gel final foi observado com o **fluido 6**,

formulado com acetal comercial, utilizando a concentração de copolímero de 5.000 ppm. Lembrando que os fluidos formulados com os acetais sintetizados nesta tese (**fluidos 7, 8 e 9**) foram preparados com uma concentração de 15.000 ppm de copolímero, pode-se sugerir que uma diminuição na concentração do modificador reológico ajustaria facilmente os valores apresentados pelos **fluidos 7 e 8**, que ficaram dentro da faixa estipulada pelo API.

Um mecanismo proposto para explicar os altos valores de viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento apresentados pelos fluidos que continham o copolímero (muito acima dos obtidos pelas emulsões), é uma adaptação publicada por Beaudoin em 2002, onde o autor relata o aumento de viscosidade em fluidos de base aquosa devido à interação de sais divalentes junto com o copolímero, que contém átomos de oxigênios na sua estrutura.⁴⁸ Propõe-se então, que esta mesma interação que ocorre em fluidos de base aquosa, possa ocorrer em fluidos de base orgânica, devido a uma interação do copolímero com a cal hidratada que é um dos aditivos utilizados nas formulações dos fluidos de perfuração. Esta interação intensifica ainda mais a rede formada pelo copolímero sob baixas taxas de cisalhamento. A ilustração para este modelo está apresentada na Figura 43.

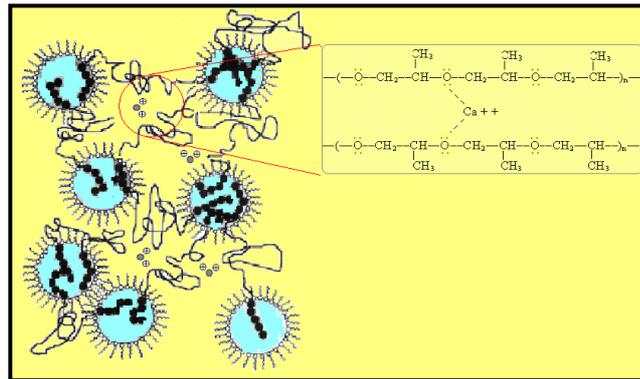


Figura 43: Representação das interações entre o PPG e cátions divalentes na fase contínua (figura modificada por Gonzalez em sua tese de Mestrado 2007).

Para confirmar a influência da cal hidratada na viscosidade devido à interações com o copolímero, foi feita uma formulação onde se utilizou a concentração de 10.000 ppm de copolímero sem a adição de hidróxido de cálcio. Os resultados obtidos foram então comparados com os do **fluido 5**, onde se utilizou cal hidratada e o copolímero na concentração de 10.000 ppm. Os demais aditivos foram os mesmos para as duas formulações. As curvas da Figura 45 apresentam a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento, para esses fluidos.

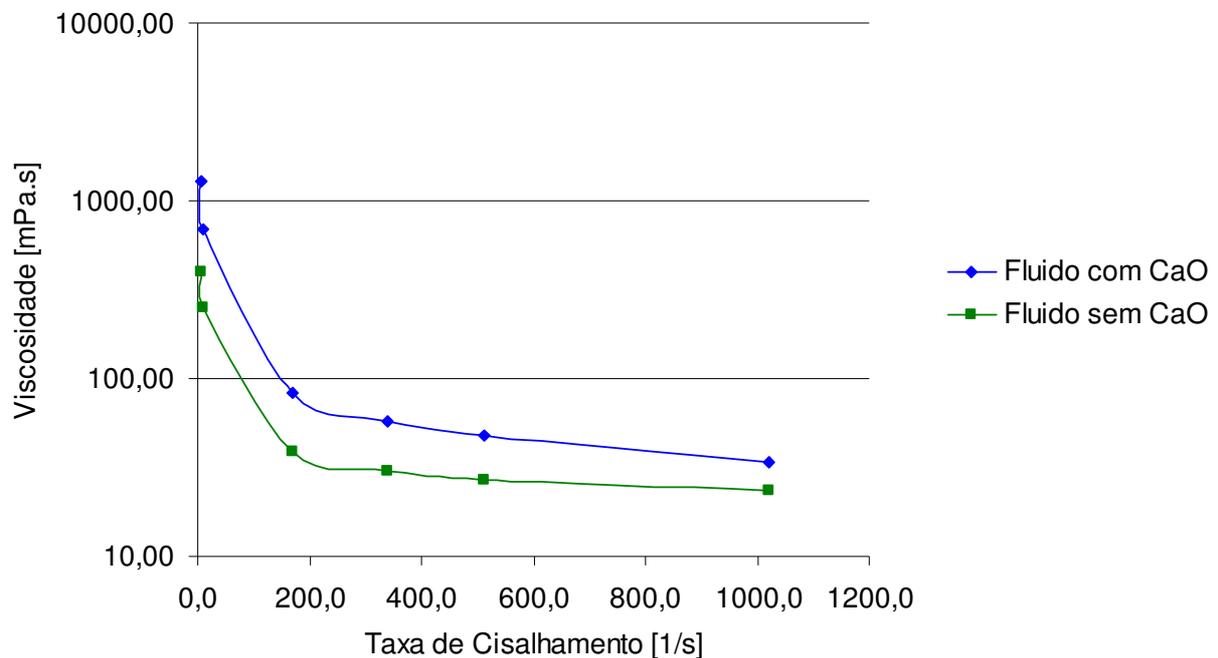


Figura 44: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento: comportamento reológico de dois fluidos formulados com acetil comercial, sendo um com cal hidratada e outra sem, utilizando a concentração de 10.000 ppm do copolímero.

A análise das curvas da Figura 44 confirma a influência da cal hidratada no aumento da viscosidade, pois o fluido formulado com óxido de cálcio tem maiores valores de viscosidade quando comparado ao fluido sem óxido de cálcio.

Com os valores de viscosidade para todos os fluidos em mãos, foram calculados os valores de viscosidade plástica (V.P), que avalia o comportamento do fluido sob altas taxas de cisalhamento e os de limite de escoamento (L.E), que indica a tensão mínima requerida para que o fluido possa começar a escoar. As fórmulas para a obtenção dos valores de V.P e L.E estão descritas no capítulo de materiais e métodos, item III. 3. 5. 3. 1. As faixas estipuladas pelo American Petroleum Institute (API) para a

viscosidade plástica é de 25-60cP, já para o limite de escoamento de 8-20 lbf/100ft². Os resultados estão apresentados nas Figuras 45 e 46.

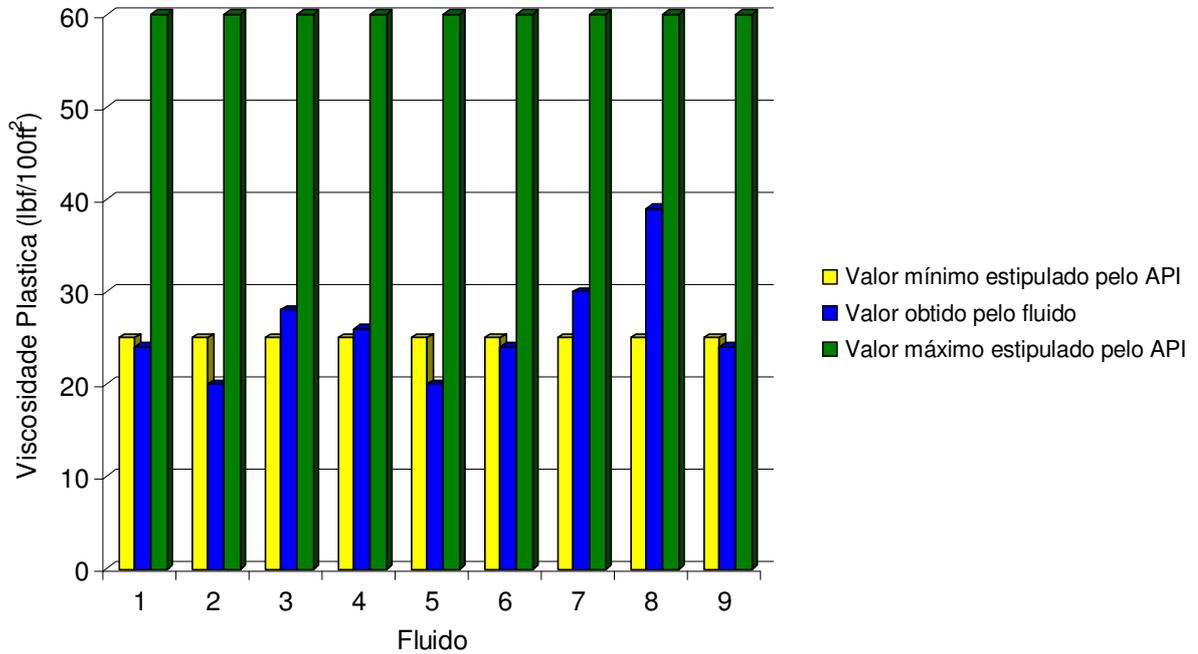


Figura 45: Valores de viscosidade plástica para os fluidos formulados. **Fluido 1** Geltone II: 2,0g, Acetal: Comercial; **Fluido 2** Geltone II: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 3** PEG-PPG-PEG: 20.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 4** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 5** PEG-PPG-PEG: 10.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 6** PEG-PPG-PEG: 5.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 7** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(octil) acetal; **Fluido 8** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(2etil-hexil) acetal; **Fluido 9** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: isobutiraldeído di(octil) acetal

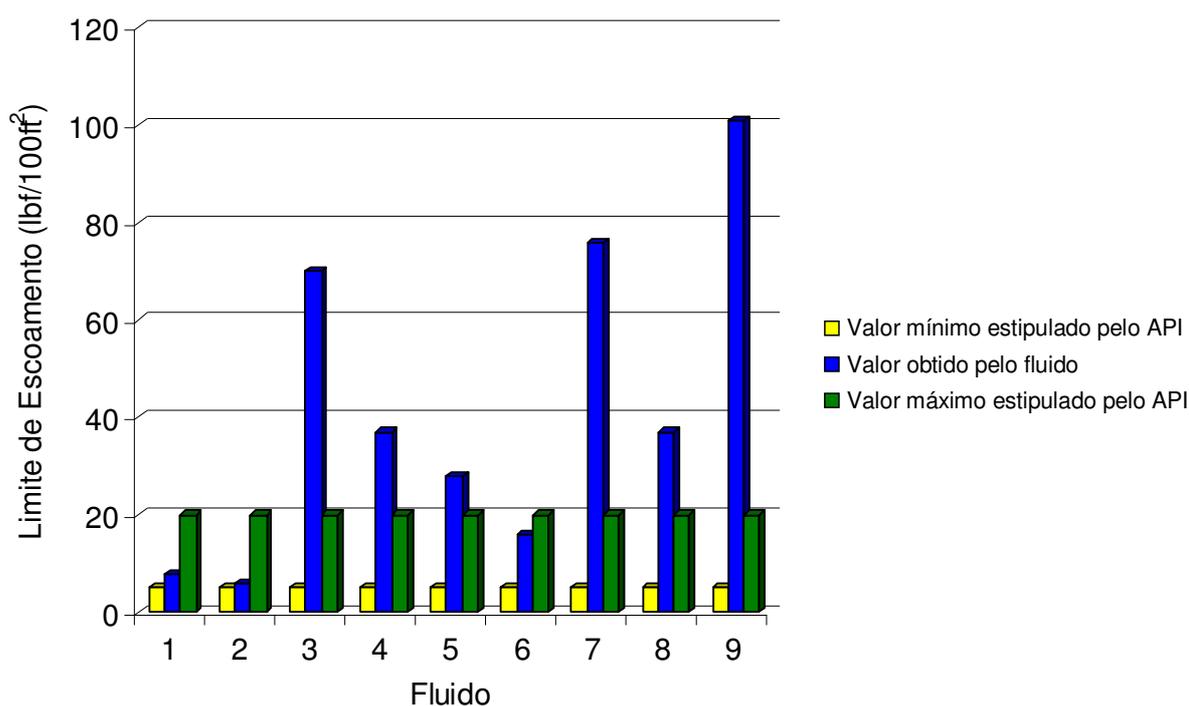


Figura 46: Valores do limite de escoamento para os fluidos formulados. **Fluido 1** Geltone II: 2,0g, Acetal: Comercial; **Fluido 2** Geltone II: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 3** PEG-PPG-PEG: 20.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 4** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 5** PEG-PPG-PEG: 10.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 6** PEG-PPG-PEG: 5.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 7** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(octil) acetal; **Fluido 8** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(2etil-hexil) acetal; **Fluido 9** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: isobutiraldeído di(octil) acetal

Analisando-se os resultados obtidos para os valores de viscosidade plástica, é possível observar que todos os fluidos formulados, tanto aqueles com o copolímero quanto os com geltone II, estavam dentro da faixa exigida pelo American Petroleum Institute (API) ou muito próximos a ela. Já com relação aos valores obtidos para o limite de escoamento, somente os fluidos formulados com geltone II e o fluido 6 (formulado com 5.000 ppm de copolímero) ficaram na faixa desejada. Os altos valores de limite de escoamento apresentados pelos fluidos 3, 7 e 9 podem criar dificuldades para o escoamento do fluido. A solução para que os fluidos formulados com os acetais

sintetizados nesta tese apresentassem valores próximos à faixa exigida pela API, seria a diminuição da concentração do modificador reológico PEG-PPG-PEG.

IV. 3. 3. 2. Estabilidade elétrica dos fluidos.

O valor de estabilidade elétrica indica o quanto à emulsão formada é estável. O valor estipulado pelo American Petroleum Institute (API) é de 300 V. A Figura 47 apresenta os valores de estabilidade elétrica para os fluidos formulados.

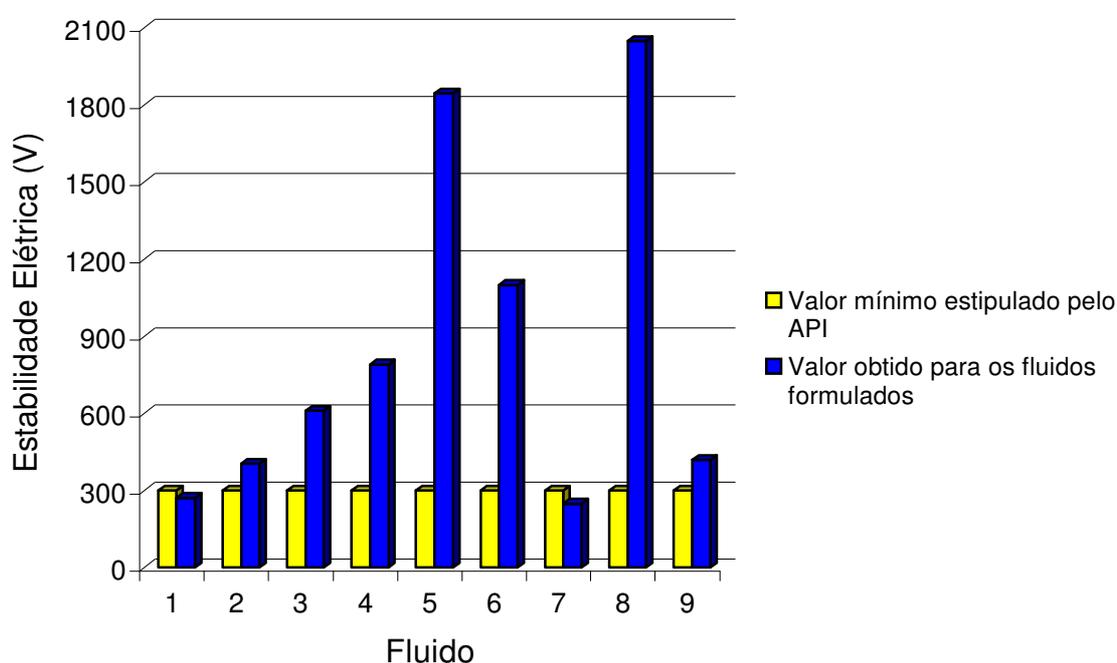


Figura 47: Valores de estabilidade elétrica dos fluidos formulados. **Fluido 1** Geltone II: 2,0g, Acetal: Comercial; **Fluido 2** Geltone II: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 3** PEG-PPG-PEG: 20.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 4** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 5** PEG-PPG-PEG: 10.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 6** PEG-PPG-PEG: 5.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 7** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(octil) acetal; **Fluido 8** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(2etil-hexil) acetal; **Fluido 9** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: isobutiraldeído di(octil) acetal

Com exceções dos **fluidos 1 e 7**, todos os outros apresentaram estabilidade elétrica superior ao estipulado pelo American Petroleum Institute (API). O **fluido 8** se destacou por ter uma estabilidade elétrica superior a 2000 V, podendo, talvez este valor ser atribuído a uma maior interação dos emulsificantes com o acetal utilizado nesta formulação.

IV. 3. 3. 3. Volume de filtrado

Outra análise muito importante é o volume de filtrado. O valor obtido está diretamente relacionado ao volume de fluido de perfuração que invadiria a formação, em determinadas condições de temperatura e pressão. O valor estipulado pelo American Petroleum Institute (API) é de no máximo 6 ml de volume de filtrado. A Figura 48 apresenta os valores obtidos para os fluidos formulados.

