



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

**EFEITO DE CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E
PRESSÃO NA HIDRÓLISE E DIMERIZAÇÃO DE
COMPONENTES DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

ANA LÚCIA FRANCISCHET ALTOÉ

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: Regina Sandra Veiga Nascimento
Elizabeth Roditi Lachter

Rio de Janeiro

Junho / 2006

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

EFEITO DE CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E PRESSÃO NA HIDRÓLISE E DIMERIZAÇÃO DE COMPONENTES DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Ana Lúcia Francischet Altoé

Orientadoras: Regina Sandra Veiga Nascimento
Elizabeth Roditi Lachter

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.

Aprovada por:

Presidente Prof.: Regina Sandra Veiga Nascimento

Prof.: Elizabeth Roditi Lachter

Prof.: Ana Maria Rocco

Prof.: João Francisco Cajaíba da Silva

Prof.: Vera Lúcia Pereira Soares

Prof.: Daniel Lopes Bhering da Silva

Rio de Janeiro

Junho / 2006

Altoé, Ana Lúcia Francischet.

Efeito de condições de temperatura e pressão na hidrólise e dimerização de componentes de fluidos de perfuração/ Ana Lúcia Francischet Altoé. - Rio de Janeiro: UFRJ/ IQ, 2006.

xx, 121f.: il.; 31 cm.

Orientador: Regina Sandra Veiga Nascimento e Elizabeth Roditi Lachter

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ IQ/ Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, 2006.

Referências Bibliográficas: f. 115-120.

1. Fluidos de Perfuração. 2. Dimerização. 3. Reações de obtenção dos ésteres graxos. 4. Reações de Hidrólise de ésteres. 5. Reações de Dimerização. I.

Nascimento, Regina Sandra Veiga. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

III. Título.

Em caso de dúvida contratar a Biblioteca de sua Unidade ou Centro

RESUMO

EFEITO DE CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E PRESSÃO NA HIDRÓLISE E DIMERIZAÇÃO DE COMPONENTES DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Ana Lúcia Francischet Altoé

Orientadoras: Regina Sandra Veiga Nascimento e Elizabeth Roditi Lachter

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química Orgânica.

O fluido de perfuração, inicialmente chamado de lama de perfuração, foi criado com inúmeras funções, dentre elas a suspensão dos cascalhos, lubrificação e resfriamento da broca. Os fluidos de base orgânica sintética, constituídos principalmente por ésteres graxos provenientes de óleos vegetais, estão sendo muito utilizados por apresentarem excelentes propriedades, além de baixa toxicidade, entretanto, apresentam baixa resistência à hidrólise e à oxidação. Na perfuração de poços em águas não muito profundas, sua utilização é muito vantajosa. Contudo, na perfuração de poços em águas muito profundas, estes fluidos apresentam um grande aumento de viscosidade, causando sérios problemas operacionais, chegando a perdas econômicas consideráveis.

Como parte de um estudo sobre as causas da degradação de fluidos de perfuração de base orgânica sintética, este trabalho visa à correlação das características estruturais dos ésteres graxos provenientes dos óleos vegetais e a tendência destes de sofrer degradação. Este trabalho também visa ao estabelecimento das condições em que são formados dímeros de ésteres que estariam causando os problemas de grande aumento de viscosidade dos fluidos durante o processo de perfuração dos poços. Foram sintetizados ésteres metílicos dos óleos de soja, coco de babaçu e palma, e também o oleato de metila. Foram realizadas reações de hidrólise alcalina com os ésteres metílicos dos óleos vegetais em diferentes condições de pH. As reações foram acompanhadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H). As reações de dimerização foram realizadas com o oleato de metila em diferentes condições de pressão, temperatura, quantidade de água e de bentonita, e também na presença de antioxidantes. Os produtos das reações foram caracterizados através de análises reológicas, cromatografia de permeação em gel (GPC) e espectrometria na região do infravermelho (IV).

Observou-se que parâmetros como tamanho da cadeia hidrocarbônica do ácido carboxílico original e presença de insaturação na cadeia do ácido têm grande influência na tendência destes ésteres de sofrer reação de hidrólise. Verificou-se que para ésteres saturados a resistência à hidrólise cresce com o aumento da cadeia do ácido carboxílico original, e ésteres saturados também são mais resistentes à hidrólise que os ésteres insaturados. Observou-se também que as reações de dimerização realizadas com maiores quantidades de água, e maiores pressões e temperaturas, levaram a produtos com maiores viscosidades, principalmente a baixas temperaturas e baixas taxas de cisalhamento. Este comportamento sugere a ocorrência de cristalitos de dímeros, a baixas taxas de cisalhamento, conferindo um comportamento pseudoplástico.

Palavras-chaves: Fluidos de perfuração, oleato de metila, dimerização

Rio de Janeiro
Junho / 2006

ABSTRACT

EFFECTS OF TEMPERATURE AND PRESSURE CONDITIONS ON THE HYDROLYSIS AND DIMERIZATION OF DRILLING FLUIDS COMPONENTS

Ana Lúcia Francischet Altoé

Orientadoras: Regina Sandra Veiga Nascimento e Elizabeth Roditi Lachter

Abstract da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química Orgânica.

The drilling fluid, initially called drilling mud, was created to perform a number of functions, among them, cleaning cuttings from the bit, lubrication and cooling the bit. The organic synthetic based drilling fluids, composed mainly by fatty acid methyl esters from vegetable oils, have been mostly used due to their excellent properties, as well as their low toxicity. However, they show low resistance to hydrolysis and oxidation. Also, when drilling wells in ultra deepwater, these fluids produce an increase in the viscosity, causing serious operational and economical problems.

As part of a study on the causes of the synthetic organic based drilling fluids degradation, this study aims to establish a correlation between the fatty acid esters structure characteristics and their degradation tendency. This study will also establish the conditions of ester dimers formation and crystallization that could be causing an increase of the fluids viscosity during the wells drilling process. Methyl esters of soy, babassu and palm oil and methyl oleate were synthesized. The hydrolysis reactions were conducted with methyl esters of vegetables oils at different pH conditions. The reactions products were characterized through ¹HNMR. The methyl oleate was used in the dimerization reactions employing different conditions of pressure, temperature, water concentration and bentonite concentration and also in the presence of antioxidants. The reactions products were analyzed through gel permeation chromatography (GPC) and infrared spectroscopy (IR).

The hydrocarbon chain size of the original carboxylic acid and the presence of unsaturation in the acid chain have great influence in the tendency of these esters to suffer hydrolysis reactions. It was verified that the saturated esters hydrolysis resistance increase with the increase of the carboxylic acid chain, and saturated esters were more hydrolysis resistant than unsaturated esters. It was also observed that the dimerisation reactions with high water concentrations, high pressure and temperatures formed products with high viscosity, mainly at low temperatures. This behavior suggests the formation of dimers crystals, at low shear rate, leading to a pseudoplastic behavior.

Key-words: Drilling fluids, methyl oleate, dimerization

Rio de Janeiro
Junho / 2006

AGRADECIMENTOS

A autora agradece a:

Aos meus pais, Valeriano Altoé e Luiza F. Altoé, por todo amor e por tudo que fizeram, e fazem, por mim no intuito de me ensinar a ser uma pessoa com caráter, dignidade e responsabilidade;

As minhas tias, Maria Ivone e Jacyra, por todo carinho, amor e amizade;

Ao meu noivo, Bruno, por todo o amor que sempre demonstra sentir por mim, pela paciência e por estar sempre ao meu lado, compartilhando das alegrias e das dificuldades;

As minhas orientadoras, Regina Sandra e Elizabeth Roditi, que me ensinaram muito nesses anos todos, me ajudando a amadurecer como profissional, pela orientação, confiança e amizade;

A todos os amigos da Analytical Solutions pela amizade e por terem sempre me ajudado e me incentivado a terminar este trabalho;

Aos professores, funcionários e alunos do Pólo de Xistoquímica pela ajuda nunca negada, em especial ao Antônio Carlos, Simone, Leonardo, Juan e Jorge;

A todos meus amigos da UFRJ, pela convivência e amizade;

Aos funcionários do IV por terem feito meus inúmeros espectros;

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química da UFRJ;

ÍNDICE GERAL

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
AGRADECIMENTOS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xix
I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVO.....	4
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
III.1 INTRODUÇÃO	5
III.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	5
III.2.1. Fluidos de base orgânica	9
III.3 BIODIESEL	14
III.4 REAÇÃO DE OBTENÇÃO DOS ÉSTERES GRAXOS	16
III.5 REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE ÉSTERES.....	20
III.6 REAÇÃO DE DIMERIZAÇÃO	24

IV.	MATERIAIS E MÉTODOS -----	31
IV.1	INTRODUÇÃO -----	31
IV.2	SÍNTESE DO OLEATO DE METILA -----	31
IV.3	SÍNTESE DOS ÉSTERES METÍLICOS DOS ÓLEOS DE SOJA, PALMA E COCO DE BABAÇU -----	32
IV.4	REAÇÕES DE HIDRÓLISE -----	33
IV.4.1.	Efeito da concentração de base na cinética de hidrólise dos ésteres metílicos -----	34
IV.4.2.	Efeito da estrutura dos ésteres metílicos na cinética de hidrólise -----	34
IV.5	REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO -----	35
IV.5.1.	Efeito da pressão na reação de dimerização do oleato de metila -----	36
IV.5.2.	Efeito da concentração de água na reação de dimerização do oleato de metila -----	36
IV.5.3.	Efeito da quantidade de bentonita na reação de dimerização do oleato de metila-----	36
IV.5.4.	Efeito da temperatura na reação de dimerização do oleato de metila-----	37
IV.5.5.	Efeito do tempo de reação na dimerização do oleato de metila -----	37
IV.5.6.	Efeito da adição de um antioxidante na mistura reacional -----	37
V.	RESULTADOS -----	38
V.1	INTRODUÇÃO -----	38
V.2	SÍNTESE DO OLEATO DE METILA -----	38
V.3	SÍNTESE DOS ÉSTERES METÍLICOS DOS ÓLEOS DE SOJA, PALMA E COCO DE BABAÇU -----	39

V.4 REAÇÕES DE HIDRÓLISE	40
V.4.1. Efeito da concentração de base na cinética de hidrólise dos ésteres metílicos	41
V.4.2. Efeito da estrutura dos ésteres metílicos na cinética de hidrólise	42
V.5 REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO	44
V.5.1. Efeito da pressão na reação de dimerização do oleato de metila	47
V.5.2. Efeito da concentração de água na reação de dimerização do oleato de metila	58
V.5.3. Efeito da quantidade de bentonita na reação de dimerização do oleato de metila	64
V.5.4. Efeito da temperatura na reação de dimerização do oleato de metila	69
V.5.5. Efeito do tempo de reação na dimerização do oleato de metila	77
V.5.6. Efeito da adição de um antioxidante na mistura reacional	81
VII. DISCUSSÃO	89
VI.1 INTRODUÇÃO	89
VI.2 SÍNTESE DO OLEATO DE METILA	90
VI.3 SÍNTESE DOS ÉSTERES METÍLICOS DOS ÓLEOS DE SOJA, PALMA E COCO DE BABAÇU	91
VI.4 REAÇÕES DE HIDRÓLISE	92
VI.4.1. Efeito da concentração de base na cinética de hidrólise dos ésteres metílicos	92
VI.4.2. Efeito da estrutura dos ésteres metílicos na cinética de hidrólise	93
VI.5 REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO	96

VI.5.1. Efeito da pressão na reação de dimerização do oleato de metila -----	96
VI.5.2. Efeito da concentração de água na reação de dimerização do oleato de metila -----	98
VI.5.3. Efeito da quantidade de bentonita na reação de dimerização do oleato de metila -----	101
VI.5.4. Efeito da temperatura na reação de dimerização do oleato de metila -	102
VI.5.5. Efeito do tempo de reação na dimerização do oleato de metila -----	103
VI.5.6. Efeito da adição de um antioxidante na mistura reacional -----	105
VI.5.7 Discussão geral -----	107
VII. CONCLUSÃO -----	111
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	114
TRABALHOS FUTUROS -----	120
ANEXOS	
ANEXO I: Espectros de infravermelho	
ANEXO II: DSC do oleato de metila puro e da reação RD_40_250	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do caminho do fluido durante a perfuração -----	6
Figura 2: Esquema das fases de perfuração de um poço -----	8
Figura 3: Representação do interior da coluna durante a perfuração -----	9
Figura 4: Composição típica de um fluido de base orgânica -----	10
Figura 5: Cromatograma de íons totais típico de base de óleo diesel -----	10
Figura 6: Cromatograma de íons totais típico de base de óleo mineral -----	11
Figura 7: Cromatograma em 2D de íons totais típico de base de ésteres e de olefinas sintéticas -----	11
Figura 8: Estruturas de BHT, TBHQ e BHA -----	15
Figura 9: Esquema geral da reação de esterificação -----	17
Figura 10: Mecanismo de hidrólise alcalina de ésteres -----	21
Figura 11: Esquema de reação de formação de dímero a partir da oxidação do oleato de metila -----	26
Figura 12: Esquema de formação do estolídeos do ácido oléico -----	27
Figura 13: Estrutura da montimorilonita -----	28
Figura 14 - Reação de transesterificação do óleo vegetal -----	33
Figura 15: Espectro de RMN ¹ H do Oleato de Metila -----	38
Figura 16: Oleato de Metila -----	39
Figura 17: Cinética de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja em solução aquosa de KOH a 5, 7, 12 e 50% -----	41
Figura 18: Cinética de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja, coco de babaçu e palma em solução aquosa de KOH a 50% -----	42

Figura 19: Cinética de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja e coco de babaçu em solução aquosa de KOH a 7, 12 e 50%	43
Figura 20: Foto do reator utilizado nas reações de dimerização	44
Figura 21: Curva de calibração do oleato de metila	46
Figura 22: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 2bar (30 PSI) e a 250 ⁰ C (RD_2)	47
Figura 23: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 5bar (75 PSI) e a 250 ⁰ C (RD_5)	48
Figura 24: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 10bar (150 PSI) e a 250 ⁰ C (RD_10)	48
Figura 25: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 20bar (300PSI) e a 250 ⁰ C (RD_20)	49
Figura 26: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) e a 250 ⁰ C (RD_40_250)	49
Figura 27: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 50bar (600 PSI) e a 250 ⁰ C (RD_50_250)	50
Figura 28: Cromatograma de GPC do oleato de metila	52
Figura 29: Cromatograma de GPC do ácido oleico	52
Figura 30: Cromatograma de GPC do dímero de ácido oleico	53
Figura 31: Cromatograma de GPC de do dímero de ácido oleico + ácido oleico na relação 1:1	53

Figura 32: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 2 bar de pressão (RD_2)	54
Figura 33: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 5 bar de pressão (RD_5)	55
Figura 34: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 10 bar de pressão (RD_10)	55
Figura 35: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 20 bar de pressão (RD_20)	56
Figura 36: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 40 bar de pressão (RD_40_250)	56
Figura 37: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 50 bar de pressão (RD_50_250)	57
Figura 38: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar de pressão e sem água (RD_0A)	59
Figura 39: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar de pressão e com 5% de água (RD_5A)	60
Figura 40: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar de pressão e com 10% de água (RD_10A)	60
Figura 41: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e com 20% de água (RD_20A)	61

Figura 42: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila sem água (RD_0A) -----	62
Figura 43: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 5% de água (RD_5A) -----	62
Figura 44: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 10% de água (RD_10A) -----	63
Figura 45: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 20% de água (RD_20A) -----	63
Figura 46: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e sem bentonita (RD_0B) -----	65
Figura 47: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e com 0,5g de bentonita (RD_0,5B) -----	65
Figura 48: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e com 2g de bentonita (RD_2B) -----	66
Figura 49: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila sem bentonita (RD_0B) -----	67
Figura 50: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 0,5g de bentonita (RD_0,5B) -----	67
Figura 51: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 2,0g de bentonita (RD_2B) -----	68

Figura 52: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e a 250 ⁰ C (RD_40_250) -----	69
Figura 53: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e a 200 ⁰ C (RD_40_200) -----	70
Figura 54: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 200 ⁰ C (RD_40_200) -----	71
Figura 55: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 150 ⁰ C (RD_40_150) -----	71
Figura 56: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 80 ⁰ C (RD_40_80) -----	72
Figura 57: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 50bar (600 PSI) de pressão e a 200 ⁰ C (RD_50_200) -----	73
Figura 58: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 50bar (600 PSI) de pressão e a 250 ⁰ C (RD_50_250) -----	74
Figura 59: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 150 ⁰ C (RD_50_150) -----	75
Figura 60: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 200 ⁰ C (RD_50_200) -----	75
Figura 61: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 250 ⁰ C (RD_50_250) -----	76

Figura 62: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e em 2 horas (RD_2h)	77
Figura 63: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e em 6 horas (RD_6h)	78
Figura 64: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e em 8 horas (RD_8h)	78
Figura 65: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila em 2 horas de reação (RD_2h)	79
Figura 66: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila em 6 horas de reação (RD_6h)	80
Figura 67: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila em 8 horas de reação (RD_8h)	80
Figura 68: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 5mmol de antioxidante BHT na reação de dimerização do oleato de metila (RD_5BHT)	82
Figura 69: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 10mmol de antioxidante BHT na reação de dimerização do oleato de metila (RD_10BHT)	82
Figura 70: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 5mmol de antioxidante BHA na reação de dimerização do oleato de metila (RD_5BHA)	83

Figura 71: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 10mmol de antioxidante BHA na reação de dimerização do oleato de metila (RD_10BHA) -----	83
Figura 72: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 5mmol de antioxidante BHT e 5mmol de antioxidante BHA na reação de dimerização do oleato de metila (RD_5BHTA) -----	84
Figura 73: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 5mmol de BHT (RD_5BHT) -----	85
Figura 74: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 10mmol de BHT (RD_10BHT) -----	85
Figura 75: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 5mmol de BHA (RD_5BHA) -----	86
Figura 76: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 10mmol de BHA (RD_10BHA) -----	86
Figura 77: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 5mmol de BHT e 5mmol de BHA (RD_5BHTA) -----	87
Figura 78: Representação do oleato de metila e seus hidrogênios diferentes que aparecem no espectro de RMN ¹ H -----	91
Figura 79: Efeito da adição de 5% de ácido palmítico na reação de dimerização do oleato de metila (▲ oleato de metila; ■ oleato de metila + 5% ácido palmítico) (Koster et al, 1998) -----	99

Figura 80: Efeito da adição de 5% de água na reação de dimerização do ▲ oleato de metila; ■ álcool oléico; ◆ ácido oléico; X 9-dodeceno -----	100
Figura 81: Efeito da adição de antioxidante BHT na reação de dimerização do oleato de metila -----	105
Figura 82: Comportamento reológicos dos padrões de dímero de ácido oleico, ácido oleico e oleato de metila -----	106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e Solventes usados -----	31
Tabela 2: Síntese do oleato de metila -----	32
Tabela 3: Composição percentual aproximada dos óleos vegetais utilizados em relação aos ácidos graxos -----	40
Tabela 4: Parâmetros utilizados nas reações de dimerização -----	45
Tabela 5: Curva de calibração do oleato de metila -----	46
Tabela 6: Resultados de DSC das reações RD_2, RD_5, RD_10, RD_20, RD_40_250 e RD_50_250 -----	51
Tabela 7: Hidrogênios do espectro do oleato de metila -----	90
Tabela 8: Quantidade de éster do óleo de soja hidrolisado -----	92
Tabela 9: Quantidade de ésteres dos óleos de soja, palma e coco de babaçu hidrolisados -----	94
Tabela 10: Quantidade de ésteres dos óleos de soja e coco de babaçu hidrolisados -----	95
Tabela 11: Efeito da pressão nos teores de dímero e de ácido oleico obtidos nas reações a 250 ⁰ C, 40% de água e 40bar de pressão -----	96
Tabela 12: Efeito da concentração de água nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos de reações a 250 ⁰ C , a 40 bar e 4 horas -----	98

Tabela 13: Efeito da quantidade de argila nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 250 ⁰ C, 40bar e 4 horas -----	101
Tabela 14: Efeito da temperatura nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 40bar e 4 horas -----	102
Tabela 15: Efeito da temperatura nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 50bar e 4 horas -----	103
Tabela 16: Efeito do tempo nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 250 ⁰ C e 40bar-----	104
Tabela 17: Efeito de diferentes tipos de antioxidantes nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 250 ⁰ C, 40bar e 4 horas -----	107
Tabela 18: Formulação dos fluidos de perfuração a base de ésteres (dos REIS, 2003) -----	108
Tabela 19: Relação de pressão e profundidade do poço -----	109

I. INTRODUÇÃO

As perfurações para a extração de petróleo tiveram início somente a partir do século XIX. Para essa realização era necessária a utilização de um fluido que levasse os cascalhos do fundo do poço à superfície, evitando que este fosse obstruído. Criou-se, então, o Fluido de Perfuração, chamado, inicialmente de lama, pois era uma suspensão de água e argila.

Os fluidos de perfuração utilizados atualmente são misturas complexas, preparadas para um fim específico, adequadas à grande variedade de condições encontradas nos poços modernos. Suas funções cruciais no processo de perfuração são: suspensão dos cascalhos formados, controle de pressão, estabilização das formações e lubrificação e resfriamento da broca (SCHLUMBERGER Dowell Coordination Homepage, TX, USA, 1998; HOLAWAY, 2002; BLOYS et al, 1994). Atualmente, na Bacia de Campos, a maioria dos poços perfurados situa-se em alto mar, o que requer a utilização de fluidos não agressivos ao meio ambiente, que apresentem boa biodegradabilidade e baixa toxicidade. Os fluidos a base de óleos minerais apresentam excelentes propriedades, mas têm tido o seu uso descontinuado por causarem grande impacto ambiental. Estes fluidos estão sendo substituídos por fluidos de base orgânica sintética, constituídos principalmente por ésteres graxos provenientes de óleos vegetais (JONES, 1996). Os fluidos provenientes de óleos vegetais possuem excelentes propriedades como alta biodegradabilidade e baixa toxicidade, embora, apresentem baixa resistência à hidrólise e à oxidação (JAYADAS & NAIR, 2005).

A utilização dos fluidos a base de ésteres na perfuração de poços em lâminas d'água não muito profundas é extremamente vantajosa em virtude das excelentes propriedades apresentadas pelo material, como lubricidade e proteção às formações de folhelhos sensíveis à água. Entretanto, na perfuração de poços em regiões de águas profundas, estes fluidos podem apresentar um grande aumento da viscosidade, principalmente durante a operação a mais de 2000 m. Este aumento de viscosidade, gerado pela troca de calor com ambientes de até

4°C e altas pressões, ocasiona sérios problemas operacionais, podendo chegar à paralisação das atividades e conseqüentemente a perdas econômicas consideráveis.

Os fluidos a base de ésteres são usados na forma de uma emulsão de fase inversa (água em óleo) e contém, além de uma mistura de ésteres graxos, provenientes da transesterificação de óleos vegetais, uma série de outros aditivos como emulsificantes e adensantes. A composição da mistura de ésteres graxos varia com a natureza do óleo vegetal e do álcool utilizados na transesterificação, e tem grandes conseqüências nas propriedades físicas e químicas das misturas, como viscosidade e tendência à degradação (JAYADAS & NAIR, 2005). Sabe-se, hoje, que a extensão dos segmentos carboxilato e alcoila dos ésteres graxos, assim como a presença e o número de insaturações e ramificações, tem grande influência nas propriedades reológicas e na temperatura de cristalização destes compostos.

Os ésteres graxos podem sofrer tipos diferentes de degradação quando submetidos às condições de perfuração, ou seja, ciclos de temperaturas que variam de 4°C a cerca de 80°C, altas pressões, pH elevado (>8,5) e presença de água. As possíveis reações de degradação envolvem hidrólise, oxidação e dimerização, gerando produtos como ácidos graxos, dímeros e epóxidos, que apresentam maiores temperaturas de cristalização, contribuindo assim para um aumento da viscosidade do fluido (ALTOÉ, 2003; CHEN, MICHEAU, 2002; CARDOSO, 2002; BUKKA, 1994; ERHAN, ISBELL, 1997). Outra possibilidade é a formação de cristalitos (a 4°C), que provocariam um aumento da viscosidade, principalmente a baixas taxas de cisalhamento (ERHAN, KLEIMAN, ISBELL, 1995; ERHAN, KLEIMAN, ISBELL, 1993; LEREKER, ESTRADA, BONOLI, 2003; AGBENYEGA, CLAYBOURN, ELLIS, 1991).

Um comportamento semelhante é observado na estocagem do biodiesel. O biodiesel é um combustível alternativo derivado da transesterificação de óleos vegetais com álcoois simples formando ésteres graxos. Logo, da mesma maneira que os fluidos de perfuração, as propriedades do biodiesel dependem do óleo escolhido como matéria-prima, devido a sua constituição em ácidos graxos

(DURÁN, LAPUERTA & FERNÁNDEZ, 2006). Sabe-se hoje que o biodiesel sofre degradação se estocado a temperaturas altas (em torno de 40⁰C), na presença de ar e de água, esta última, por provocar a hidrólise dos ésteres graxos. Se o biodiesel contiver alta quantidade de ácidos graxos insaturados, tende a polimerizar formando uma goma bem viscosa. Em baixas temperaturas, ou em lugares de clima frio, pode cristalizar prejudicando o funcionamento do motor de carros que utilizam biodiesel, juntamente com diesel, como combustível por causarem problemas como entupimento da bomba de combustível (LEUNG, KOO & GUO, 2006).

Neste trabalho foram sintetizados ésteres graxos de óleos vegetais, utilizando-se óleos de soja, palma e coco de babaçu, que possuem diferentes proporções de ácidos graxos em sua constituição, e também o oleato de metila. Estes ésteres foram avaliados quanto à tendência a sofrer hidrólise alcalina nas condições de temperatura e pH da perfuração. Os produtos destas reações foram submetidos à análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H), espectroscopia no infravermelho (IV) e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

O oleato de metila foi avaliado quanto à tendência de sofrer oxidação e dimerização. Os produtos destas reações foram submetidos a análises reológicas de viscosidade, calorimetria diferencial de varredura (DSC), cromatografia por permeação em gel (GPC) e espectroscopia no infravermelho (IV).

II. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi estabelecer as condições em que o oleato de metila, um dos principais componentes da fase contínua de um fluido de perfuração a base de ésteres metílicos de soja, sofre reação de dimerização, contribuindo para o aumento da viscosidade do fluido. Outro objetivo foi avaliar a atuação de antioxidantes na inibição ou diminuição da formação desses dímeros.

Neste trabalho também foi estudado o efeito das características estruturais dos componentes principais, em ácidos graxos, dos óleos vegetais utilizados, como tamanho de cadeia e a presença de insaturação, na cinética de hidrólise alcalina dos ésteres metílicos desses óleos.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é apresentar os conceitos básicos referentes aos fluidos de perfuração e o estado da arte das reações de dimerização e hidrólise que são os temas principais deste trabalho.

III.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os principais fluidos de perfuração eram constituídos de uma mistura de água e argila chamada lama de perfuração. Com os avanços tecnológicos e de pesquisas nesta área, estes fluidos passaram a ser formados por misturas complexas de sólidos, líquidos e aditivos químicos, tornando-se um elemento essencial na perfuração de poços de petróleo (DARLEY, 1988). Eles representam de 5 a 15% do custo da perfuração, mas podem causar sérios problemas durante a operação (BLOYS et al, 1994).

Durante a perfuração de um poço de petróleo, o fluido de perfuração circula num sistema fechado, sendo bombeado pelo interior da coluna de perfuração, passando pela broca, e voltando para a superfície pelas laterais do poço, o anular. Em seguida o fluido passa por peneiras e centrífugas para a retirada dos cascalhos. Caso haja necessidade, o fluido sofre uma rápida correção em sua formulação e volta para o tanque de onde será novamente bombeado para o poço. A figura 1 representa o caminho percorrido pelo fluido de perfuração durante este processo.

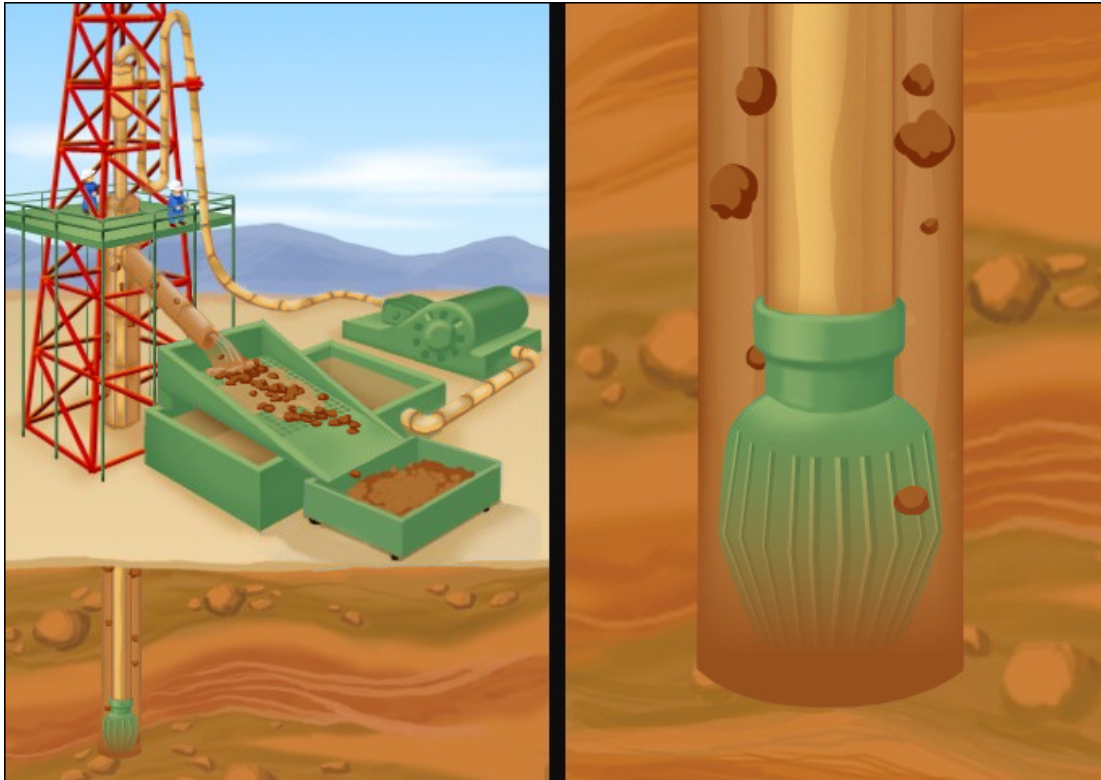


Figura 1: Esquema do caminho do fluido durante a perfuração.

Uma das propriedades mais importantes dos fluidos é a pseudoplasticidade, ou seja, a capacidade de apresentar alta viscosidade a baixas taxas de cisalhamento para que seja capaz de suspender os cascalhos durante as paradas da broca ou cimentação do poço. Da mesma maneira, também deve ter viscosidade suficientemente baixa para ser bombeável durante o processo de perfuração, quando a broca está em movimento. Dessa forma, o fluido apresenta alta viscosidade em baixas taxas de cisalhamento e baixa viscosidade em altas taxas de cisalhamento, ou seja, um comportamento pseudoplástico (SRIVASTADA e PRASAD, 2001; HOLAWAY, 2002; BLOYS et al, 1994).

Os fluidos são de enorme importância, pois devem garantir uma perfuração segura e rápida, e para isso, devem apresentar algumas funções essenciais:

- Suspender e remover os cascalhos formados durante a perfuração;
- Limpar, lubrificar e resfriar a broca e a coluna;

- Garantir a estabilidade química e mecânica do poço e estabilizar as paredes do poço;
- Transmitir potência hidráulica à broca;
- Controlar a penetração de filtrado na formação;
- Equilibrar as pressões exercidas pelas formações;
- Evitar danos à formação.

Existem dois tipos básicos de fluidos, de acordo com sua composição e com a fase contínua ou dispersante: os de base aquosa e os de base orgânica, que pode ser mineral ou sintética, estes compostos principalmente por ésteres graxos de óleos vegetais (HOLDWAY; 2002; BURKE, VEIL, 1995; CHILINGARIAN, 1981).

O alto custo das perfurações de poços em águas profundas requer a utilização de fluidos de alta qualidade e economicamente viáveis. Em cada etapa da perfuração é utilizado um fluido diferente com diferentes propriedades, apropriado ao tipo de rocha a ser perfurada e à geometria da etapa. A necessidade de tecnologias especiais nas operações e perfurações em águas profundas resultou numa gama de novos constituintes para os fluidos de perfuração (WENGER et al; 2004). Poços com altos ângulos de inclinação, em condições de altas temperaturas e pressões, e longas seções horizontais fazem com que a escolha do fluido seja mais rigorosa (BLOYS et al, 1994).

Os fluidos a base de água possuem como fase contínua e o principal componente a água, além de aditivos químicos e argilas empregadas na formulação (DARLEY, 1988). Eles são muito usados na perfuração de poços horizontais ou nas fases I, II, III e V de um poço, como se pode ver na figura 2.

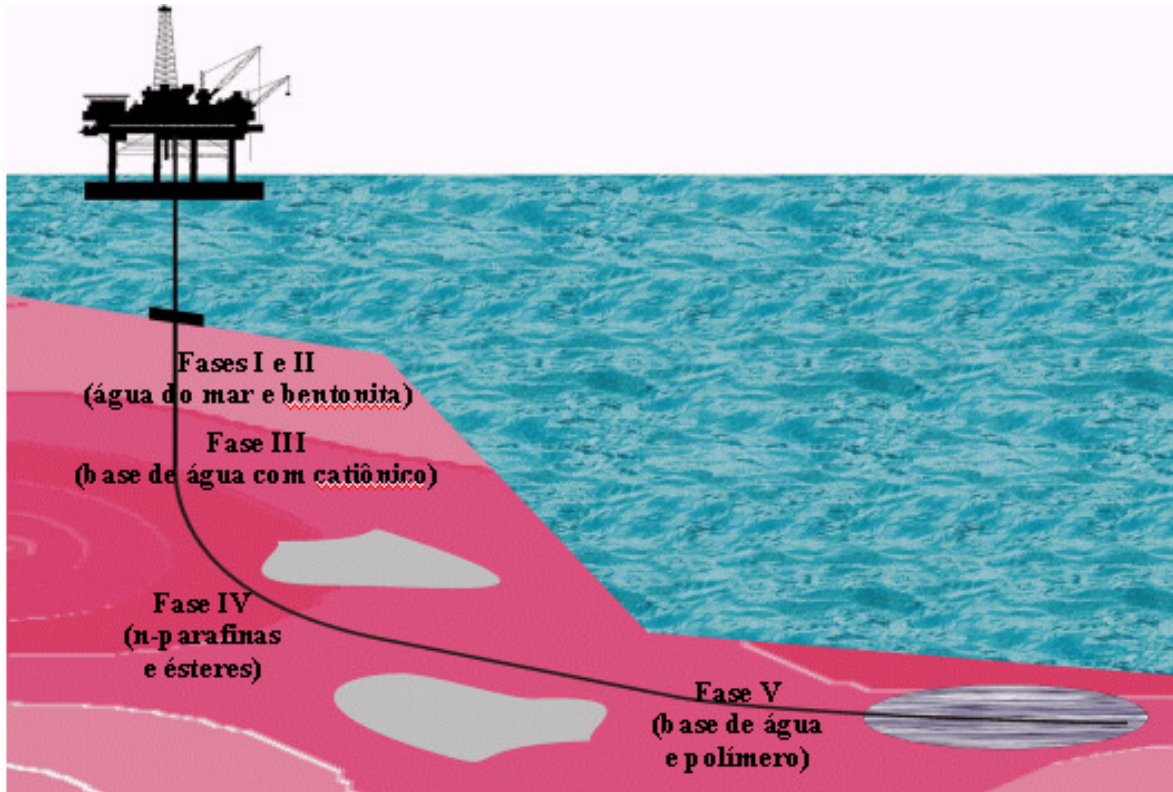


Figura 2: Esquema das fases de perfuração de um poço.

Os fluidos de base orgânica (sintéticos ou a base de óleo) são fluidos de emulsão inversa (água em óleo) e são utilizados principalmente na fase IV da perfuração, a fase de ganho de ângulo (ver figura 2). Nesta fase é necessário que o fluido tenha uma boa lubricidade (BUREAU, DEFIOLE, HEMPTINNE, 2002; BURKE, VEIL, 1995).

Cada um dos componentes do fluido tem uma função específica. A figura 3 representa o interior da coluna de perfuração. Os sólidos são suspensos pela fase contínua dos fluidos e a fase descontínua do fluido exerce funções críticas. Emulsificantes permitem que a fase descontínua seja dispersa na fase contínua e surfactantes ajudam a manter a umidade dos cascalhos durante a perfuração (WENGER et al; 2004).