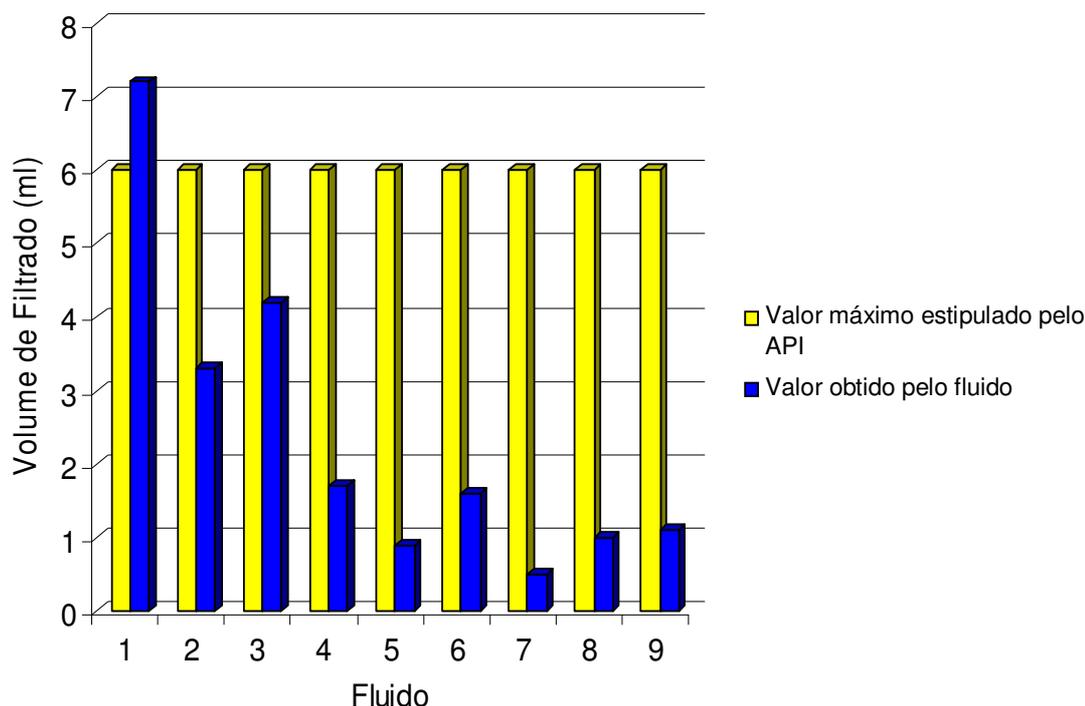


Figura 48: Valores de volume de filtrado para os fluidos formulados. **Fluido 1** Geltone II: 2,0g, Acetal: Comercial; **Fluido 2** Geltone II: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 3** PEG-PPG-PEG: 20.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 4** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 5** PEG-PPG-PEG: 10.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 6** PEG-PPG-PEG: 5.000 ppm, Acetal: Comercial; **Fluido 7** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(octil) acetal; **Fluido 8** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: hexanaldeído di(2etil-hexil) acetal; **Fluido 9** PEG-PPG-PEG: 15.000 ppm, Acetal: isobutiraldeído di(octil) acetal

Foi encontrado para o fluido **1** um volume de filtrado de 7,2 ml, o qual está acima do valor máximo estipulado pelo American Petroleum Institute (API), segundo o qual o mesmo deve ser menor que 6 ml. Todavia, o valor obtido não impediria a utilização do fluido. Com relação aos demais fluidos, todos apresentaram volume de filtrado abaixo do estipulado pelo API.

V CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES IMPORTANTES

1. A análise por cromatografia gasosa de alta resolução pode ser utilizada nas reações de acetalização para o acompanhamento da conversão do aldeído em acetal. Entretanto, este tipo de análise não deve ser utilizado para a identificação dos produtos devido à degradação dos mesmos no injetor do comatógrafo. Os produtos das reações de acetalização podem ser identificados por RMN de ^1H e I.V.
2. A concentração ideal de ácido p-toluenossulfônico utilizada nas reações de acetalização foi de 2% molar em relação ao aldeído.
3. O aumento da temperatura nas reações de acetalização provoca a formação de produtos indesejáveis que alteram a coloração da mistura reacional e diminuem a conversão do aldeído em acetal.
4. O pentano e o hexano podem ser usados como solventes na reação de acetalização, levando a altas conversões do aldeído e excelente seletividade no produto de acetalização de interesse.
5. Os procedimentos utilizados na obtenção dos acetais estudados nesta tese permitiram que fossem obtidos rendimentos superiores a 90%.

6. A resina Amberlyst 35 apresentou excelentes resultados na catálise de reações de acetalização, apresentando uma conversão superior a 90%. Com isso, a resina se torna uma alternativa para essa reação devido à sua fácil remoção do meio reacional, evitando uma etapa de neutralização do ácido. Além dessa vantagem, a resina apresenta a característica de não agredir o meio ambiente, o que é exigido pelos órgãos ambientais.
7. A razão molar aldeído/álcool ideal para as reações de acetalização catalisadas por resina foi de 1/6.
8. O copolímero tribloco (A-B-A) de óxido de etileno e óxido de propileno foi usado pela primeira vez como modificador reológico de fluidos a base de acetais, conferindo aos fluidos formulados excelente pseudoplasticidade.
9. Os resultados obtidos pelos fluidos formulados com os acetais hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal, hexanaldeído di(octil) acetal e isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal apresentaram bons resultados nos testes exigidos pelo API (volume de filtrado, estabilidade elétrica e reologia), podendo estes serem utilizados como fluidos de perfuração de poços com alto ângulo em substituição aos ésteres, que apresentam problemas de hidrólise e de oxidação nas condições de perfuração. Entretanto, o fluido formulado com isobutiraldeído di(octil) acetal apresentou valores de gel inicial, gel final, viscosidade plástica e limite de escoamento acima do estipulado pelo API. Esses valores podem

ser corrigidos, otimizando-se a concentração do modificador reológico para esse acetal.

10. O hexanaldeído di(octil) acetal é uma alternativa para substituir o acetal comercial (isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal) nas formulações de fluidos de perfuração.

IV REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REVISTA SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL. A ciência de extrair energia da terra, Edição especial Petrobrás 50 anos de inovação. Nº3, p. 29-35.
2. Rodrigues Jr, J. A. **Projeto de Curso**: Poliéteres parcialmente hidrofobizados como aditivos de fluidos de perfuração de poços petrolíferos de alta inclinação e grande afastamento. Orientadoras: Resina Sandra Veiga Nascimento e Elizabeth Roditi Lachter. Rio de Janeiro, 2005. Departamento de Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
3. REIS, S. C. M. **Dissertação**: Desenvolvimento de fluidos de perfuração de poços petrolíferos de base orgânica. Orientadora Elizabeth Roditi Lachter. Rio de Janeiro, 2003. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
4. ALTOÉ, A. L. F. **Dissertação**: Efeito de condições de temperatura e pressão na hidrólise e dimerização de componentes de fluidos de perfuração. Orientadoras: Resina Sandra Veiga Nascimento e Elizabeth Roditi Lachter. Rio de Janeiro, 2006. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
5. HILE M., WITTKUS H., SCHOLS H. J., WEINELT F. **Use of Acetas**. P.A 5759963, Hoeschst Aktiengesellschaft, Alemanha, 1998
6. HILE M., WITTKUS H., SCHOLS H. J., WEINELT F. **Use of Acetas as Lubricant Substitute**. EP 512501, Hoeschst, Alemanha 1992.
7. BRANTLY, J. E. **History of Oil Well Drilling**, Houston, Gulf Publishing Co, p 38-47, 1971.
8. DARLEY, C., GRAY, R., **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**, Houston, Gulf Company, 1988.
9. VEIL, J. BURKE., MOSES, D., **Synthetic-Based Muds can Improve Drilling Efficiency Without Polluting**, Oil & Gas Journal. 94(10), p. 49-54, 1996
10. BURKE, C., VEIL, J., **Synthetic-Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses**, Oil & Gas Journal. 93(48), p. 59-64, 1995
11. CHRISTOPHER J. B., **Influent/effluent approach to mud formulation reduces toxicity**, Oil & Gas Journal 93 (15), p. 43-46, 1995

12. CHILINGARIAN G. V. VORABUTR P. **Drilling and Drilling Fluids**. Ew York Elsevier Scientific Publishing Company .1981
13. <http://www.worldoil.com>, Acesso em 20 nov. 2006
14. MACHADO J. C. V. **Reologia E escoamento de Fluidos Ênfase na Industria Do Petróleo**, Rio de Janeiro, Interciência, 2002. 21-43 e 233-238
15. SCHARMM G. **Reologia E Reometria Fundamentos Teóricos e Práticos**, Rio de Janeiro, Artiliber, p. 21-43, 2006.
16. ROSEN M. J. **Surfactants and Interfacialphenomena**, New York, Brooklyn College, p. 303-326, 2004.
17. PAIXÃO, S. R., **Dissertação** Caracterização reológica de emulsões de agua em óleo pesado para aplicação em projetos de separadores gravitacionais. Orientador Antonio Carlos Bannwart. São Paulo 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Faculdade de Engenharia Mecânica, Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas, 2004.
18. H. KRISTER, J. BO, K. BENGT. L. BJORN. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. Inglaterra, John Wiley & Sond Ltd, 2 edição, p. 337-355 451-462, 2002.
19. PETRR K., VOLLHARDT C. **Química Orgânica Estrutura e Função**, Porto Alegre, Bookman, Porto Alegre, Tradução Ricardo Bicca de Alencastro, p. 639-641, 2004.
20. WADE JR L. G. **Organic Chemistry**, New Jersy, Pretice Hall edição. p. 822-828. 1999.
21. MAHADEVAN V. **Reaction of Fatty Aldehydes with Fatty Alcohols: Formation of Acetals, Hemiacetals and Alk-1-enyl Alkyl Ethers**. Lipids, 5 (6) p. 563-565, 1969
22. MESKENS F. A. J. **Methods For The Preparation of Acetals From Alcochol or Oxiranes and Carbonyl Compounds**. Synthesis-Stuttgart. (7) p.501-522. 1981.
23. COSTA P., PILLI R., PINHEIRO S., VASCONCELLOS M. **Substâncias Carboniladas e Derivados**. São Paulo, Bookman, p. 85-97. 2003.

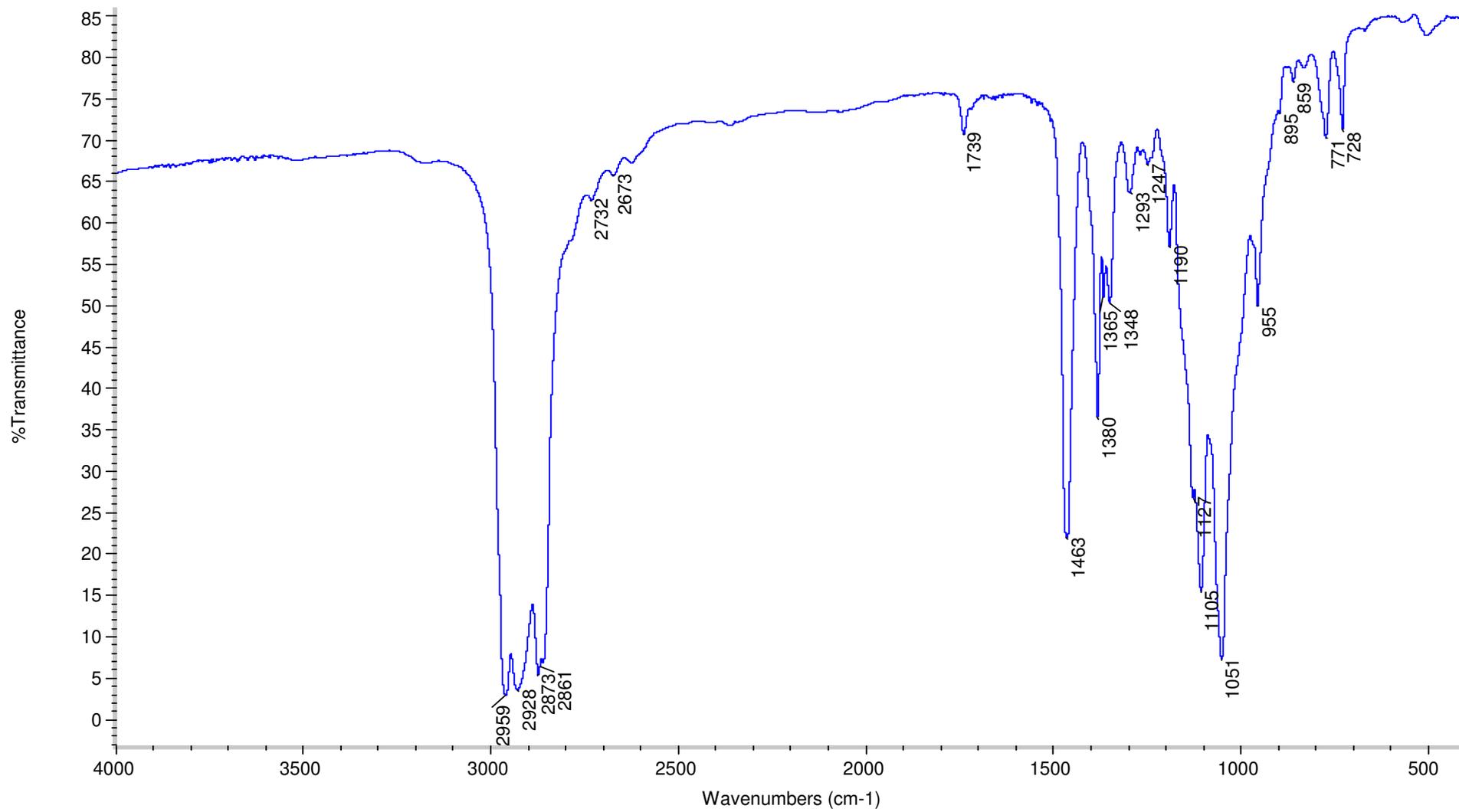
24. THOMAZ B., PRATHAPAN S., SUGUNAN S. **Synthesis Of Dimethyl Acetal of Ketonas: Design of Solid Acid Catalysts for One-Pot Acetalization Reaction.** Microporous and Mesoporous Materials, 80, p. 65-72. 2005.
25. CAPELETI M. R., BALZANO L., PUENTES G. **Synthesis Of Acetal (1,1-Diethoxyethane) From Ethanol And Acetaldehyde Over Acid Catalysts.** M. Laborde, Applied. Catalysis. 198, L1-L4. 2000.
26. PEREGO C.; INGALLINA P. **Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and process.** Catalysis Today. 73, p. 3-22, 2002.
27. LEONARD N. M., OSWALD M. C., FREIBERG D. A., NATTIER B. A., SMITH R. C. MOHAN R. S. **A Simple and Versatile Method for the Synthesis of Acetals from Aldehyde and Ketonas using Bismuth Triflate.** Journal Of Organic Chemistry, 67 (15), p. 5202-5207, 2002.
28. KAMITORI Y., HOLO M., MASUDA R. YOSHIDA T. **Alumina as a Versatile Catalyst for the Selective Acetalization of Aldehydes.** Tetrahedron Letters 26 (39), p. 4767-4770, 1985.
30. GUPTA S. K. **New Reaction and Reagents. 5. Ketalization of 1,3-Dihydroxy-2-propanone with Alkanols. Formation of Acyclic and Cyclic Ethers Derived From Pyruvic Aldehyde.** Journal Of Organic Chemistry, 41 (15), p. 2642-2646. 1976.
31. PATWARDHAN S. A., DEV. S., **Amberlyst-15, a Superior Catalyst for the Preparation of Enol Ethers and Acetals.** Synthesis-Stuttgart. (5). p. 348-349, 1974.
32. TONG-SHUANG L., SHENG-HUI L., JI-TAI L., HUI-ZHANG L. **Montmorillonite Clay Catalysis. Part 2 An Efficient and Convenient Procedure for the Preparation of Acetals catalysed by Montmorillonite K-10.** Journal Chemistry Research. (S), p. 26-27, 1997.
33. TAYLOR E. C., CHIANG C. S. **Trimethyl Orthoformate Absorbed on the Montmorillonite K-10; an Effective Reagent for Acetal Formation.** Synthesis-Stuttgart. (7), p. 467-467, 1977.
34. MAHAJANI S. M., KOLAH A. K., SHARMA M. M. **Extractive Reactions with Cations Exchange Resins as Catalysts (acetalization of aldehydes with alcohols),** Reactive & Functional Polymers 28, p 29-38. 1995.
35. SHARMA M.M. **Some Novel Aspects of cationic Ion-Exchange Resins as Catalysts.** Review Reactive & Functional Polymers 26, p. 3-23, 1995

36. LIBING Y., DEPU C., JUN L, PENG G. W. **Preparation, Characterization, and Synthetic Uses of Lanthanide(III) Catalysts Supported on Ion Exchange Resins.** Journal Of Organic Chemistry (62), p. 3575-3581, 1997.
37. TANAKA Y., SAWAMURA N., IWAMOTO M. **Highly Effective Acetalization of Aldehydes and Ketones with Methanol on Siliceous Mesoporous Material.** Tetrahedron Letters. 39, p. 9457-9460, 1998.
38. CHIU-HSUN LIN, SHAWN D. LIN, YI-HUNG YANG, TSUNG-PO LIN. **The synthesis and hydrolysis of dimethyl acetals catalyzed by sulfated metal oxides. An efficient method for protecting carbonyl groups.** Catalysis Letters 73(2-4), p. 121-125 2001
39. SHIMIZU K., HAYASHI E., HATAMACHI T., KODAMA T., HIGUCHI T., SATSUMA A., KITAYAMA Y. **Acidic properties of sulfonic acid-functionalized FSM-16 mesoporous silica and its catalytic efficiency for acetalization of carbonyl compounds.** Journal Of Catalysis 231, p. 131-138, 2005.
40. WILES C., WATTS P. HASWELL S. **Acid-Catalysed Synthesis and Deprotection of Dimethyl Acetals in a Miniaturised Electroosmotic Flow Reactor.** Tetrahedron. 61. p. 5209-5217. 2005.
41. GELBARD G. **Organic synthesis by catalysis with ion-exchange resins.** Industrial & Engineering Chemistry Research. 44 (23), p. 8468-8498, 2005.
42. REZENDE S. M. **Tese:** Desenvolvimento de catalisadores poliméricos com grupos ativos sulfônicos. Orientadora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, Rio de Janeiro, 2006. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)- Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
43. SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C. CONTESCU A. **Methods for preparation of catalytic materials.** Chemical Reviews. 95, p. 477-510, 1995.
44. SILVERSTEIN R. M., WEBSTER F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos,** Rio de Janeiro. Editora Guanabara Koogan S.A. 1991.
45. GONZALEZ MOGOLLON J. M. M. **Dissertação.** Novo Mecanismo de Formação de Redes Transitórias em Emulsões de Fase Inversa. Orientadora Regina Sandra Veiga Nascimento. Rio de Janeiro, 2007. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007