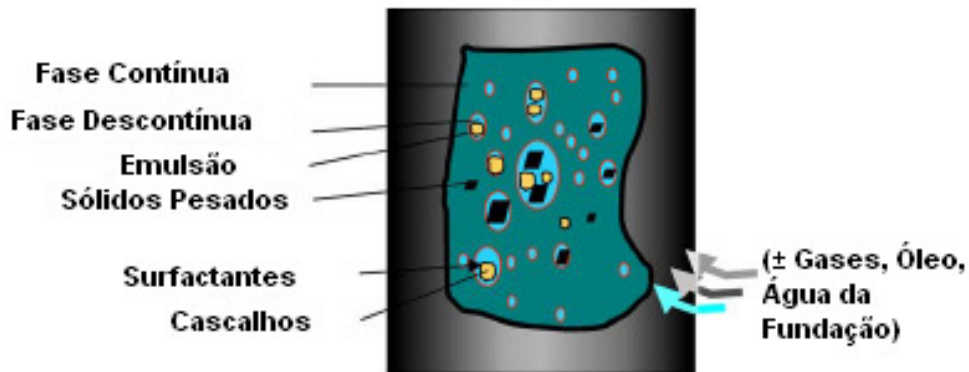


Figura 3: Representação do interior da coluna durante a perfuração.

III.2.1 Fluidos de base orgânica

Os fluidos de base orgânica são muito usados nas perfurações em águas profundas, particularmente na fase IV (figura 2). Nesta fase é importante que o fluido tenha propriedades lubrificantes. Além disso, nesta fase, folhelhos não consolidados e argilas reativas são comumente encontrados. Estes tipos de rocha poderiam sofrer o ataque pela água dos fluidos de base aquosa (WENGER et al; 2004; RIBEIRO et al, 2006). No início, o diesel era utilizado como base deste tipo de fluido, entretanto, em função das grandes pressões por parte de entidades ambientais no sentido de restringir o uso de fluidos considerados tóxicos e não biodegradáveis, ele vem sendo substituído por fluidos de base orgânica sintética, como os de ésteres de óleos vegetais (BUREAU, DEFIOLLE, HEMPTINNE, 2002; BURKE, VEIL, 1995; BLOYS et al, 1994).

A figura 4 mostra a composição de um fluido a base de óleo.

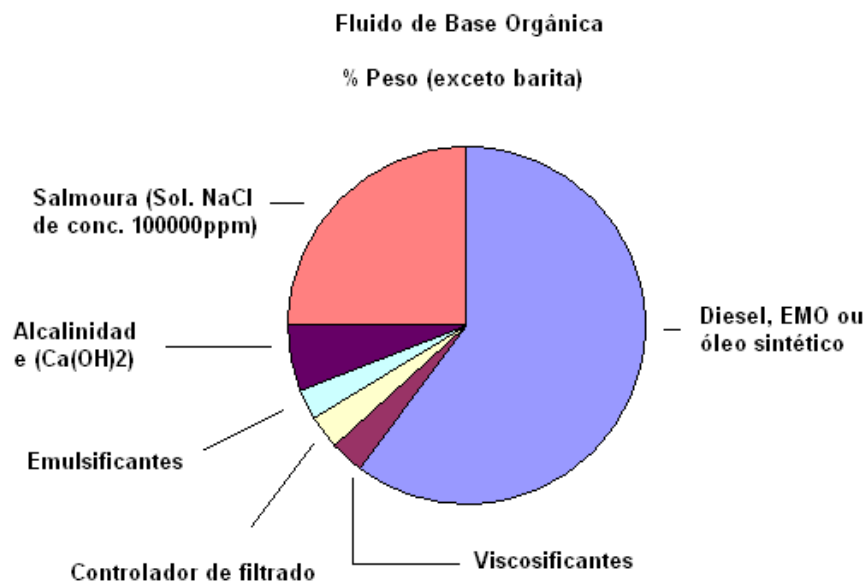


Figura 4: Composição típica de um fluido de base orgânica.

A fase aquosa (descontínua) é dispersa na fase orgânica (contínua) com o auxílio de emulsificantes, além de outros aditivos, como redutores de filtrado, reserva alcalina, viscosificantes e agentes adensantes (dos REIS, 2003).

Existem três tipos fundamentais de base orgânica:

- **Diesel:** são provenientes do refino de óleo cru ou do processo de destilação, com a presença de compostos de alto peso molecular e também de biomarcadores. A figura 5 mostra um típico cromatograma de íons totais da base desta classe de fluido.

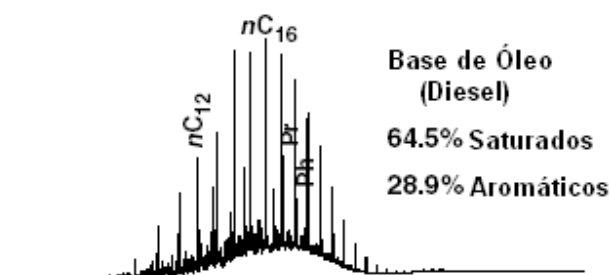


Figura 5: Cromatograma de íons totais típico de base de óleo diesel.

- **EMOs:** Os EMOs (do inglês Enhanced Mineral Oil) são compostos por um diesel altamente refinado aonde foi removida a maior parte dos hidrocarbonteos aromáticos (apenas 1-2% restantes). Os EMOs apresentam melhores propriedades que o diesel. A figura 6 mostra um cromatograma típico de íons totais deste tipo de base para fluido.

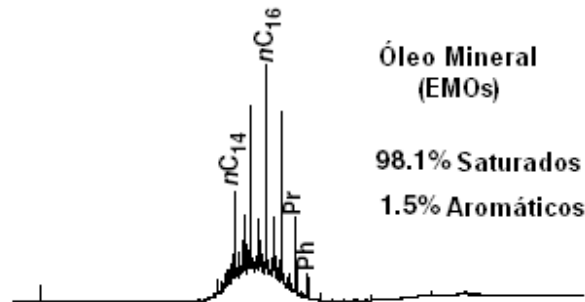


Figura 6: Cromatograma de íons totais típico de base de óleo mineral.

- **Sintéticos:** São, de uma maneira geral, compostos por ésteres metílicos de óleos vegetais, como o de soja. A base pode ser composta também por olefinas ou éteres e possuir insaturações ou grupos funcionais que sejam biodegradáveis. A figura 7 mostra um típico cromatograma de íons totais da base de dois destes tipos de fluido (ésteres e olefinas).

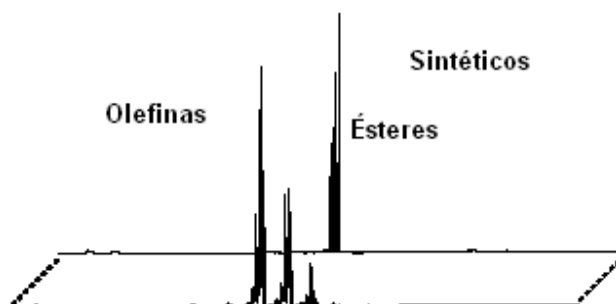


Figura 7: Cromatograma em 2D de íons totais típico de base de ésteres e de olefinas sintéticas.

As características principais dos fluidos a base de ésteres são a inércia à folhelhos reativos, uma boa lubricidade, biodegradabilidade, uma baixa solubilidade de sais inorgânicos, baixa toxicidade, além de custo elevado, tendência à hidrólise e instabilidade térmica (CHILINGARIAN, 1981).

De acordo com as regulamentações impostas por órgãos ambientais, todo fluido deve ser submetido a testes de biodegradabilidade em sedimentos marinhos (Federal Registry Vol. 66, No. 111, Friday, June 8, 2001/Rules and Regulations/30807). Nestes testes, são utilizados sistemas de ensaios em que os fluidos de base sintética são degradados por microrganismos marinhos, em condições aeróbias e anaeróbias.

Nos fluidos sintéticos a base de ésteres, estes podem variar em termos de composição e tamanho, de acordo com o óleo vegetal utilizado em sua produção. Estudos mostraram que a estrutura química dos ésteres, isto é, o tamanho, número de ramificações e de insaturações, tanto da cadeia do ácido como da cadeia do álcool, pode influenciar na biodegradabilidade do fluido e, possivelmente, afetar seu uso em determinadas localidades de perfuração (ROBERTS, HERMAN, SANTALLA; University of Houston). Roberts, Herman e Santalla mostraram que ésteres menores, como C8 e C14 (número de carbonos da cadeia ácida), são mais facilmente biodegradados que ésteres maiores, como C18 e C20.

Os principais óleos vegetais utilizados na formulação de fluidos são os óleos de coco de babaçu, de milho, soja e palma, sendo o óleo de soja o mais utilizado. Tendo isso como base, dos Reis (2002), em sua dissertação de mestrado, estudou a composição dos óleos vegetais e a formulação de fluidos de perfuração a partir dos ésteres metílicos formados na transesterificação dos ácidos graxos do óleo com metanol. Verificou-se que, após a transesterificação, os principais ésteres metílicos obtidos do óleo de soja são o palmitato de metila (C16:0), estearato de metila (C18:0), oleato de metila (C18:1) e linoleato de metila (C18:2).

Outro parâmetro muito importante é o comportamento reológico. Reologia é a ciência que estuda o modo como sólidos, líquidos e gases se deformam ou

escoam, quando submetidos a forças externas. A relação entre tensão e taxa de cisalhamento é a forma com que o comportamento reológico de líquidos considerados viscosos é definido (DARLEY, 1988). A maior aplicação das propriedades reológicas para elucidar o comportamento dos fluidos de perfuração é solucionando problemas de erosão e limpeza do poço, suspensão dos cascalhos, cálculos hidráulicos e tratamento do fluido (CHILINGARIAN, 1981). Por isso, a reologia dos ésteres graxos constituintes dos fluidos de perfuração de base sintética é de grande importância e vem sendo muito estudada, tendo grande destaque na análise do comportamento dos fluidos, e ajudando nas conclusões a respeito da influência das características estruturais dos ésteres.

Encontrou-se uma relação entre a geometria dos ésteres e sua reologia (SRIVASTADA e PRASAD, 2001, CHILINGARIAN, 1981). Materiais fluidos, de uma maneira geral, podem se classificar quanto à suas características reológicas, como newtonianos e não-newtonianos. Os fluidos com comportamento newtoniano têm sua viscosidade independente da taxa de cisalhamento, sendo influenciada apenas pela temperatura e pressão (MACHADO, 2002). Este tipo de fluido é definido matematicamente pela equação de Newton

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

onde a razão entre tensão e taxa de cisalhamento ($\tau / \dot{\gamma}$) é uma constante e η é o coeficiente de viscosidade, conhecido como viscosidade dinâmica absoluta. Os fluidos Não-Newtonianos tem sua viscosidade variando com a taxa de cisalhamento, ou seja, a razão $\tau / \dot{\gamma}$ desses fluidos não é uma constante (SRIVASTADA & PRASAD, 2001, CHILINGARIAN, 1981). Nos fluidos pseudo-plásticos a viscosidade aumenta com a diminuição da taxa de cisalhamento (SRIVASTADA & PRASAD, 2001; MACHADO, 2002). Os fluidos de perfuração devem formar um gel (alta viscosidade) sob condições estacionárias, isto é, a baixas taxas de cisalhamento, e retomar sua fluidez (baixa viscosidade) quando sob condições dinâmicas e de altas taxas de cisalhamento (CHILINGARIAN, 1981). É importante que os fluidos usados na perfuração de poços de petróleo apresentem um comportamento pseudoplástico, para garantir a suspensão dos cascalhos durante os períodos de interrupção da perfuração.

III.3 BIODIESEL

A maior parte da necessidade energética mundial é suprida pelas fontes de petróleo e de gás natural. O diesel é um combustível essencial para o desenvolvimento econômico dos setores industrial e agrícola de um país devido ao seu grande uso em transportes, tratores e também na indústria. A alta demanda de energia em um mundo industrializado, assim como no setor doméstico, causa graves problemas de poluição em função do freqüente uso de combustíveis fósseis. Isto tem provocado um aumento no interesse em se desenvolver fontes de energia renováveis, com poucas limitações de uso e menor impacto no meio ambiente. Uma fonte de energia alternativa tem que ser de alta tecnologia, economicamente competitiva, ambientalmente correta, e de matéria-prima disponível, ou seja, de fácil acesso e de preferência, renovável. Um exemplo disso é o biodiesel, que usa óleos de plantas, vegetais ou de sementes, como matéria-prima. É um combustível não tóxico e biodegradável (MEHER, SAGAR, NAIK; 2006). Dessa forma, o biodiesel é o substituto mais provável do diesel, já para os próximos anos, em função do seu baixo impacto ambiental e da iminente exaustão das reservas mundiais de petróleo (SCHUCHARDT, SERCHELI & VARGAS, 1998).

Quimicamente os óleos vegetais / gorduras consistem em moléculas de triglicerídeos de três ácidos graxos de cadeia longa unidos por ligações éster a uma única molécula de glicerol. Esses ácidos graxos diferem quanto ao tamanho da cadeia hidrocarbônica, número, orientação e posição das ligações duplas. Os óleos vegetais apresentam algumas desvantagens, como alta viscosidade, baixa volatilidade, problemas associados às propriedades lubrificantes, como a gelatinização e reatividade das cadeias hidrocarbônicas insaturadas (MA & HANNA, 1999). Esses problemas estão associados às grandes moléculas de triglicerídeos e seus altos pesos moleculares. Assim, eles dificilmente podem ser usados diretamente como combustível, tendo então que sofrer pequenas transformações químicas, como transesterificação, pirólise ou emulsificação.

O biodiesel, assim como o fluido de perfuração de base orgânica, é formado por ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa, sintetizados a

partir da transesterificação de triglicerídeos com metanol (ou outros álcoois) ou pela esterificação dos ácidos graxos (MEHER, SAGAR, NAIK, 2006; LIANG et al, 2006; TATE et al, 2006). Logo, sua composição tem efeito significativo na viscosidade e oxidação do biodiesel.

Estudos mostraram que o biodiesel é mais suscetível à oxidação que o diesel, e um dos motivos pelo qual isto acontece são as condições e o período de tempo utilizados na armazenagem. LIANG et al (2006) mostrou que a estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos de óleo de soja é um pouco melhor que a dos ésteres etílicos. Entretanto, o uso de antioxidantes naturais ou sintéticos pode retardar a sua oxidação. Neste estudo, mostrou-se que os antioxidantes sintéticos, como butil-hidroxitolueno (BHT) e terc-butil hidroquinona (TBHQ), possuem melhores propriedades antioxidantes que os naturais, como α -tocoferol. A função de um antioxidante é impedir ou retardar a taxa de oxidação dos compostos, interrompendo a propagação dos radicais livres formados. A figura 8 mostra as estruturas destes três antioxidantes sintéticos.

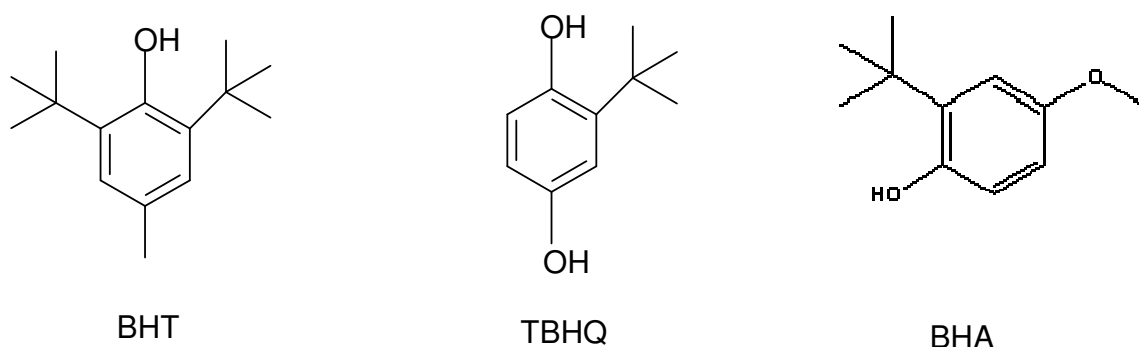


Figura 8: Estruturas de BHT, TBHQ e BHA.

O TBHQ apresenta melhores propriedades antioxidantes em função do fato da sua estrutura molecular possuir dois grupos hidroxila ligados ao anel aromático, oferecendo um maior número de sítios de formação de complexos entre os radicais livres e o antioxidante na forma de radical, quando comparado com o BHT, que possui apenas uma hidroxila ligada ao anel aromático.

Outra propriedade de igual importância é a viscosidade. Assim como para os fluidos de perfuração, a viscosidade tem grande influência no desempenho do biodiesel como combustível, pois é importante no bombeamento e circulação deste pelo motor da máquina. A alta viscosidade do biodiesel, comparada à do diesel, promove uma excelente atividade lubrificante, contudo prejudica a atomização do combustível. TATE et al (2006) estudou o efeito da temperatura na viscosidade de ésteres metílicos de óleo de canola e soja e verificou que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Da mesma forma, ésteres metílicos, componentes do biodiesel, apresentam comportamento newtoniano em temperaturas usuais de trabalho, contudo, em temperaturas baixas (em torno de 5°C) apresentam comportamento pseudoplástico (MA & HANNA, 1999).

III.4 REAÇÃO DE OBTENÇÃO DOS ÉSTERES GRAXOS

Há alguns anos os ésteres graxos têm se mostrado muito úteis para as indústrias químicas, especialmente os ésteres metílicos. Estes são utilizados como precursores para a síntese de produtos químicos que atuam como viscosificantes e plastificantes (as alcanóaminas), e álcoois graxos usados como aditivos em fármacos e cosméticos, e agentes lubrificantes (SCHUCHARDT, SERCHELI & VARGAS, 1998).

A conversão de ácidos carboxílicos em ésteres é uma das reações orgânicas fundamentais da química e está muito bem descrita na literatura (MORRISON, 1994; CAREY, F. A. & SUNDBERG, R.J., 2000). Dois mecanismos são considerados para descrever os processos de esterificação e transesterificação. O procedimento mais comum na esterificação é a catálise ácida, com o uso de um agente acilante (catalisador) que seja mais reativo que o ácido carboxílico e seus ésteres. Cloretos de ácidos, anidridos e ácidos inorgânicos como H_3PO_4 , H_2SO_4 e $R - SO_3H$ reagem rapidamente com hidroxilas e grupos amina para dar ésteres e amidas, respectivamente, pois são doadores de prótons (SANCHEZ, N. et al, 1992, MORRISON, BOYD, 1994; CAREY, F. A. & SUNDBERG, R.J., 2000).

O mecanismo geral já está estabelecido. A espécie nucleofílica é adicionada à carbonila, seguida da eliminação do carboxilato (-OCH₃). Halogenetos de acila e anidridos são reagentes acilantes reativos em função da combinação do efeito polar do halogênio ou substituinte do oxigênio, que aumentam a reatividade da carbonila, e a facilidade com que o intermediário tetraédrico pode atuar como um bom grupo de saída.

A conversão do ácido carboxílico e do álcool em éster via catálise ácida, é freqüentemente chamada de esterificação de Fischer (figura 9).

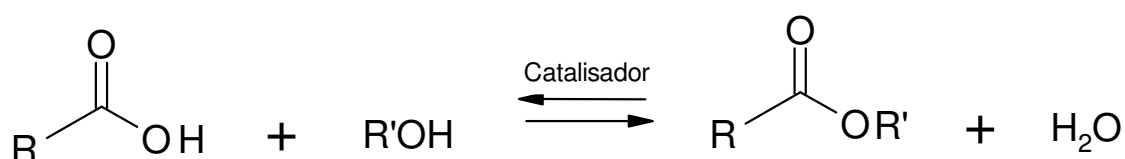


Figura 9: Esquema geral da reação de esterificação.

Esse é um processo de equilíbrio e há duas maneiras de se conduzir esta reação. Para deslocar o equilíbrio da reação na direção da formação do éster desejado, um excesso de álcool deve ser adicionado ao meio reacional (CAREY, F. A. & SUNDBERG, R.J., 2000). Outra solução é adicionar um solvente azeotrópico, como tolueno, e retirar a água com o uso de um Dean Starck. Dessa forma, o componente de menor ponto de ebulição, que é o azeótropo água-tolueno, será retirado do meio à medida que se forma. Assim, a água vai sendo retirada e obtém-se um alto rendimento na reação. (MORRISON, BOYD, 1994).

A transformação de ácidos graxos nos monoésteres graxos correspondentes pode ser feita utilizando-se monoálcoois como metanol, propanol, butanol, 2-etil-hexanol, octanol, entre outros (DUFAURE, C. L. e MOULOUNGUI, Z., 2000; SAWOMIRSKI, 1975; MEFFERT, A., 1984). Estas reações são de grande interesse para a indústria por sua variedade de aplicações na produção de solventes para cosméticos e de lubrificantes, além de aditivos para as indústrias plástica, alimentícia, de fármacos, detergentes, têxtil e tratamento de metais (BAUER et al, 1990). Para algumas dessas aplicações são

utilizados os ésteres provenientes de óleos como babaçu, mas devido ao alto custo, os ésteres destes óleos estão sendo substituídos pelos ésteres sintéticos (ZAIDI et al, 2002). Por isso as reações de esterificação são muito importantes na indústria.

A reação de transesterificação consiste na substituição da cadeia alcoólica de um éster A por um outro álcool, que atua como reagente, formando um éster B, e pode ser catalisada por bases ou ácidos. Esta reação também é de equilíbrio, então deve-se usar grande excesso de álcool, ou ainda retirar um dos produtos à medida que é formado, para deslocá-la no sentido de formação do produto e obter maior rendimento. Na presença de excesso de álcool, a reação torna-se de pseudoprimeira ordem e a reação reversível, de segunda ordem (MORRISON, Boyd, 1994; MEHER, L.C. et al, 2006). É também um processo muito utilizado na formação de ésteres metílicos de óleos vegetais, utilizados na produção de biodiesel e de fluidos de perfuração de base orgânica sintética (STAVARACHE et al, 2005; MA & HANNA, 1999).

A reação de transesterificação de óleos vegetais pode ser um processo de catálise ácida ou alcalina. A catálise ácida é usada geralmente quando ácidos graxos livres estão presentes no óleo vegetal. Entretanto, o tempo de reação é muito longo, cerca de 48 – 96 horas, e um grande excesso de álcool na razão 20:1 (álcool:óleo) é requerido. A catálise alcalina pode formar uma espécie de “sopa” que aumenta a área de reação por fazer com que os componentes se misturem mais facilmente. Para isso ocorrer o aquecimento deve ser eficiente (STAVARACHE et al, 2005).

A literatura descreve a reação de esterificação do ácido oleico com 2-etil-hexanol, tendo o ácido para-tolueno sulfônico como catalisador e xileno como solvente azeotrópico (DUFAURE, MOULOUNGUI, Z., 2000; SAWOMIRSKI, 1975). Foram realizadas três reações, sendo a primeira com ácido para-tolueno sulfônico como catalisador e xileno como solvente azeotrópico, a segunda apenas com o ácido para-tolueno sulfônico como catalisador e a terceira sem as duas substâncias, apenas com o ácido oleico e com o álcool. Observou-se que nas três

reações o azeótropo da mistura binária xileno / água foi obtido a 140°C, e a mistura reacional foi mantida a 170°C em todas as reações estudadas. Contudo, o maior rendimento foi obtido sem a adição de catalisador, a cinética foi mais rápida e a reação se completou em 280 minutos a 170°C, quando o meio reacional continha excesso do álcool utilizado como reagente (DUFAURE, MOULOINGUI, Z., 2000).

ZAIDI et al, 2002, realizou um estudo com a reação de esterificação de ésteres de ácidos graxos de cadeias longas e curtas, catalisada por biocatalizadores em meio não aquoso. Comparados com os ácidos minerais, geralmente utilizados como catalisadores nessas reações, o uso de enzimas como as lípases, oferece muitas vantagens significativas, entre elas a possibilidade da reutilização da enzima. Verificou-se que é possível fazer a síntese de ésteres de ácidos graxos, de cadeia longa ou curta, sejam eles saturados ou insaturados, usando uma lipase nylon-imobilizada de *C. rugosa* em n-hexano. Também foi observada uma correlação entre os parâmetros cinéticos e o tamanho da cadeia dos substratos. Observou-se que a reação de esterificação do ácido oleico com um álcool ocorre com uma taxa menor que a mesma reação com o ácido butírico. Isto indica que o tamanho da cadeia e a estrutura do ácido têm influência na velocidade desta reação. Assim, quanto maior a cadeia hidrocarbônica do ácido, mais lenta é a reação de esterificação. Isto ocorre também se houver a presença de uma insaturação. A concentração de substrato também tem grande influência na velocidade de esterificação devido à inibição da atividade catalítica da enzima causada pela diminuição do pH da mistura reacional e pela inibição competitiva dos reagentes.

O mecanismo desta reação consiste no encontro do ácido graxo com a enzima formando um complexo ácido, seguido da perda de água. O complexo ácido sofre isomerização e forma com o álcool um complexo binário lipase - éster, que finalmente, libera o éster e a enzima (ZAIDI et al, 2002).

A respeito de ésteres metílicos de ácidos graxos, muito usados neste trabalho, SRIVASTADA e PRASSAD, 2001, realizaram experimentos para investigar o comportamento reológico desses ésteres de óleo de soja e de

mostarda em temperaturas de -3°C à 15°C , com rotação de 6 a 60 rpm por 20 minutos. Estes ésteres foram preparados a partir da transesterificação desses óleos vegetais com metanol, e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador básico, durante uma hora à 70°C . Foi utilizada uma razão de metanol e óleo de 6:1 e hidróxido de sódio na concentração de 0,5%p/v. O metanol que não reagiu foi retirado por destilação. Um fato de grande importância, observado nesse estudo, foi que o álcool e os ácidos graxos formam duas fases quando misturados no processo de transesterificação de óleos vegetais. Então, a agitação tem a função de aumentar a superfície de contato entre esses reagentes, resultando num aumento de transferência de massa e alterando a cinética de transesterificação, acelerando a reação. Eles mostraram que os ésteres metílicos de óleos vegetais têm um comportamento newtoniano a temperaturas acima de 5°C , entretanto em temperaturas menores que 5°C eles se comportam como fluidos pseudoplásticos. O comportamento não newtoniano foi observado à temperatura de -3°C . Cardoso (2002), também verificou que com a diminuição da temperatura nos ensaios reológicos, ocorria um aumento da viscosidade dos ésteres estudados, com um aumento na viscosidade a baixas taxas de cisalhamento. O efeito da estrutura dos ésteres, como o tamanho da cadeia hidrocarbônica do ácido carboxílico e do álcool e a presença de insaturação, tem importante influência na viscosidade destes. Verificou-se que, de uma maneira geral, quanto maior for o segmento hidrocarbônico presente na molécula, maior será a viscosidade do éster. Observou-se que a presença de uma insaturação aumenta o valor da viscosidade, mas a presença de duas ou três insaturações ou a ausência delas abaixam este valor (ALTOÉ, 2003; CARDOSO, 2002).

III.5 REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE ÉSTERES

A hidrólise de ésteres carboxílicos é de grande importância para vários segmentos da química como bioquímica e química orgânica. Alguns estudos se baseiam nesta reação, como é o caso do desenvolvimento de inseticidas e de

antibióticos capazes de catalisar a reação de hidrólise da cocaína (ZHAN, LANDRY, and ORNSTEIN, 1996). Até o início do século XX não era evidente que a hidrólise de ésteres estava sujeita à catálise ácido-base clássica. Em meados dos anos 30, estudos realizados com acetato de etila sugeriram a ação destes catalisadores na hidrólise desta substância, além da catálise ácida na esterificação de vários ácidos em soluções alcoólicas (JENCKS & CARRIUOLO, 1961).

O mecanismo mais comum da hidrólise alcalina em fase aquosa é o catalisado pelo íon hidróxido (OH^-), como mostrado na figura 10, que é composto de duas etapas. A primeira consiste no ataque do íon hidróxido (OH^-) ao carbono da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), formando um intermediário tetraédrico, e na segunda etapa ocorre a decomposição deste intermediário nos produtos, o ácido carboxílico e o álcool ($\text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$, respectivamente). Logo, é uma reação cujo mecanismo é de segunda ordem, e a etapa limitante, na maioria dos casos, é a primeira. É sabido que as diferenças na velocidade de hidrólise dos ésteres dependem principalmente da velocidade de formação do intermediário tetraédrico, que é influenciada por fatores eletrônicos e estéricos (MORRISON, BOYD, 1994).

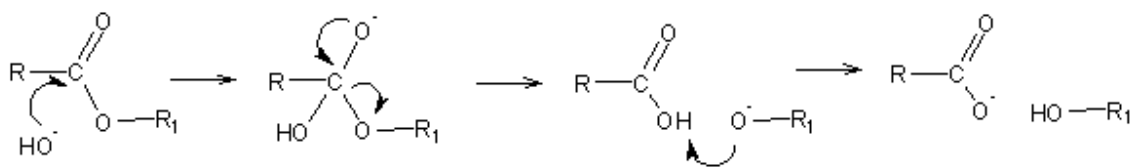


Figura 10: Mecanismo de hidrólise alcalina de ésteres.

Dados da literatura mostram que em fase gasosa a primeira etapa ocorre espontaneamente e a segunda etapa se torna a etapa limitante da reação de hidrólise. Isto mostra a importância do efeito do solvente na barreira de energia dessas reações (HORI, 1992; SHERER, TURNER, SHIELDS, 1995; CAI et al 1996).

Dessa forma, na hidrólise alcalina de ésteres a base funciona como catalisador nucleofílico e como agente de transferência de próton no complexo ativado. Ésteres, cujos substituintes da cadeia hidrocarbônica são aceptores de

elétrons, têm a hidrólise alcalina facilitada em função da estabilização da carga negativa do intermediário e do estado de transição que leva a este intermediário por esse tipo de substituinte. Estudos mostraram que em pH alto a hidrólise ocorre mais rapidamente (PLIEGO, RIVEROS, 1998).

O substituinte de cadeia hidrocarbônica apresenta um efeito estérico na esterificação de ácidos carboxílicos e nas hidrólises ácida e alcalina de ésteres (TAFT, 1956). Taft (1956) assumiu que este efeito nas reações é da mesma magnitude que o efeito estérico na hidrólise alcalina de ésteres. Verificou-se que há uma separação dos efeitos da polaridade e estérico do substituinte nestas reações. A equação 1 representa a hidrólise ácida de ésteres ou a esterificação de ácidos carboxílicos, onde ambas as reações dependem apenas do efeito estérico:

$$\log K_x = \Psi_A v_x + h_A \quad (1)$$

O efeito do substituinte na hidrólise alcalina de ésteres pode ser representado pela equação 2:

$$\log K_x = \alpha \sigma_{Ix} + \beta \sigma_{Rx} + \Psi_B v_x + h_B \quad (2)$$

$$\sigma_R = \sigma_P - \sigma_I \quad (3)$$

onde v é o parâmetro estérico relacionado com o raio de van de Waals de x , enquanto σ_I e σ_R representam o efeito elétrico localizado e delocalizado do grupo substituinte x . Quando Ψ_A é igual a Ψ_B , a teoria de Taft é justificada, mas se foram diferentes, a teoria não se aplica. Foi necessário testar esta teoria determinando os valores de Ψ_A e Ψ_B e aplicando a equação 2 na hidrólise alcalina de ésteres. Valores negativos indicaram que o efeito estérico é maior na hidrólise alcalina que na hidrólise ácida. Isto é particularmente relevante em função do fato do intermediário da hidrólise ácida ser diferente do da hidrólise alcalina, pela presença de dois prótons a mais. Pode ser que o estado de transição na reação alcalina seja mais parecido com o intermediário que o estado de transição na reação ácida.

Uma segunda explicação foi que a diferença entre Ψ_A e Ψ_B é causada pela diferença entre a solvatação dos dois estados de transição. Como o estado de transição da hidrólise ácida tem carga positiva, e o estado de transição da hidrólise alcalina tem carga negativa, e as reações foram estudadas em solventes

polares, para verificar se isto realmente ocorreria. Assim, estabeleceu-se que a teoria de Taft, em que efeitos estéricos são idênticos na esterificação e na hidrólise ácida de ésteres, e na hidrólise alcalina de ésteres é falsa (CHARTON, 1975).

A hidrólise ácida, ao contrário da alcalina, é reversível, conseqüentemente o mecanismo de hidrólise é o da esterificação só que no sentido oposto. Os ácidos minerais aceleram esses dois processos por protonarem o oxigênio da carbonila, tornando o carbono da mesma mais suscetível ao ataque nucleofílico, sendo, na hidrólise, uma molécula de água o nucleófilo e o álcool, o grupo de saída. Ocorre a formação de um intermediário tetraédrico também na hidrólise ácida (MORRISON, BOYD, 1994).

Outro tipo de hidrólise de ésteres é a hidrólise enzimática, como por exemplo a hidrólise das β -lactamas, onde a quebra do anel resulta na formação de um β -aminoácido (COLL et al, 1999).

Quanto à estrutura do éster, CHEN & MICHEAU (2002) fizeram um trabalho sobre a reação de hidrólise alcalina bifásica de ésteres aromáticos, por exemplo, benzoato de metila, de etila, de propila e de butila. Esta cinética é caracterizada por um longo período de indução, seguido de uma violenta aceleração. O tamanho e a estrutura da cadeia do éster influencia o comportamento desta reação. Conclui-se, então, que quanto maior a cadeia alifática do éster menor é sua solubilidade em água e, conseqüentemente, maior é o tempo de reação. Sendo assim, a etapa lenta dessas reações de hidrólise alcalina é a etapa de solubilização, seguindo uma lei de velocidades de ordem zero.

Uma segunda observação foi que a concentração de base no meio, e, portanto o pH, tem influência na velocidade de solubilização destes ésteres. Portanto, quanto maior o pH do meio, mais rápido será a solubilização e a reação de hidrólise alcalina.

Muitos tipos de processos de hidrólise de óleos e gorduras vêm sendo investigados e comercializados. A hidrólise comum, ou seja, via catálise ácida, básica ou enzimática, está sendo modificada para atender aos apelos da indústria, que necessita de procedimentos que não agridam ao meio ambiente e sejam mais

econômicos. Atualmente muitos estudos sobre a hidrólise em água supercrítica estão sendo realizados. A água para ficar no estado sub e supercrítico deve estar na faixa de temperatura de 150⁰C a 370⁰C e sob pressão de 0,4 a 22MPa. Nestas condições, a água pode atuar como catalisador ácido ou básico, e o meio reacional se torna homogêneo (KRAMMER & VOGEL, 2000; KHUWIJITJARU et al, 2004).

KHUWIJITJARU et al (2004) realizou um estudo para determinação da cinética de hidrólise de ésteres graxos que diferem quanto ao tamanho da cadeia do ácido carboxílico e do tamanho do segmento alcoíla em condições de água subcrítica. Neste trabalho, as reações de hidrólise foram realizadas em meio aquoso homogêneo usando um reator na faixa de temperatura de 210 – 270⁰C. Uma solução de éster graxo foi preparada com hexano e colocada num reator resistente a altas temperaturas e pressões. O hexano foi evaporado e a água foi adicionada. A análise foi feita por cromatografia em fase gasosa e o detector utilizado foi o de ionização em chama. As reações foram realizadas com octanoato, laurato, miristrato e palmitato de metila, e laurato de etila, propila e butila. Verificou-se que a hidrólise do palmitato de metila seguiu uma cinética mais lenta que a dos demais. Dessa forma, o aumento da cadeia hidrocarbônica do ácido original faz com que o éster siga uma cinética mais lenta. O mesmo foi observado para o segmento alcoíla, em que o laurato de butila seguiu uma cinética mais lenta que o laurato de propila, etila e metila, nesta ordem. Outra afirmação foi que a hidrólise em água sub e supercrítica segue uma cinética de primeira ordem e que quanto maior a temperatura do meio maior é a taxa de éster hidrolisado (KHUWIJITJARU et al, 2004).