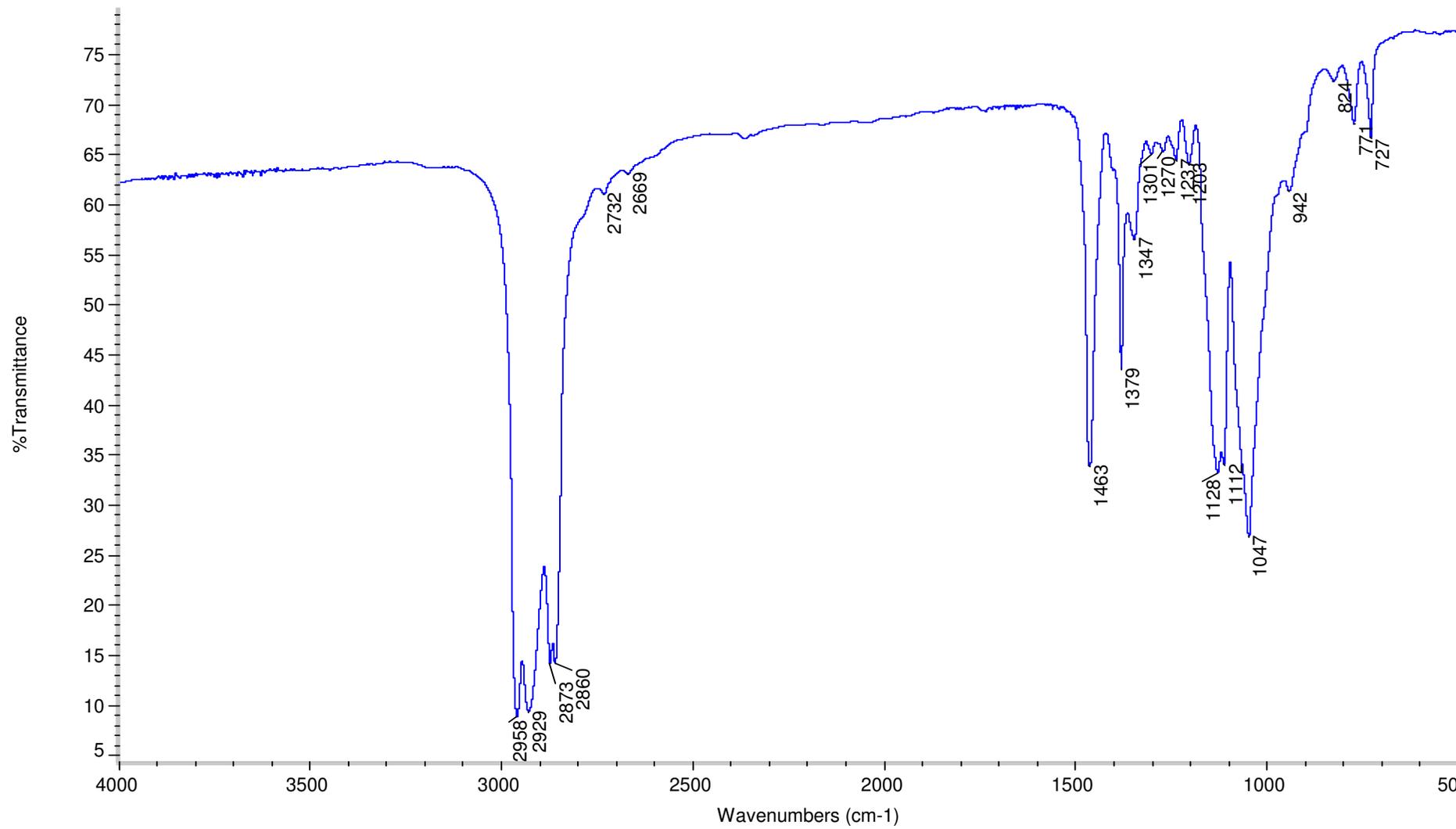
46. JIAO, J.; BURGUÉS, D. J. **Rheology and Stability of Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsions Containing Span 83 and Tween 80.** AAPS PharmSci; 5 (1) Article 7. 2003.
47. TAUGBOL k., SANDBERG G. M., CULLUM D., DYRKOLBOTN E., GREVSTAD H. J. K. **Reformulating an Oil-Based Drilling fluid With Especially Selected Chemicals Lead to Development of a Low-Viscosity High-Sag Stability Drilling Fluid.** IADC/SPE 87139, Conference Held in Dallas, Texas, Março 2004.
48. Beaudoin, E.; Gourier, C.; Hiorns, R. C.; François, J. **Structure and Properties of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene Oxide) Solutions in the Presence of Monovalent and Divalent Cations.** Journal of Colloid and Interface Science 251, 398–408. 2002

Anexo - A

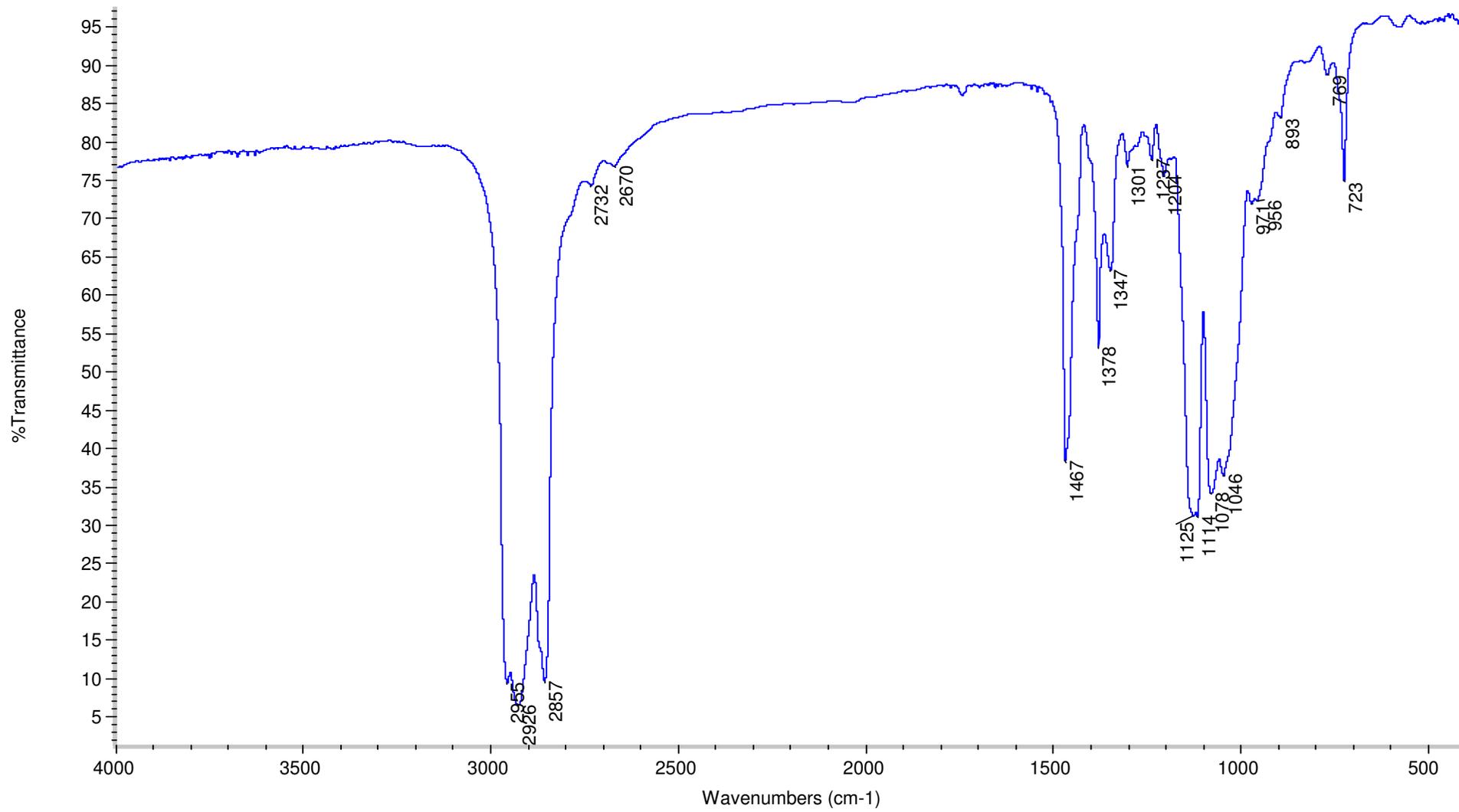
Espectros de Infravermelho



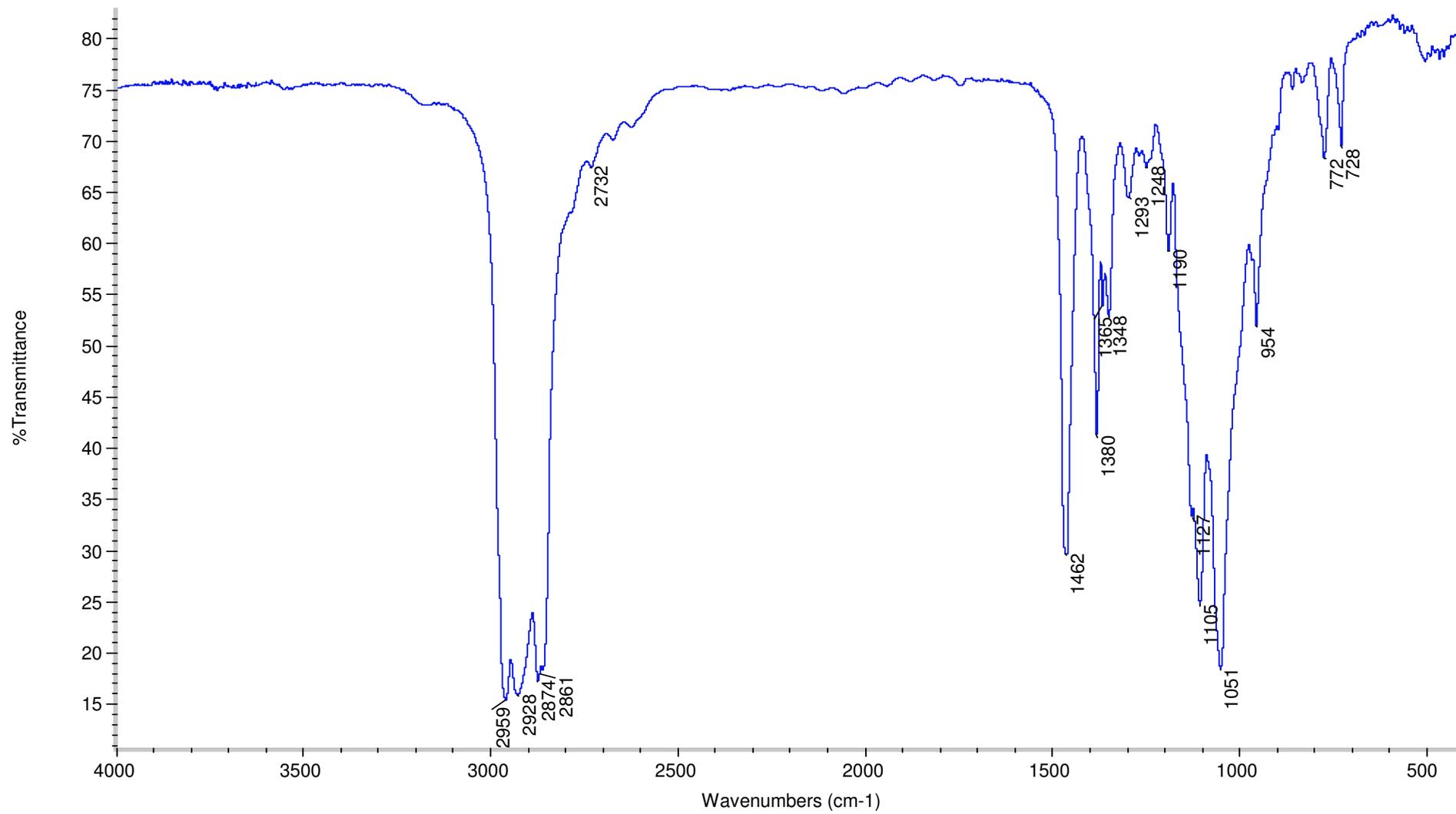
Anexo I.1: Espectro de infravermelho do acetal comercial



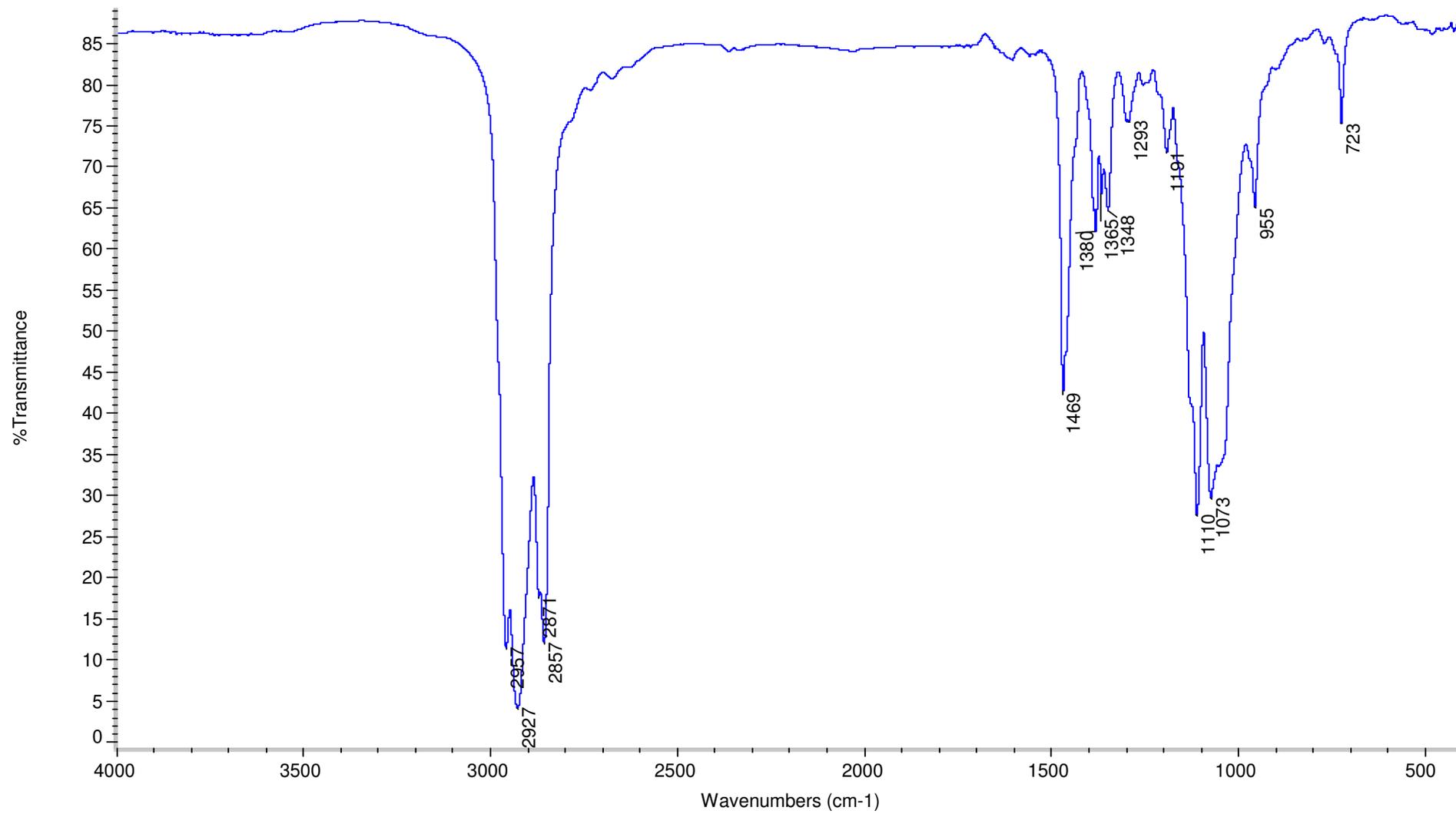
Anexo I.2: Espectro de infravermelho do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal



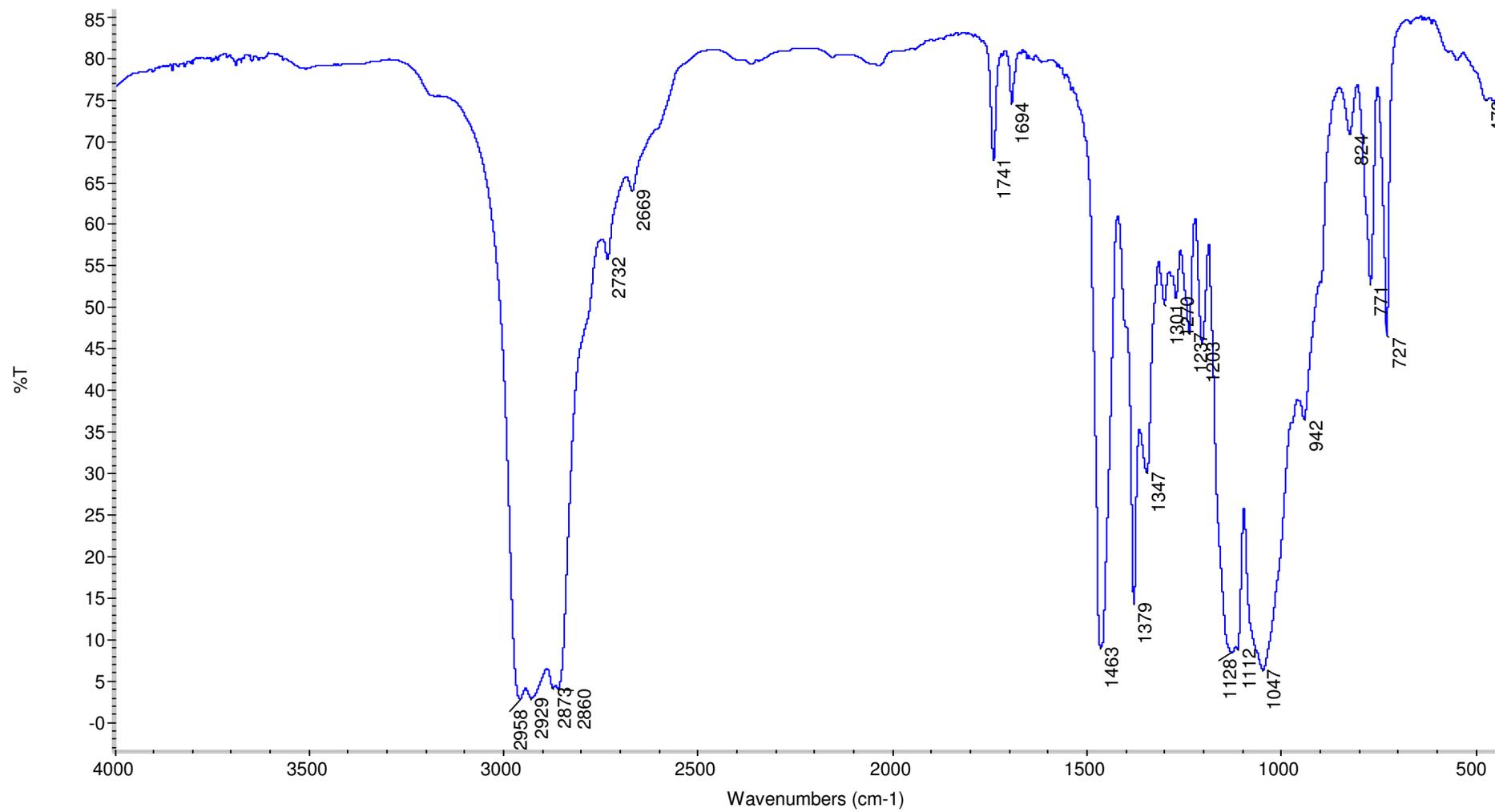
Anexo I.3: Espectro de infravermelho do Hexanaldeído di(octil) acetal