III.6 REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO

Após estudos de biodegradabilidade dos óleos funcionais derivados do petróleo, tentou-se então substituí-los pelos óleos vegetais, tais como o de soja, pois estes apresentam excelentes propriedades de lubricidade e biodegradabilidade, como foi previamente mencionado. Entretanto, possuem baixa

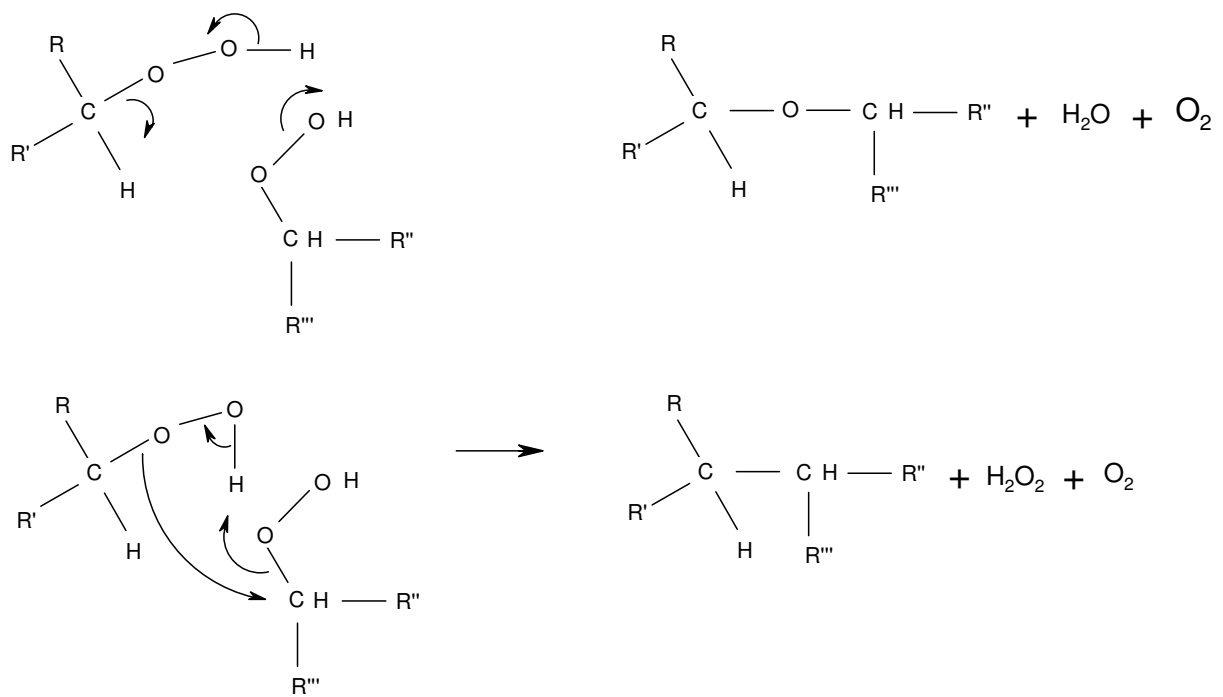
estabilidade térmica e desempenho ruim em baixas temperaturas (CERMAK & ISBELL, 2002; LERCKER et al, 2003).

Os ácidos graxos insaturados podem sofrer oxidação gerando inúmeros produtos, dependendo do mecanismo que a reação segue. O estágio inicial da oxidação da olefina é o ponto principal para a elucidação do mecanismo de decomposição dos hidroperóxidos. Em geral, esses hidroperóxidos formam ligações O-O, gerando um radical alcoóxi ou um radical hidróxi em que é requerida pouca energia para a clivagem desta ligação. Estes radicais podem reagir entre si, rearranjar e formar dímeros com ligações entre carbono-carbono ou carbono-oxigênio, e também oligômeros. Os dímeros podem ser simétricos, isto é, serem constituídos por unidades idênticas, ou assimétricos, constituídos por diferentes unidades. Diidro-dímeros são formados quando submetidos a temperaturas entre 65 – 210⁰C sozinhos, com oxigênio, ou sob irradiação gama (LERCKER et al, 2003).

Outros produtos possivelmente formados são ésteres epóxidos pelo mecanismo bimolecular, que envolve o ataque direto do radical peróxido, ou hidroperóxido, no carbono da ligação dupla. A presença de cis- e trans-9,10-epoxioctadecanoato é uma evidência adicional que ocorre o ataque direto do peróxido na ligação dupla do oleato de metila.

LERCKER et al (2003) estudou o comportamento termoxidativo do oleato de metila, em particular a formação de dímeros e epóxidos, analisando por cromatografia em fase gasosa (CG) e acoplada à espectrometria de massa por *íon-trap* (CG/MS-IT). Os dímeros foram sintetizados aquecendo-se 0,5 gramas do oleato de metila a 200⁰C por 30 minutos em um frasco selado de 2,0 ml. Em seguida, dímeros e epóxidos foram separados da mistura por extração em fase sólida (EFS).

A decomposição térmica de ácidos graxos produz fragmentos da molécula original e compostos de alto peso molecular, sendo este último o produto principal, com cerca de duas vezes o peso molecular da molécula original. A figura 11 apresenta o esquema de formação do dímero proposto neste estudo.



Substituintes		x	y
R	CH ₃ - (CH ₂) _x ou CH ₃ - (CH ₂) _x - CH = CH	6 ou 7	
R'	CH = CH - (CH ₂) _y - COOCH ₃ ou (CH ₂) _y - COOCH ₃		6 ou 7
R''	CH ₃ - (CH ₂) _x ou CH ₃ - (CH ₂) _x - CH = CH	6 ou 7	
R'''	CH = CH - (CH ₂) _y - COOCH ₃ ou (CH ₂) _y - COOCH ₃		6 ou 7

Figura 11: Esquema de reação de formação de dímero a partir da oxidação do oleato de metila.

É importante destacar que os ácidos graxos poliinsaturados são susceptíveis a polimerização e formação de goma causada pela oxidação durante a estocagem ou pela oxidação e polimerização quando em altas temperaturas e pressão de combustão do biodiesel (MA & HANNA, 1999).

Estolídeos são formados quando um ácido graxo se liga a outro ácido graxo pela insaturação, formando um éster oligômero. Os estolídeos de óleo de soja e seus ésteres vêm sendo pesquisados como aditivos para emprego em cosméticos, revestimento e lubrificantes biodegradáveis. A figura 12 representa a reação do ácido oléico para formação de estolídeos.

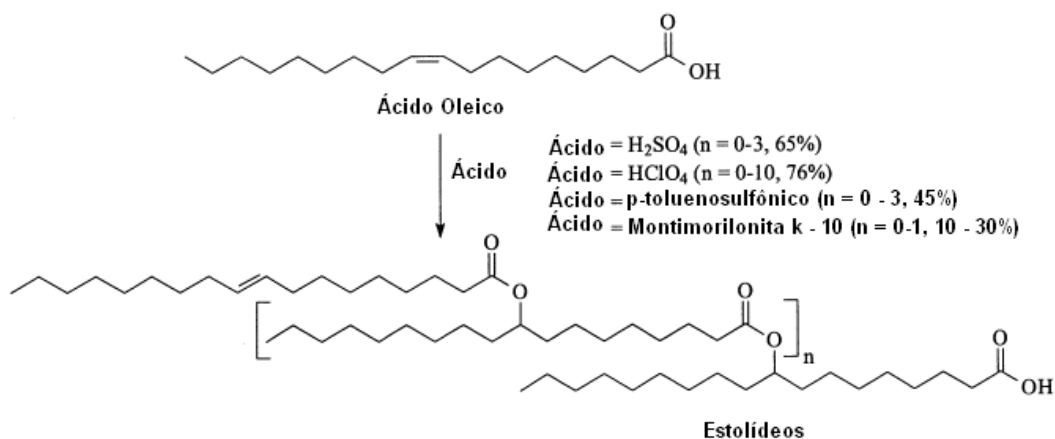


Figura 12: Esquema de formação do estolídeos do ácido oléico.

O número de estolídeos (EN) depende do número de moléculas de ácido graxo adicionadas (n) ao ácido graxo base, logo:

$$EM = n + 1$$

Estolídeo complexos sintetizados com ácido oleico e vários ácidos graxos saturados (do butírico ao esteárico) foram tratados com 0,4Eqg de ácido perclórico a 45^oC ou 55^oC para produzir uma nova classe de estolídeos saturados com melhores propriedades físicas, mesmo em baixas temperaturas. Essas novas características dos estolídeos complexos podem ajudar a eliminar problemas comuns associados aos óleos vegetais como fluidos. Um exemplo é a estabilidade frente à oxidação. Um estolídeo mono-oleico apresenta melhor etabilidade frente à oxidação que fluidos a base de óleos vegetais (CERMAK & ISBELL, 2003; CERMAK & ISBELL, 2002). Espera-se que os estolídeos saturados devam possuir melhor estabilidade com relação à oxidação que os insaturados, assumindo a mesma tendência do óleo de soja. Outra fonte de ácidos graxos saturados entre C12 e C14 para formação de estolídeos com boas propriedades em baixas temperaturas, é o óleo de coco.

Os estolídeos formados a partir dos ácidos graxos, por exemplo, tinham o ácido oléico como base e um ácido saturado no final da cadeia. Estolídeos são formados a partir do homo-oligomerização do carbocátion do ácido graxo insaturado, resultando na adição cruzada do oxigênio da carboxila com a olefina.

Esta condensação pode continuar, dependendo do número de moléculas adicionadas. Quando um ácido graxo saturado é adicionado à mistura reacional, a oligomerização termina com a adição deste ácido à olefina, já que o mesmo não possui nenhum sítio reacional para continuar a oligomerização. Assim, a formação do estolídeo é parada neste ponto (CERMAK & ISBELL, 2003).

Um dos catalisadores mais usados nas reações de dimerização de ácidos graxos insaturados para produção de dímeros, trímeros e oligômeros é a montmorilonita. A montmorilonita é o melhor catalisador heterogêneo segundo a literatura, e sua estrutura consiste em um filosilicato tetraédrico que contém sítios de substituição isomórfos em que Si^{4+} e Al^{3+} podem ser substituídos por Al^{3+} e Mg^{2+} na camada tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Cada cristal está agrupado em camadas paralelas entre si, (KOSTER et al, 1998; ANGEW, 1981; KAWAI et al, 2000; GALINDO-ROSALES & RUBIO-HERNÁNDEZ, 2006). A figura 13 apresenta a estrutura da montmorilonita.

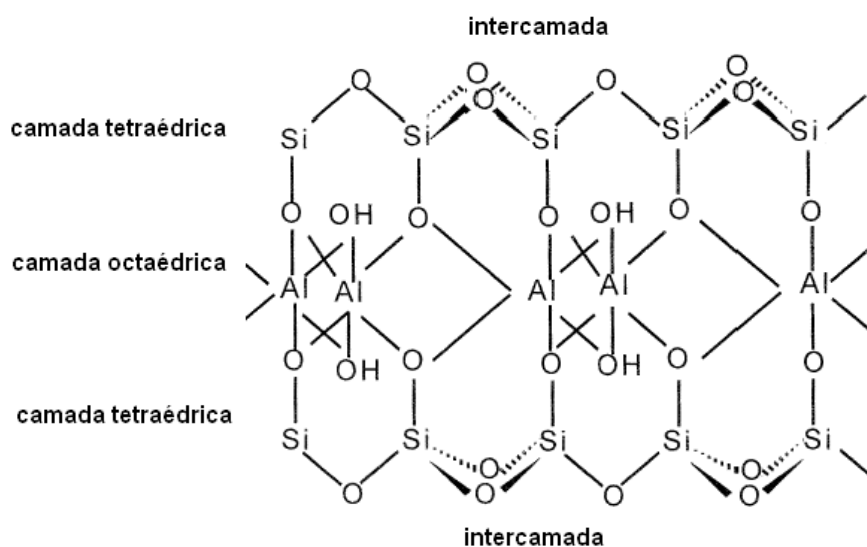


Figura 13: Estrutura da montmorilonita.

ANGEW (1981) estudou a montmorilonita como catalisador para reações de dimerização e oligomerização de ácidos insaturados. O autor observou que o catalisador com menores densidades de carga melhora o rendimento na formação

de dímeros de ácido oleico, significando que a densidade de carga contida no catalisador define suas propriedades catalíticas.

ANGEW (1981) mostrou também que quando a densidade de carga catiônica entre as camadas diminui, o dímero é preferencialmente formado. Isto porque a ligação dupla do ácido oleico fica em contato direto com a superfície da camada de silicato se ativando e fazendo com que a dimerização ocorra. Quando a densidade de carga é alta, as moléculas de ácido ficam separadas pelos cátions, dificultando a ocorrência da reação. Por outro lado, se for muito baixa possibilita a formação de trímeros e oligômeros, já que haverá um maior número de moléculas de ácido entrando em contato umas com as outras.

Em trabalho realizado por KOSTER et al (1998), foram feitas reações de dimerização com ácido oleico e oleato de metila, com 8% em peso de montmorilonita e 5% em peso de água, sob pressão de dois bar, por duas horas e temperatura de 255^oC. Verificou-se que a formação de dímero foi maior na reação com ácido, comparando-se com a do éster. Aparentemente, o grupo carboxílico do ácido oleico inibe a reação da dupla ligação, provavelmente pela competição da adsorção deste grupo com a do grupo carboxílico nos sítios ácidos da argila.

Os sítios catalíticos da argila encontram-se na superfície externa das partículas e entre as camadas de argila. Sabendo disto, em seu trabalho Koster et al (1998) também concluiu que a reação de dimerização ocorre no espaço entrecamadas da montmorilonita e não em sua superfície externa. Para isto utilizou nas reações tamanhos de partículas diferentes e com a presença de diferentes cátions no espaço entre as camadas. Verificou que, a taxa de dimerização não muda com o tamanho de partículas. Entretanto, dependendo do cátion presente na estrutura da argila, ocorrerá uma diferença nesta taxa, pois haverá influencia na distância entrecamadas a partir da quantidade de água utilizada. A água faz com que as moléculas de ácido oleico e os cátions fiquem intercalados no espaço entre as camadas.

De posse deste fato, verificou-se a importância da presença de um grupo polar, como o grupo carboxílico do ácido, para as moléculas ficarem intercaladas, pois a argila é hidrofílica. Dessa forma, uma reação de dimerização do oleato de

metila puro, a reação não ocorreria, pois o éster não conseguiria penetrar entre as camadas de argila. Por outro lado, na presença de um pouco de ácido (grupo polar), o ácido oléico, como por exemplo, a argila se tornaria hidrofóbica, permitindo que o éster intercalesse com os cátions presentes no espaço entre as camadas. Um aumento significativo da dimerização é observado quando a água está presente, em função da hidrólise parcial do éster para ácido, o que teria o mesmo efeito de uma adição de ácido ao meio reacional (KOSTER et al, 1998).

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo tem por objetivo descrever todos os materiais, métodos e procedimentos experimentais usados na realização deste trabalho.

Os reagentes e solventes utilizados estão descritos na tabela 1.

Tabela 1: Reagentes e Solventes usados.

Materiais	Fabricante	Lote
Ácido Oléico P.A.	Synth	63951
Álcool Metílico	VE TEC	0504841
Emulsificante LIOVAC 2975	Cedido por SF / Lab. Petrobras	-
Sulfato de Magnésio seco (MgSO ₄)	REAGEN - Quimibras Indústria Química AS	920030
Carbonato de Sódio anidro (Na ₂ CO ₃) PA	VE TEC	995277
Padrão de dímero de Ácido Oléico - Dimer Acid Hydrogenated	SIGMA-ALDRICH	05615DR - 432369
Hexano		
BHT (butil hidroxitolueno)	SIGMA-ALDRICH	025K0097
BHA (2,[3]-terc-butil-4- hidroxianisol)	SIGMA-ALDRICH	102K0178

IV.2 SÍNTESE DO OLEATO DE METILA

No procedimento seguido para a síntese do oleato de metila utilizou-se uma proporção de 1,0 mol de ácido oleico, para 10,0 moles de metanol e 0,001 mol de ácido para-tolueno sulfônico como catalisador. As quantidades utilizadas estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2: Síntese do oleato de metila

	Ácido Oleico	Metanol	Ácido p-tolueno sulfônico
P.M.	282,0	32,0	190,22
Nº mol	0,8	8,0	0,008
V (ml)	253,0	326,0	-
m (g)	225,6	256,0	1,522

Utilizou-se uma aparelhagem comum de refluxo, que é composta por um balão de uma boca com capacidade para um volume de 500ml, ou de 1 litro, conectado a um condensador de bolas. E a mistura reacional foi submetida à agitação magnética e refluxo por 24 horas à temperatura de 95-100°C. Ao final das vinte e quatro horas, o refluxo foi interrompido. A separação foi realizada em funil de separação de 1,0L, com diclorometano. Adicionou-se carbonato de sódio (Na_2CO_3) para quebrar a emulsão levando todo o ácido que não reagiu para a fase aquosa e o éster formado para a fase orgânica, ou seja, um “*salting out*”. Após a separação, evaporou-se o solvente utilizando o evaporador rotatório. Em seguida, o produto foi analisado por cromatografia com fase gasosa e ressonância magnética nuclear do hidrogênio (RMN^1H).

IV.3 SÍNTESE DOS ÉSTERES METÍLICOS DOS ÓLEOS DE SOJA, PALMA E COCO DE BABAÇU

As sínteses dos ésteres metílicos dos óleos de coco de babaçu, palma e soja foram realizadas através da reação de transesterificação destes óleos com metanol e catalisadas por carbonato de potássio (K_2CO_3). A figura 14 mostra a reação de transesterificação.

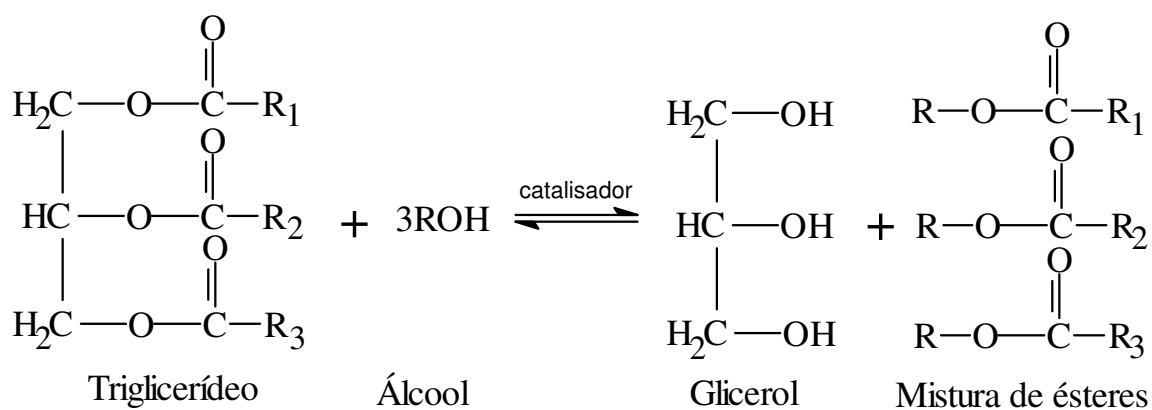


Figura 14 - Reação de transesterificação do óleo vegetal

Utilizou-se para as sínteses 30mol de metanol para 1mol de óleo e 0,003mol de catalisador. A síntese dos ésteres metílicos foi realizada usando-se aparelhagem comum de refluxo, que é composta por um balão de uma boca com capacidade para um volume de 500ml, ou de 1 litro, conectado a um condensador de bolas. A mistura reacional ficou em refluxo por duas horas sob agitação magnética e temperatura de 60-65⁰C. Ao final das duas horas de refluxo, resfriou-se o meio reacional e separou-se a fase éster da fase aquosa. A mistura de ésteres metílicos foi purificada com diclorometano utilizando-se um funil de separação de 1,0L e analisada por cromatografia com fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) e ressonância magnética nuclear do hidrogênio (RMN¹H).

IV.4 REAÇÕES DE HIDRÓLISE

As reações de hidrólise foram realizadas utilizando-se a mesma aparelhagem das reações de transesterificação, sendo usado um balão de duas bocas de 250mL para facilitar a retirada das alíquotas do meio durante a reação. As reações de hidrólise dos ésteres metílicos foram realizadas em presença de solução aquosa de hidróxido de potássio (solução 50%) à temperatura de refluxo da mistura. A mistura reacional era composta de 60% de éster e 40% de solução

de KOH em diferentes pH. Retirou-se 4ml de alíquota de 30 em 30 minutos, a partir do início do aquecimento.

As alíquotas retiradas do meio reacional foram tratadas com ácido clorídrico para neutralizar a mistura, e assim interromper a reação de hidrólise. Desta forma, o ácido formado a partir da reação de hidrólise permanece na forma de sal. Os ácidos e ésteres foram extraídos com diclorometano em um funil de separação de 250,0 mL. Evaporou-se o solvente e as amostras foram analisadas por RMN ^1H (ressonância magnética nuclear do hidrogênio) para acompanhamento da cinética de hidrólise. O solvente utilizado para a análise foi o clorofórmio deuterado.

IV.4.1. Efeito da concentração de base na cinética de hidrólise dos ésteres metílicos

Nesta etapa foi feito o estudo comparativo da cinética de hidrólise dos ésteres metílicos dos óleos de soja e coco de babaçu em soluções aquosas com diferentes concentrações de hidróxido de potássio. As concentrações de solução de hidróxido de potássio utilizadas foram 5%, 7%, 12% e 50% e as reações foram feitas com os ésteres metílicos do óleo de soja.

O procedimento experimental utilizado foi o mesmo da etapa anterior.

IV.4 .2. Efeito da estrutura dos ésteres metílicos na cinética de hidrólise

O objetivo desta etapa foi verificar a influência do tamanho de cadeia hidrocarbônica do éster, ou seja, do segmento proveniente do ácido graxo, e também o efeito do número de insaturações presentes, na cinética de hidrólise. As reações foram realizadas com solução aquosa de KOH 50% e com os ésteres metílicos dos óleos de soja, palma e coco de babaçu.

As alíquotas das reações foram analisadas por RMN ^1H .

IV.5 REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO

Este estudo é de grande importância, pois avalia a possibilidade de haver ocorrido dimerização ou, até mesmo, polimerização do éster, quando o mesmo é submetido a altas temperaturas e pressões. As reações foram realizadas utilizando-se um reator apropriado para suportar pressões até 100bar (ou 1500PSI). O meio reacional era composto de éster graxo (neste caso, o oleato de metila), água (em diferentes concentrações), emulsificante Liovac 2975 e bentonita (também em diferentes quantidades). Estudou-se o comportamento do éster em diferentes condições de trabalho, ou seja, variando-se os parâmetros de temperatura, pressão, concentração de água e quantidade de bentonita.

Os resultados foram analisados utilizando-se as técnicas de reologia, calorimetria diferencial de varredura (DSC), para caracterizar a temperatura de cristalização, cromatografia de permeação em gel (GPC), espectrometria na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética de hidrogênio e carbono 13 (RMN¹H e RMN ¹³C).

As medidas de viscosidade por reologia foram realizadas no reômetro rotacional *Haake*, modelo RheoStress RS – 150, e no modelo cone – placa de funcionamento do aparelho. O sensor escolhido, DG – 41, é próprio para líquidos de baixa viscosidade (<1000 mPa.S) e segue uma geometria de cilindros coaxiais. Um volume de cerca de 6,3 mL de material foi transferido, com auxílio de uma seringa plástica, para o sistema de medidas do RS – 150. O aparelho foi controlado através de um aplicativo específico, fornecido pelo fabricante.

A temperatura de cristalização foi medida no calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer, modelo DSC 7, no intervalo de temperatura de -30°C a 30°C, com velocidade de 5°C/min e nitrogênio (N₂) como gás de arraste.

As análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas utilizando-se aparelho de cromatografia líquida com os módulos Waters 515 HPLC pump, Waters 2487dual λ absorbance detector e Waters 2410 refractive index detector. O solvente utilizado foi tetrahidrofurano (THF). Foram pesados 12,0 mg da amostra, dissolveu-se em 4,0 mL de THF e injetou-se 1,0 mL desta amostra.

Deste volume, apenas 0,2 mL passa na coluna. A coluna utilizada foi *phenomenex*.

IV.5.1. Efeito da pressão na reação de dimerização do oleato de metila

Estudou-se o comportamento do éster na reação de dimerização em diferentes pressões. As reações foram realizadas utilizando-se as pressões de 5, 10, 20, 40 e 50 bar. A reação foi feita a temperatura de 250⁰C e o meio reacional continha 5% v/v de água, 8% p/v de bentonita, num volume total de 30mL.

IV.5.2. Efeito da concentração de água na reação de dimerização do oleato de metila

O comportamento do éster na reação de dimerização foi avaliado variando-se a concentração de água do meio reacional. As reações foram realizadas utilizando-se 40bar de pressão a temperatura de 250⁰C, o meio reacional continha 8% p/v de bentonita e as porcentagens de água usadas foram de 0, 5, 10, 20 e 40%, num volume total de 30mL.

IV.5.3. Efeito da quantidade de bentonita na reação de dimerização do oleato de metila

Nesta etapa foi estudado o comportamento do éster na reação de dimerização variando-se a quantidade de bentonita utilizada. A mistura reacional continha 40% de água e 0,5g, 1,05g e 2,0g de betonita, e uma reação sem adição de bentonita, num volume total de 30mL. A mistura foi submetida a 40bar de pressão e a 250⁰C.

IV.5.4. Efeito da temperatura na reação de dimerização do oleato de metila

Estudou-se nesta etapa o efeito da temperatura na reação de dimerização. As reações foram realizadas utilizando-se 40bar de pressão, e o meio reacional continha 8% p/v de bentonita e 40% de água, num volume total de 30mL. A mistura reacional foi submetida a temperaturas de 80, 150, 200 e 250⁰C. Foram feitas reações utilizando 50 bar de pressão e submetidas a temperaturas de 150, 200 e 250⁰C.

IV.5.5. Efeito do tempo de reação na dimerização do oleato de metila

Nesta etapa fez-se um estudo sobre o efeito do tempo de reação na dimerização do oleato de metila. As reações foram realizadas utilizando-se 40bar de pressão e temperatura de 250⁰C, e o meio reacional continha 8% p/v de bentonita e 40% de água, num volume total de 30mL. A mistura reacional foi submetida a essas condições por 2, 4, 6 e 8 horas.

IV.5.6. Efeito da adição de um antioxidante na mistura reacional

Nesta etapa verificou-se o efeito da adição de um antioxidante no meio reacional. Os antioxidantes utilizados para a realização desta etapa foram butil hidroxitolueno (BHT) e 2,[3]-terc-butil-4-hidroxianisol (BHA) nas proporções de 5 e 10 mmol/mol de oleato de metila cada e uma mistura dos dois anti-oxidantes na relação de 1:1. O meio reacional era composto por 18mL de oleato de metila, 12mL de água, 1,05g de bentonita e 1,5g de emulsificante Liovac 2975. A reação foi feita com pressão de 40bar na temperatura de 250⁰C durante 4 horas.

V. RESULTADOS

V.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo tem por objetivo apresentar os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho.

V.2 SÍNTESE DO OLEATO DE METILA

O procedimento e as quantidades de ácido oleico e metanol utilizados para a síntese do oleato de metila estão descritas na seção IV.2 do capítulo IV.

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do oleato de metila apresenta sete sinais e está representado na figura 15.

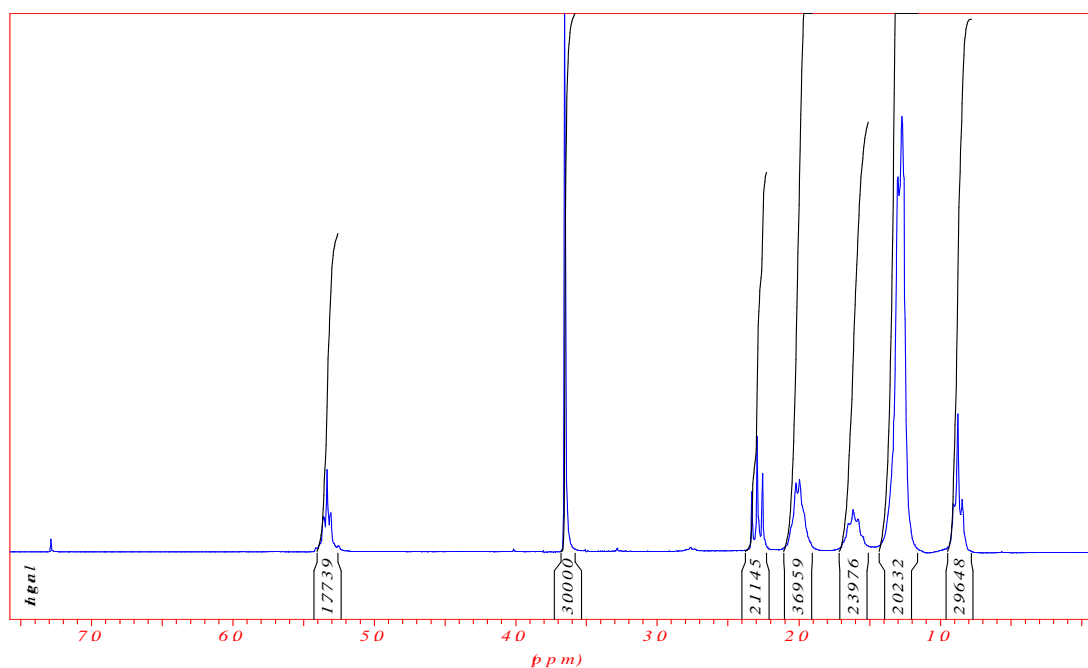


Figura 15: Espectro de RMN¹H do Oleato de Metila.

Observa-se na figura 15, a presença do sinal com deslocamentos químicos de δ 3,65 ppm e 5,40 ppm característicos que corresponde a metila do éster e a dupla ligação presente na cadeia proveniente do ácido carboxílico, respectivamente.

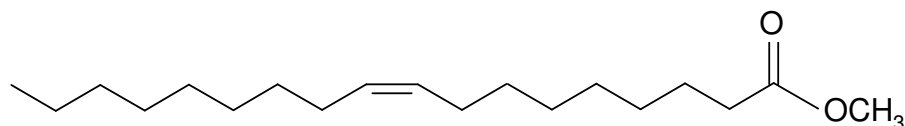


Figura 16: Oleato de Metila

Análises a partir do espectro de infravermelho do oleato de metila sintetizado também foram realizadas (ver anexo). A confirmação da estrutura do éster se deu pela presença no espectro da banda correspondente à vibração de deformação axial da carbonila (C=O) bastante intensa aparecendo na região entre $1744 - 1738 \text{ cm}^{-1}$.

O rendimento obtido nesta síntese não foi muito alto, sendo de aproximadamente 79% para oleato de metila (200ml).

V.4 SÍNTESE DOS ÉSTERES METÍLICOS DOS ÓLEOS DE SOJA, PALMA E COCO DE BABAÇÚ

O procedimento e as quantidades de óleo e metanol utilizados para a síntese dos ésteres dos óleos de soja, coco de babaçu e palma estão descritas na seção IV.3 do capítulo IV.

Para verificar a composição dos óleos vegetais utilizados neste trabalho os ésteres metílicos obtidos após a transesterificação de cada óleo vegetal foram analisados através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas que permite a separação e identificação destes ésteres. Os resultados da composição em ácidos graxos dos óleos vegetais utilizados estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Composição percentual aproximada dos óleos vegetais utilizados em relação aos ácidos graxos

Ácido Graxo	Óleo Vegetal (%)		
	Coco de Babaçú	Palma	Soja
Ácido Caprílico (C8)	1,4	0	0
Ácido Cáprico (C10)	3,7	0	0
Ácido Láurico (C12)	51,5	0	0
Ácido Mirístico (C14)	18,4	0,4	0
Ácido Palmítico (C16)	8,9	51,1	10,2
Ácido Esteárico (C18:0)	2,5	1,8	4,6
Ácido Oleico (C18:1)	12,2	44,8	28,9
Ácido Linoleico (C18:2)	1,6	1,6	50
Ácido Linolenico (C18:3)	0,0	0,3	6,3

Os rendimentos obtidos nessas reações de esterificação foram melhores que a esterificação do ácido oleico em função da utilização de tolueno como solvente azeotrópico e do Dean Starck para a remoção do azeótropo água – tolueno e, conseqüentemente, da água, como visto na literatura (MORRISON, Boyd, 1994). Isto ocorre pelo fato de serem reações diretas, ou seja, de uma só etapa.

V.4 REAÇÕES DE HIDRÓLISE

As reações de hidrólise foram realizadas segundo o procedimento descrito no item IV.4 do capítulo IV.

V.4.1. Efeito da concentração de base na cinética de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja

O objetivo desta etapa foi avaliar a influência da concentração da solução aquosa de KOH na cinética de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja.

As alíquotas das reações foram retiradas de dez em dez minutos e analisadas por RMN ^1H . A análise dos espectros foi feita comparando-se os valores referentes à diminuição do valor de integração do sinal dos hidrogênios do carbono ligado ao oxigênio do grupamento carboxílico, com os valores referentes à integração do sinal dos hidrogênios da metila terminal da cadeia hidrocarbônica do éster proveniente do ácido carboxílico. Desta forma, com a razão entre estes valores, obteve-se a percentagem de éster hidrolisado para cada alíquota retirada em determinado tempo de reação. Construíram-se, então, gráficos de cinética de hidrólise para cada reação estudada. Os resultados da hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja em solução aquosa de KOH a 50%, 12%, 7% e 5% estão apresentados na figura 17.

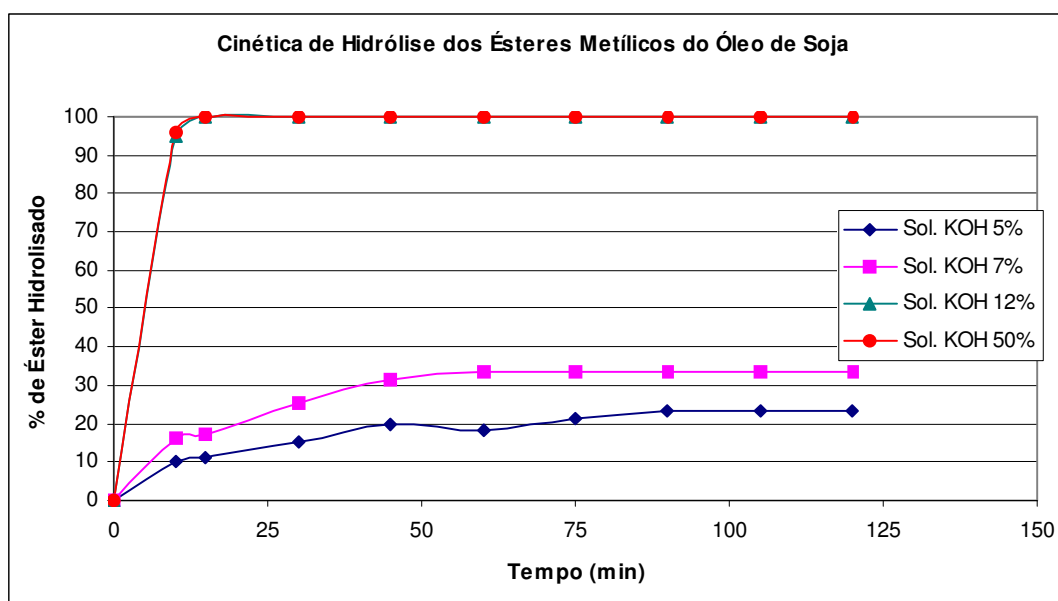


Figura 17: Cinética de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja em solução aquosa de KOH a 5, 7, 12 e 50%.

Observa-se que os ésteres metílicos do óleo de soja sofrem degradação mais rapidamente na presença de solução de KOH a 50% e a 12%, ou seja, em pH maiores.

V.4.2. Efeito da estrutura dos ésteres metílicos na cinética de hidrólise dos ésteres metílicos dos óleos soja, palma e coco de babaçu

Nesta etapa verificou-se a influência do tamanho de cadeia hidrocarbônica do éster proveniente do ácido carboxílico e também da presença de insaturações do ácido na cinética de hidrólise.

Neste caso, foi avaliado o efeito do segmento hidrocarbônico do ácido na cinética de hidrólise dos ésteres metílicos dos óleos de soja, coco de babaçu e palma. Para isto utilizou-se solução de KOH a 50% para a reação e as alíquotas foram retiradas a cada 10 minutos a partir do início da reação. Os resultados estão apresentados na figura 18.

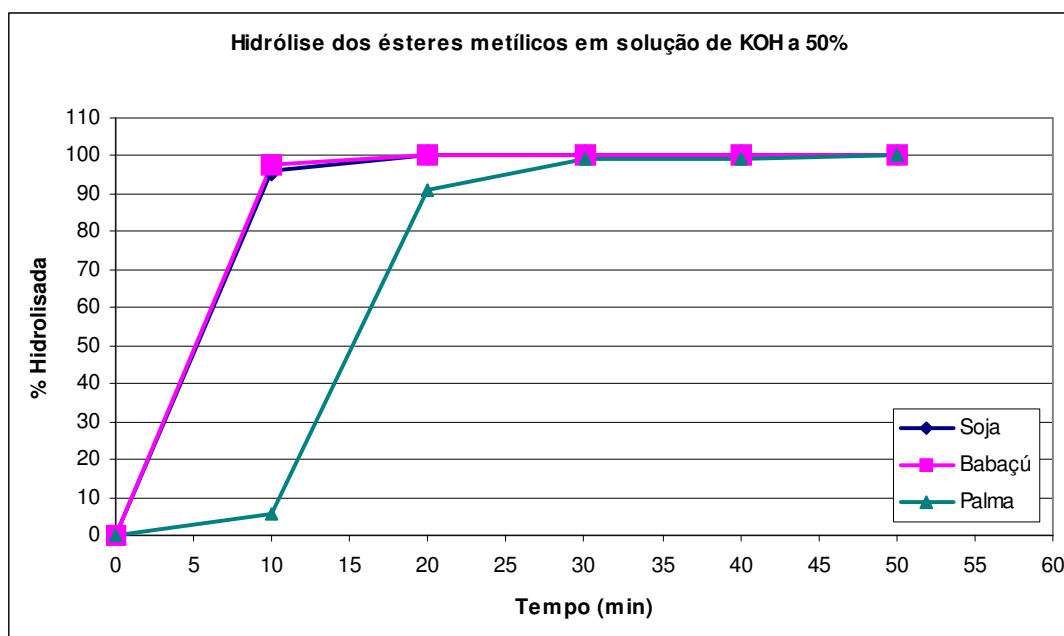


Figura 18: Cinética de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja, coco de babaçu e palma em solução aquosa de KOH a 50%.

Observa-se que os ésteres metílicos dos óleos de soja e babaçú apresentam cinética de hidrólise mais rápida que os ésteres metílicos do óleo de palma, na mesma concentração de base no meio reacional.

Esta etapa também nos possibilita avaliar o efeito da presença e do número de insaturações na cinética de hidrólise dos ésteres utilizados. Para isso utilizou-se os ésteres metílicos dos óleos de soja e coco de babaçu na realização das reações em solução de KOH a 7, 12 e 50%. A figura 19 mostra este resultado.

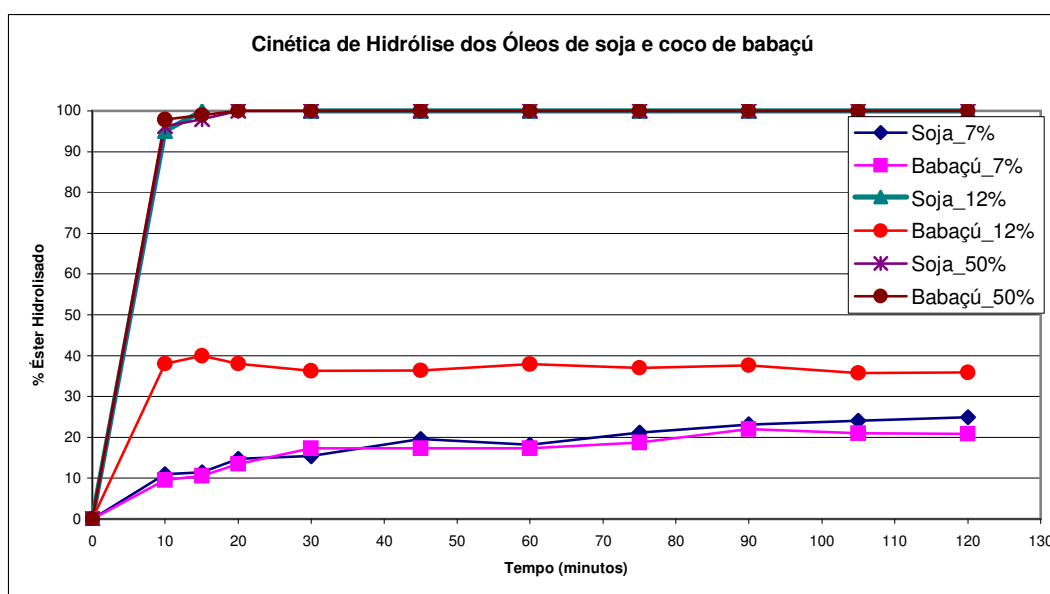


Figura 19: Cinética de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja e coco de babaçu em solução aquosa de KOH a 7, 12 e 50%.

Observa-se que os ésteres metílicos dos óleos de soja e babaçu possuem cinéticas de hidrólise mais rápidas nas reações com solução de KOH a 50%. Com solução de KOH a 12%, a cinética para o óleo de babaçu é mais lenta que para o óleo de soja. Finalmente, nas reações com solução de KOH a 7%, para ambos os óleos a cinética de hidrólise é bastante lenta.

VI.1 REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO

As reações de dimerização foram realizadas em um reator adaptado para utilização de altas pressões e atmosfera inerte de nitrogênio (N_2). O procedimento e quantidades dos componentes das reações estão descritos na seção IV.5 do capítulo IV. A figura 20 mostra o reator desenvolvido para a realização destas reações.



Figura 20: Foto do reator utilizado nas reações de dimerização

A tabela 4 representa o conjunto de reações de dimerização realizadas neste trabalho. Variaram-se os seguintes parâmetros: temperatura, quantidades de água, de bentonita e de oleato de metila, pressão, tempo e adição de antioxidante. A velocidade de agitação e a quantidade de emulsificante adicionada foram mantidas constantes.

Tabela 4: Parâmetros utilizados nas reações de dimerização.

REAÇÃO		Pressão (bar)	%Oleato de Metila	% Água	Bentonita (g)	Temperatura (0C)	Tempo (hora)	BHT (mmol/mol de oleato de metila)	BHA (mmol/mol de oleato de metila)
1	RD_2	2	60	40	1,05	250	4	-	-
2	RD_5	5	60	40	1,05	250	4	-	-
3	RD_10	10	60	40	1,05	250	4	-	-
4	RD_20	20	60	40	1,05	250	4	-	-
5	RD_40_250	40	60	40	1,05	250	4	-	-
6	RD_5A	40	95	5	1,05	250	4	-	-
7	RD_10A	40	90	10	1,05	250	4	-	-
8	RD_20A	40	80	20	1,05	250	4	-	-
9	RD_0B	40	60	40	0	250	4	-	-
10	RD_0,5B	40	60	40	0,5	250	4	-	-
11	RD_2B	40	60	40	2	250	4	-	-
12	RD_2h	40	60	40	1,05	250	2	-	-
13	RD_6h	40	60	40	1,05	250	6	-	-
14	RD_8h	40	60	40	1,05	250	8	-	-
15	RD_5BHT	40	60	40	1,05	250	4	5	-
16	RD_10BHT	40	60	40	1,05	250	4	10	-
17	RD_5BHA	40	60	40	1,05	250	4	-	5
18	RD_10BHA	40	60	40	1,05	250	4	-	10
19	RD_5BHTA	40	60	40	1,05	250	4	5	5
20	RD_40_200	40	60	40	1,05	200	4	-	-
21	RD_50_200	50	60	40	1,05	200	4	-	-
22	RD_40_150	40	60	40	1,05	150	4	-	-
23	RD_50_150	50	60	40	1,05	150	4	-	-
24	RD_0A	40	60	0	1,05	250	4	-	-
25	RD_50_250	50	60	40	1,05	250	4	-	-
26	RD_40_80	40	60	40	1,05	80	4	-	-

Para calcular a porcentagem de éster degradado, isto é, quanto de éster sofreu reação de hidrólise e dimerização, fez-se uma calibração externa, injetado em GPC, diferentes concentrações de oleato de metila. A tabela 5 mostra as quantidades de oleato de metila utilizadas e as áreas obtidas nos cromatogramas das diferentes injeções.

Tabela 5: Curva de calibração do oleato de metila.

SOLUÇÃO	Oleato de Metila (g)	V. OM (mL)	V. Hexano (mL)	Conc. (g/mL)	V. Total (mL)	ÁREA GPC
1	1	1,15	21,85	0,044	23	153396
2	2	2,3	20,7	0,087	23	102307
3	5	5,76	17,24	0,22	23	232548
4	10	11,52	11,48	0,44	23	511678
5	15	17,28	5,72	0,65	23	642865
6	20	23	-	0,87	23	980444

A figura 21 representa a curva de calibração do oleato de metila, onde pode-se observar a equação da reta obtida e o valor de R^2 .

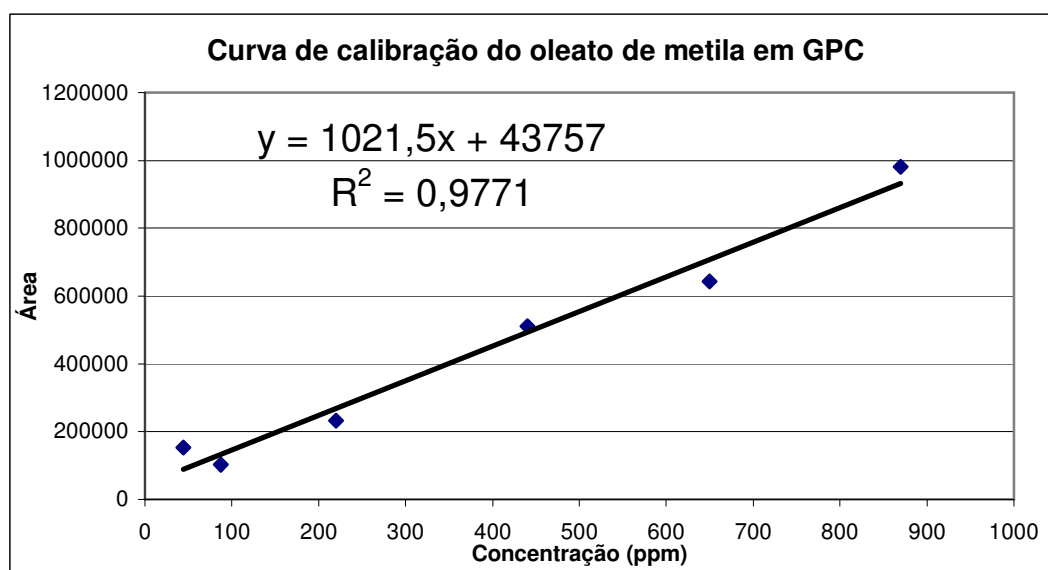


Figura 21: Curva de calibração do oleato de metila.

De posse dos valores da calibração, pode-se calcular a porcentagem de dímero e de ácido oleico formados, e de oleato de metila que não degradou, utilizando a área de cada composto obtida nos cromatogramas de GPC dos produtos das reações realizadas nesta etapa.

V.5.1. Efeito da pressão na reação de dimerização do oleato de metila

As reações foram realizadas a 2bar, 5bar, 10bar, 20bar, 40bar e 50bar de pressão. Foram feitas medidas reológicas de viscosidade dos produtos das reações RD_2, RD_5, RD_10, RD_20, RD_40_250 e RD_50_250 nas temperaturas de -10°C , -5°C , 0°C , 5°C e 10°C . Pode-se observar nas figuras 22 a 27 que a viscosidade das amostras cresce com o aumento da pressão em que foram realizadas as reações.

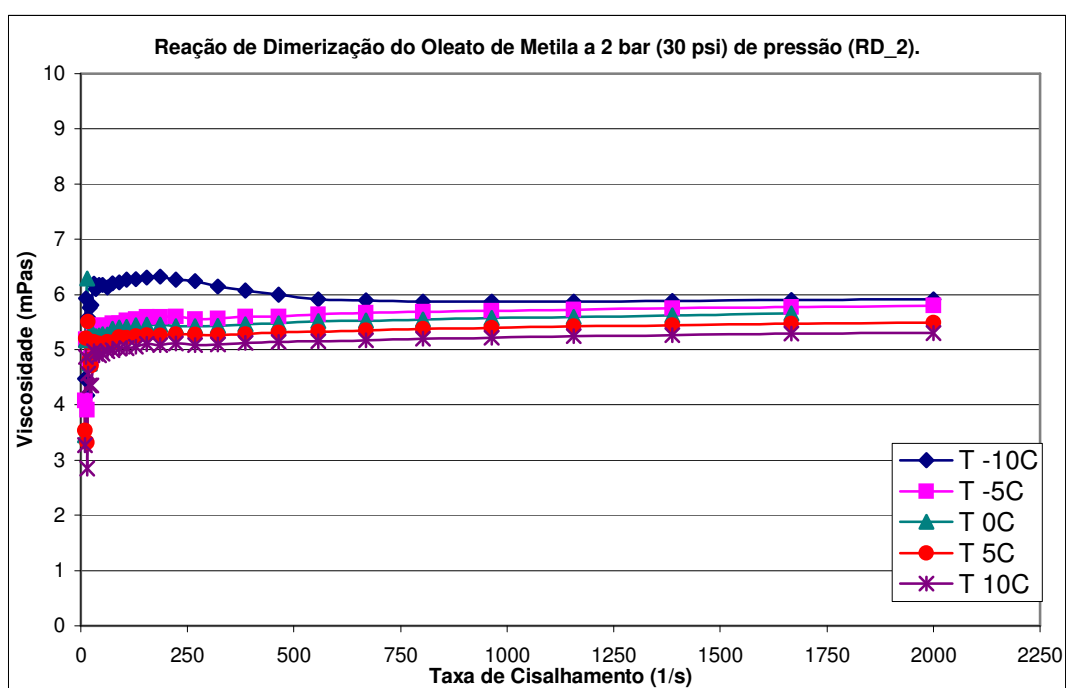


Figura 22: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 2bar (30 PSI) e a 250°C (RD_2).

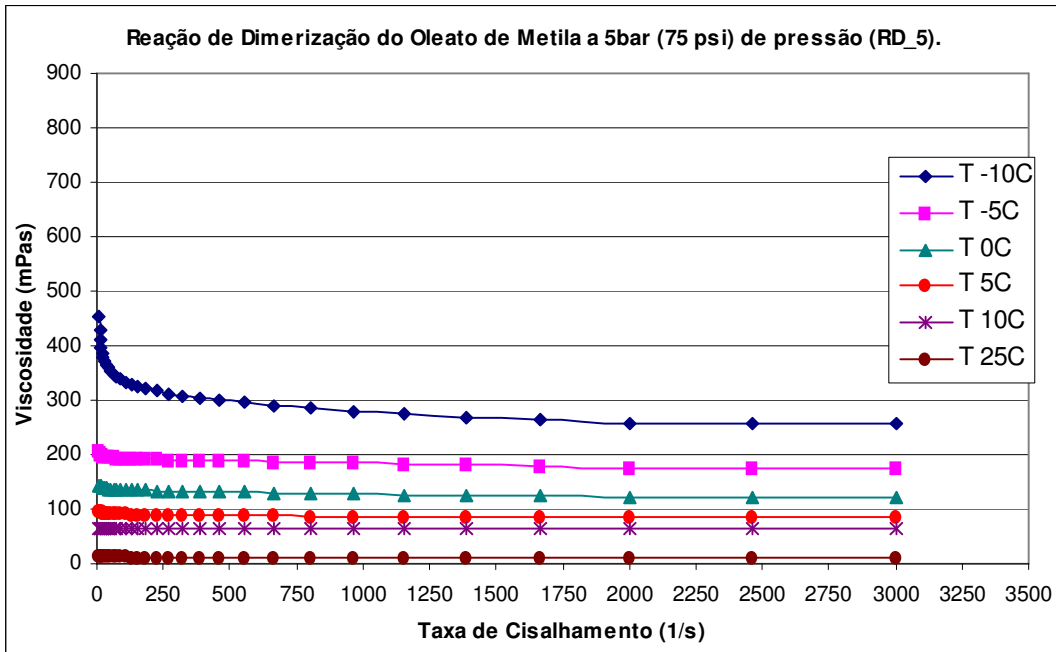


Figura 23: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 5bar (75 PSI) e a 250⁰C (RD_5).

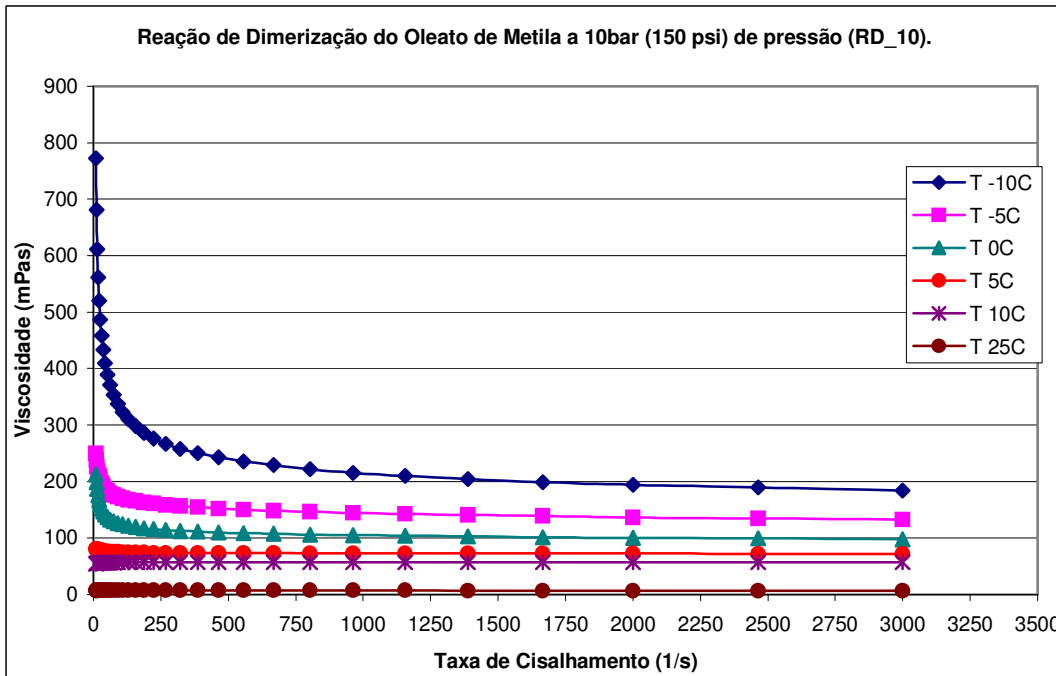


Figura 24: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 10bar (150 PSI) e a 250⁰C (RD_10).

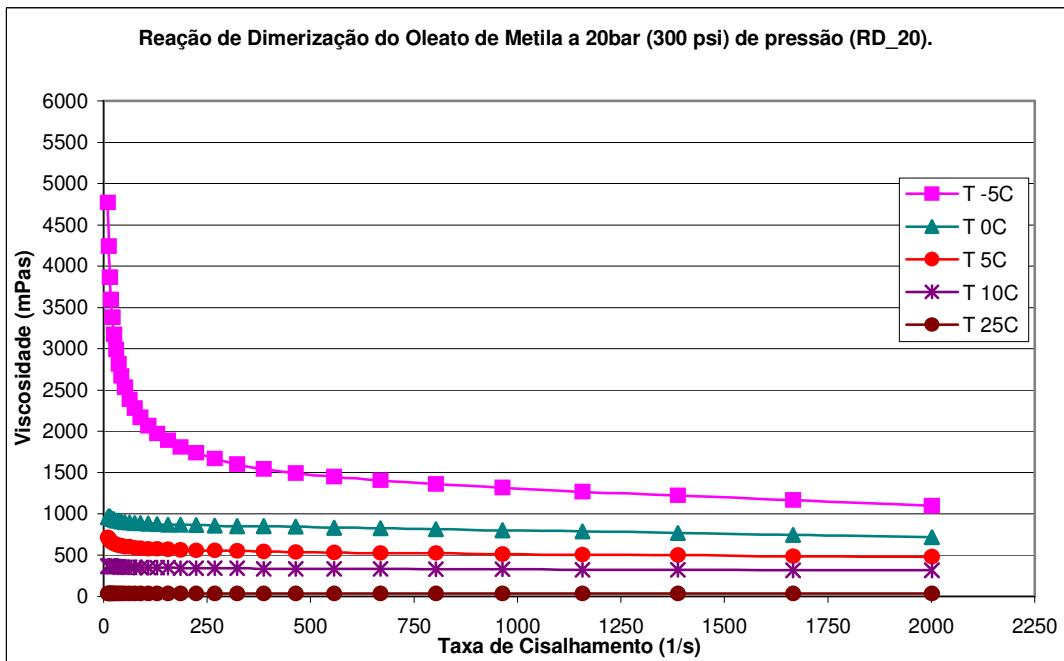


Figura 25: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 20bar (300PSI) e a 250°C (RD_20).

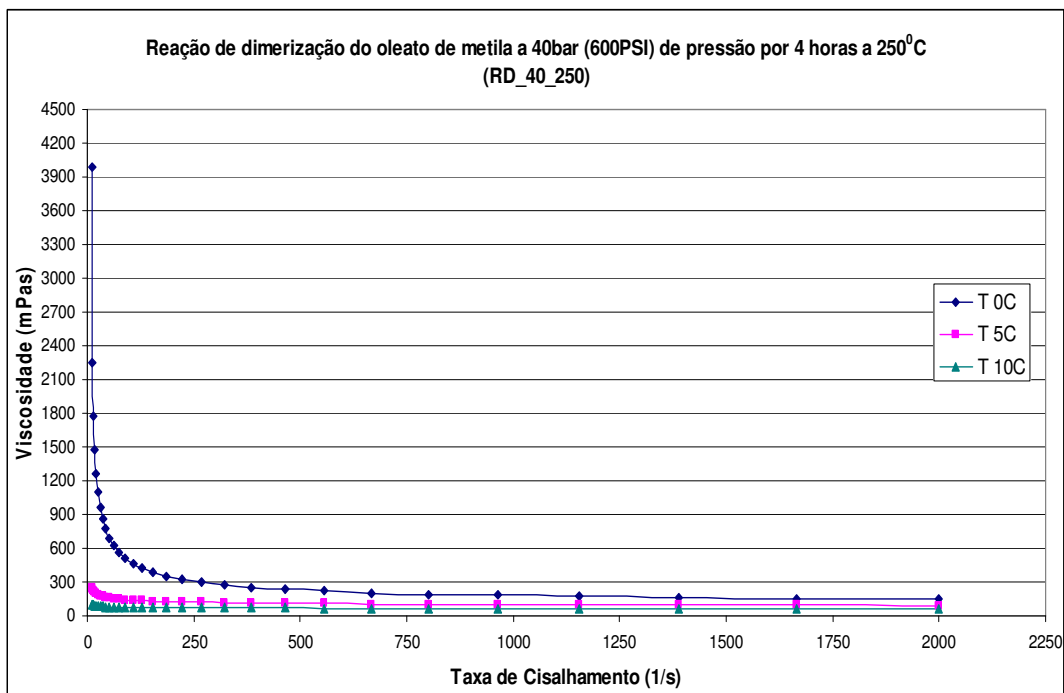


Figura 26: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) e a 250°C (RD_40_250).

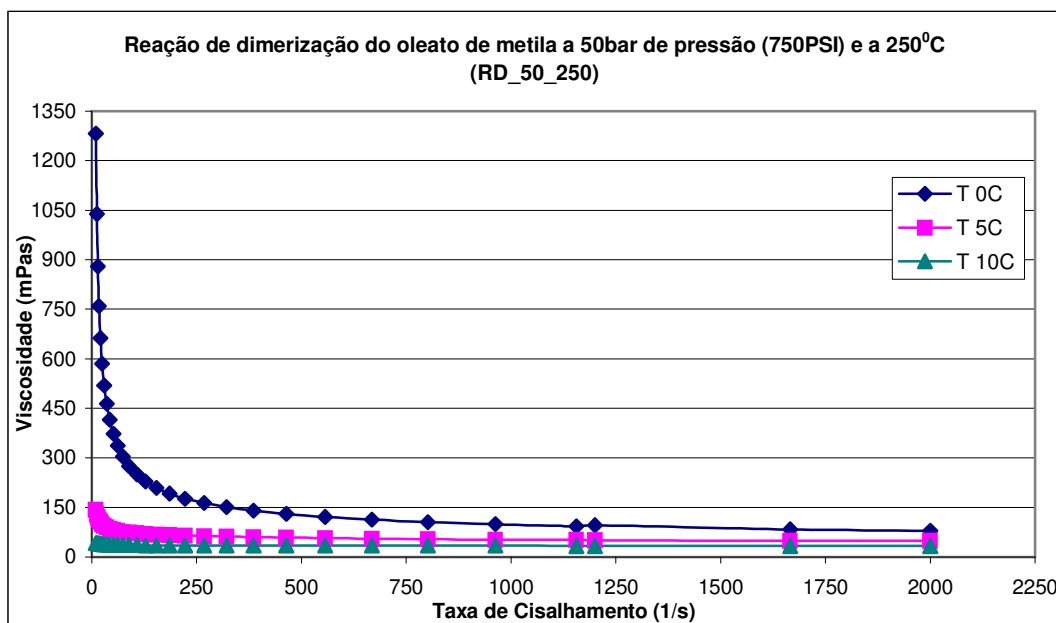


Figura 27: Efeito da temperatura no comportamento do produto da reação realizada a 50bar (600 PSI) e a 250°C (RD_50_250).

Observa-se que a análise reológica dos produtos das reações a 40bar e a 50bar de pressão (figuras 25 e 26) não foi feita nas temperaturas -5°C e -10°C . Isto se deve ao fato da amostra cristalizar nestas temperaturas, impedindo a realização das medidas. Mediu-se também a temperatura de cristalização do oleato de metila, da reação RD_40_250 e do padrão de oleato de metila, por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) a uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os resultados estão na tabela 6. Observa-se a presença de dois picos do gráfico de DSC (ver anexo) da reação RD_40_250, um a $-2,91^{\circ}\text{C}$ e outro a $-26,10^{\circ}\text{C}$.

Tabela 6: Resultados de DSC das reações RD_2, RD_5, RD_10, RD_20, RD_40_250 e RD_50_250.

Amostras	Temperatura de Cristalização	
	Taxa de 5 ^o C/min	
Oleato de Metila	-23,43	-
RD_40_250	-2,93	-26,1

Para confirmação da presença do dímero de oleato de metila utilizou-se a cromatografia de permeação em gel (GPC). Na análise do oleato de metila, pode-se observar a presença de um pico em 26,1 minutos e na do ácido oleico, figura 29, o pico apresenta o tempo de retenção em 25,70 minutos. O padrão de dímero de ácido oleico também foi injetado e apresentou um pico em 23,79 minutos, figura 30. A injeção de uma mistura do dímero de ácido oleico e do ácido oleico (monômero) na proporção 1:1 apresentou dois picos em 23,8 e 25,7 minutos, que correspondem ao dímero e ao ácido oléico, respectivamente, como se pode observar na figura 31.

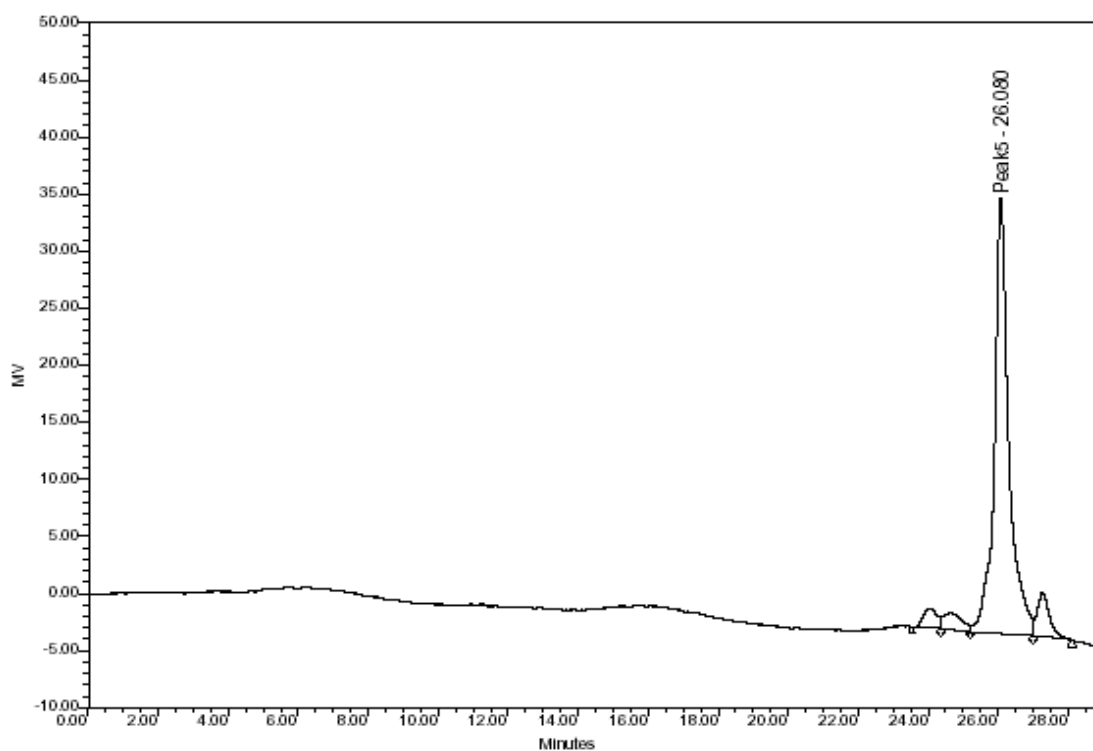


Figura 28: Cromatograma de GPC do oleato de metila

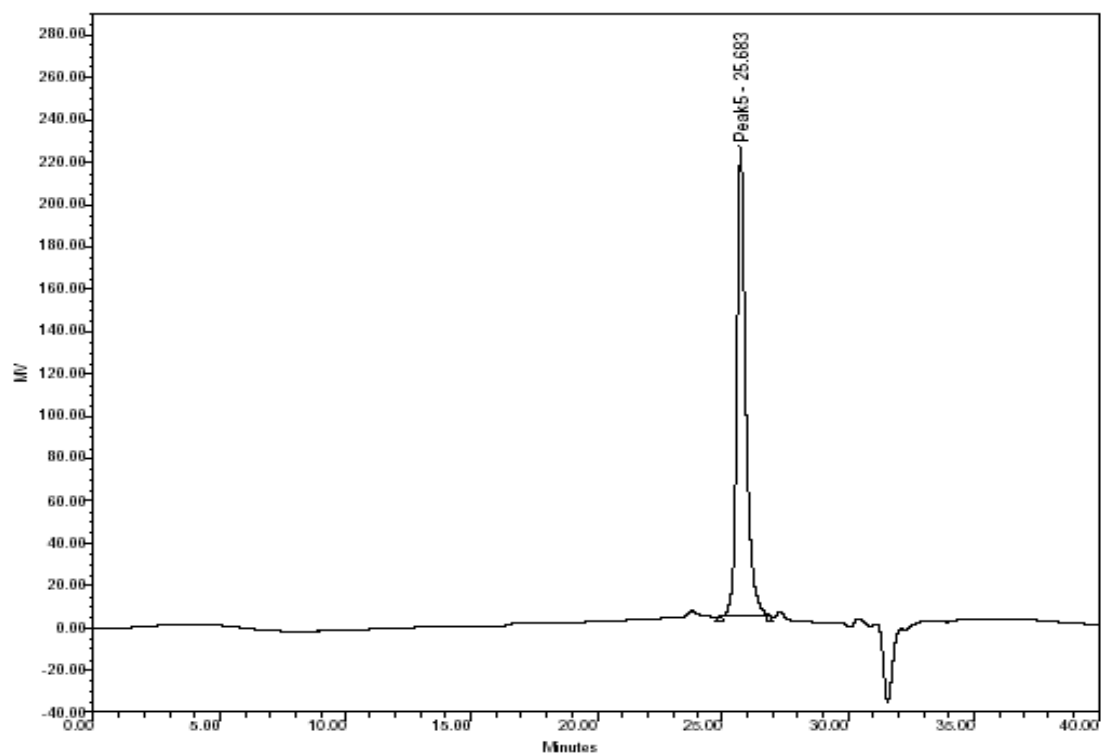


Figura 29: Cromatograma de GPC do ácido oleico

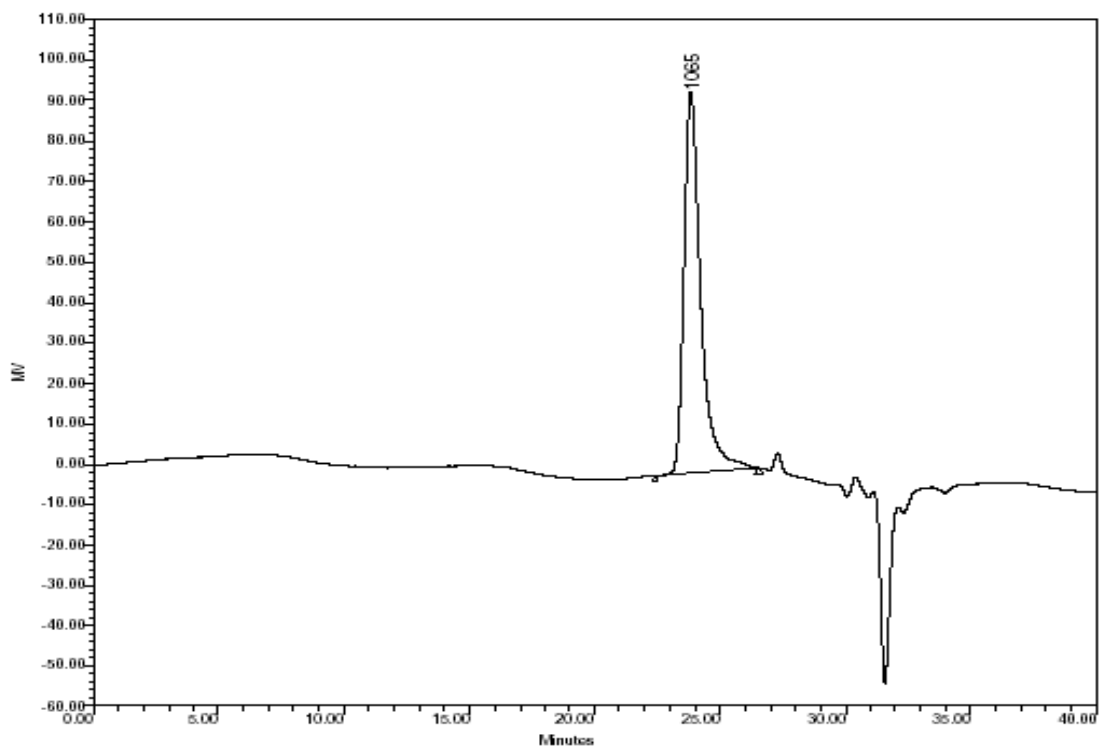


Figura 30: Cromatograma de GPC do dímero de ácido oleico

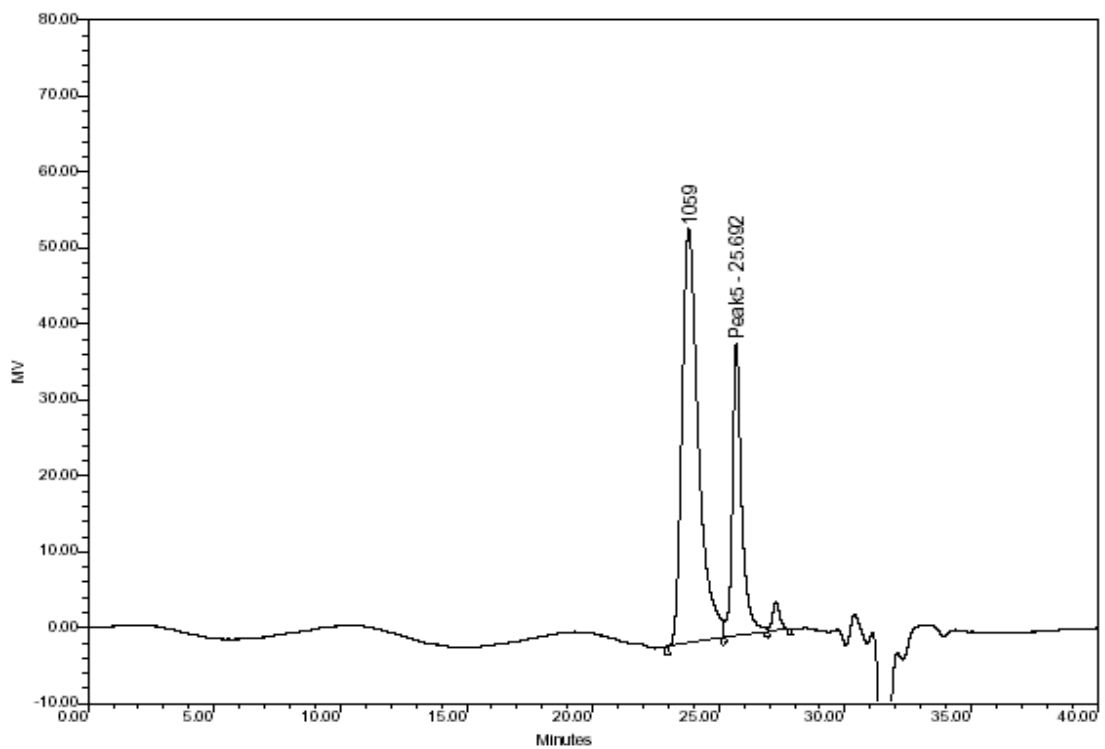


Figura 31: Cromatograma de GPC de do dímero de ácido oleico + ácido oléico na relação 1:1.

As análises de GPC dos produtos das reações RD_2, RD_5, RD_10, RD_20, RD_40_250 e RD_50_250 estão apresentadas nas figuras 32 a 37. Pode-se observar nas reações com 5, 10, 20, 40 e 50 bar de pressão a presença de dois picos bem próximos, nos tempos 25,7 e 26,08 minutos, que, pela comparação com os cromatogramas dos padrões, correspondem ao ácido oléico e ao oleato de metila, respectivamente. Além desses, há um pico em 23,8 minutos com o dobro da massa do pico situado em 26,08 minutos, que provavelmente corresponde ao dímero formado na reação. A reação RD_40_250 (a 40 bar de pressão) apresentou maior abundância deste pico, assim, maior quantidade formada deste composto. A reação realizada a 2 bar (RD_2) apresentou apenas um pico em 26,07 minutos, correspondente ao oleato de metila.