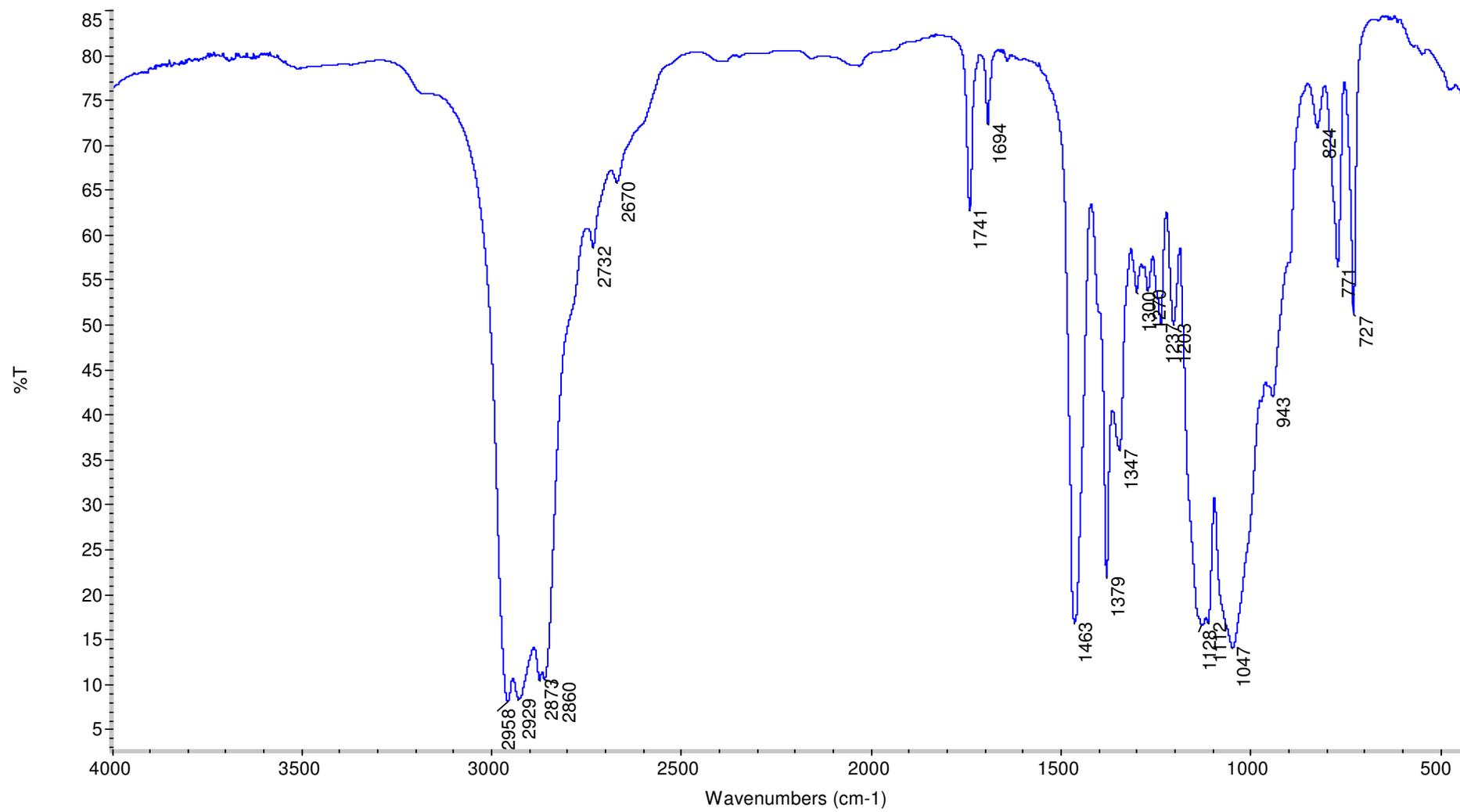
Anexo I.4: Espectro de infravermelho do isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal



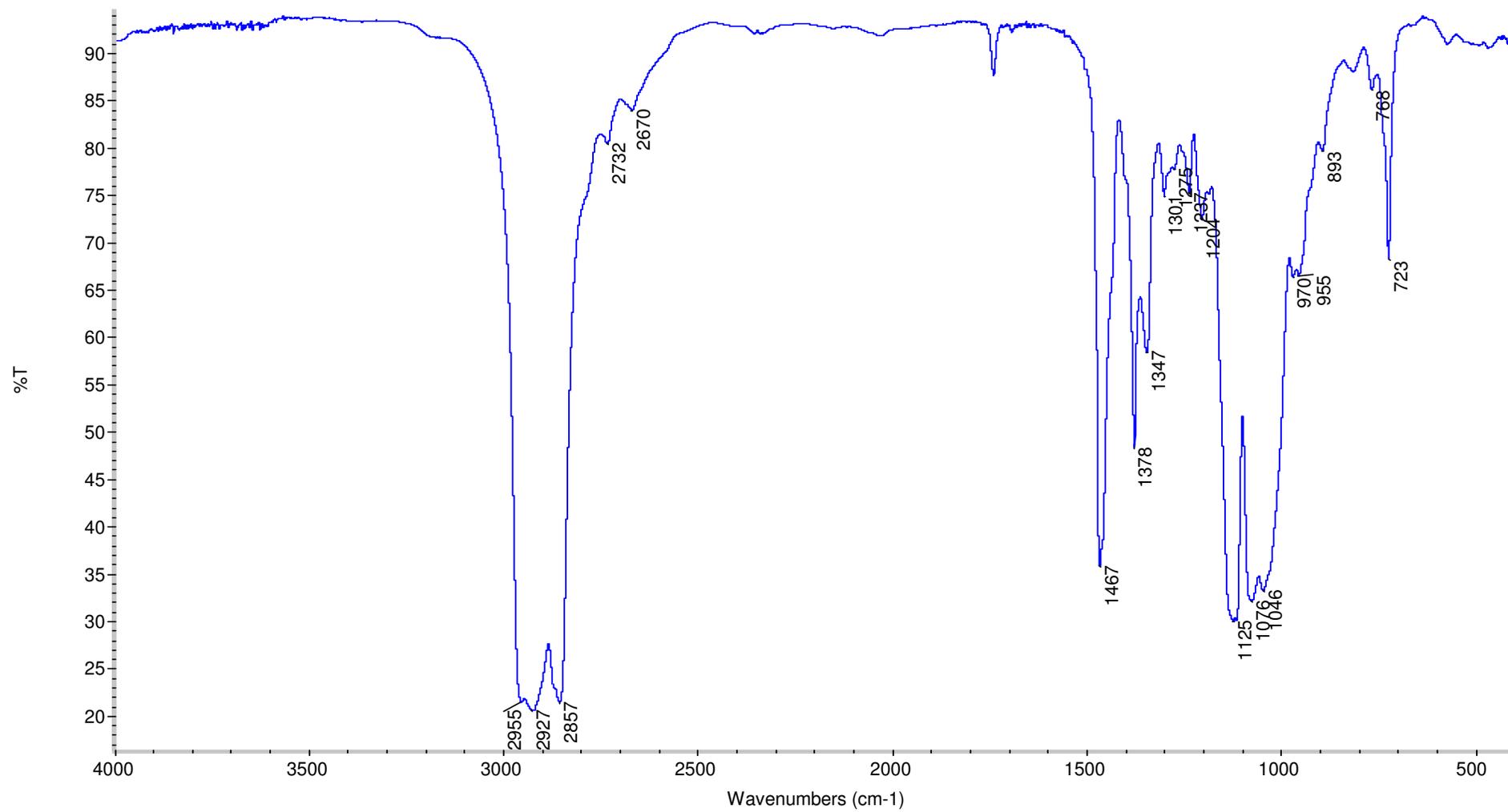
Anexo I.5: Espectro de infravermelho do isobutiraldéido di(octil) acetal



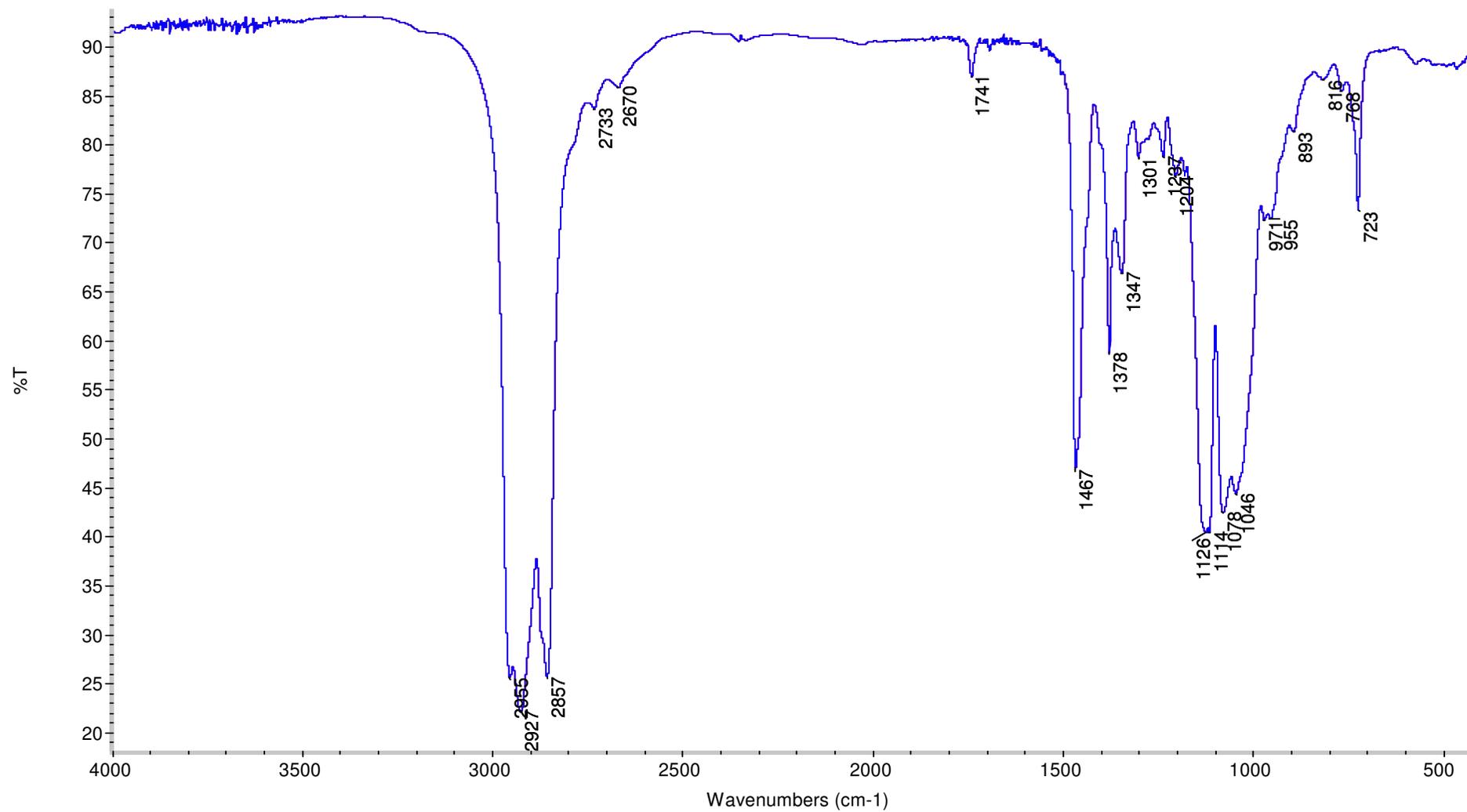
Anexo I.6: Espectro de infravermelho do henanaldeído di(2-etil-hexil) acetal. Produto A



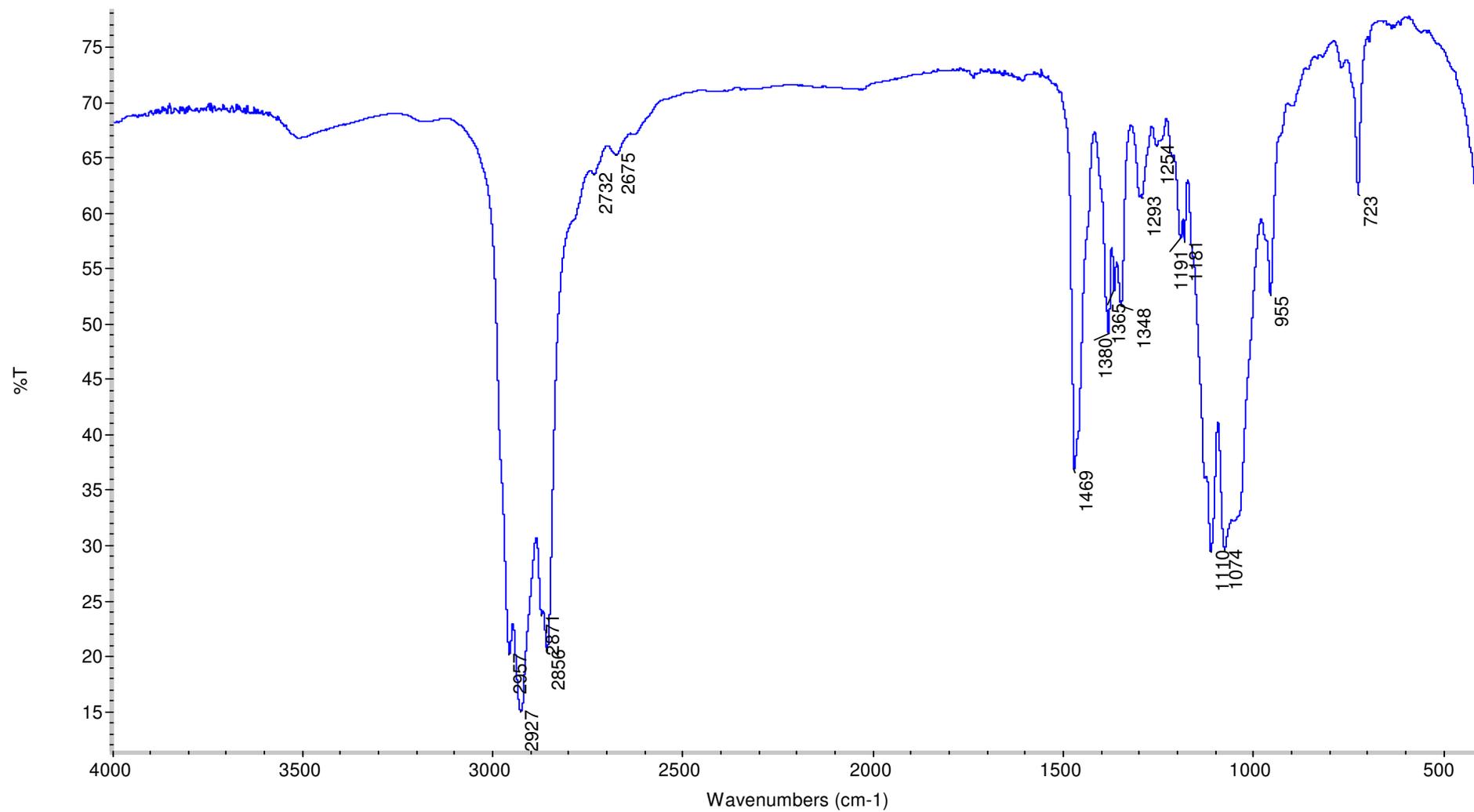
Anexo I.7: Espectro de infravermelho do henanaldeído di(2-etil-hexil) acetal. Produto B



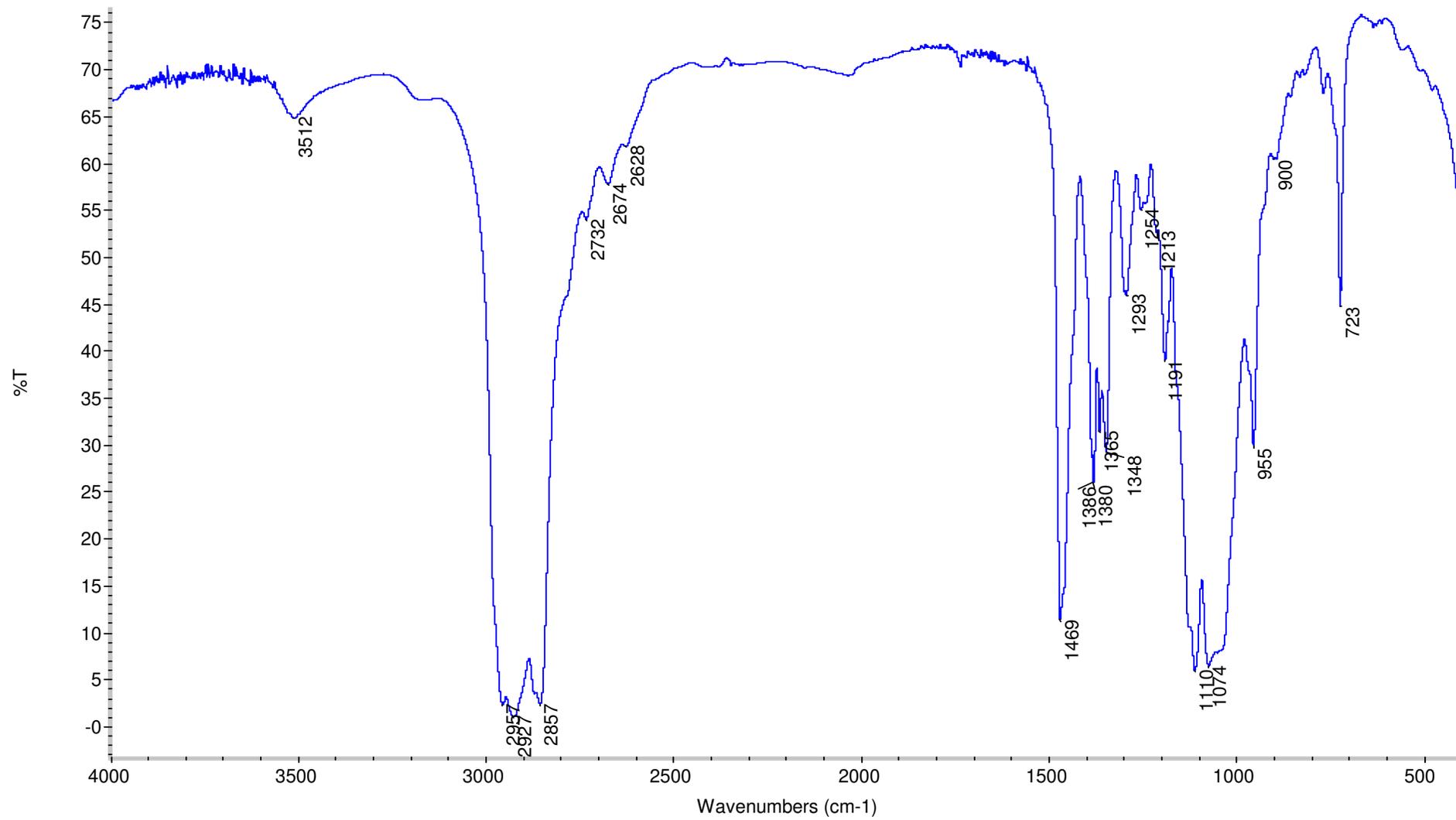
Anexo I.8: Espectro de infravermelho do henanaldeído di(octil) acetal. Produto A



Anexo I.9: Espectro de infravermelho do heptanal di(octil) acetal. Produto B

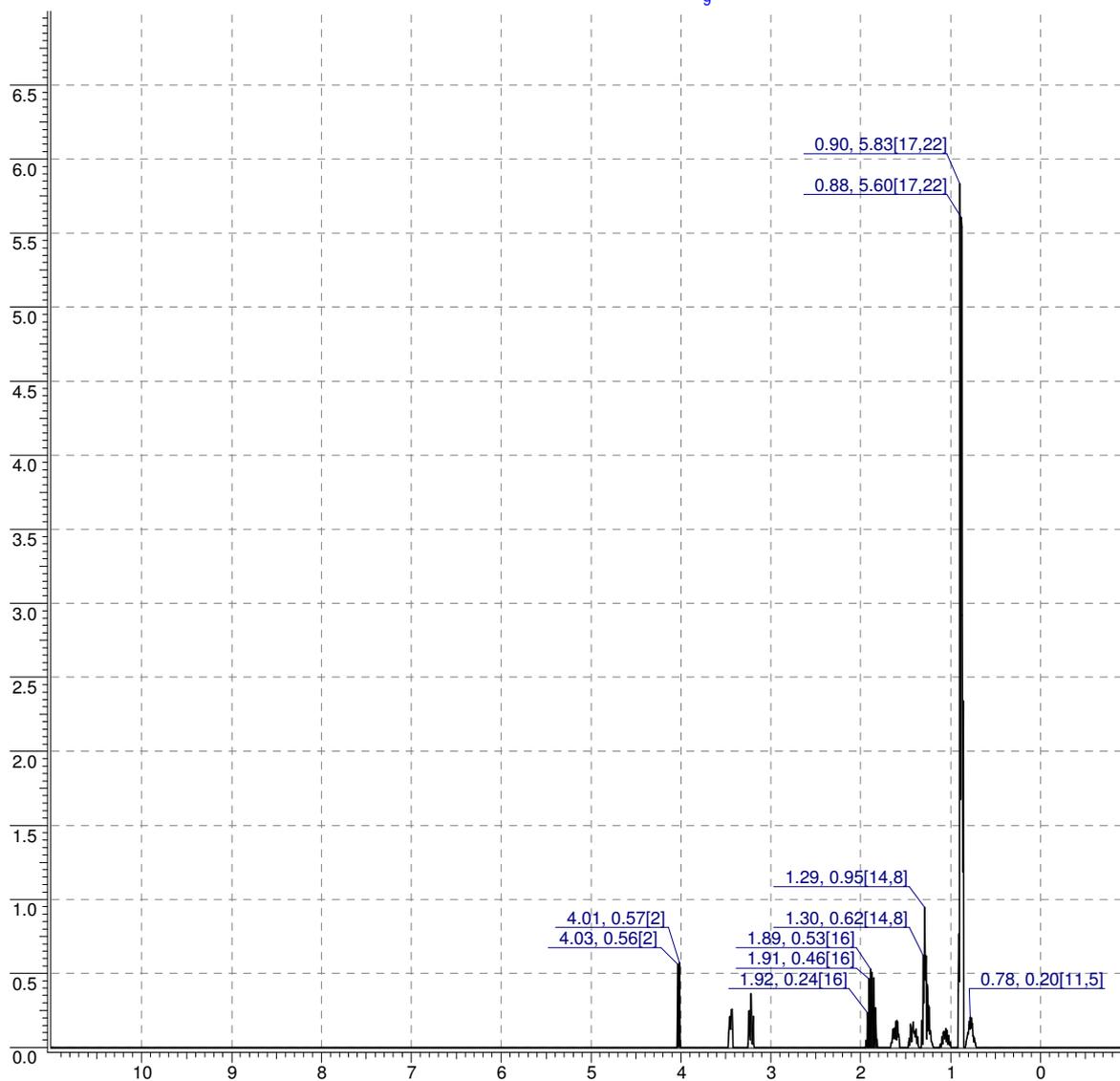
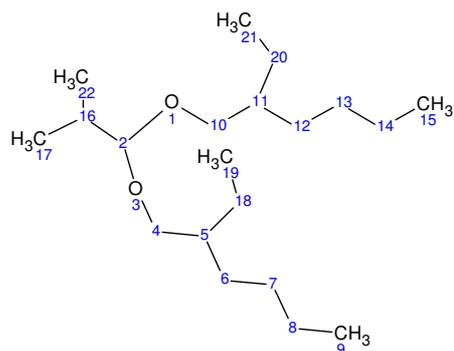


Anexo I.10: Espectro de infravermelho do isobutiraldeído di(octil) acetal. Produto A

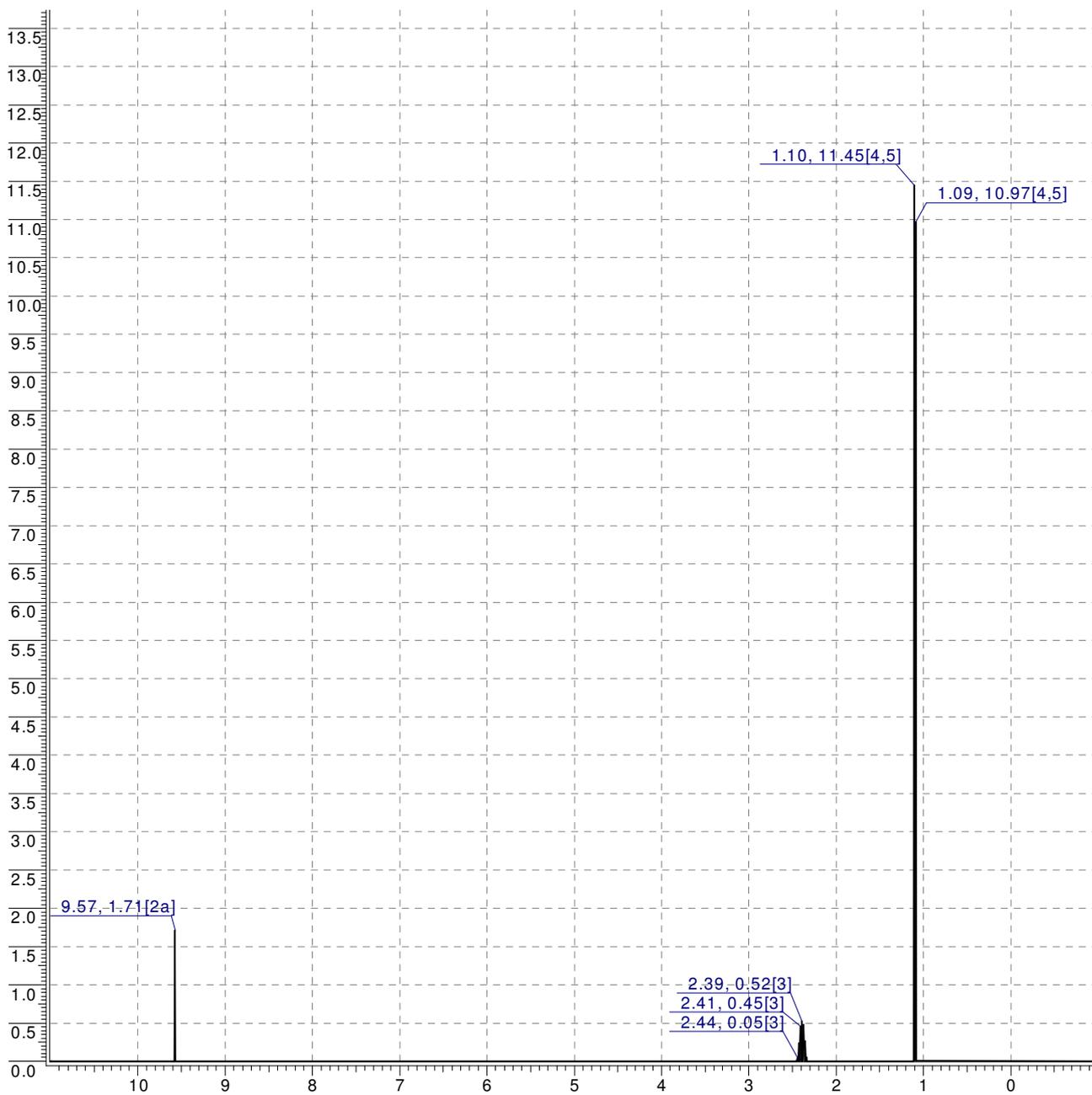
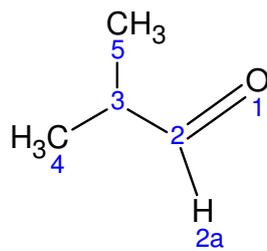


Anexo I.11: Espectro de infravermelho do isobutiraldeído di(octil) acetal. Produto B

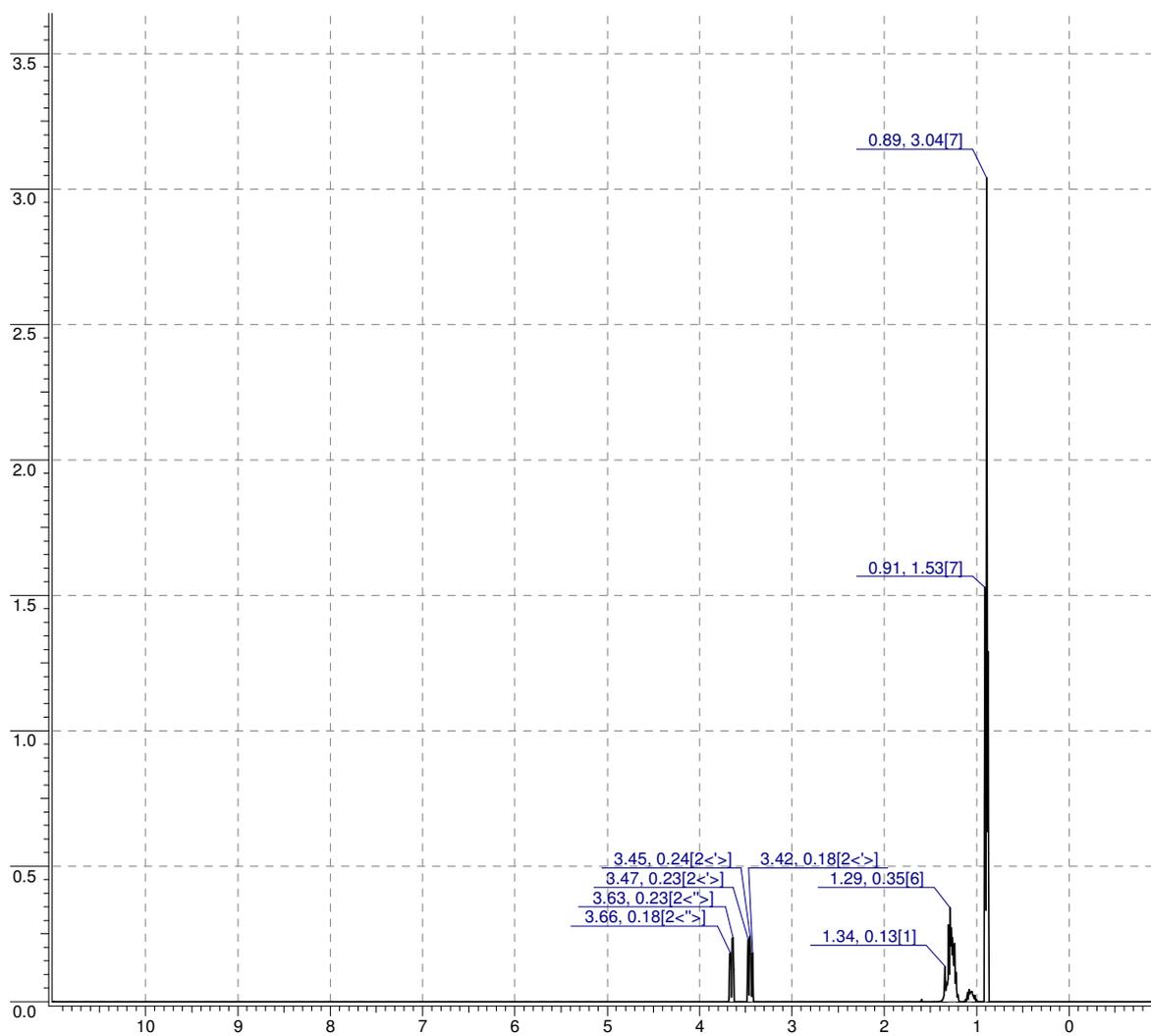
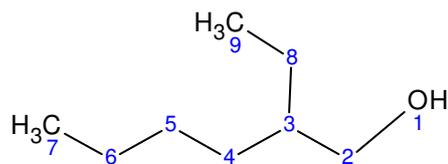
Anexo-B
Espectros de RMN ^1H



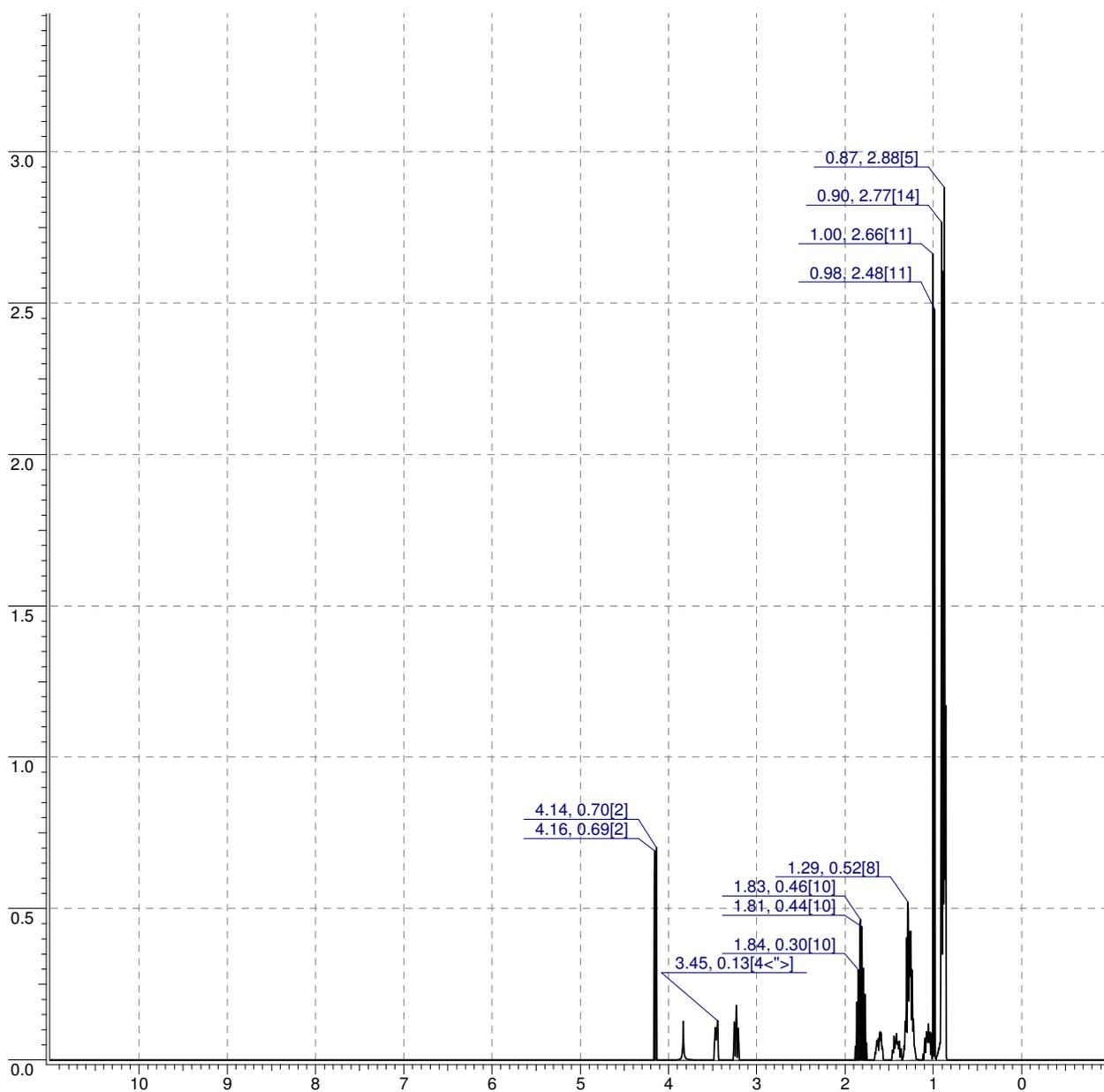
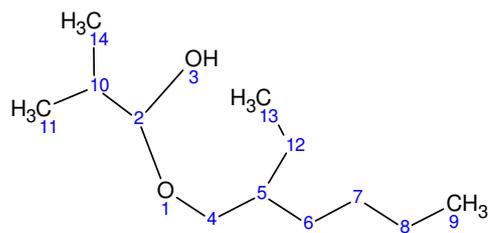
Anexo II. 1. Espectro de RMN ^1H do acetal comercial [isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal] simulado pelo ACD Labs