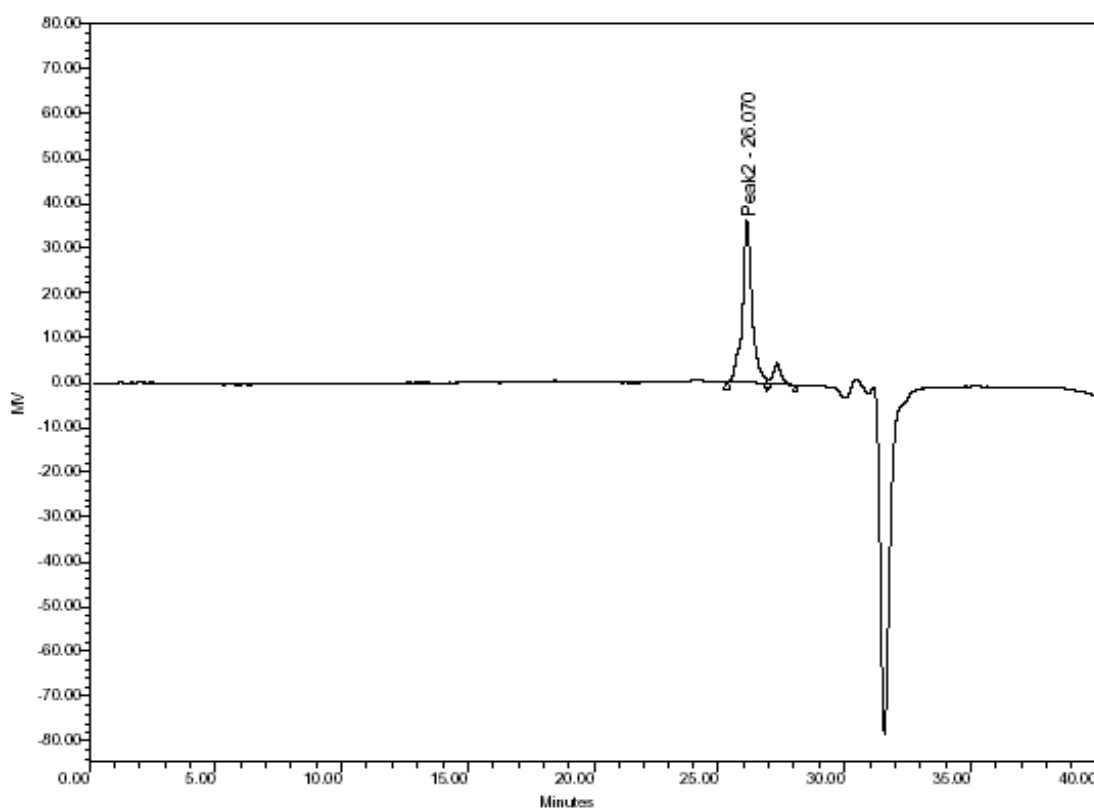


Figura 32: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 2 bar de pressão (RD_2).

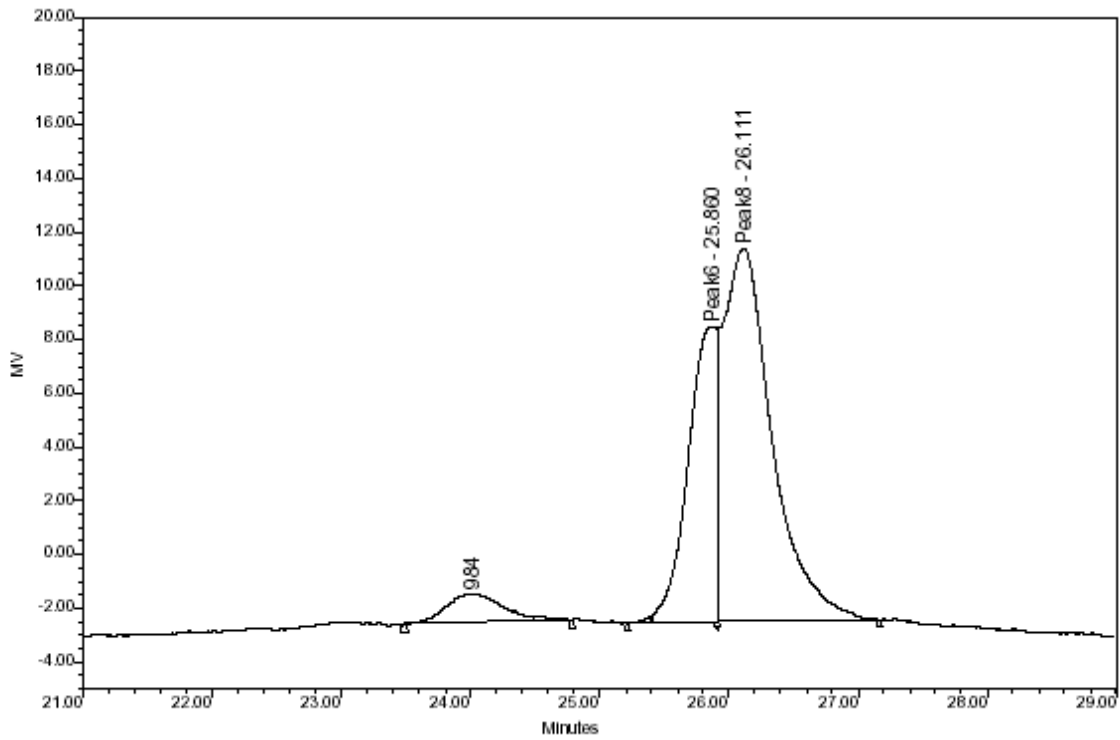


Figura 33: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 5 bar de pressão (RD_5).

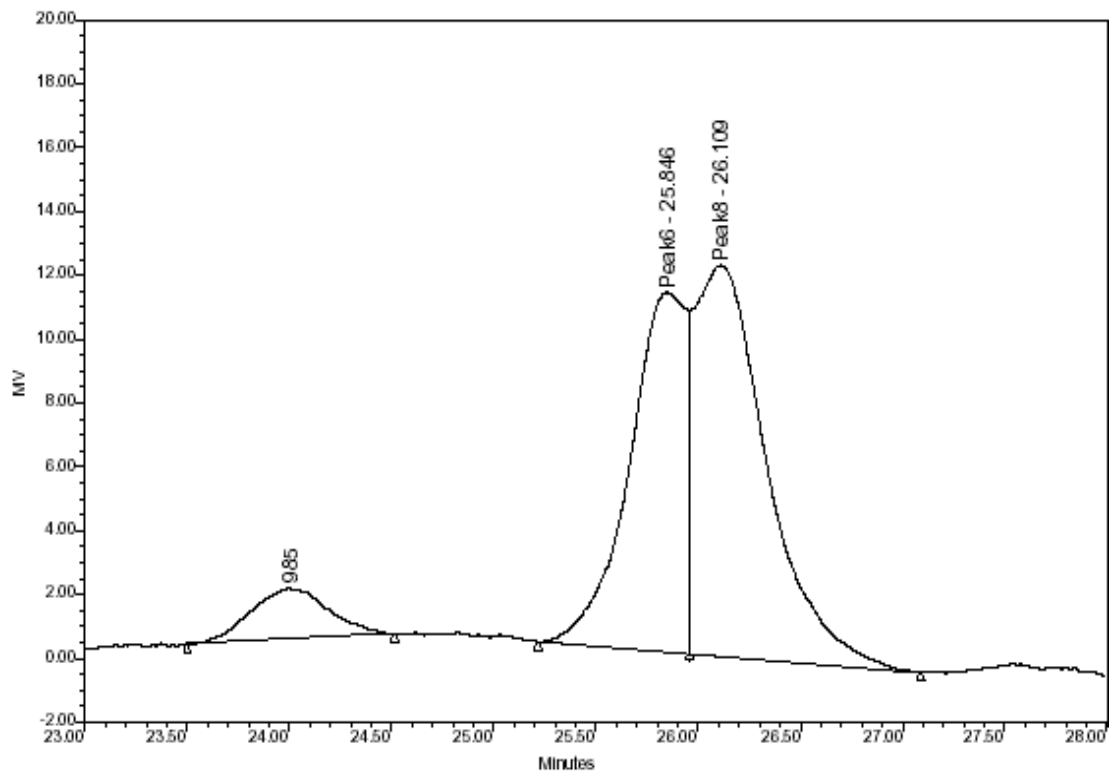


Figura 34: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 10 bar de pressão (RD_10).

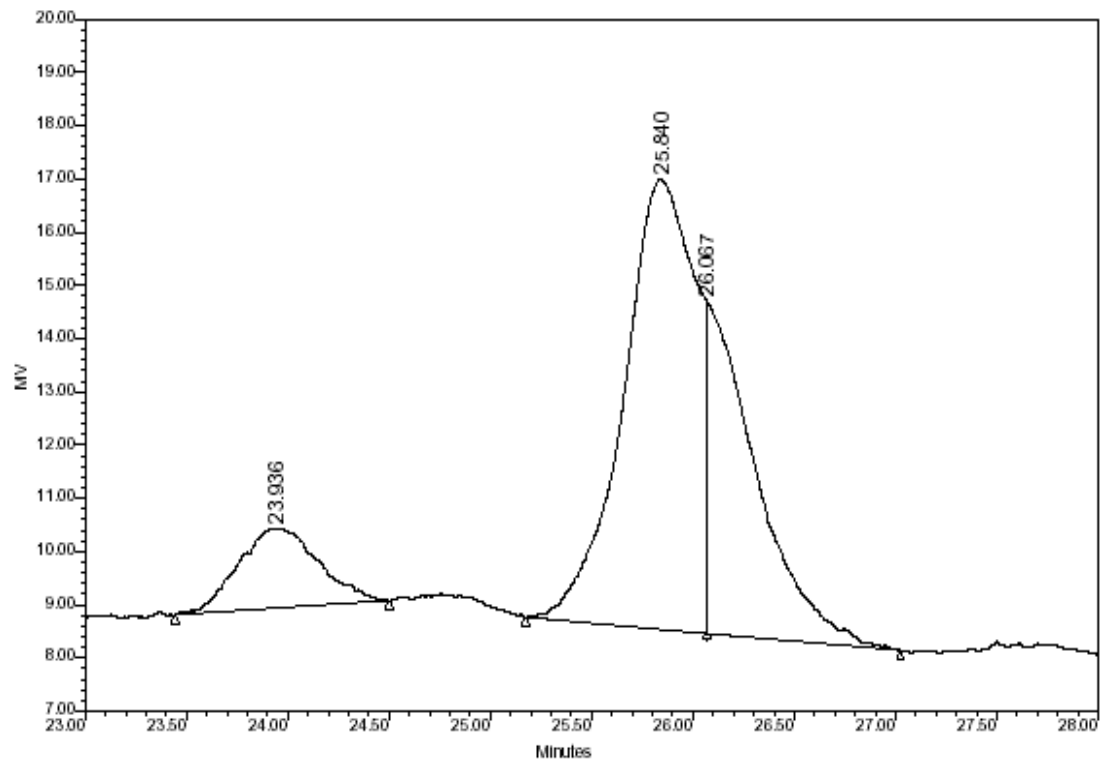


Figura 35: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 20 bar de pressão (RD_20).

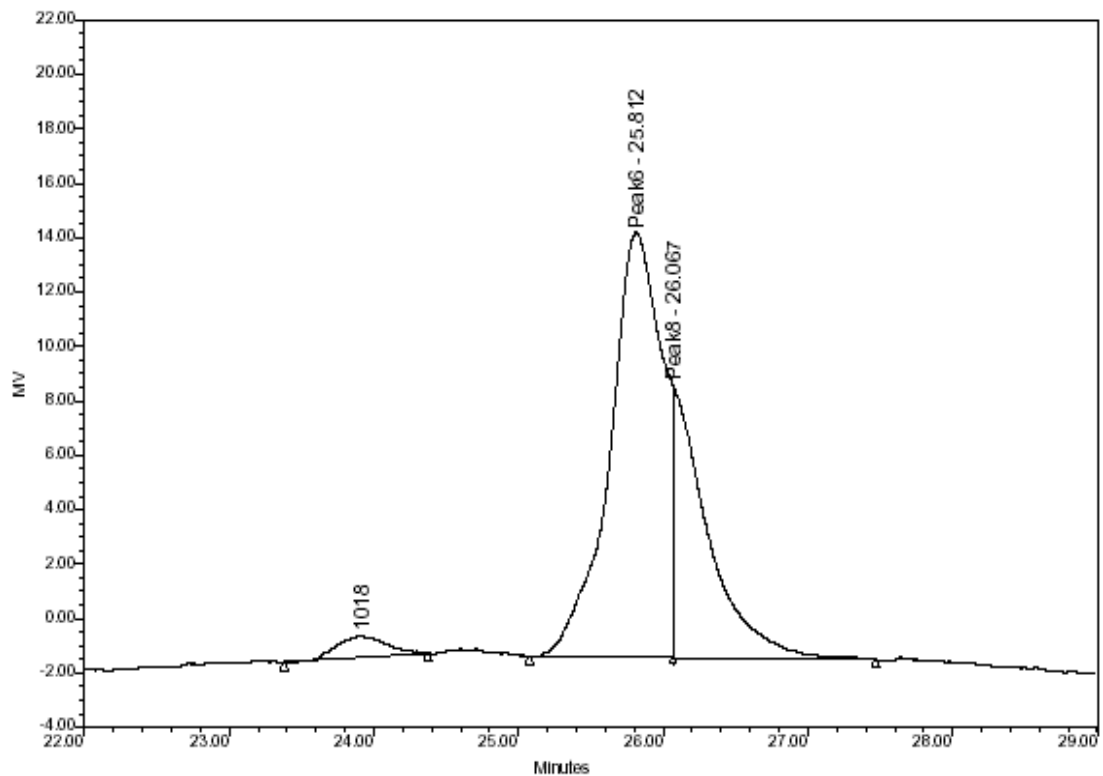


Figura 36: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 40 bar de pressão (RD_40_250).

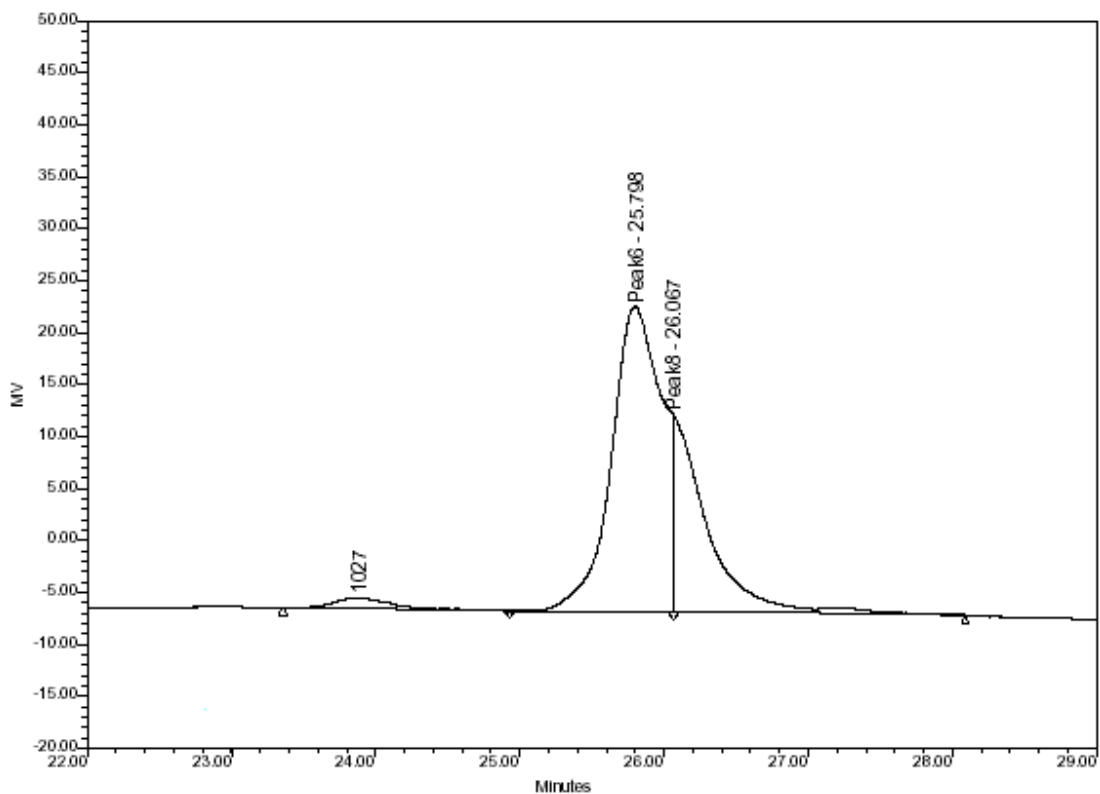


Figura 37: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 50 bar de pressão (RD_50_250).

Com os valores das áreas dos picos dos cromatogramas dos produtos das reações desta etapa, calculou-se a porcentagem de éster degradado e a porcentagem de ácido oleico e dímero formados. A massa de oleato de metila adicionada ao meio racional foi de 15,6g (18mL). As porcentagens de dímero formado nas reações RD_5, RD_10, RD_20, RD_40_250 e RD_50_250 foram 0,43%, 0,40%, 0,45%, 3,56% e 4,33%, respectivamente. As porcentagens de ácido oleico formado nas reações foram 15,6%, 24,9%, 23,7%, 50,5% e 24,20%. Estes valores indicam que quanto maior a pressão utilizada na reação, maior é a quantidade de dímero formado.

Os espectros na região do infravermelho do ácido oleico, do oleato de metila e do padrão de dímero do ácido oleico foram usados como referência para as análises realizadas com os produtos das reações. O espectro do oleato de metila apresentou uma banda bastante intensa em 1743cm^{-1} característica de

éster alifático, que representa a vibração axial da carbonila (C=O). Duas bandas de menor intensidade aparecem em 1172 e 1197 cm^{-1} , características de vibração axial da ligação C-C(=O)-O de éster. A ligação dupla pode ser confirmada pela presença de uma banda de baixa intensidade em 3003 cm^{-1} , correspondente à vibração axial entre o carbono sp^2 e o hidrogênio, assim como a banda que aparece na região entre 1667 – 1640 cm^{-1} corresponde à vibração axial da ligação C=C. As vibrações correspondentes às ligações entre os carbonos sp^3 e os respectivos hidrogênios aparecem na região de 2925 cm^{-1} , para CH_3 , e 2854 cm^{-1} , para CH_2 .

O espectro do produto da reação a 2 bar de pressão (RD_2) é bem semelhante ao espectro do oleato de metila (ver anexo). Entretanto, os espectros dos produtos das reações com 5, 10, 20, 40 e 50 bar de pressão (reações RD_5, RD_10, RD_20, RD_40_250 e RD_50_250, respectivamente) apresentaram duas bandas de grande intensidade em 1743 cm^{-1} e 1711 cm^{-1} , correspondentes à vibração axial da carbonila, ligação C=O. Sendo que, nos produtos das reações RD_5 e RD_10, a banda em 1743 cm^{-1} se apresenta com maior intensidade, e nas reações RD_20, RD_40_250 e RD_50_250 a banda em 1711 cm^{-1} apresenta-se maior. O restante do espectro é muito semelhante ao do oleato de metila, exceto a região das bandas em 1172 e 1197 cm^{-1} , que aparecem em menor intensidade. Uma banda de fraca intensidade aparece em 2670 – 2674 cm^{-1} nas reações RD_5, RD_10, RD_20, RD_40_250 e RD_50_250.

V.5.2. Efeito da concentração de água na reação de dimerização do oleato de metila

As reações foram realizadas com 0, 5, 10, 20 e 40% de água, e todas foram submetidas a 40bar de pressão e à temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$.

Foram feitas medidas reológicas dos produtos das reações RD_40_250, RD_0A, RD_5A, RD_10A e RD_20A nas temperaturas de -10 $^{\circ}\text{C}$, -5 $^{\circ}\text{C}$, 0 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C}$ e 10 $^{\circ}\text{C}$. Pode-se observar nas figuras 38 a 41, que a viscosidade das amostras se

mantém baixa nas reações realizadas com 5, 10 e 20% de água e sem água. O produto da reação com 40% de água apresentou uma viscosidade maior. A figura 26, correspondente aos resultados da reação RD_40_250, encontra-se no item V.5.1.

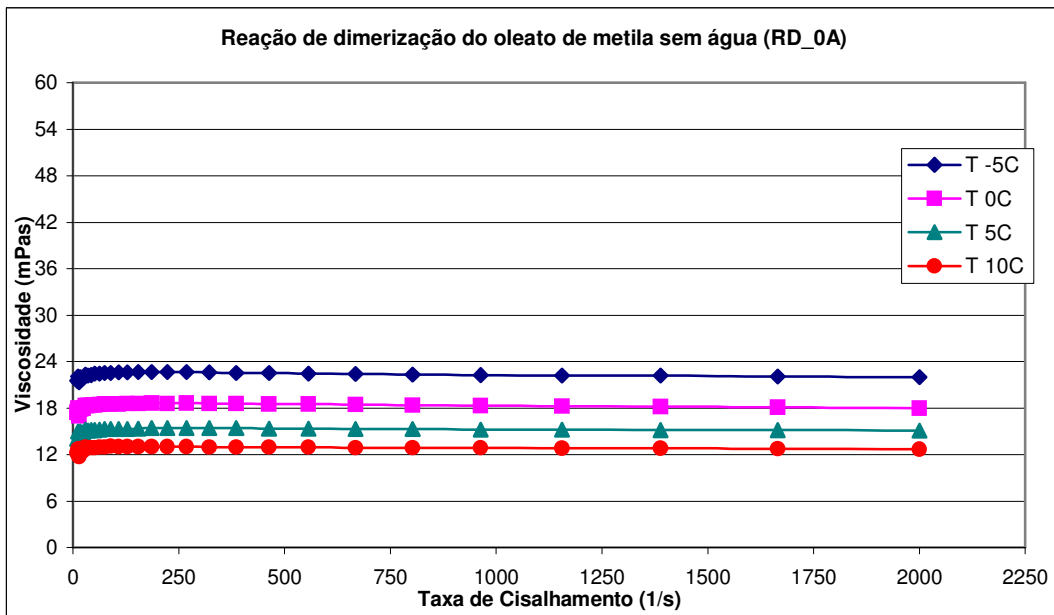


Figura 38: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar de pressão e sem água (RD_0A).

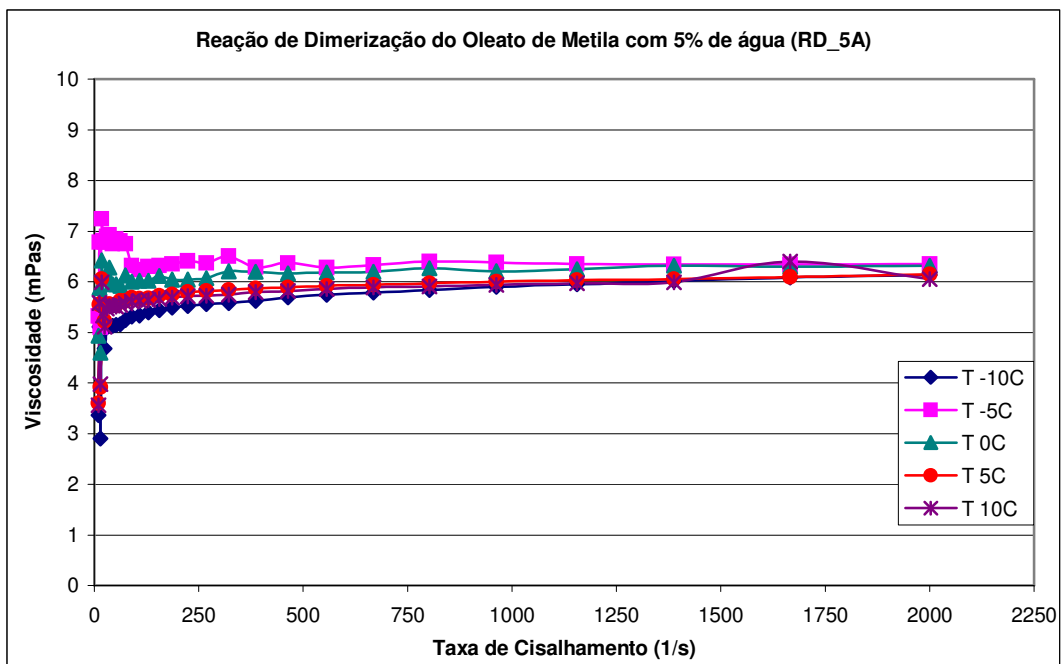


Figura 39: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar de pressão e com 5% de água (RD_5A).

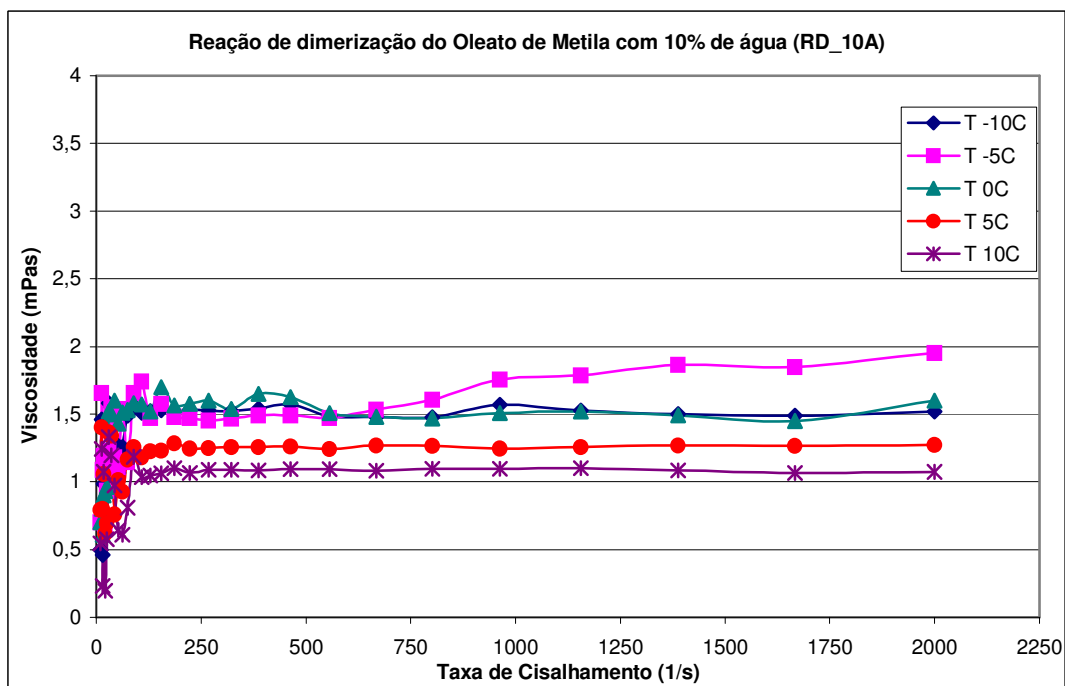


Figura 40: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar de pressão e com 10% de água (RD_10A).

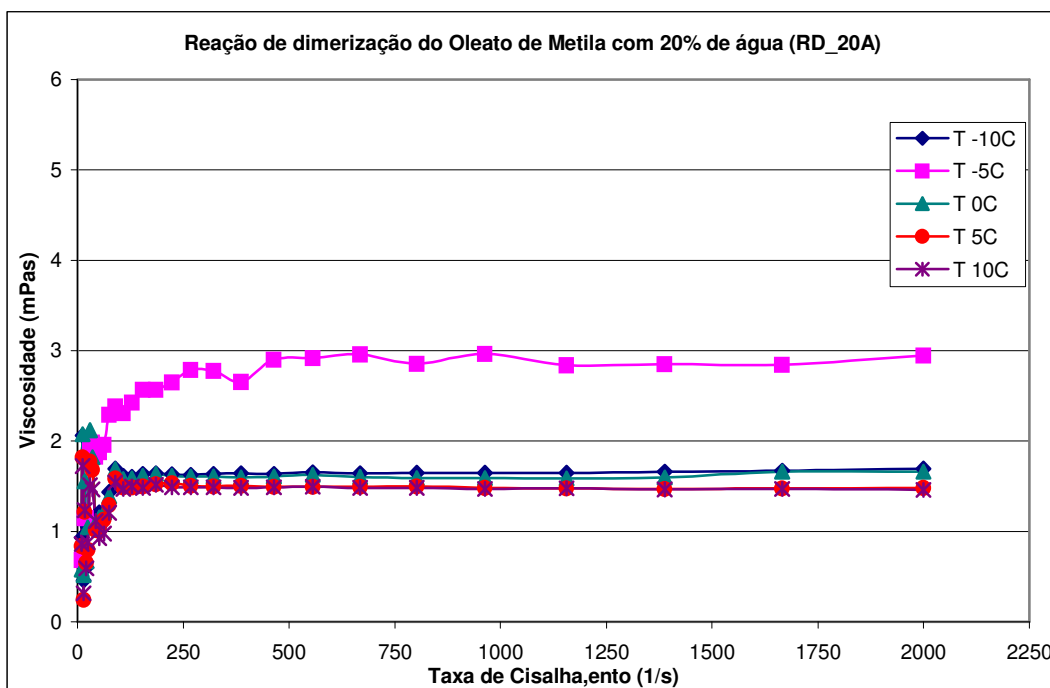


Figura 41: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e com 20% de água (RD_20A).

Assim como foi feito no item anterior, utilizou-se a cromatografia de permeação em gel (GPC) para a verificação da formação do dímero nas reações. As análises dos produtos das reações deste item estão apresentadas nas figuras 42, 43, 44 e 45, sendo que o cromatograma da reação RD_40_250 (40 bar) está no item V.5.1 na figura 36. Pode-se observar também nas reações com 0, 5, 10 e 20% de água e sem água a presença de dois picos bem próximos nos tempos 25,7 e 26,08 minutos, que correspondem ao ácido oleico e ao oleato de metila, respectivamente. Entretanto, na reação com 20% de água (RD_20A) a relação de abundância entre estes picos é quase a mesma, o que não ocorre na reação com 5% de água (RD_5A), em que o pico do ácido oléico em 25,7 minutos é muito menor que o do oleato de metila, em 26,08 minutos.

Apenas o cromatograma da reação com 40% de água (RD_40_250) apresentou o pico em 23,8 minutos com o dobro da massa do pico em 26,08 minutos, que possivelmente é o dímero formado na reação.

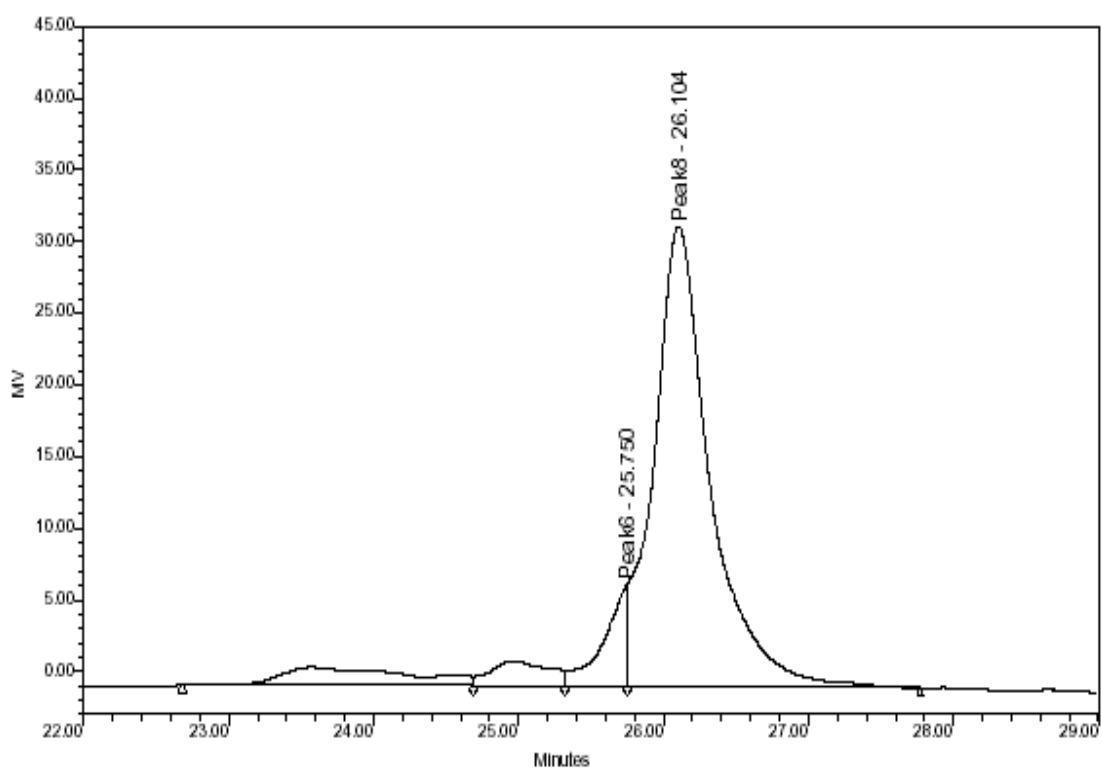


Figura 42: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila sem água (RD_0A).

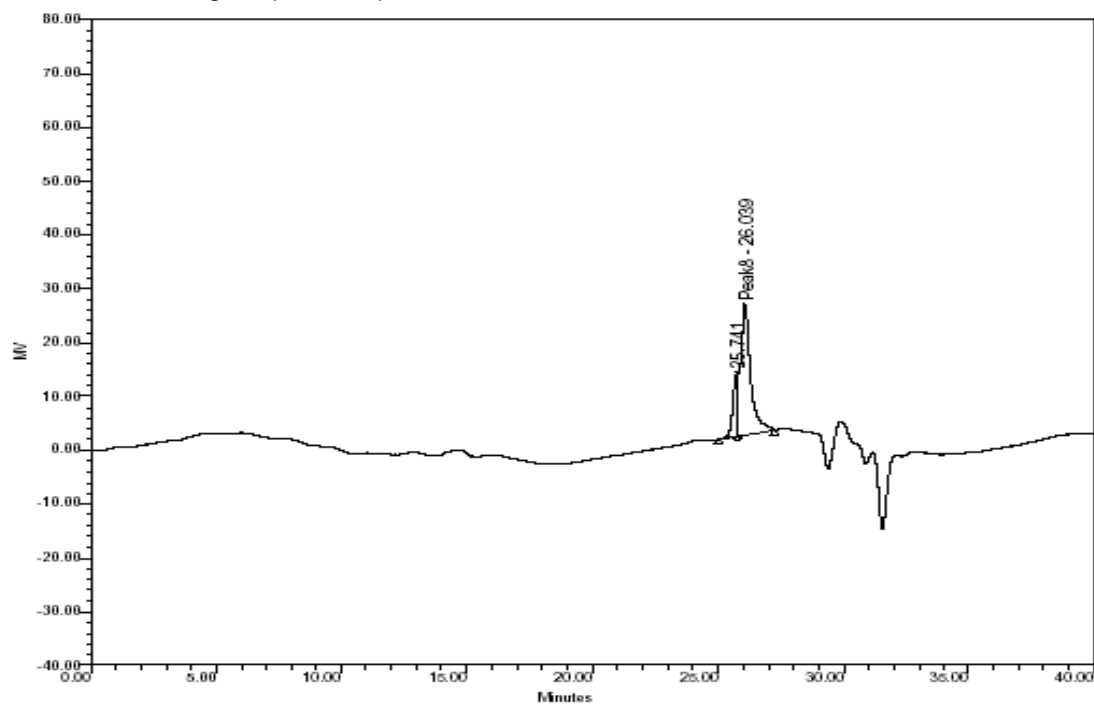


Figura 43: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 5% de água (RD_5A).