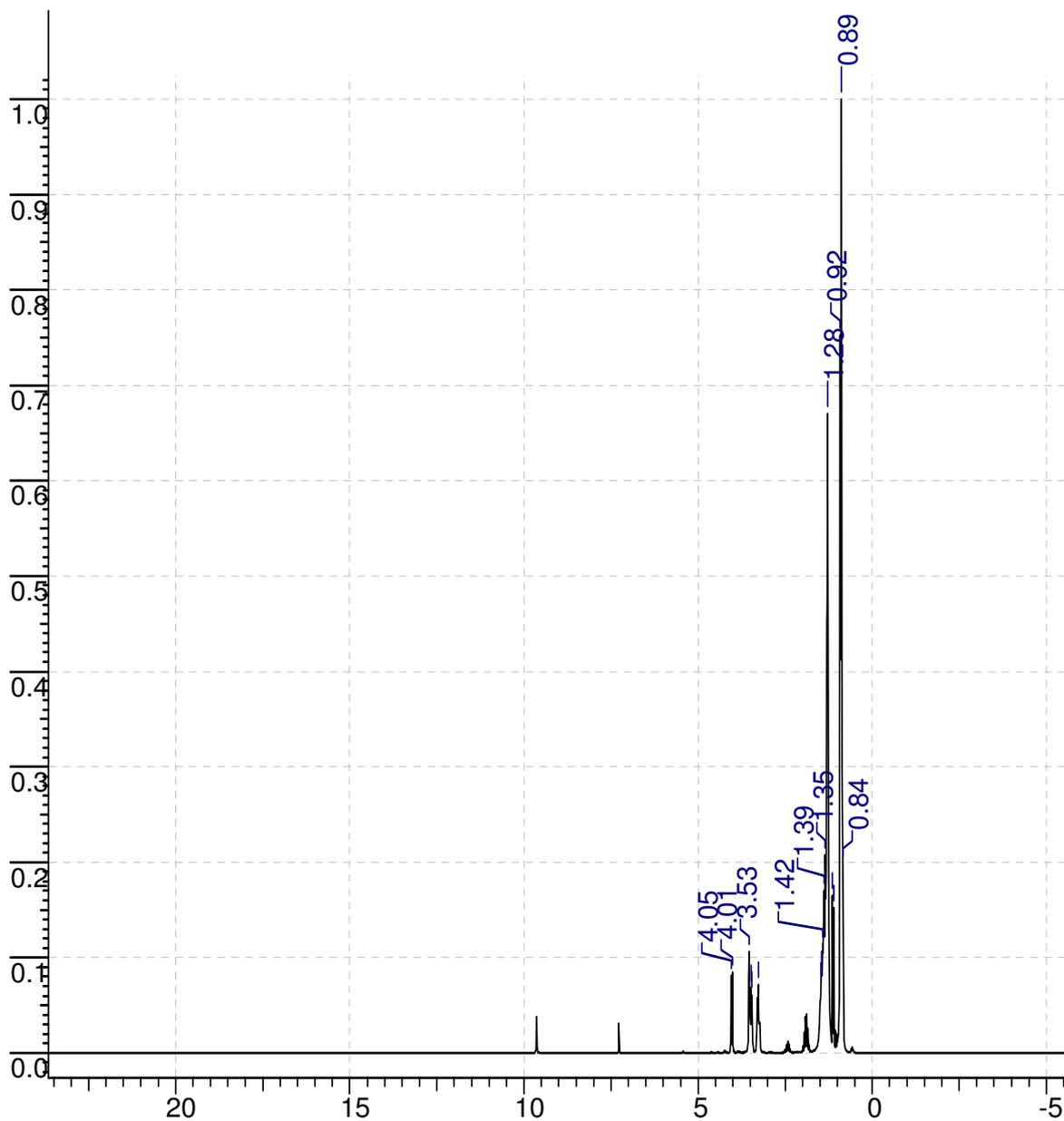
Anexo II. 2. Espectro de RMN ¹H do isobutiraldeído simulado pelo ACD Labs



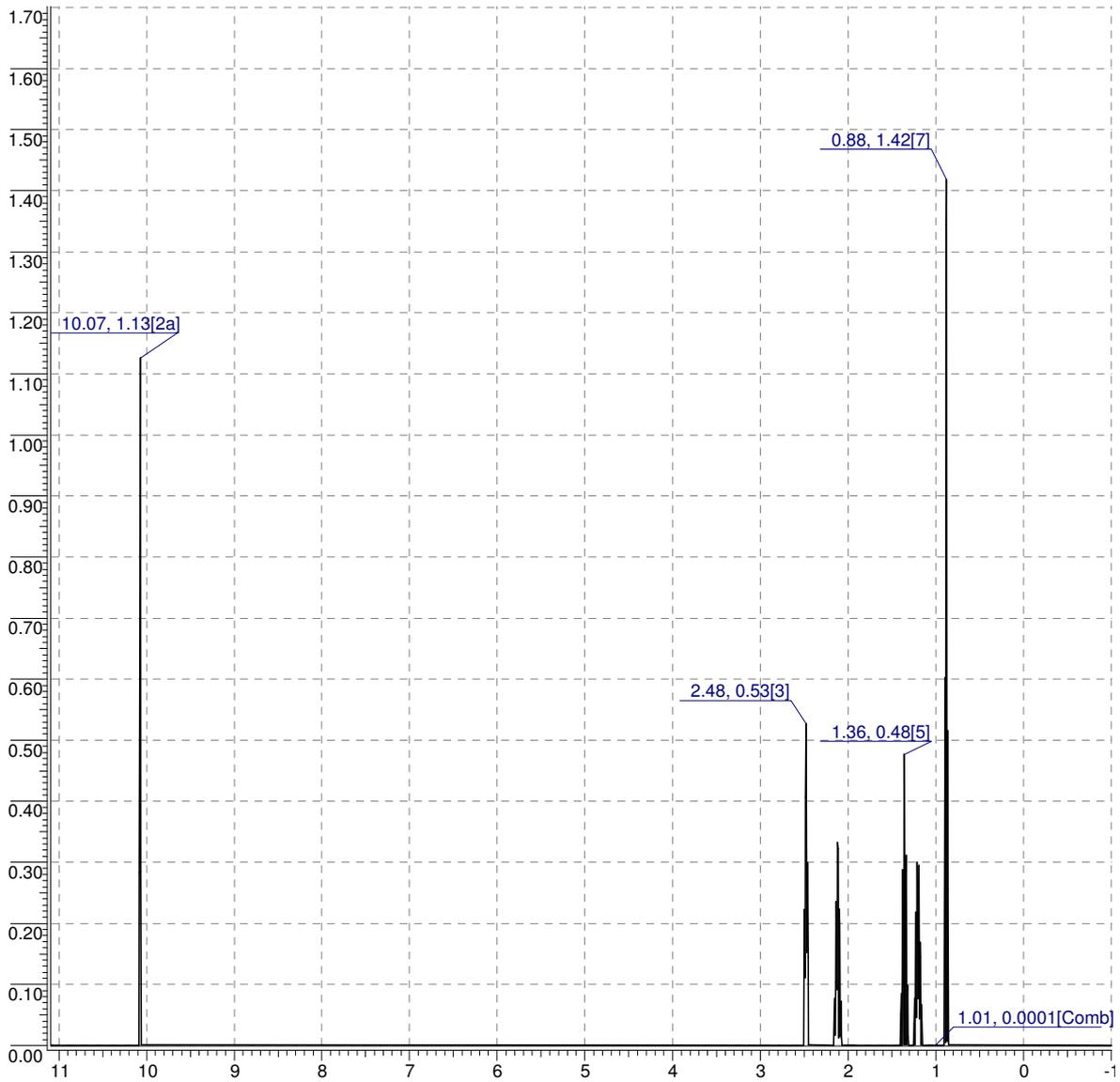
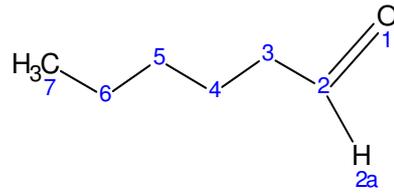
Anexo II. 3. Espectro de RMN ¹H do 2-etil-hexanol simulado pelo ACD Labs



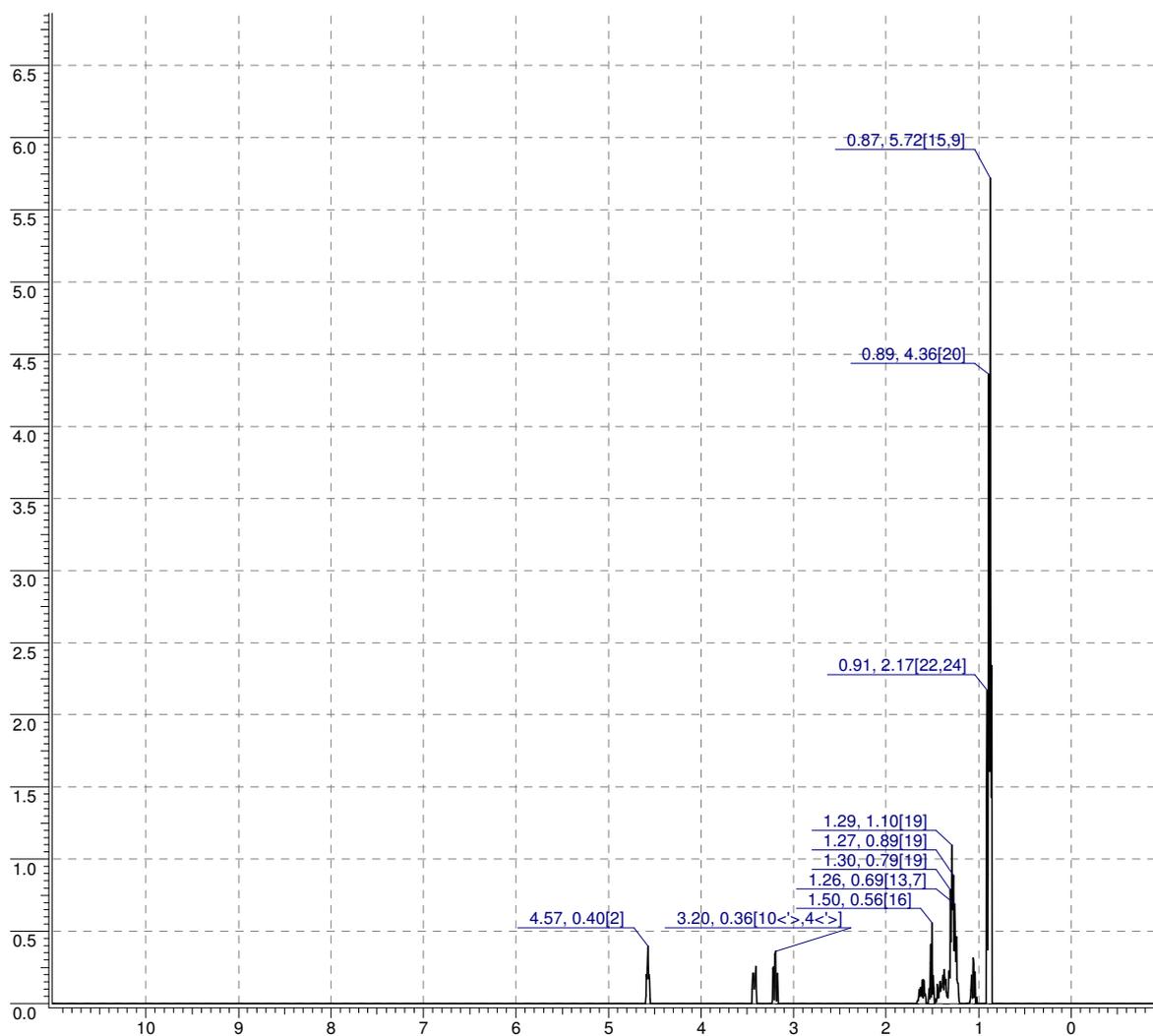
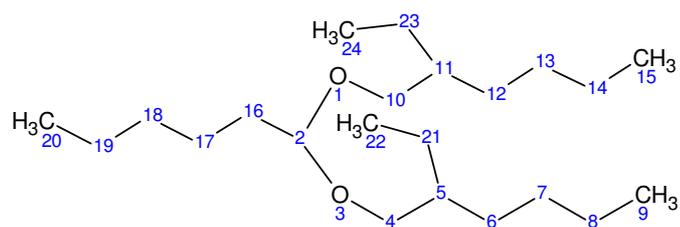
Anexo II. 4. Espectro de RMN ¹H do hemi-acetal simulado pelo ACD Labs



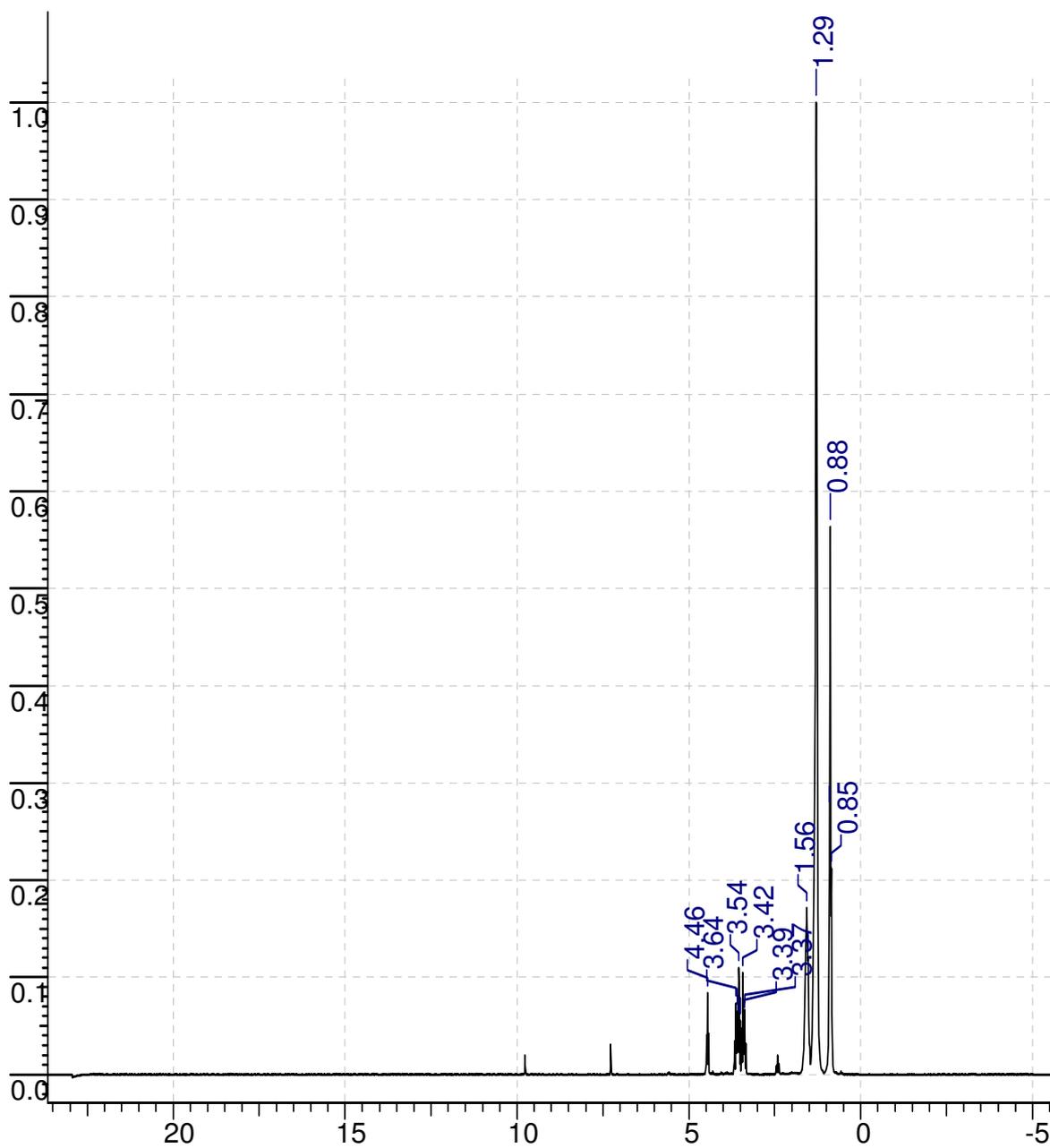
Anexo II. 5: Espectro de RMN 1H do acetal comercial



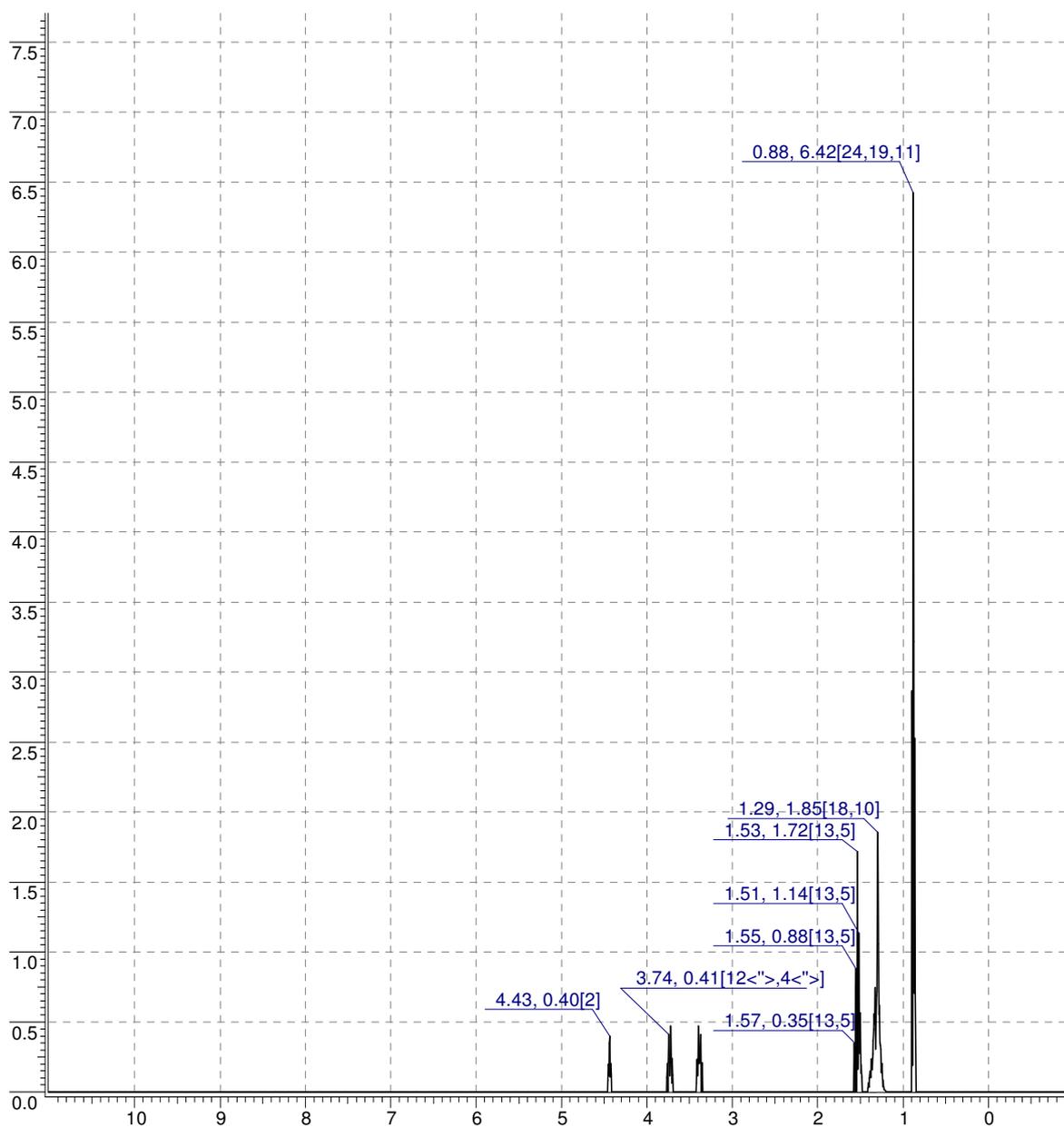
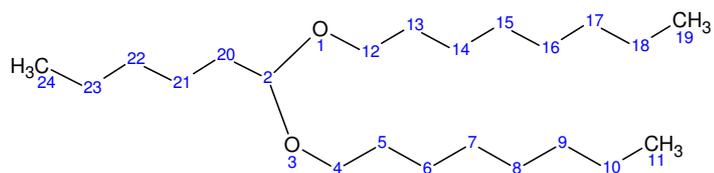
Anexo II.6. Espectro de RMN ¹H do hexanal simulado pelo ACD Labs