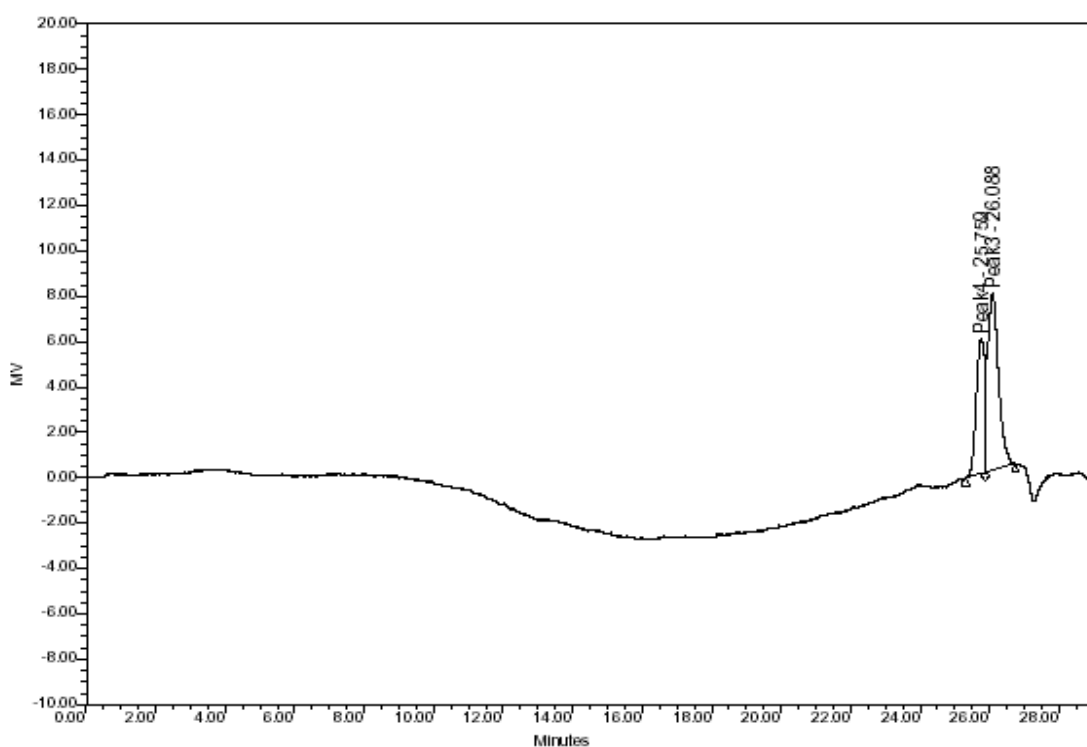


Figura 44: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 10% de água (RD_10A).

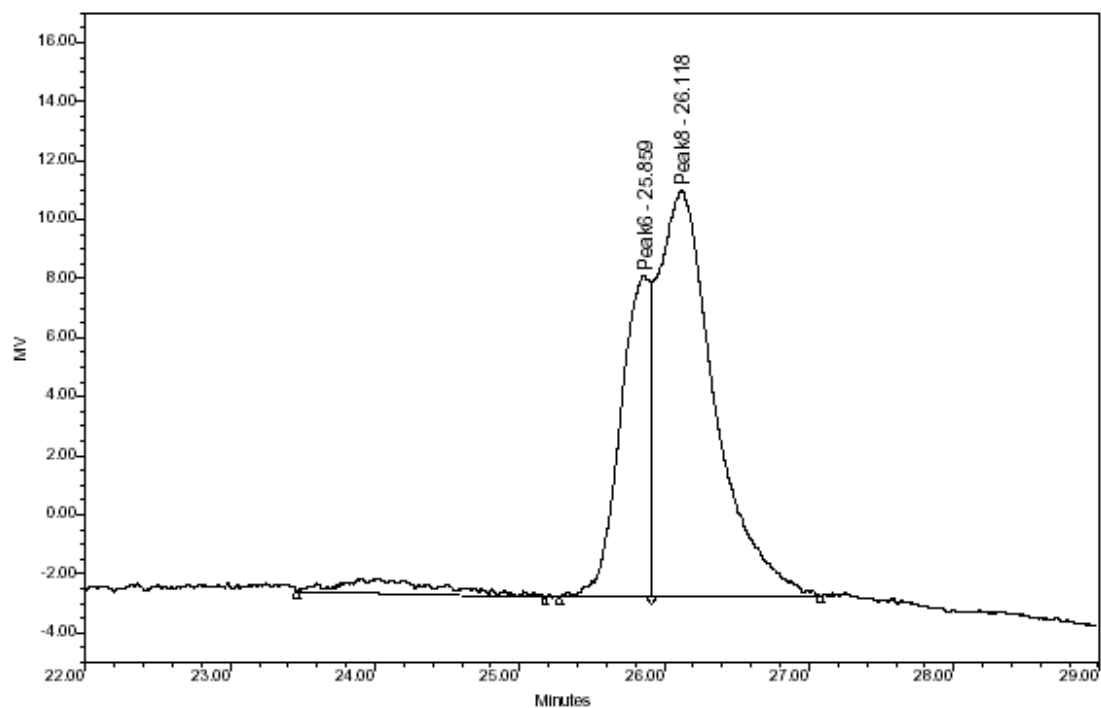


Figura 45: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 20% de água (RD_20A).

Com os valores das áreas dos picos dos cromatogramas dos produtos das reações desta etapa, calculou-se a porcentagem de éster degradado e a porcentagem de ácido oleico formado. A massa de oleato de metila adicionado ao meio racional foi de 15,6g (18mL). As porcentagens de ácido oleico formado nas reações RD_5A, RD_10A e RD_20A foram 19,48%, 37% e 44,47%, respectivamente.

O espectro de infravermelho do produto da reação realizada sem água (RD_0A) apresentou perfil parecido com o do oleato de metila. Contudo, os espectros dos produtos das reações realizadas na presença de diferentes quantidades de água apresentaram o mesmo perfil, e semelhante aqueles obtidos no item anterior.

V.5.3. Efeito da quantidade de bentonita na reação de dimerização do oleato de metila

As reações foram realizadas com 0, 0,5, 1,05 e 2g de bentonita, e todas foram submetidas a 40bar de pressão e a temperatura de 250^oC.

Foram feitas medidas reológicas dos produtos das reações RD_40_250, RD_0B, RD_0,5B e RD_2B nas temperaturas de -10^oC, -5^oC, 0^oC, 5^oC e 10^oC. Pode-se observar nas figuras 46 a 48 que a viscosidade das amostras se mantém baixa nas reações realizadas com 0, 0,5 e 2% de bentonita. O produto da reação com 1,5g de bentonita mostrou uma viscosidade maior. O reograma correspondente a reação RD_40_250 encontra-se no item V.5.1 (figura 26).

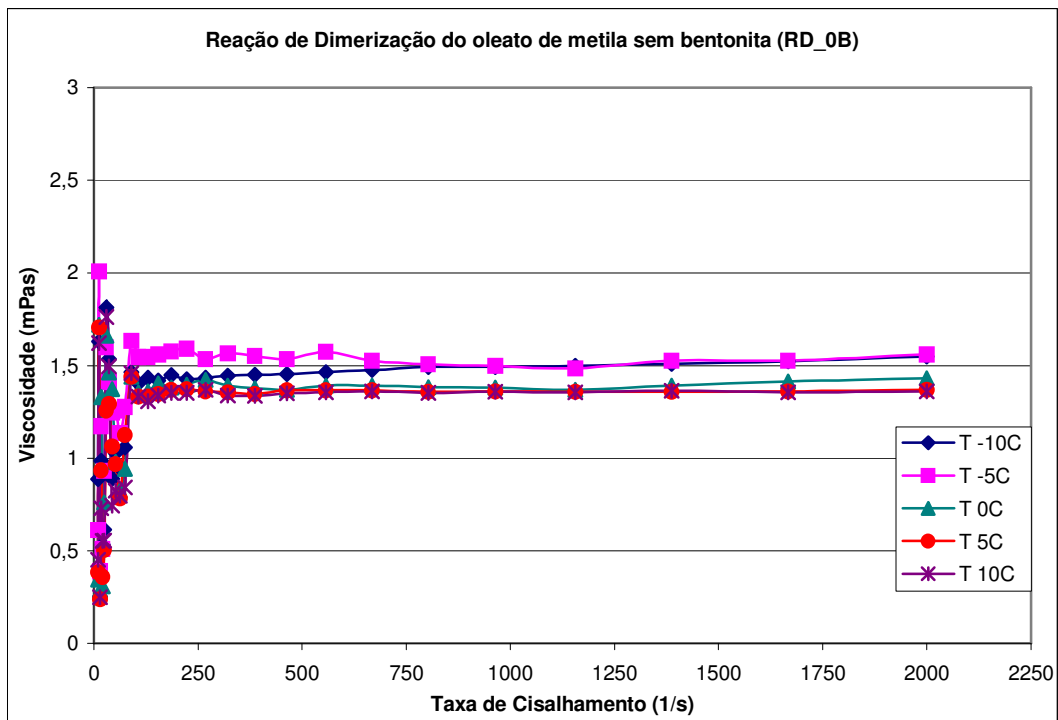


Figura 46: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e sem bentonita (RD_0B).

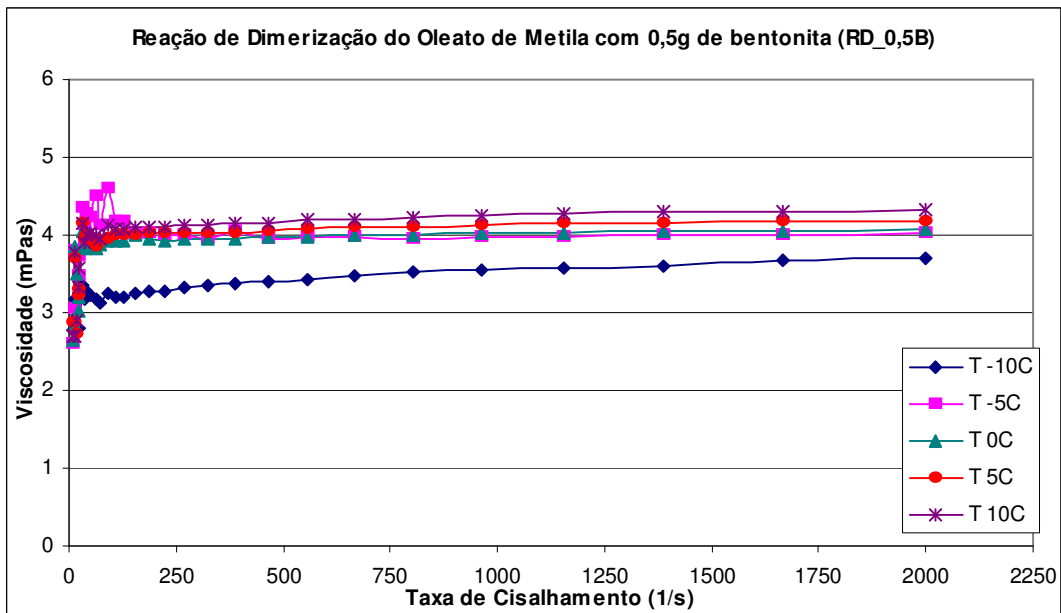


Figura 47: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e com 0,5g de bentonita (RD_0,5B).

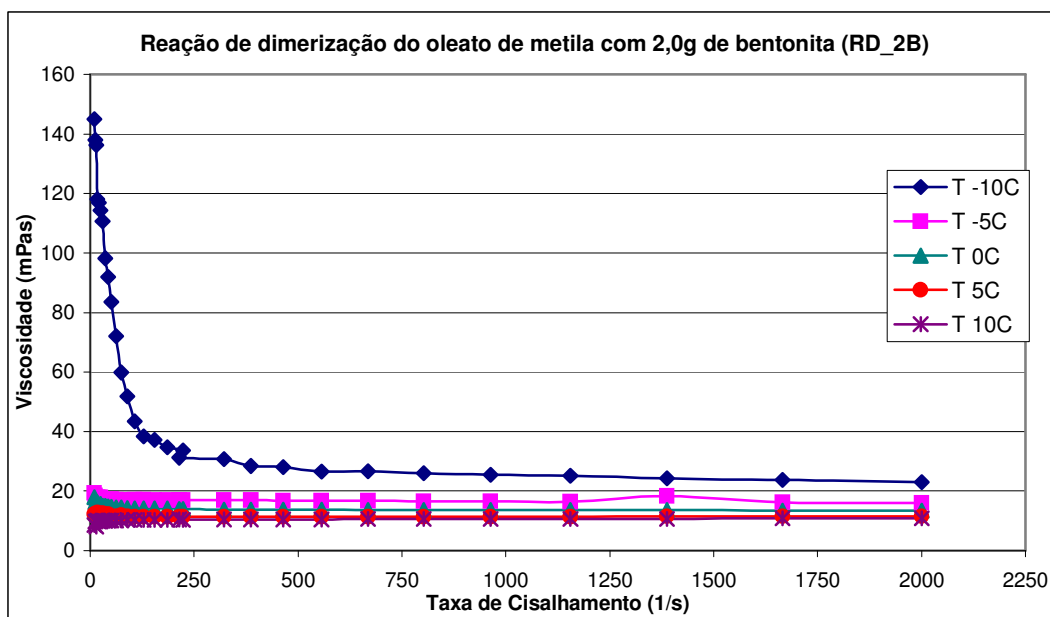


Figura 48: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e com 2g de bentonita (RD_2B).

Assim como foi feito nos itens anteriores, utilizou-se a cromatografia de permeação em gel (GPC) para verificação da formação do dímero nas reações. As análises dos produtos das reações deste item estão apresentadas nas figuras 49, 50 e 51, sendo que o cromatograma da reação RD_40_250 está no item V.5.1 na figura 36. Pode-se observar também nas reações com 0, 0,5 e 2g de bentonita a presença de dois picos bem próximos nos tempos 25,7 e 26,08 minutos, que correspondem ao ácido oleico e ao oleato de metila, respectivamente. Verificou-se que a abundância do pico do ácido oleico é um pouco maior que a do oleato de metila em todas as reações desta etapa, e que as reações RD_2B e RD_40_250, isto é, com 1,05g e com 2g de bentonita, apresentaram a formação do dímero, que pode ser observado no cromatograma dos produtos destas reações a presença do pico em 23,8 minutos.

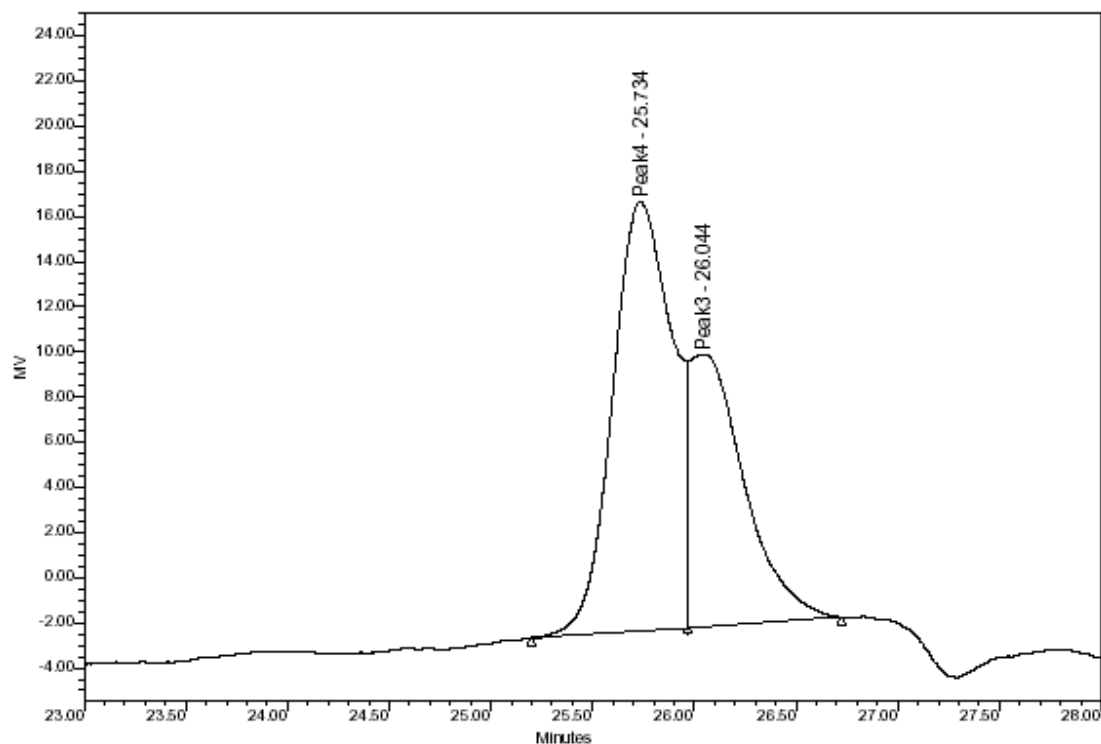


Figura 49: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila sem bentonita (RD_0B).

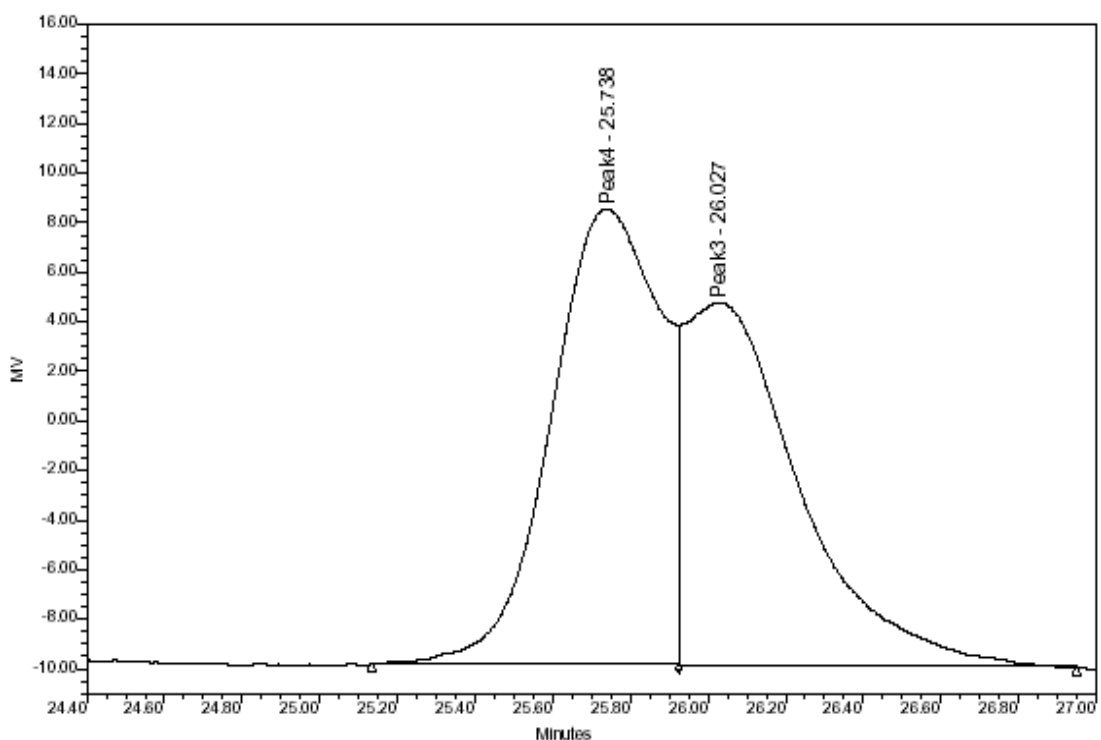


Figura 50: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 0,5g de bentonita (RD_0,5B).

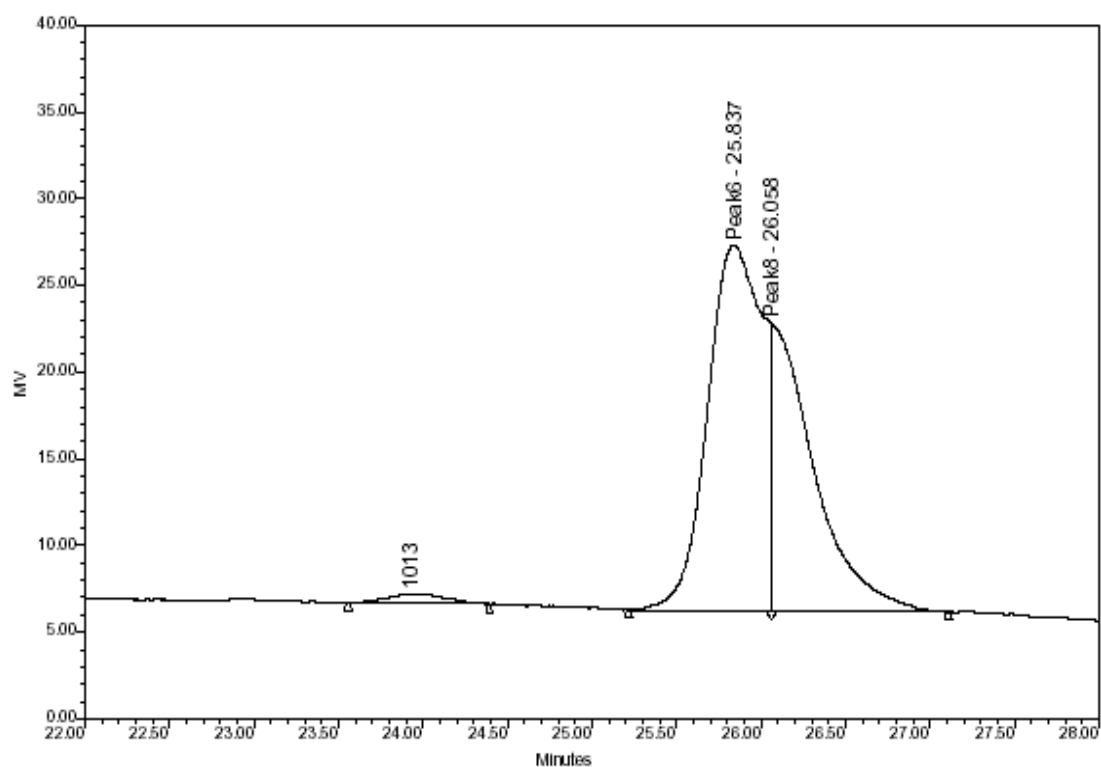


Figura 51: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com 2,0g de bentonita (RD_2B).

Com os valores das áreas dos picos dos cromatogramas dos produtos das reações desta etapa, calculou-se a porcentagem de éster degradado e a porcentagem de ácido oleico e dímero formado. A massa de oleato de metila adicionado ao meio racional foi de 15,6g (18mL). As porcentagens de dímero formado nas reações RD_2B e RD_40_250 foram 4,36% e 3,56%, respectivamente. Os valores para o ácido oleico das reações RD_0B, RD_0,5B, RD_2B e RD_40_250 foram 63,3%, 54,3%, 62% e 50,5%. Estes valores indicam que, aumentando um pouco a quantidade de bentonita utilizada na reação, a quantidade de dímero formado também aumentou.

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações desta etapa apresentam o mesmo perfil.

V.5.4. Efeito da temperatura na reação de dimerização do oleato de metila

As reações foram realizadas a 80, 150, 200 e 250°C. Todas foram submetidas a 40bar de pressão, utilizando 1,05g de bentonita e 40% de água. Realizaram-se também reações submetidas a 50 bar de pressão nas temperaturas de 150, 200 e 250°C.

As viscosidades foram feitas por medidas reológicas dos produtos das reações RD_40_250 e RD_40_200 nas temperaturas de -10°C, -5°C, 0°C, 5°C e 10°C. Pode-se observar nas figuras 52 e 53 que a viscosidade das amostras aumenta com o aumento da temperatura em que as reações foram realizadas. A reologia dos produtos das reações RD_40_80 e RD_40_150 não foram feitas, pois os cromatogramas de GPC mostraram apenas a presença do oleato de metila, não ocorrendo a formação do dímero.

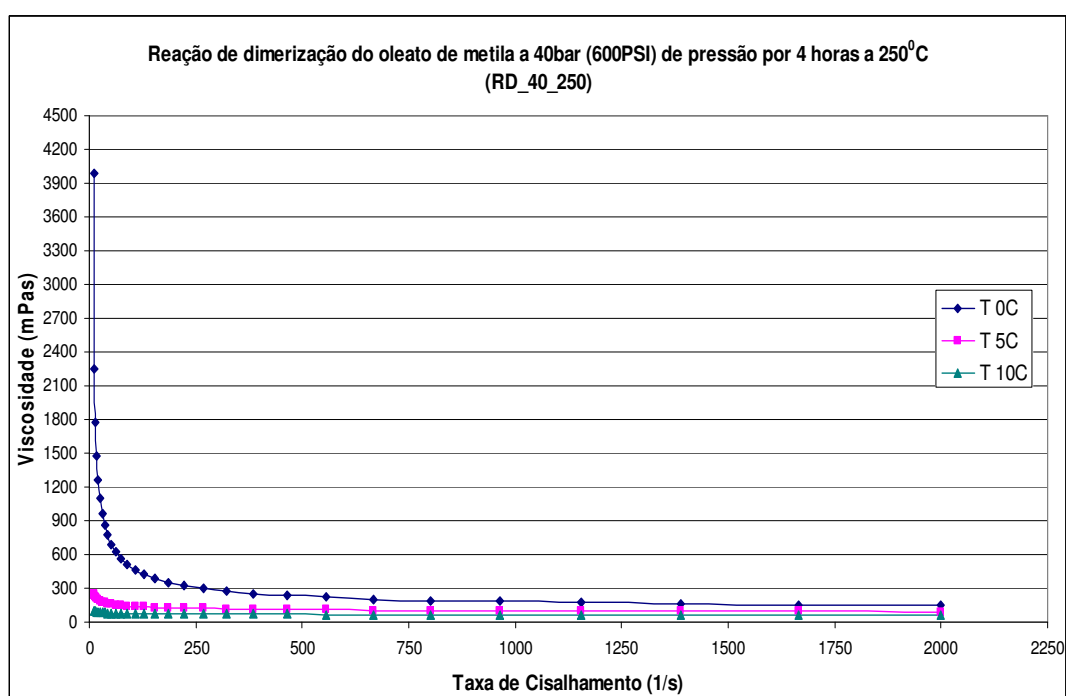


Figura 52: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e a 250°C (RD_40_250).

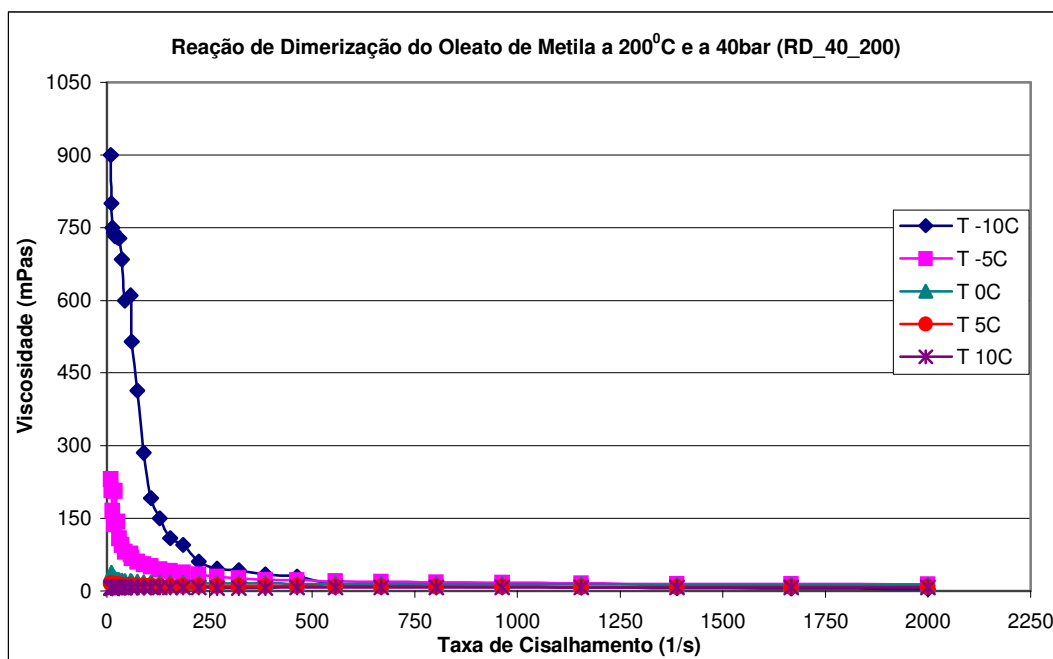


Figura 53: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e a 200°C (RD_40_200).

Utilizou-se a cromatografia de permeação em gel (GPC) para verificação da formação do dímero nas reações. As análises dos produtos das reações desta etapa estão apresentadas nas figuras 54, 55 e 56, sendo que o cromatograma da reação RD_40_250 está no item V.5.1 na figura 36. Pode-se observar nos produtos das reações RD_40_250 e RD_40_200, a presença de dois picos nos tempos 25,7 e 26,08 minutos, que correspondem ao ácido oleico e o oleato de metila, respectivamente. Verificou-se também a presença do pico em 23,8 minutos que representa a formação do dímero. Nos cromatogramas dos produtos das reações RD_40_80 e RD_40_150 observou-se apenas um pico em 26,08 minutos, correspondente ao oleato de metila.

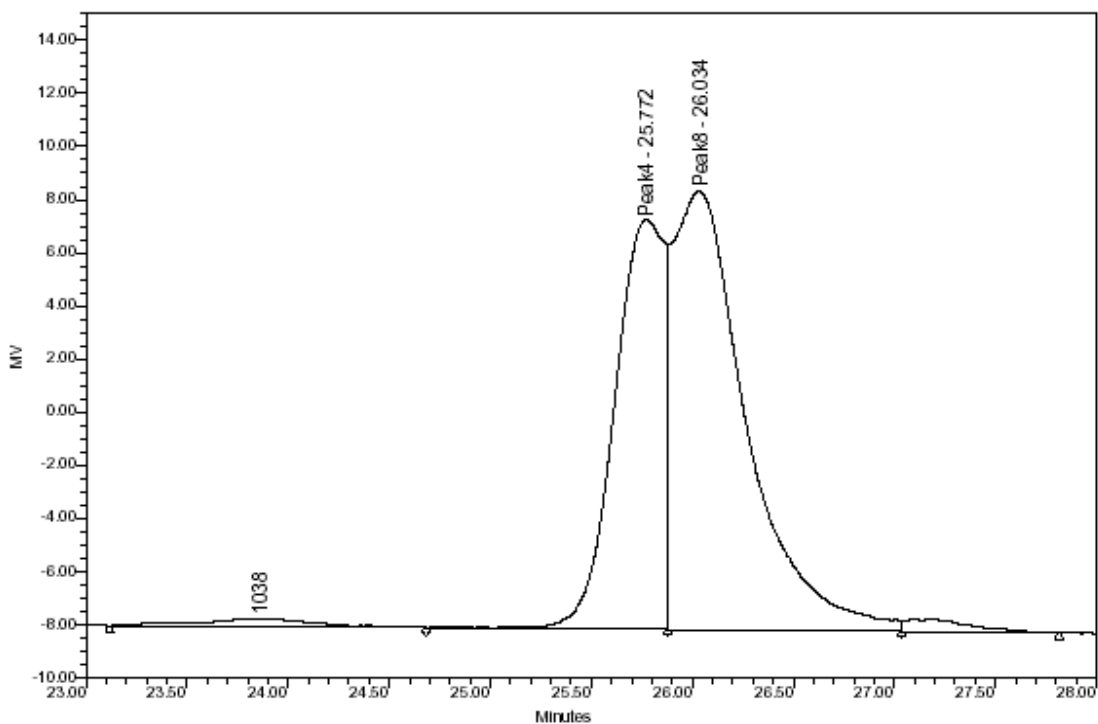


Figura 54: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 200^oC (RD_40_200).

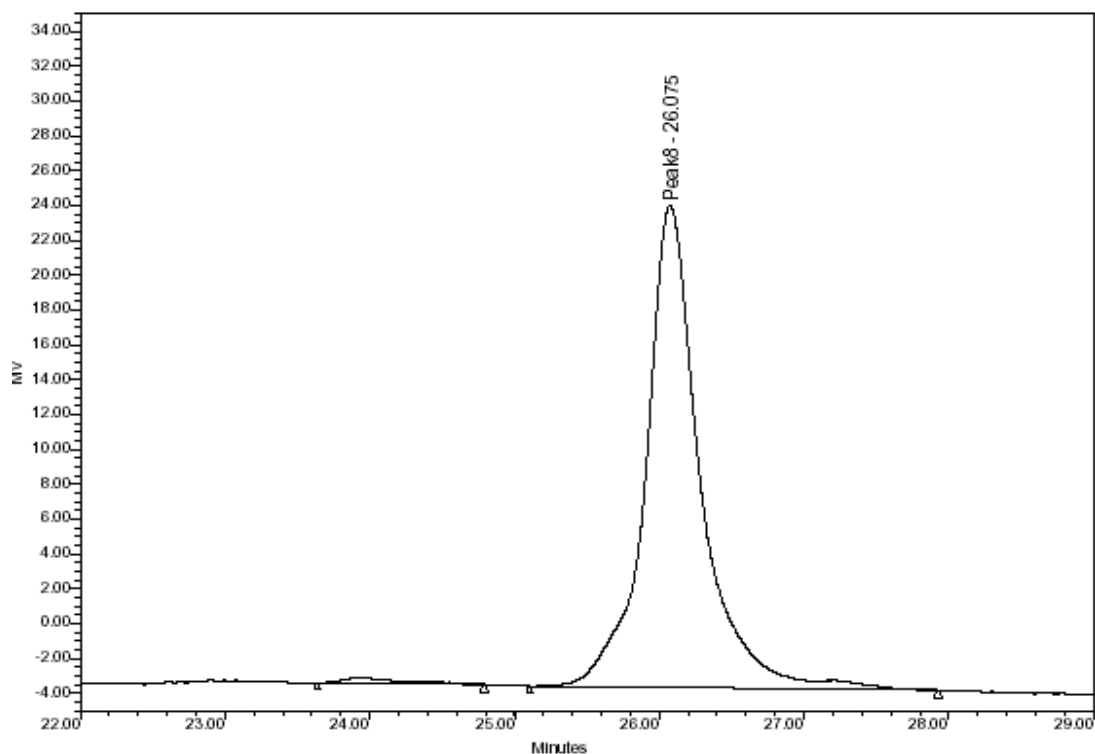


Figura 55: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 150^oC (RD_40_150).

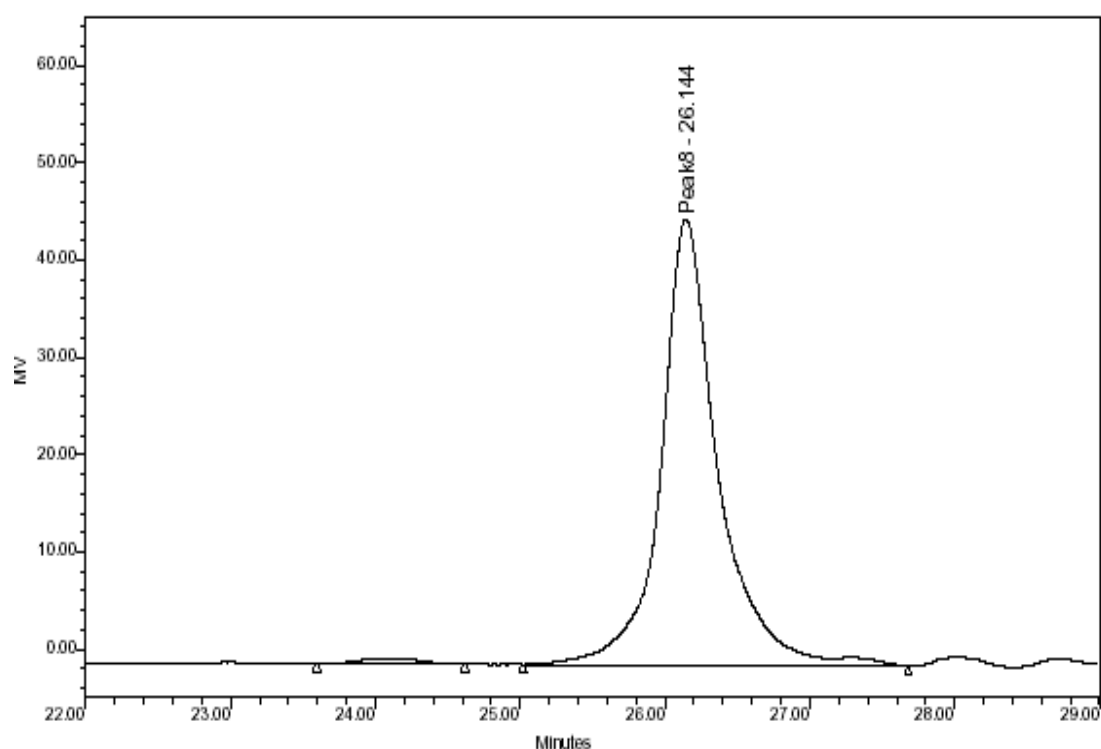


Figura 56: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 80^oC (RD_40_80).

Com os valores das áreas dos picos dos cromatogramas dos produtos das reações desta etapa, calculou-se a porcentagem de éster degradado e a porcentagem de ácido oleico e dímero formado. A massa de oleato de metila adicionado ao meio racional foi de 15,6g (18mL). As porcentagens de dímero formado nas reações RD_40_200 e RD_40_250 foram 2,73% e 3,56%, respectivamente. Os valores para o ácido oleico nas reações foram 46,5% e 50,57%. Estes valores indicam que, aumentando a temperatura em que é submetida a reação, a quantidade de dímero formado também aumentou.

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações desta etapa apresentam o mesmo perfil.