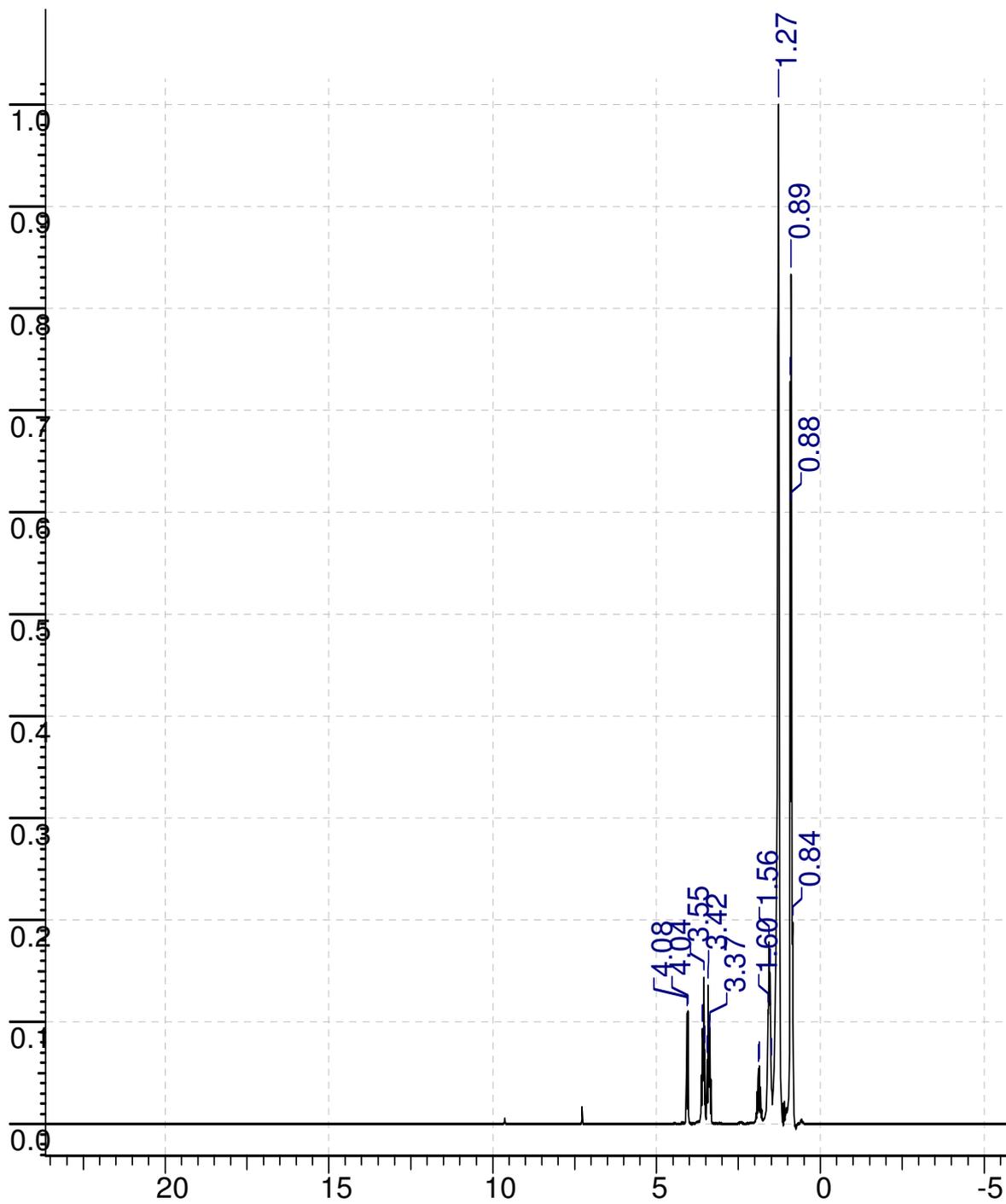
Anexo II. 7. Espectro de RMN ^1H do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal simulado pelo ACD Labs



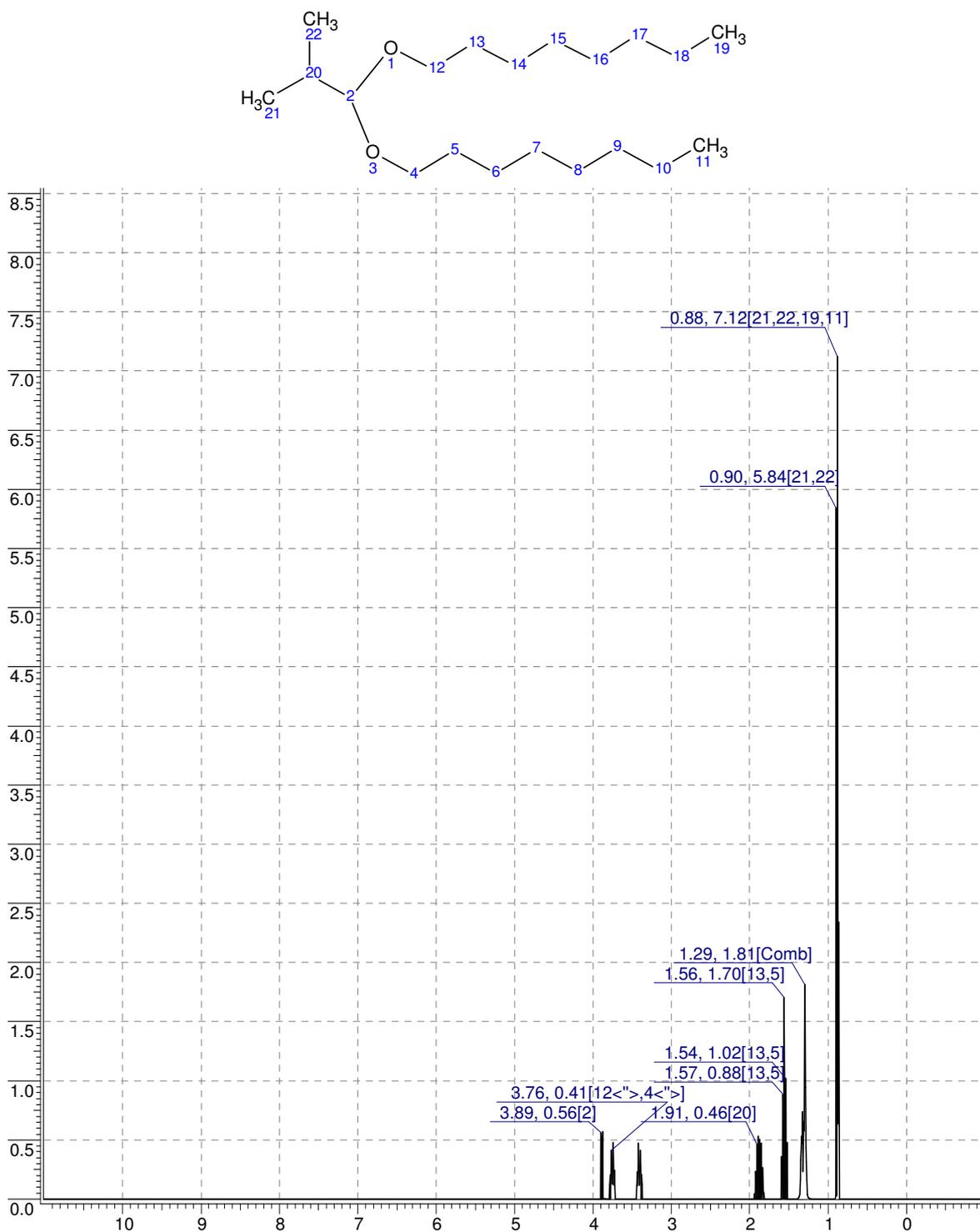
Anexo II. 8: Espectro de RMN 1H do hexanaldeído di(octil) acetal



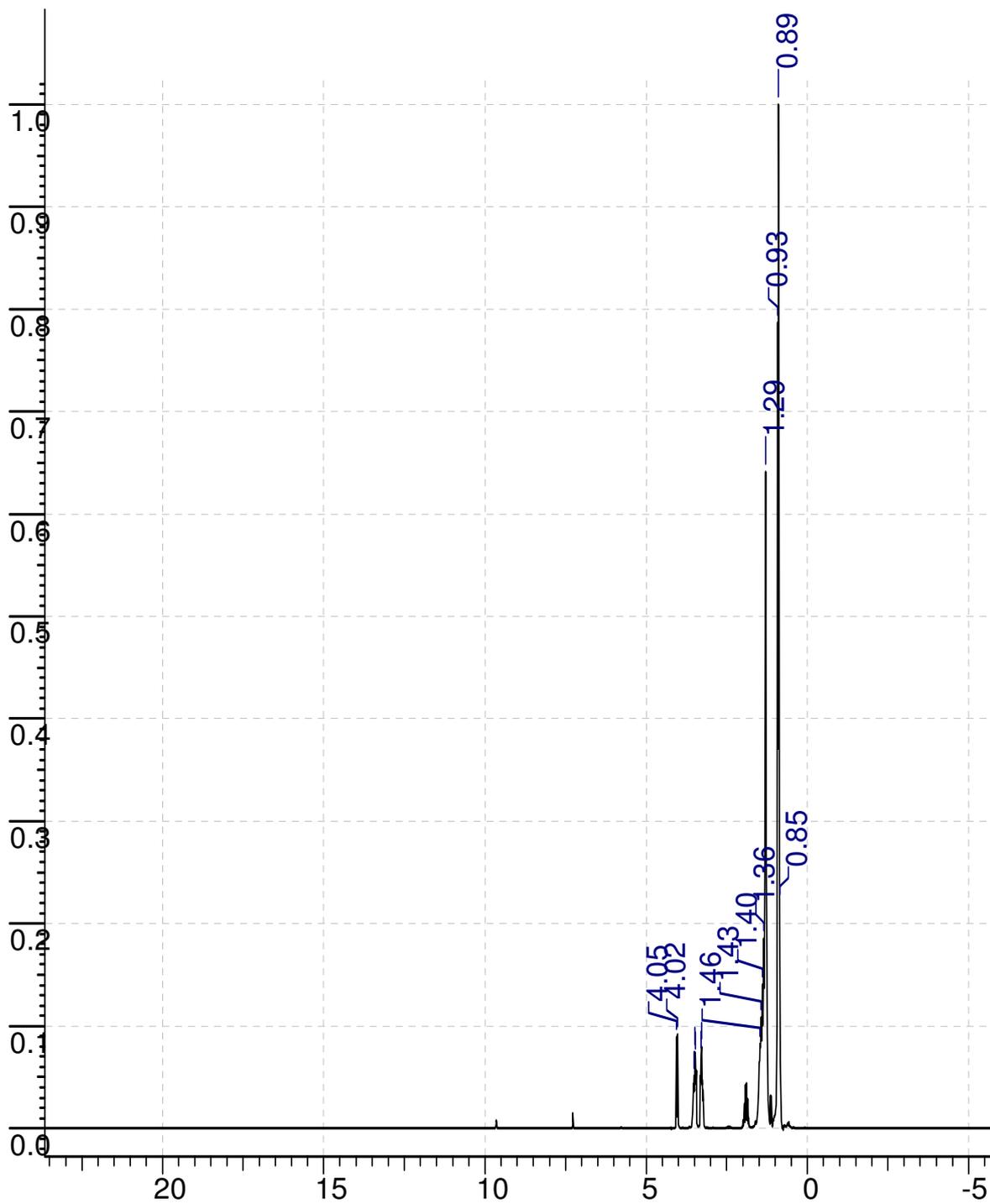
Anexo II. 9. Espectro de RMN ^1H do hexanaldeído di(octil) acetal simulado pelo ACD Labs



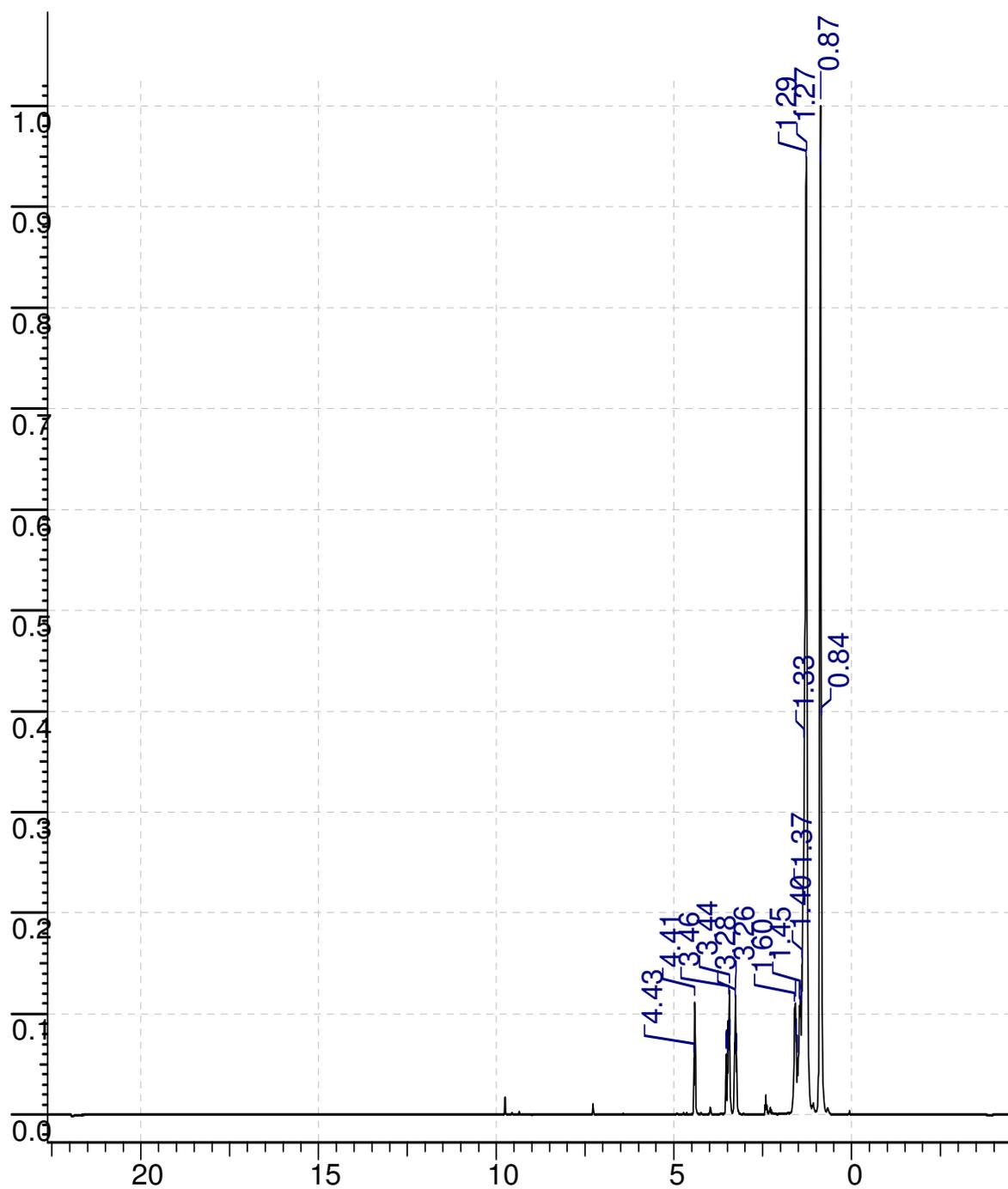
Anexo II. 10: Espectro de RMN 1H do isobutiraldeído di(octil) acetal