As viscosidades foram feitas por medidas reológicas dos produtos das reações RD_50_250 e RD_50_200 nas temperaturas de -10^oC, -5^oC, 0^oC, 5^oC e 10^oC. Pode-se observar nas figuras 57 e 58 que a viscosidade das amostras

aumenta conforme aumenta a temperatura em que as reações foram realizadas. A reologia do produto da reação RD_50_150 não foi feita, pois o cromatograma de GPC mostrou apenas a presença do oleato de metila, não ocorrendo a formação do dímero.

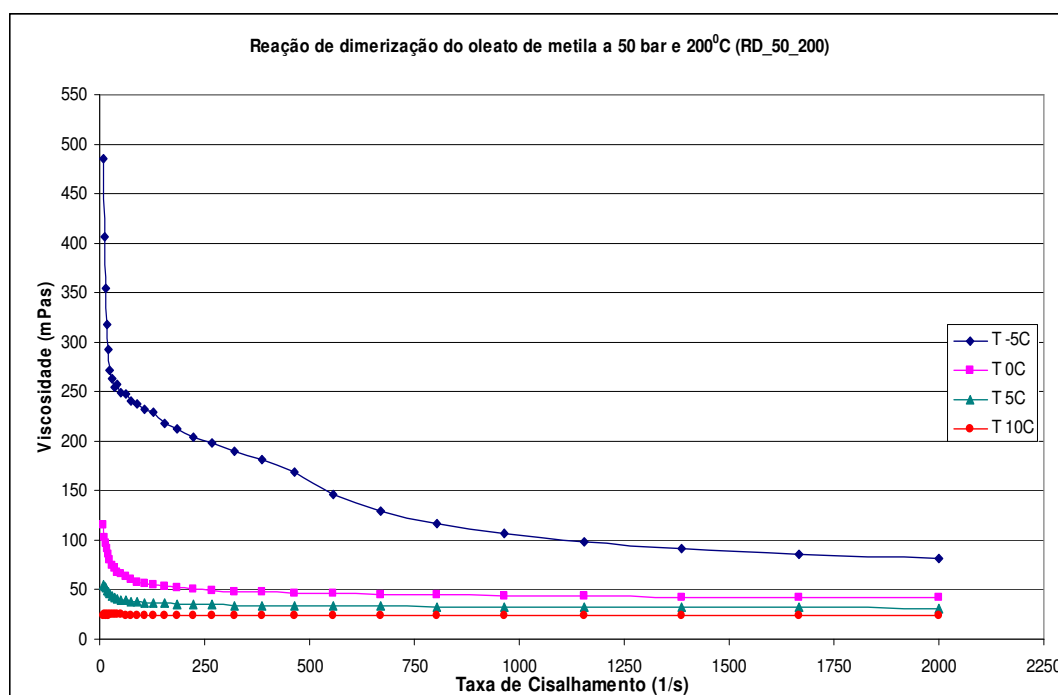


Figura 57: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 50bar (600 PSI) de pressão e a 200°C (RD_50_200).

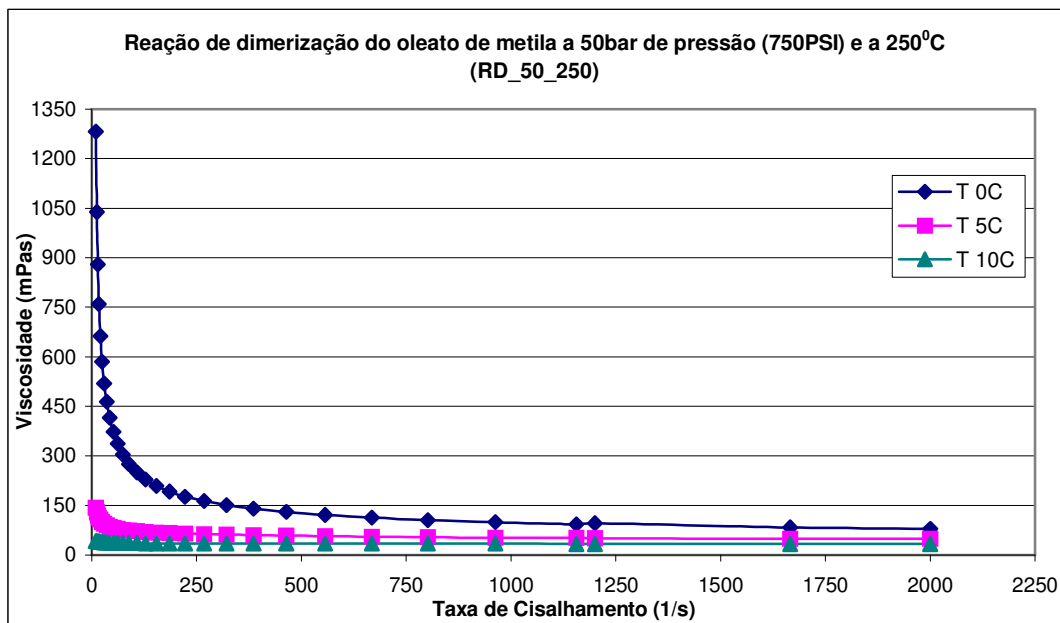


Figura 58: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 50bar (600 PSI) de pressão e a 250°C (RD_50_250).

Utilizou-se a cromatografia de permeação em gel (GPC) para verificação da formação do dímero nas reações. As análises dos produtos das reações desta etapa estão apresentadas nas figuras 59, 60 e 61. Pode-se observar em todas as reações desta etapa a presença de dois picos nos tempos 25,7 e 26,08 minutos, que correspondem ao ácido oleico e o oleato de metila, respectivamente. Verificou-se também a presença do pico em 23,8 minutos que representa a formação do dímero nas reações RD_50_200 e RD_50_250.

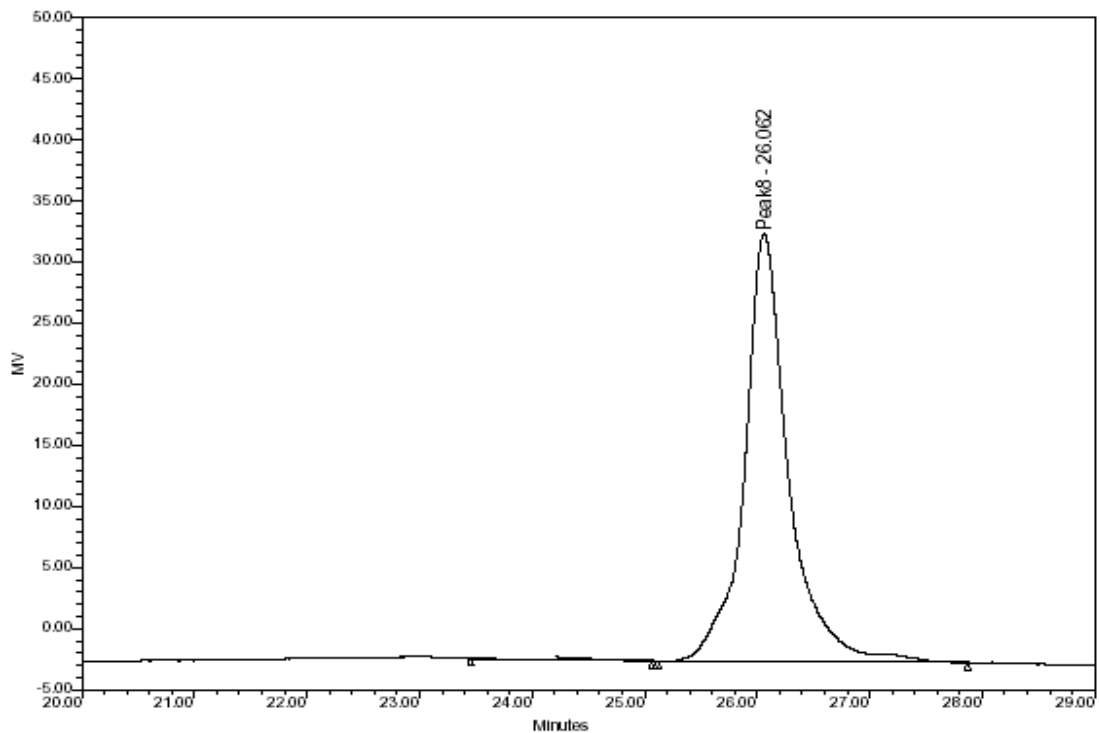


Figura 59: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 150^oC (RD_50_150).

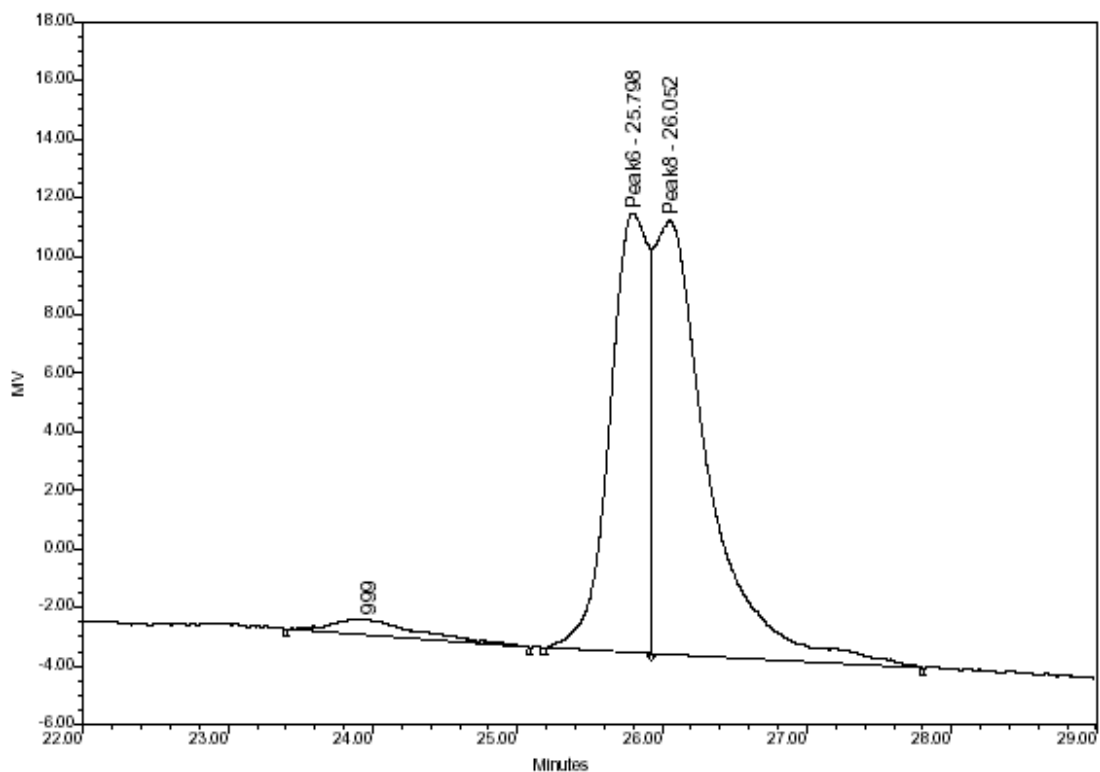


Figura 60: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 200^oC (RD_50_200).

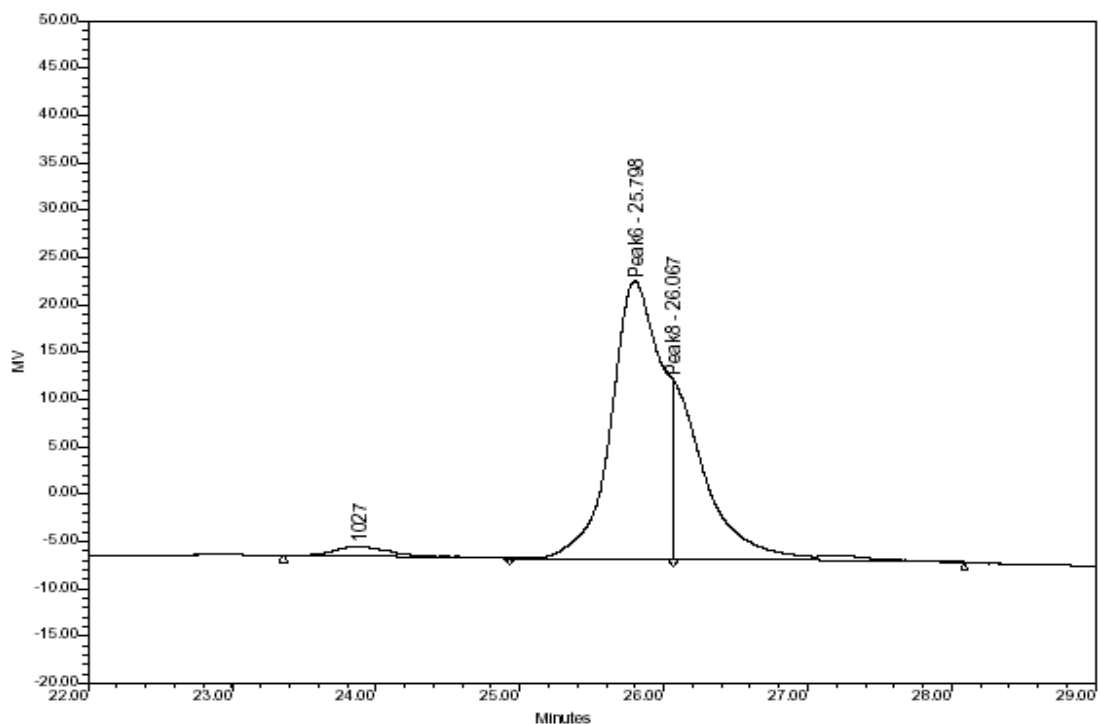


Figura 61: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila a 250^oC (RD_50_250).

Com os valores das áreas dos picos dos cromatogramas dos produtos das reações desta etapa, calculou-se a porcentagem de éster degradado e a porcentagem de ácido oleico e dímero formado. A massa de oleato de metila adicionado ao meio racional foi de 15,6g (18mL). As porcentagens de dímero formado nas reações RD_50_200 e RD_50_250 foram 3,22% e 4,36%, respectivamente. OS valores para o ácido oleico forma 33,24% e 54,20%. Estes valores indicam que, aumentando a temperatura em que é submetida a reação, a quantidade de dímero formado também aumentou.

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações desta etapa apresentam o mesmo perfil.

V.5.5. Efeito do tempo de reação na dimerização do oleato de metila

As reações foram realizadas submetidas à temperatura de 250°C e a 40 bar de pressão durante 2, 4, 6 e 8 horas. Todas foram realizadas utilizando 1,05g de bentonita e 40% de água.

As viscosidades foram feitas por medidas reológicas dos produtos das reações RD_40_250, RD_2h, RD_6h e RD_8h nas temperaturas de -10°C, -5°C, 0°C, 5°C e 10°C. Pode-se observar nas figuras 62, 63 e 64 que a viscosidade das amostras permanece baixa nos três tempos de reação. O gráfico de viscosidade da reação de 4 horas encontra-se no item V.5.2., figura 26.

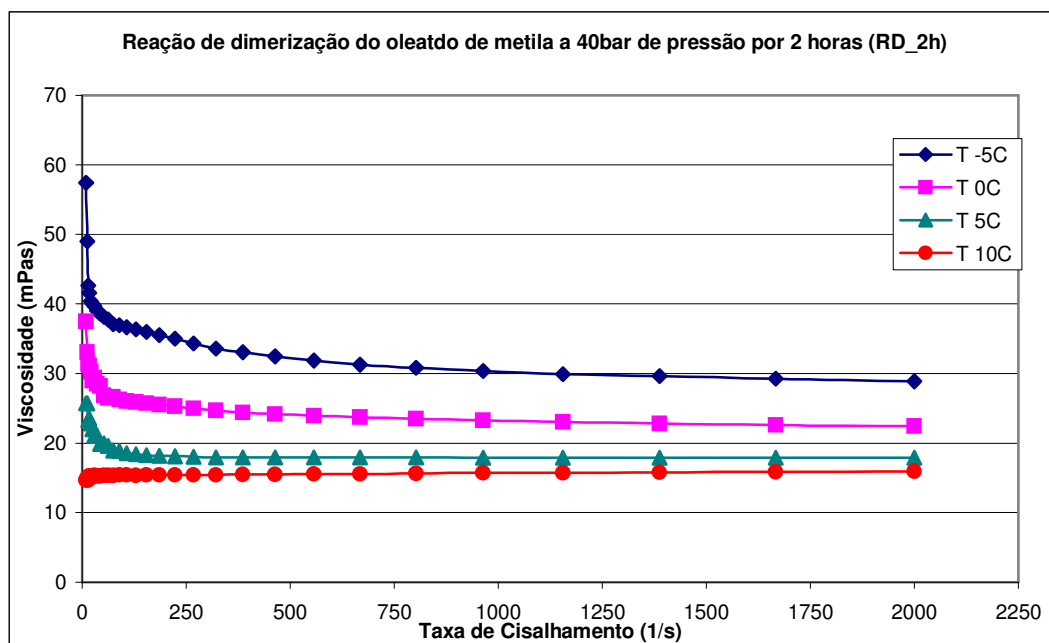


Figura 62: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e em 2 horas (RD_2h).

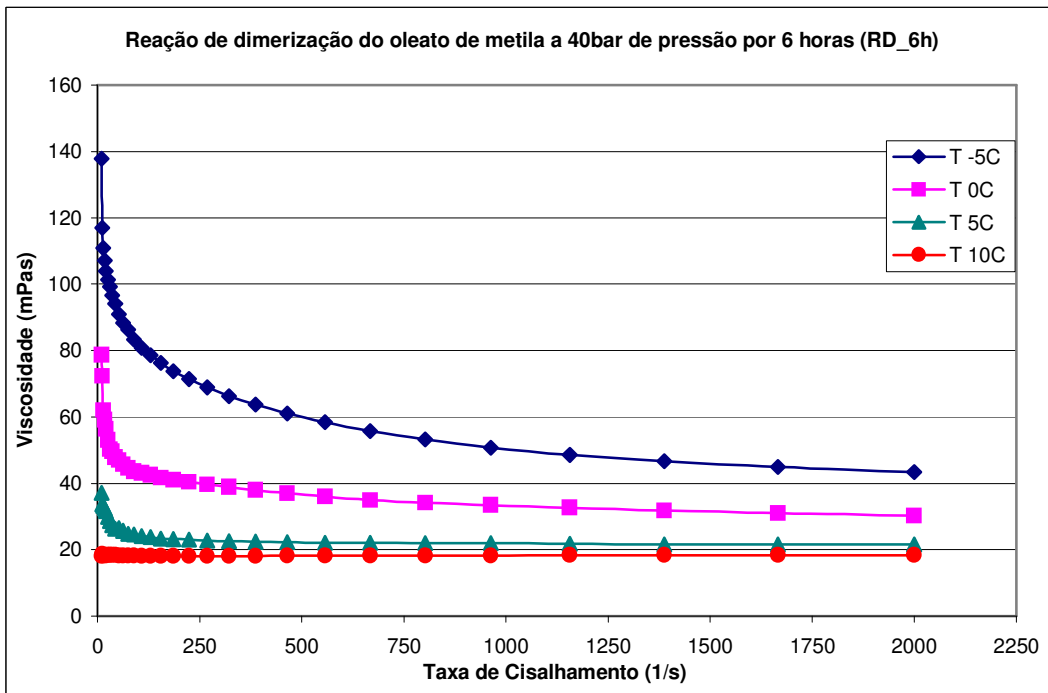


Figura 63: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e em 6 horas (RD_6h).

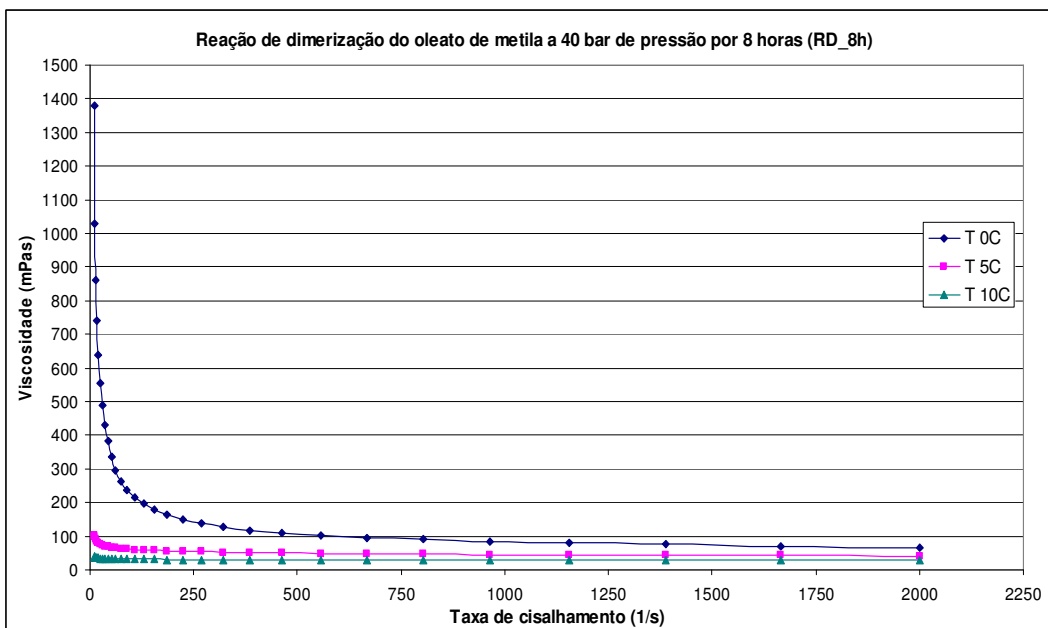


Figura 64: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação realizada a 40bar (600 PSI) de pressão e em 8 horas (RD_8h).

Utilizou-se a cromatografia de permeação em gel (GPC) para verificação da formação do dímero nas reações. As análises dos produtos das reações desta etapa estão apresentadas nas figuras 65, 66 e 67, sendo que o cromatograma da reação RD_40_250 está no item V.5.1 na figura 36. Pode-se observar, em todas as reações desta etapa, a presença de dois picos nos tempos 25,7 e 26,08 minutos, que correspondem ao ácido oleico e o oleato de metila, respectivamente. Nos cromatogramas dos produtos das reações RD_6h e RD_8h observou-se a presença de um pico em 23,89 minutos, correspondente ao dímero formado nestas reações.

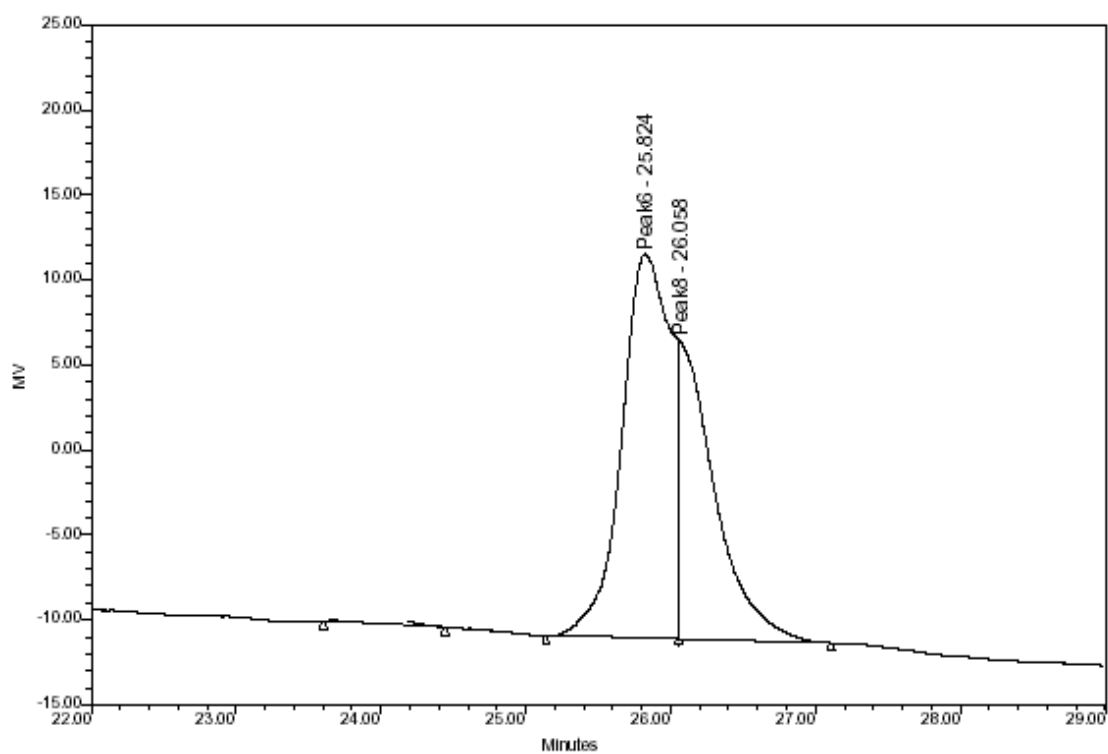


Figura 65: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila em 2 horas de reação (RD_2h).

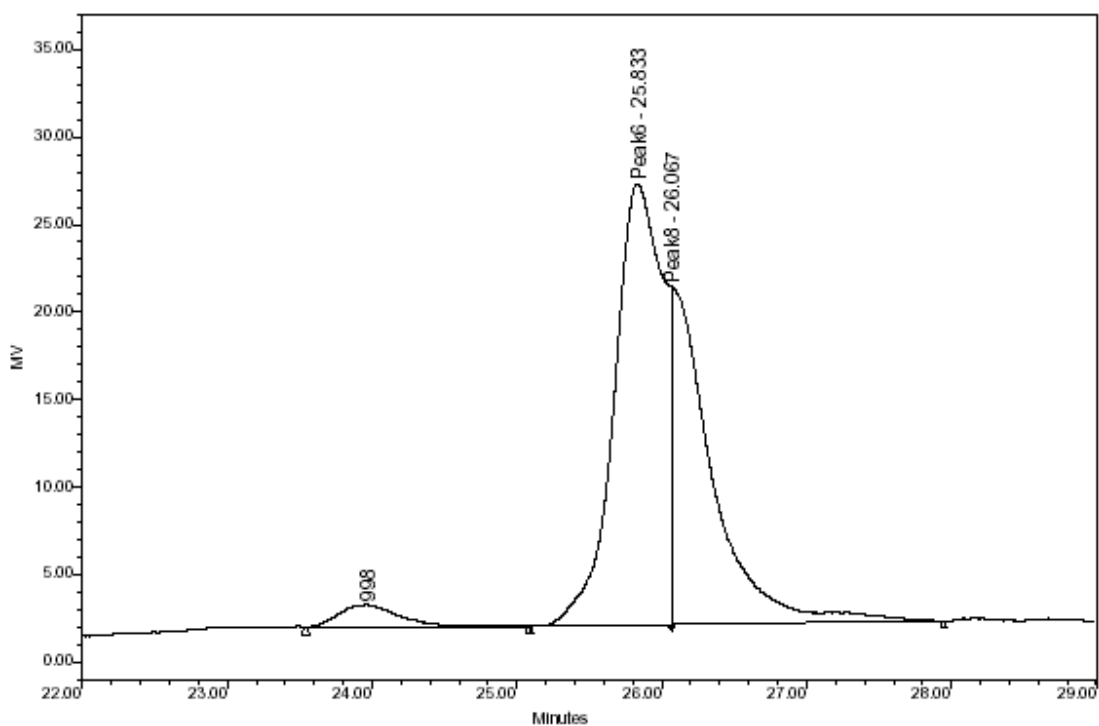


Figura 66: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila em 6 horas de reação (RD_6h).

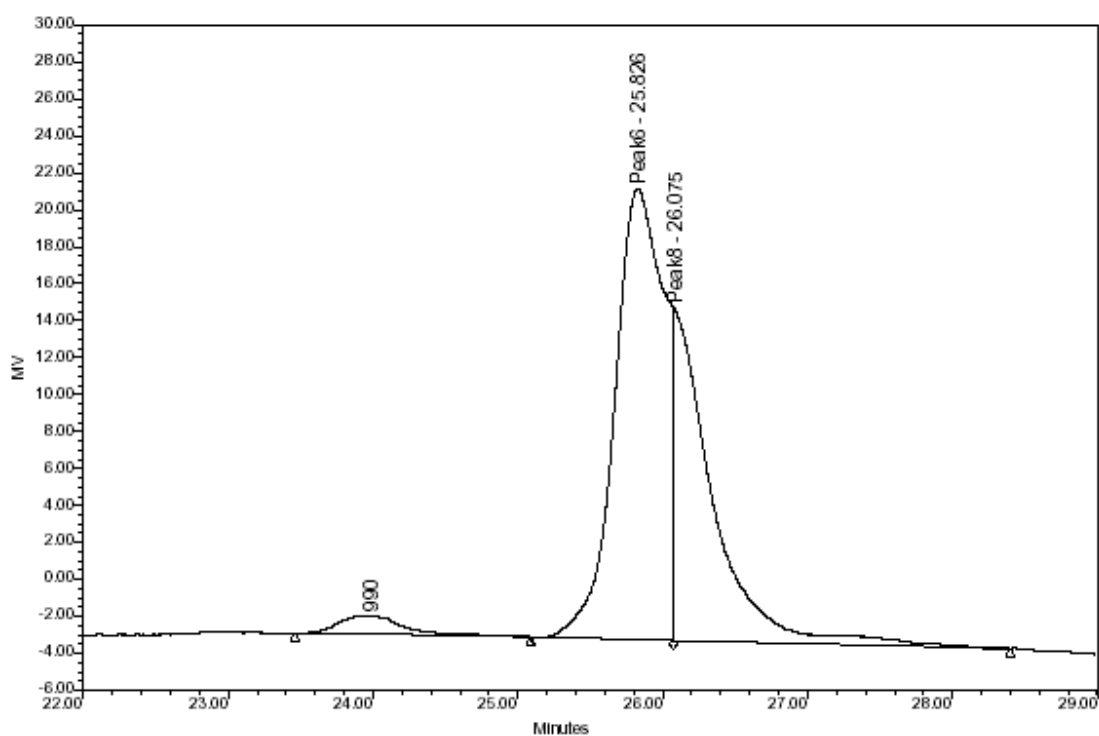


Figura 67: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila em 8 horas de reação (RD_8h).

Com os valores das áreas dos picos dos cromatogramas dos produtos das reações desta etapa, calculou-se a porcentagem de éster degradado e a porcentagem de ácido oleico e dímero formado. A massa de oleato de metila adicionado ao meio racional foi de 15,6g (18mL). As porcentagens de dímero formado nas reações RD_40_250, RD_6h e RD_8h foram 3,56%, 3,47% e 3,74%, respectivamente. Os valores para o ácido oleico para as reações RD_2h RD_6h, RD_40_250 e RD_8h, foram 70,8%, 64,72%, 50,57% e 49,15%. Estes valores indicam que, aumentando o tempo de reação, a quantidade de dímero formado aumentou pouco, isto é, a quantidade de dímero formado varia pouco com o tempo de reação. Na reação RD_2h não ocorreu formação de dímero.

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações desta etapa apresentam o mesmo perfil.

V.5.6. Efeito da adição de um antioxidante na mistura reacional

As reações foram realizadas com adição dos antioxidantes BHT e BHA nas concentrações de 5 e 10 mmol/mmol de oleato de metila de cada um e uma reação com 5 mmol de BHT e 5 mmol de BHA (relação 1:1). Todas foram submetidas a 40bar de pressão, utilizando 1,05g de bentonita, 40% de água e temperatura de 250⁰C.

As análises das viscosidades foram feitas por medidas reológicas dos produtos das reações RD_5BHT, RD_10BHT, RD_5BHA, RD_10BHA e RD_5BHTA nas temperaturas de -10⁰C, -5⁰C, 0⁰C, 5⁰C e 10⁰C, como pode-se observar nas figuras 68 a 72.

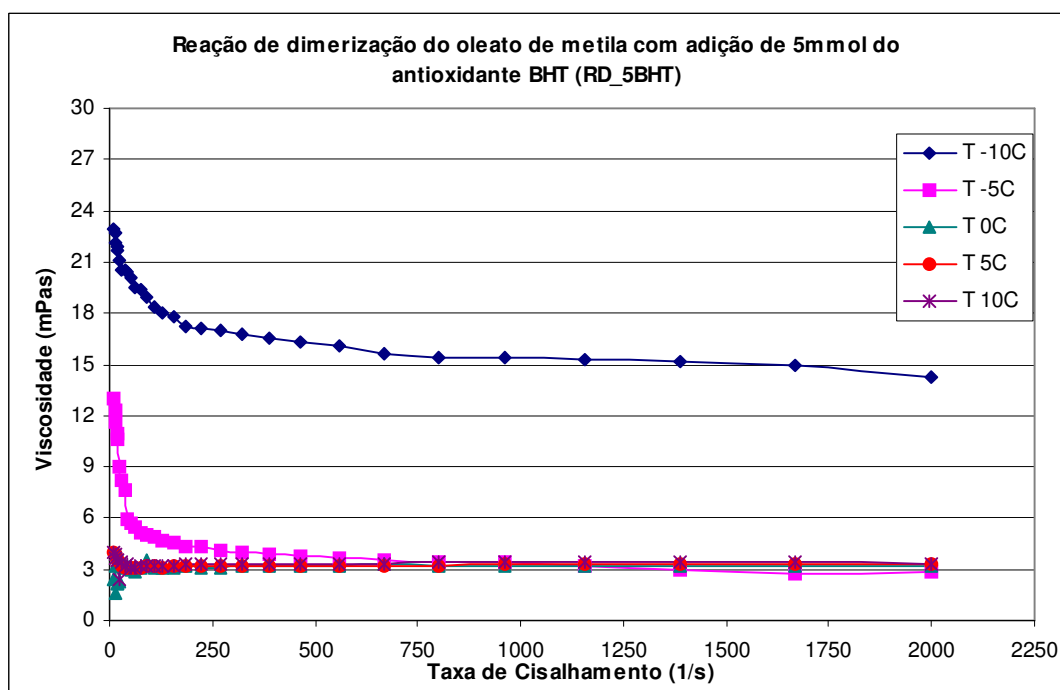


Figura 68: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 5mmol de antioxidante BHT na reação de dimerização do oleato de metila (RD_5BHT).

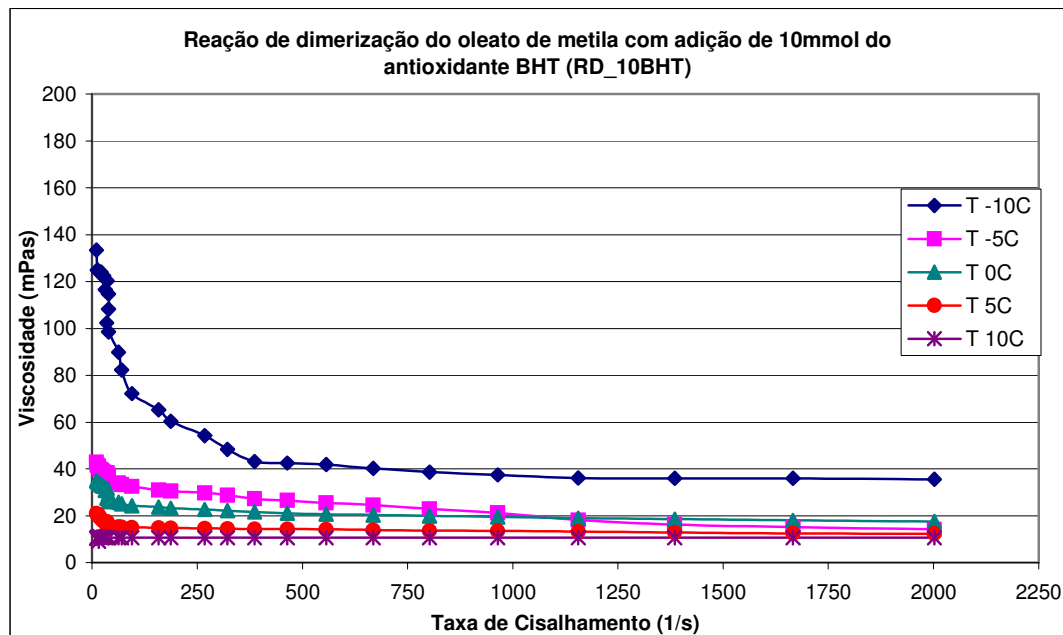


Figura 69: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 10mmol de antioxidante BHT na reação de dimerização do oleato de metila (RD_10BHT).