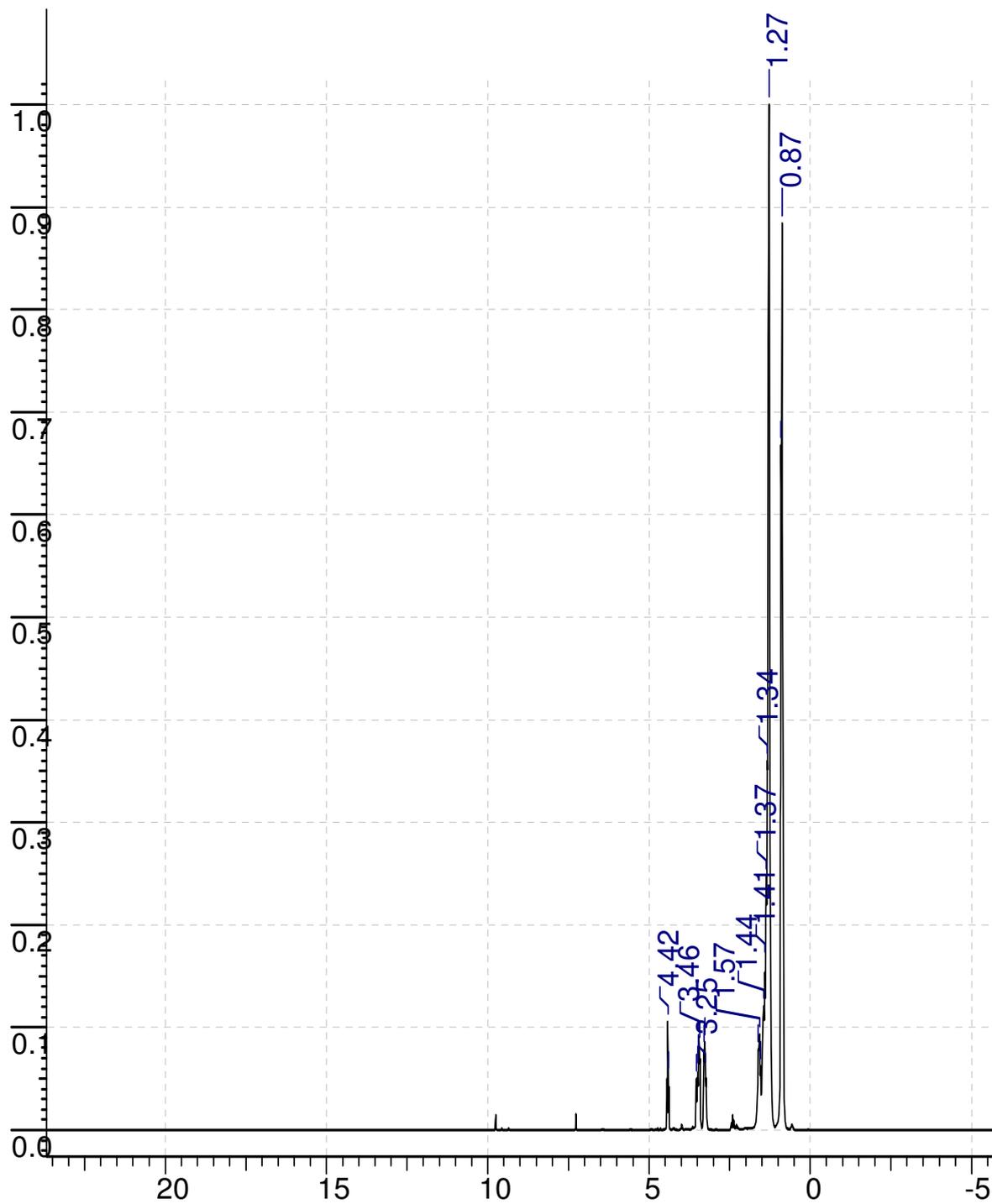
Anexo II. 11. Espectro de RMN ¹H do isobutiraldeído di(octil) acetal simulado pelo ACD Labs



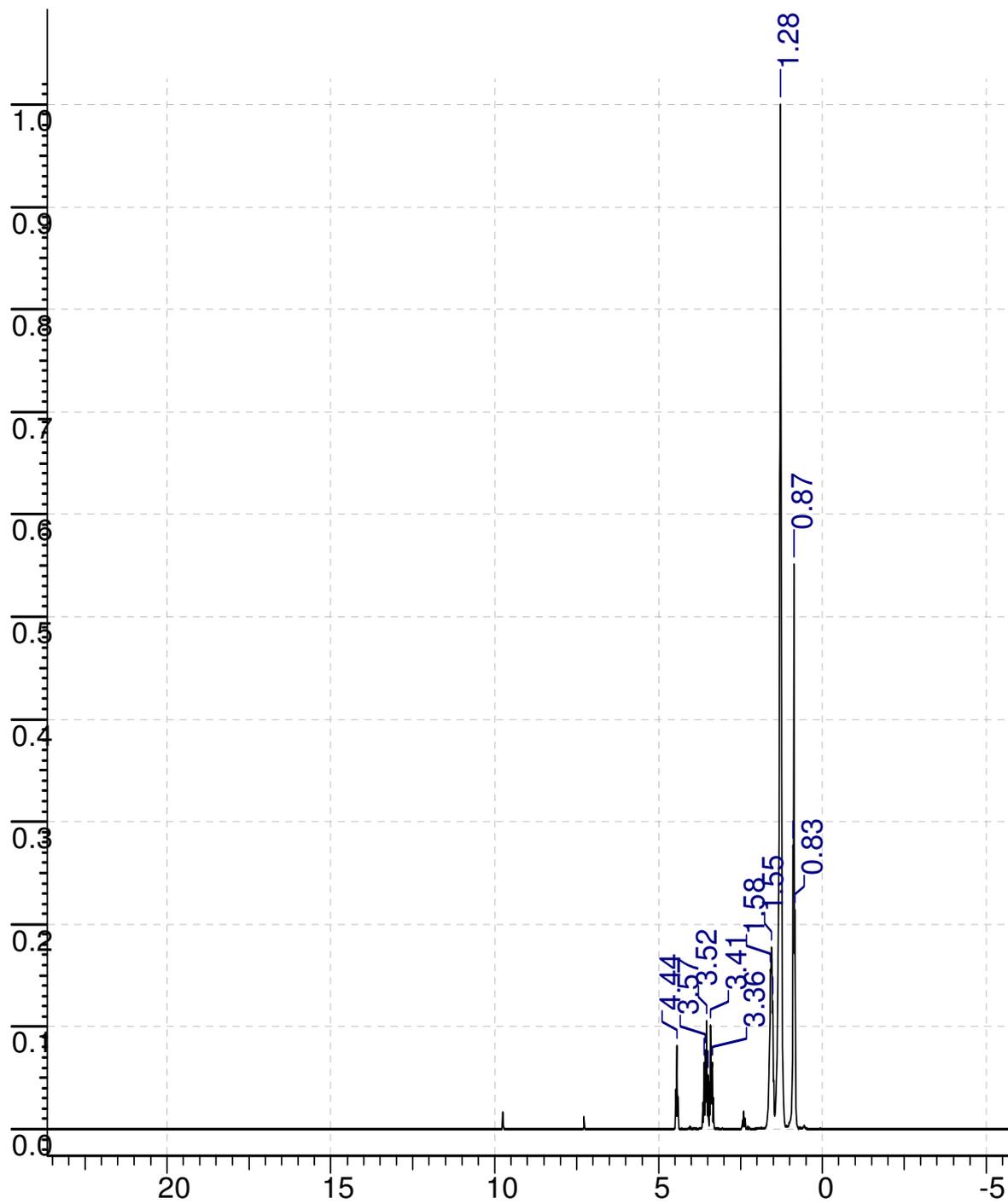
Anexo II. 12: Espectro de RMN 1H do isobutiraldeído di(2-etil-hexil) acetal (produto sintetizado)



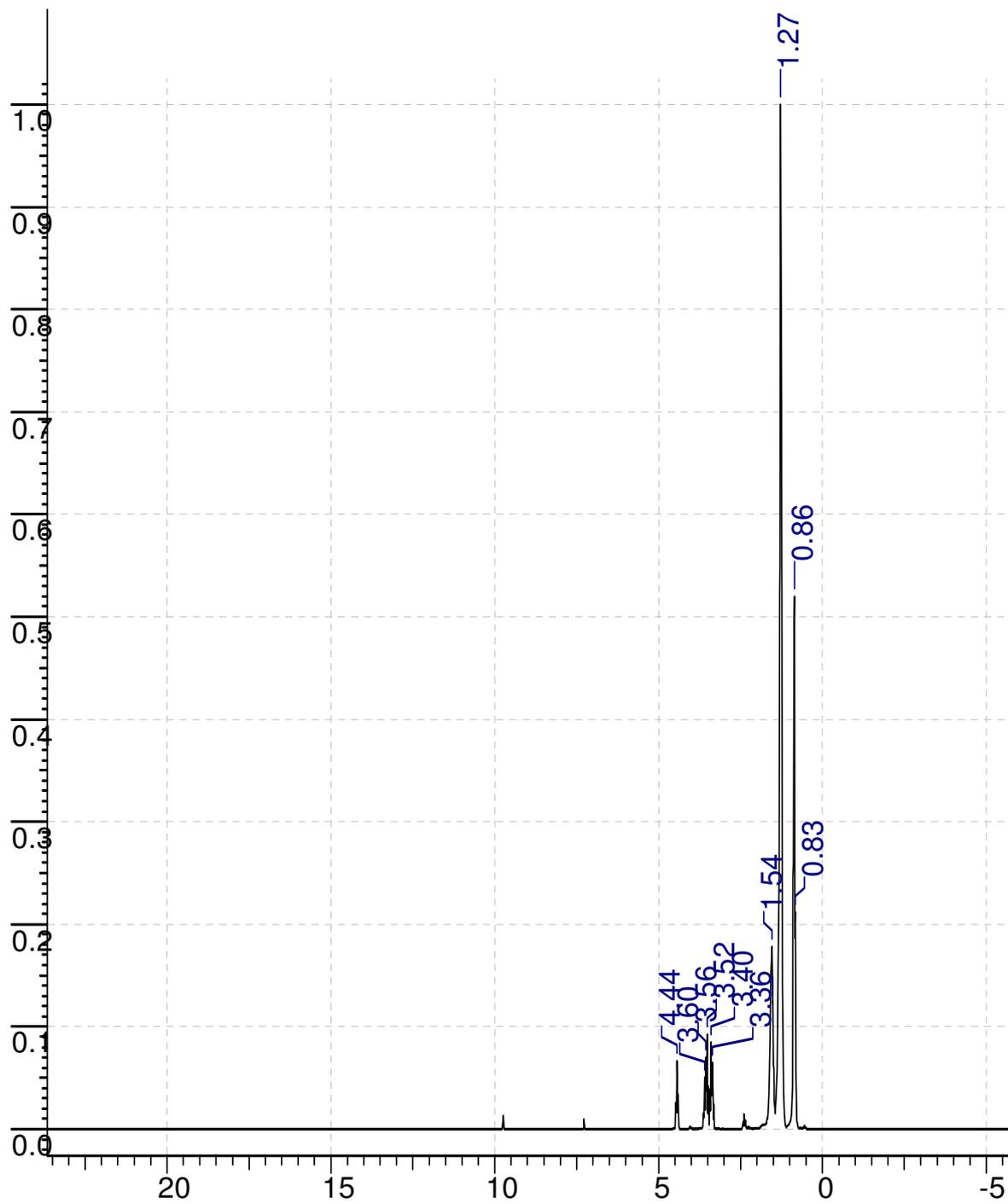
Anexo II. 13: Espectro de RMN 1H do hexanaldeído di(2-etil-hexill) acetal. Produto A



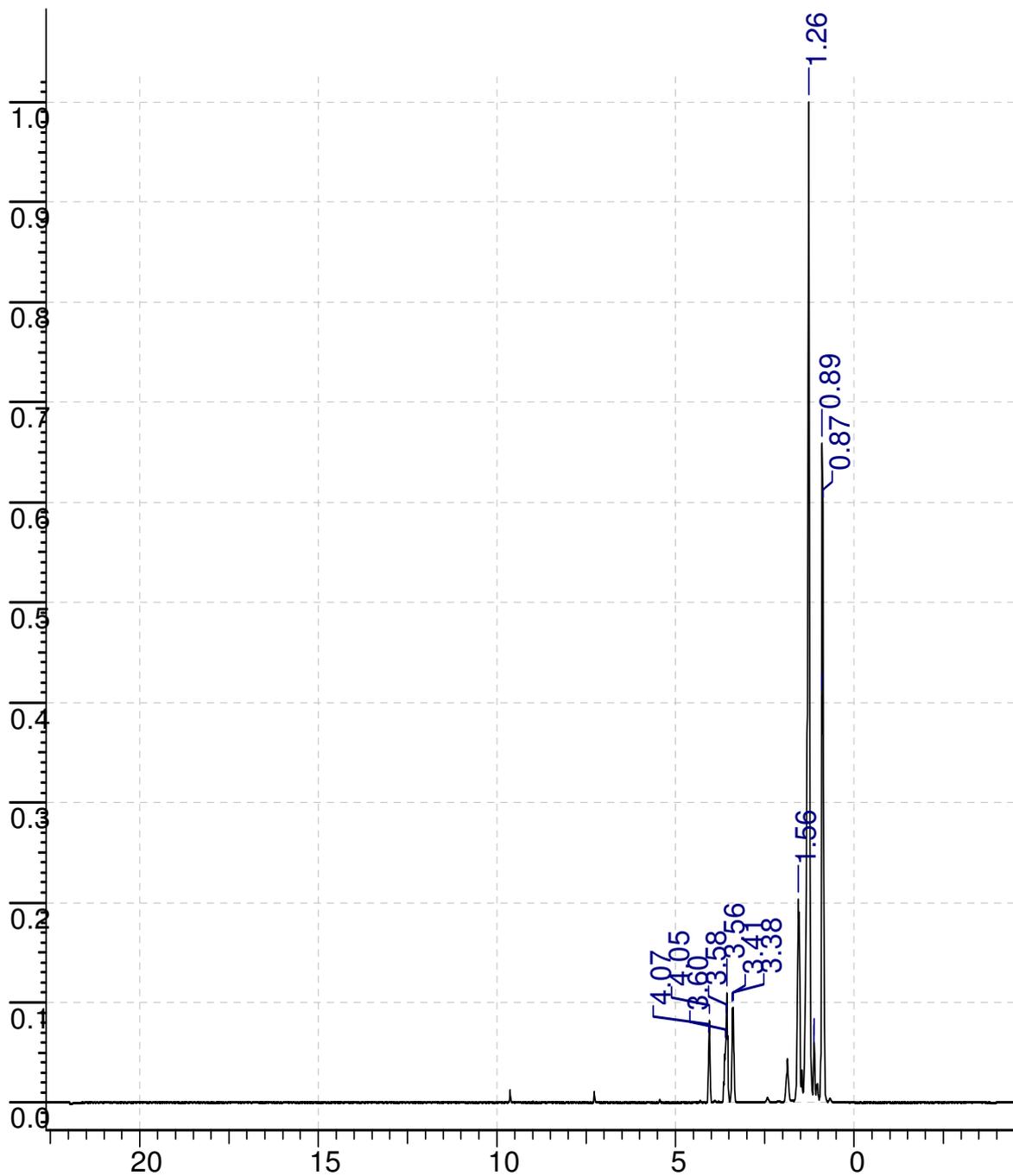
Anexo II. 14: Espectro de RMN 1H do hexanaldeído di(2-etil-hexil) acetal. Produto B



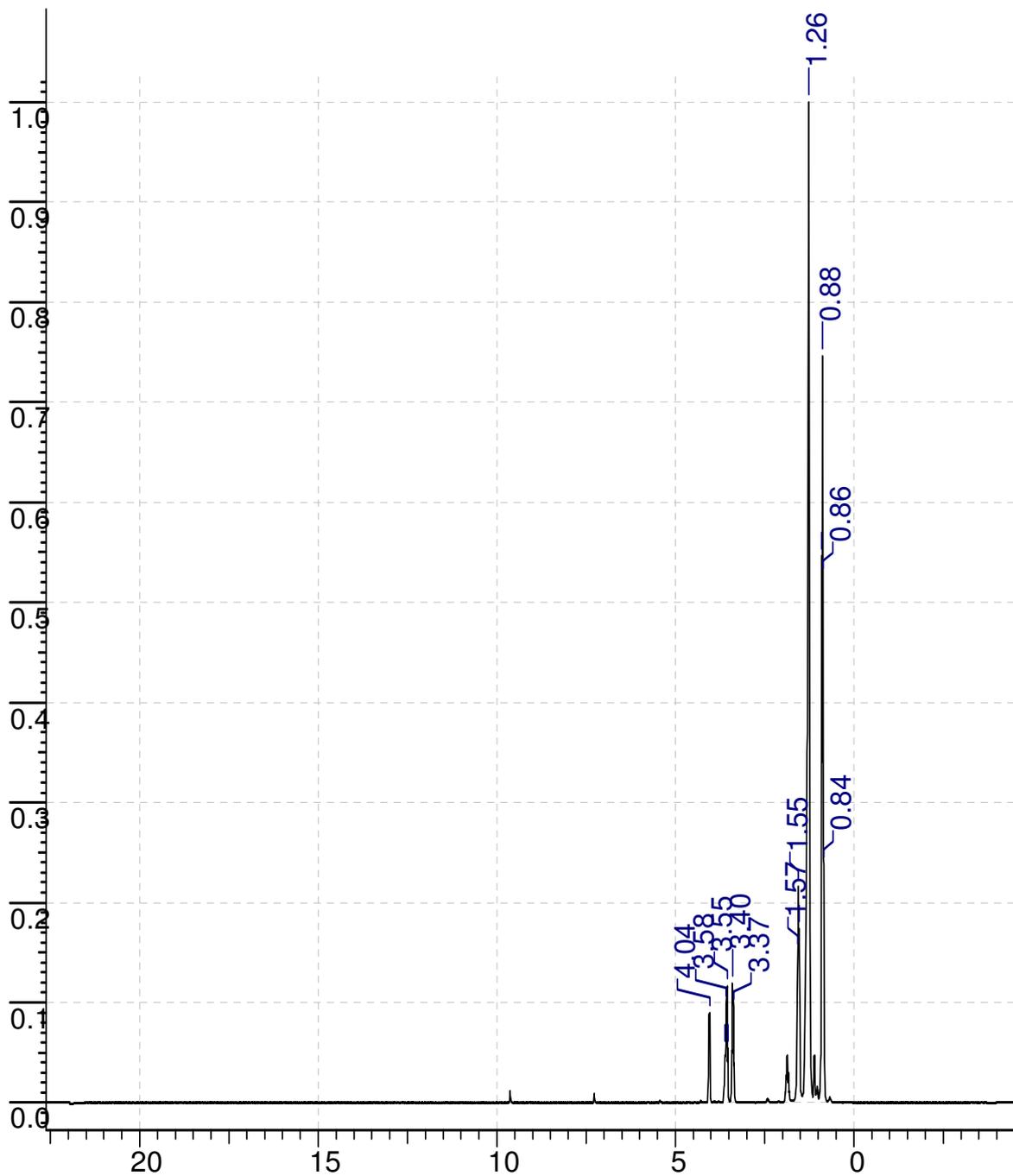
Anexo II. 15: Espectro de RMN 1H do hexanaldeído di(octil) acetal. Produto A



Anexo II. 16: Espectro de RMN 1H do hexanaldeído di(octil) acetal. Produto B



Anexo II. 17: Espectro de RMN 1H do isobutiraldeído di(octil) acetal. Produto A



Anexo II. 18: Espectro de RMN 1H do isobutiraldeído di(octil) acetal. Produto B

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)