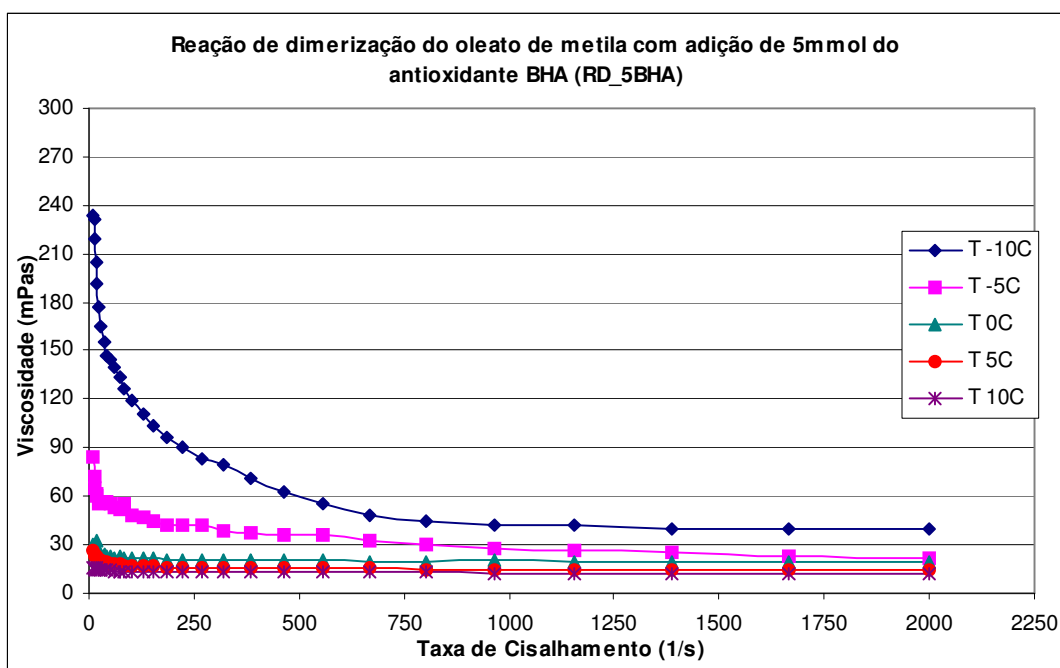


Figura 70: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 5mmol de antioxidante BHA na reação de dimerização do oleato de metila (RD_5BHA).

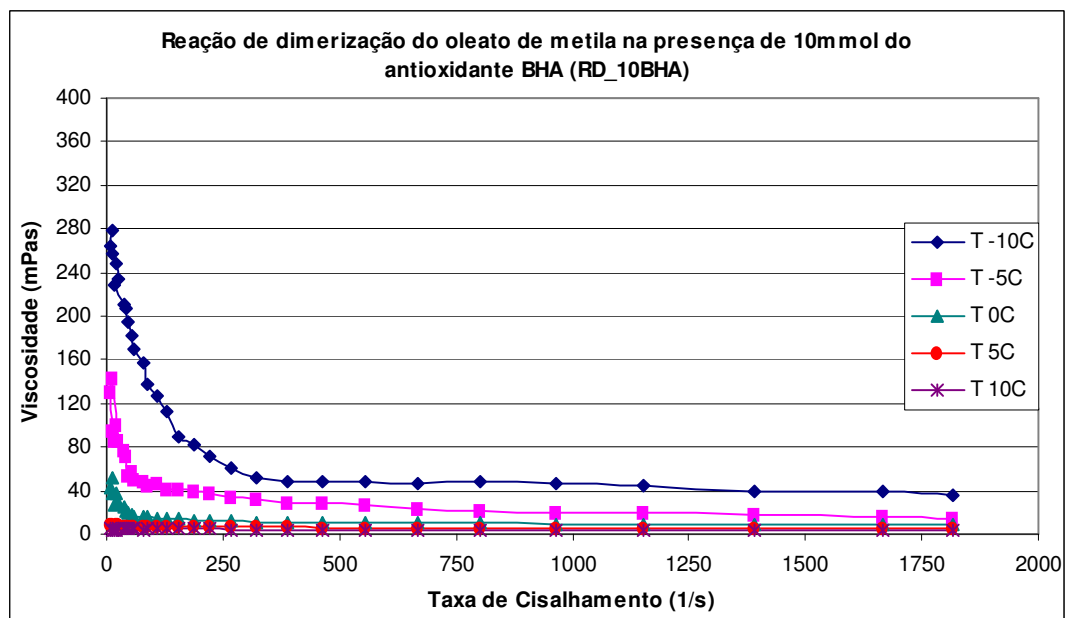


Figura 71: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 10mmol de antioxidante BHA na reação de dimerização do oleato de metila (RD_10BHA).

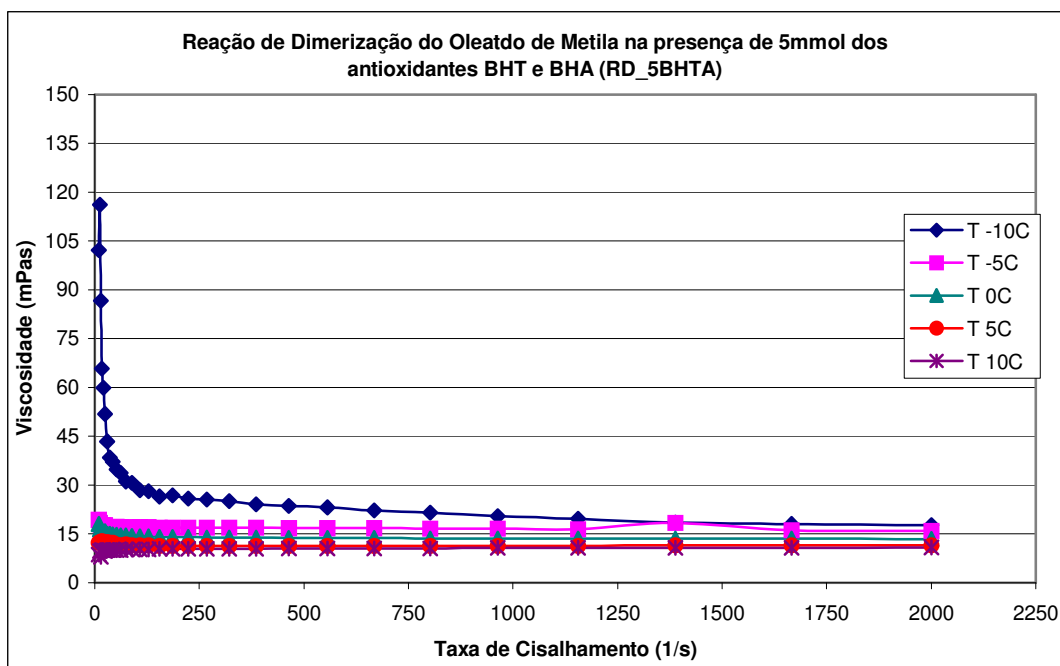


Figura 72: Efeito da temperatura no comportamento reológico do produto da reação com 5mmol de antioxidante BHT e 5mmol de antioxidante BHA na reação de dimerização do oleato de metila (RD_5BHTA).

Utilizou-se a cromatografia de permeação em gel (GPC) para verificação da inibição da formação do dímero nas reações. As análises dos produtos das reações com os antioxidantes estão apresentadas nas figuras 73 a 77. Pode-se observar nas reações com BHT (RD_5BHT e RD_10BHT) a presença apenas dos dois picos nos tempos 25,7 e 26,08 minutos, correspondentes ao ácido oleico e o oleato de metila, respectivamente. Na reação com BHA com a mistura de BHT e BHA (RD_5BHA, RD_10BHA e RD_5BHTA) pode-se observar a presença de um pequeno pico com tempo de retenção 23,89min. De acordo com as injeções dos padrões, este pico equivale ao dímero formado.

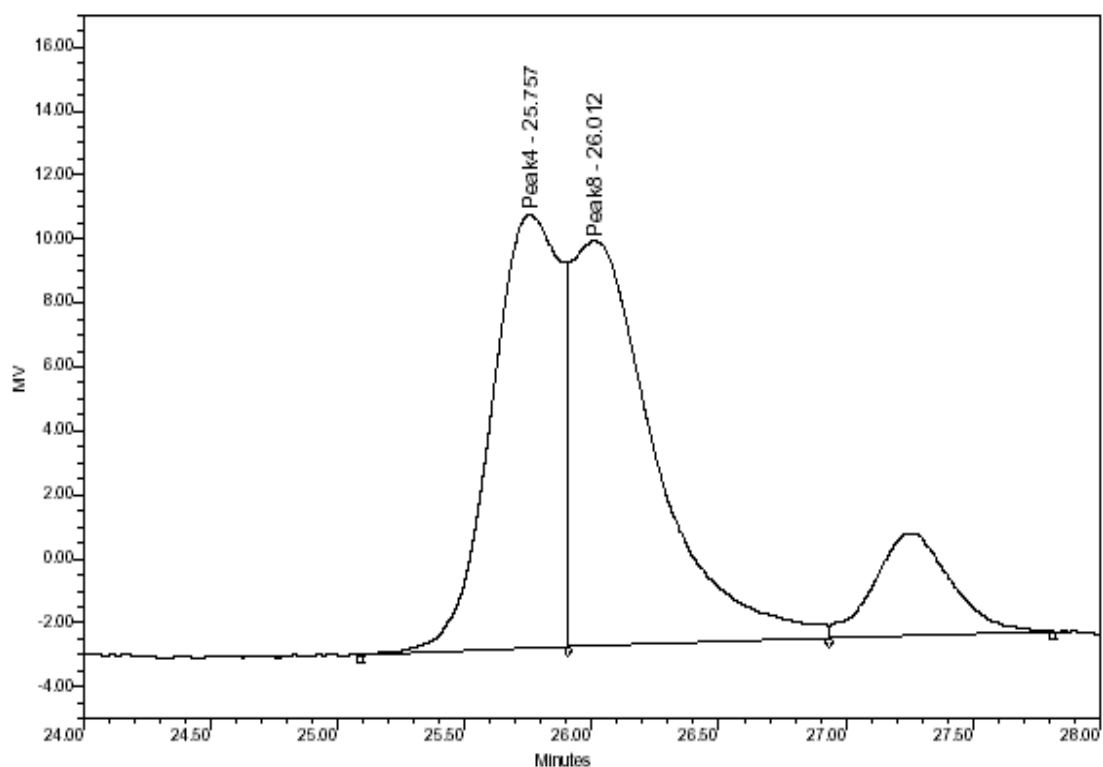


Figura 73: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 5mmol de BHT (RD_5BHT).

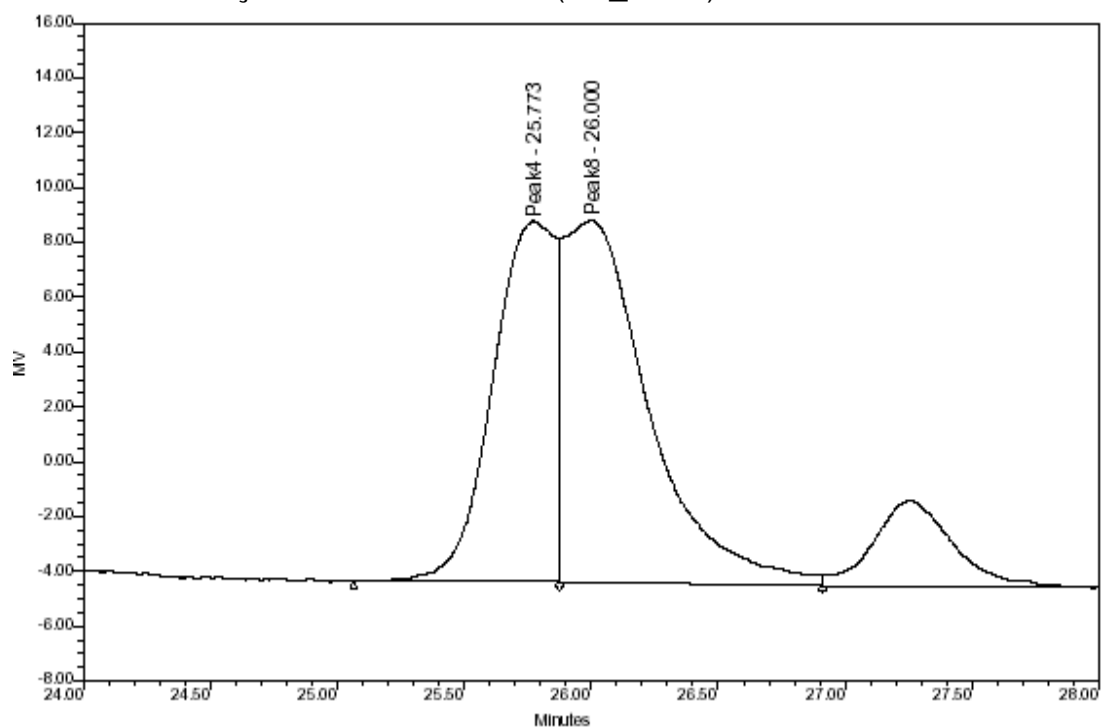


Figura 74: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 10mmol de BHT (RD_10BHT).

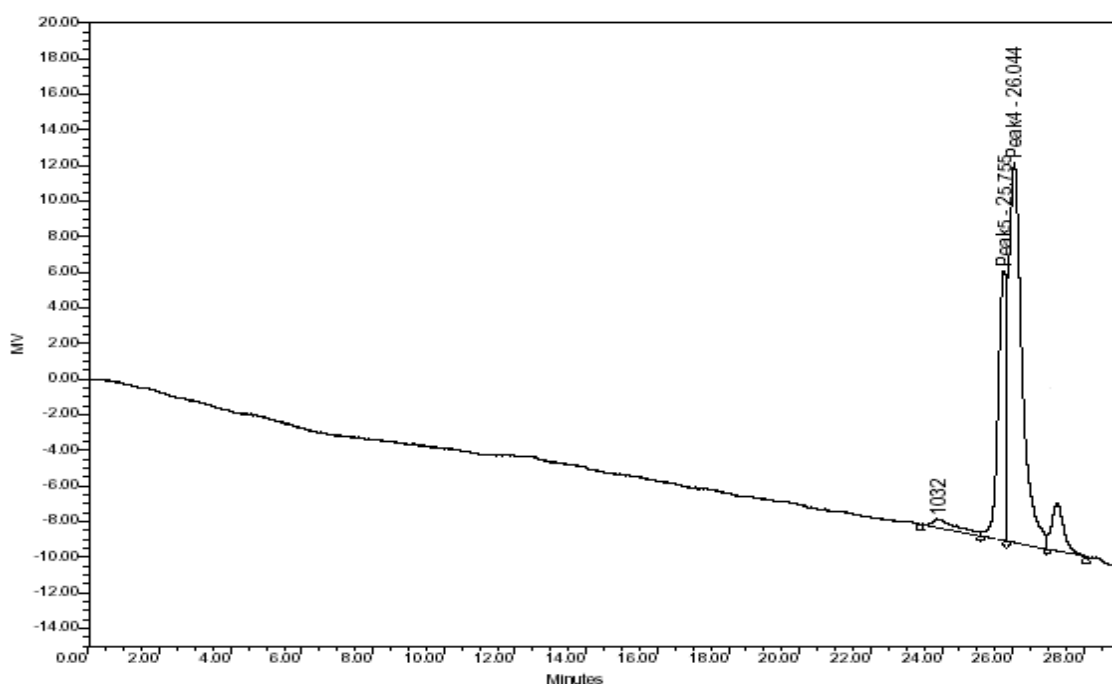


Figura 75: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 5mmol de BHA (RD_5BHA).

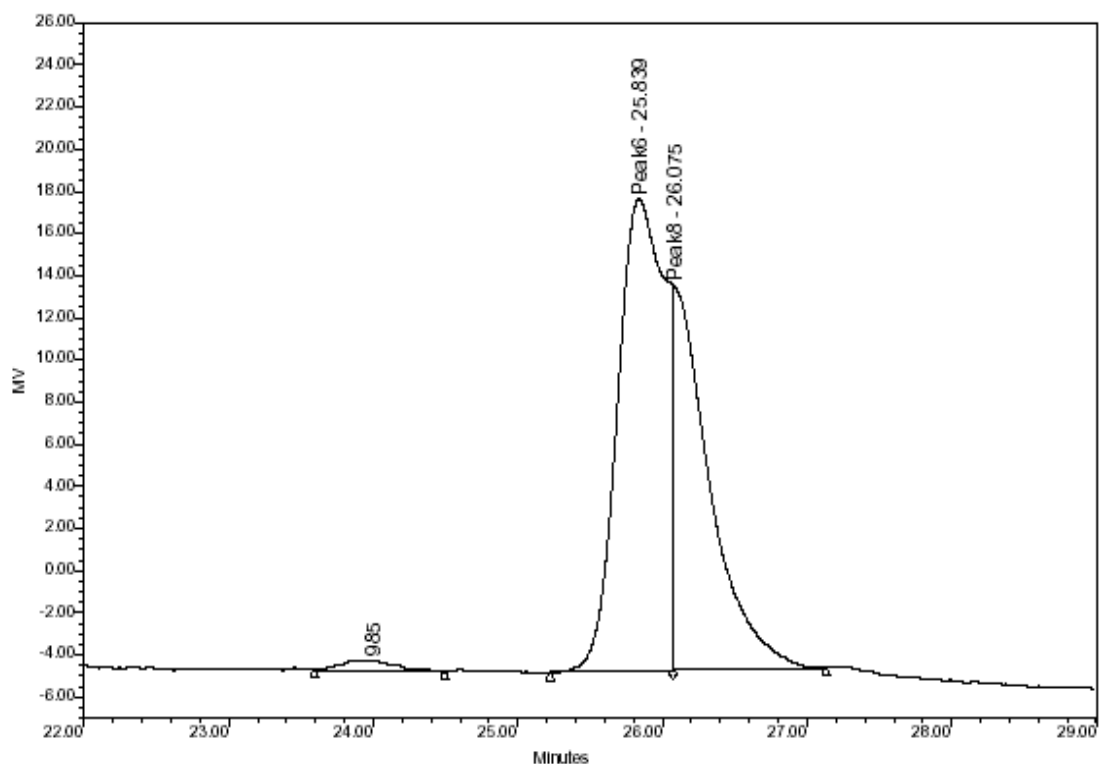


Figura 76: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 10mmol de BHA (RD_10BHA).

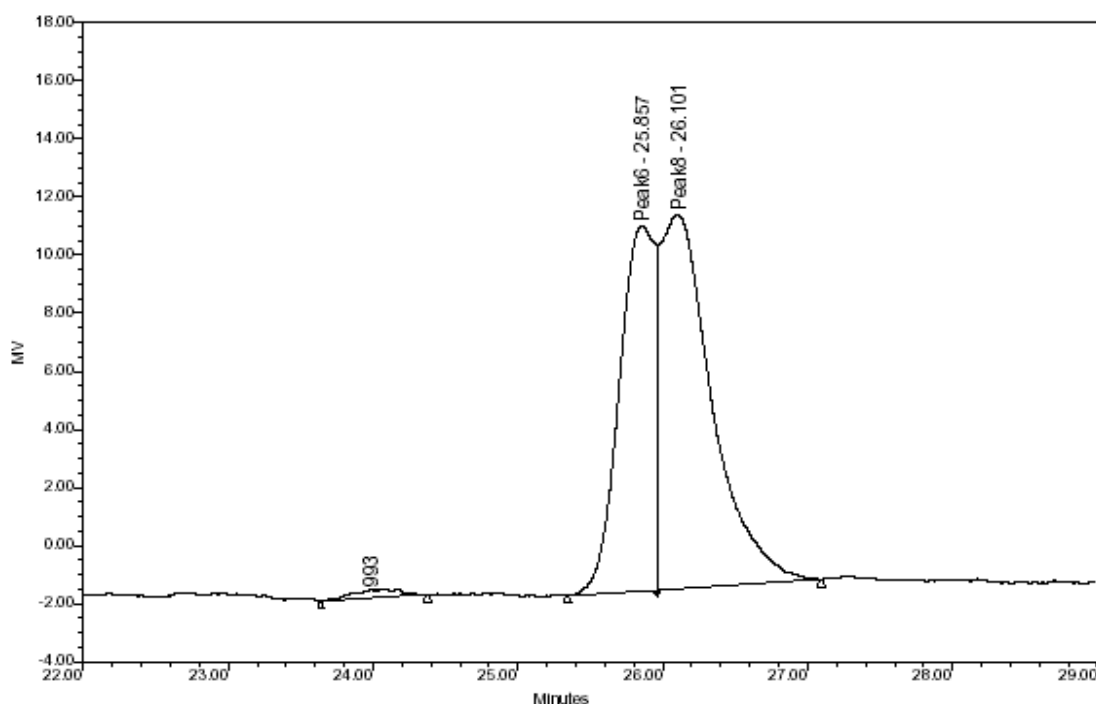


Figura 77: Cromatograma do produto da reação de dimerização do oleato de metila com adição de 5mmol de BHT e 5mmol de BHA (RD_5BHTA).

Com os valores das áreas dos picos dos cromatogramas dos produtos das reações desta etapa, calculou-se a porcentagem de éster degradado e a porcentagem de ácido oleico e dímero formado. A massa de oleato de metila adicionado ao meio racional foi de 15,6g (18mL). As porcentagens de dímero formado nas reações RD_5BHA, RD_10BHA e RD_5BHTA foram 2,72%, 1,04% e 0,42%, respectivamente. OS valores para o ácido oleico nas reações RD_5BHT, RD_10BHT, RD_5BHA, RD_10BHA e RD_5BHTA foram 52%, 50%, 28,57%, 68,3% e 24%. Estes valores indicam que, BHA não foi um bom antioxidante para inibição da formação do dímero nesta reação. Outro fato é que o aumento da quantidade de antioxidante BHA na reação fez com que ocorresse uma diminuição na quantidade de dímero formado, e que a mistura dos antioxidantes BHT e BHA inibiu um pouco mais a formação deste produto. Nas reações RD_5BHT e RD_10BHT não ocorreu formação de dímero.

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações desta etapa apresentam o mesmo perfil.

VI. DISCUSSÃO

VI.1 INTRODUÇÃO

O presente capítulo tem como principal objetivo discutir todos os resultados mostrados no capítulo anterior.

VI.2 SÍNTESE DO OLEATO DE METILA

Analisando o espectro de RMN¹H do oleato de metila, verificou-se que o primeiro sinal da esquerda para direita possui deslocamento químico de δ 5,40ppm e está representando um multiplete com integração 2. Este sinal corresponde aos dois hidrogênios da ligação dupla (Hf da figura 78).

O segundo sinal da esquerda para a direita, tem deslocamento químico de δ 3,65 ppm e está representado por um singlete com integração três. Este sinal corresponde aos três hidrogênios Ha da figura 78, ligados ao carbono que está diretamente ligado ao oxigênio do grupamento carboxila do éster, ou seja, a cadeia alcoólica do éster. Isto pôde ser verificado devido ao deslocamento químico sofrido pelo sinal por causa da presença de um heteroátomo, no caso o oxigênio.

O sinal com deslocamento químico central de δ 2,302 ppm e sua multiplicidade está representada por um tripleto com integração dois. Este sinal corresponde aos dois hidrogênios ligados ao carbono que está diretamente ligado ao carbono da carbonila (Hb da figura 78), na cadeia do éster proveniente do ácido carboxílico. Ele aparece nesta região, pois está sofrendo deslocamento químico devido a presença da carbonila, fazendo com que este CH₂ apareça numa menor frequência.

O sinal que está representado por um multiplete com valor central do deslocamento químico de δ 1,61 ppm e integração dois correspondem aos dois hidrogênios ligados ao carbono que está ligado ao metileno na posição α carbonila (Hg da figura 78).

O sinal de maior intensidade do espectro possui deslocamento químico δ 1,29 ppm, é um multiplete e tem integração vinte, isto é, nesta posição do espectro o sinal corresponde a 20 hidrogênios “iguais”. Estes hidrogênios H_c da figura 78 estão ligados aos dez carbonos do meio da cadeia hidrocarbônica do éster. Eles aparecem no mesmo lugar no espectro porque para o detector de sinais, estes hidrogênios são iguais.

O sinal representado por um quarteto com deslocamento químico de δ 2,02 ppm possui integração 4 e está representado na figura 78 por H_d. Estes são os dois hidrogênios ligados ao carbono que está diretamente ligado ao carbono que pertença a ligação dupla. A integração é quatro porque são dois carbonos na mesma posição, logo são quatro hidrogênios iguais.

Finalmente o sinal que está representado por um tripleto com deslocamento químico δ 0,87 ppm (valor central) possui integração três e corresponde aos três hidrogênios da metila terminal da cadeia hidrocarbônica do éster, representados pelo H_e da figura 78 (SYLVERSTEIN, BASSLER & MORRIL, 1981). A tabela 7 apresenta os hidrogênios, e suas características no espectro.

Tabela 7: Hidrogênios do espectro do oleato de metila

Hidrogênios	δ (ppm)	Multiplicidade	Integração
H _a	3,65	Singleto	3
H _b	2,30	Tripleto	2
H _c	1,29	Multiplete	20
H _d	2,02	Quarteto	4
H _e	0,87	Tripleto	3
H _f	5,40	Multiplete	2
H _g	1,61	Multiplete	2

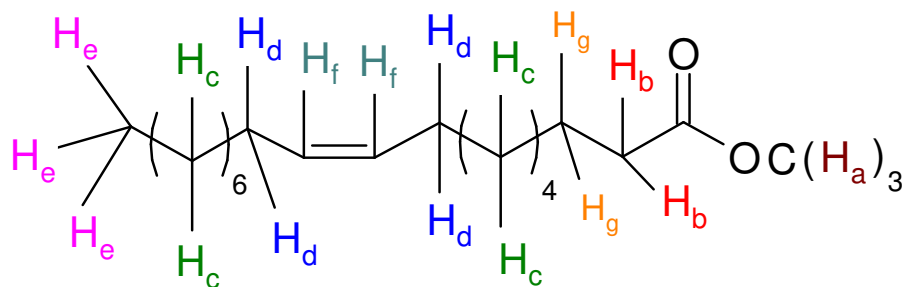


Figura 78: Representação do oleato de metila e seus hidrogênios diferentes que aparecem no espectro de RMN¹H.

O espectro de infravermelho do oleato de metila apresenta na região entre 1744 – 1738 cm⁻¹ a banda de vibração de deformação axial da carbonila (C=O). As duas bandas de vibração de deformação axial características de ésteres alifáticos que correspondem à ligação C-C(=O)-O de éster aparecem em 1171 cm⁻¹ e 1197 cm⁻¹. As vibrações correspondentes às ligações entre os carbonos sp³ e os respectivos hidrogênios aparecem na região de 2925 cm⁻¹, para CH₃, e 2854 cm⁻¹, para CH₂.

É possível também confirmar a presença da dupla ligação pela banda em 3005 – 3004 cm⁻¹, correspondente à vibração axial da ligação entre o carbono sp² e o hidrogênio. A banda que aparece na região entre 1667 – 1640 cm⁻¹ corresponde à vibração axial da ligação C=C, entretanto não são bandas muito intensas, já que são mais bem observadas em ligações duplas conjugadas (SYLVERSTEIN, BASSLER & MORRIL, 1981).

VI.3 SÍNTESE DOS ÉSTERES METÁLICOS DOS ÓLEOS DE SOJA, PALMA E COCO DE BABAÇÚ

Os resultados obtidos através da análise dos ésteres metílicos dos óleos vegetais por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa estão coerentes com os publicados na literatura (MA & HANNA, 1999; SRIVASTAVA & PRASSAD, 2000). O óleo de coco de babaçu possui o ácido láurico (C12) como componente principal, seguido do ácido mirístico (C14). O óleo

de soja contém um alto teor de ácido diinsaturado, o ácido linoleico (C18:2), seguido pelo monoinsaturado, o ácido oléico (C18:1). O óleo de palma tem como componente principal o ácido palmítico (C16) e apresenta também um alto teor o ácido oléico (C18). Os cromatogramas dos ésteres metílicos dos óleos vegetais utilizados estão no anexo.

VI.4 REAÇÕES DE HIDRÓLISE

VI.4.1 Efeito da concentração de base na cinética de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja

Os resultados das reações de hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja (ver gráfico da figura 17), mostraram que eles sofrem completa reação de hidrólise após 20 minutos de refluxo, formando os ácidos correspondentes, quando a concentração de base usada é alta, isto é, quando é utilizada solução aquosa de KOH a 12% ou a 50%. Observou-se também que a reação de hidrólise dos ésteres com a solução de KOH a 5% apresenta uma cinética mais lenta, não ocorrendo hidrólise completa dos ésteres de óleo de soja. O mesmo foi observado para reação com a solução de KOH a 7%, entretanto, neste caso a cinética é um pouco mais rápida que a da reação com a solução a 5%. A tabela 8 mostra a porcentagem de éster hidrolisado e o tempo decorrido.

Tabela 8: Quantidade de éster do óleo de soja hidrolisado

Ésteres Metílicos do Óleo de soja		
Sol. KOH	Tempo (min)	% de éster hidrolisado
50%	60	100
12%	60	100
7%	120	35
5%	120	25

Portanto, a medida que o valor da concentração de KOH da solução diminui, a velocidade de hidrólise se torna mais lenta, chegando ao ponto de quase não ocorrer, como é o caso das reações utilizando soluções com 5% e 7% de base.

Isto é de grande importância para indústria de produção de petróleo visto que a hidrólise dos componentes de um fluido de perfuração a base de ésteres metílicos de soja pode ocorrer durante a perfuração dos poços. Dessa forma, os ésteres passariam a ácidos e contribuiriam para o aumento da viscosidade do fluido de perfuração, já que, como descrito na literatura, a medida que a concentração de ácido graxo no meio aumenta, a viscosidade também aumenta. Isto se deve ao fato de existir interações do tipo ligação de hidrogênio entre as moléculas de ácido, fazendo com que elas interajam mais fortemente entre si (BUKKA et al, 1994). Além disso, a presença de ácido carboxílico, segundo a literatura (KOSTER et al, 1998), facilita a ocorrência da reação de dimerização de ésteres insaturados, como o oleato de metila.

VI.4 .2. Efeito da estrutura dos ésteres metílicos na cinética de hidrólise

Nas reações de hidrólise realizadas com solução de KOH 50%, os ésteres metílicos dos óleos de soja, coco de babaçu e palma sofreram hidrólise completa após 30 minutos de refluxo. Entretanto, como se pode observar na figura 18 (item V.4.2), o óleo de palma possui cinética mais lenta que os óleos de soja e coco de babaçu. A tabela 9 mostra o tempo para 100% de hidrólise destes óleos.

Tabela 9: Quantidade de ésteres dos óleos de soja, palma e coco de babaçu hidrolisados.

Ésteres Metílicos dos óleos de:	Soja	Palma	Coco de Babaçu
Sol. KOH	50	50	50
Tempo	20	20	30
% de éster hidrolisado	100	100	100

De posse deste resultado, pode-se comparar a cinética de hidrólise dos óleos acima levando em consideração a sua composição em ácidos graxos. Os óleos de coco de babaçu e de palma apresentam ácidos graxos saturados como principal componente. O óleo de coco de babaçu possui o ácido láurico (C12:0) como componente majoritário, e o óleo de palma, o ácido palmítico (C16:0). Comparando-se as reações com o conteúdo de ésteres destes dois óleos, verificou-se que o óleo de coco de babaçu possui cinética de hidrólise mais rápida que o óleo de palma. Este resultado sugere que ésteres com cadeia maior sejam mais resistentes à hidrólise alcalina que ésteres de cadeia menor, como é o caso do laurato de metila.

A presença de insaturação também é um fator de relevância para a cinética de hidrólise de ésteres graxos. Os resultados das reações de hidrólise com os ésteres metílicos dos óleos de soja e palma mostraram que o óleo de soja possui cinética de hidrólise mais rápida que o óleo de palma. Isto pode ser uma consequência do fato do óleo de soja ter como componentes majoritários ácidos graxos de cadeia longa e insaturada (C18:1 e C18:2). Assim, os resultados sugerem que ésteres metílicos saturados possuam uma maior resistência à hidrólise que ésteres insaturados.

Tabela 10: Quantidade de ésteres dos óleos de soja e coco de babaçu hidrolisados.

Ésteres Metílicos do óleo	Soja		
Sol. KOH	50	12	7
Tempo	20	20	20
% de éster hidrolisado	100	100	20
Ésteres Metílicos do óleo	Coco de Babaçu		
Sol. KOH	50	12	7
Tempo	20	20	20
% de éster hidrolisado	100	35	20

Comparando-se os resultados da hidrólise dos óleos de babaçu e soja, pode-se observar que em solução de KOH 50% os óleos possuem cinética de hidrólise muito parecida, ou seja, ambos hidrolisam completamente após 20 minutos. Em concentrações mais baixas, como é o caso das reações realizadas com solução de KOH 7%, a cinética de hidrólise para os ésteres metílicos dos dois óleos é lenta, não chegando à hidrólise completa em 120 minutos. Nesta concentração de base no meio reacional, as hidrólises foram de cerca de 35% para os ésteres metílicos do óleo de soja e 20% para os ésteres do óleo de coco de babaçu.

Na reação realizada com solução de KOH 12%, nota-se que os ésteres metílicos do óleo de soja hidrolisam após 20 minutos, assim como com solução de KOH 50%. Entretanto, com a mesma solução de KOH 12%, os ésteres metílicos do óleo de coco de babaçu hidrolisam apenas 36% ao final de 120 minutos. Isto confirma que os ésteres insaturados possuem menor resistência à hidrólise que ésteres saturados, quando em solução de KOH 12%.

VI.5 REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO

VI.5.1 Efeito da pressão na reação de dimerização do oleato de metila

Os resultados obtidos nas reações realizadas a diferentes pressões mostraram que o aumento da pressão faz com que ocorra um aumento no teor de dímero, como pode ser observado nas reações a 20 e a 40bar. Portanto, é possível sugerir que existe uma pressão mínima, a partir da qual a reação de dimerização ocorre. Embora o valor para esta pressão limite não tenha sido definido, sabe-se que ele está entre 10 e 20 bar. A tabela 11 mostra os teores de dímero e ácido oleico formados nas reações desta etapa.

Tabela 11: Efeito da pressão nos teores de dímero e de ácido oleico obtidos nas reações a 250⁰C, 40% de água e 40bar de pressão.

REAÇÃO	PRESSÃO (bar)	TEOR DE DÍMERO (%)	TEOR DE ÁCIDO OLEICO (%)	TEOR DE OLEATO DE METILA (%)
RD_5	5	0,43	17,59	47,09
RD_10	10	0,40	24,92	36,94
RD_20	20	0,49	23,69	37,63
RD_40_250	40	3,56	50,57	32,40
RD_50_250	50	4,33	54,20	24,29

Como pode-se observar, os teores dos produtos formados apresentam uma variação de porcentagem. Isto pode ser porque os picos de ácido oleico e oleato de metila no cromatograma de GPC apresentam tempos de retenção bem próximos, ocorrendo uma coeluição destes compostos, em alta concentração. Dessa forma, os valores das áreas dos picos integrados estão sofrendo uma influência desta coeluição. Para separar estes dois picos seria necessário fazer uma diluição da amostra, o que possibilitaria a integração correta das áreas dos

compostos, e melhoraria a quantificação. Isto contribuiria para uma melhor caracterização da diferença existente entre o teor de ácido oleico e oleato de metila das reações.

Os resultados mostram ainda que com o aumento da pressão, ocorre também um aumento do produto de hidrólise. A medida que os ácidos são formados, estes seriam capazes de se difundir nas entrecamadas de argila aumentando o espaçamento basal das mesmas, e permitindo assim, a entrada de moléculas de éster que viriam a sofrer dimerização naquele ambiente.

É possível ainda que o ácido formado esteja formando um dímero com outra unidade de éster, ou também com outra unidade de ácido carboxílico. Se isso acontecesse, formaria a estrutura de um estolídeo, em que a hidroxila da carbonila do ácido carboxílico, perde o hidrogênio e se liga à dupla ligação da outra unidade de ácido carboxílico. Entretanto, um estolídeo é formado por um grande número de unidades de ácido, e seu crescimento é interrompido, em princípio, somente se for adicionada uma unidade de um ácido saturado. Outro fato é que nos cromatogramas de GPC não foram observados outros picos com massas moleculares maiores do que a do dímero.

Os resultados de reologia mostraram que a baixas temperaturas os produtos das reações a 5, 10, 20, 40 e 50 bar de pressão (RD_5, RD_10, RD_20, RD_40_250 e RD_50_250) apresentam um comportamento pseudoplástico, isto é, altas viscosidades e baixas taxas de cisalhamento e baixas viscosidades a altas taxas. As medidas reológicas dos produtos das reações RD_40_250 e RD_50_250 nas temperaturas de -10°C e -5°C não foram feitas, pois as amostras cristalizavam, impedindo a realização dos ensaios. Além disso, o resultado da medida da temperatura de cristalização pela técnica de DSC do produto da reação RD_40_250 mostrou que surgiu um pico a -2°C , que seria a temperatura de cristalização do dímero formado. Os resultados de DSC para o oleato de metila mostraram apenas um pico a uma temperatura muito mais baixa, -18°C . Estes resultados indicam a possível formação de cristalitos de dímero que, a baixas taxas de cisalhamento, se desorganizam e formam um gel de alta viscosidade, e a

altas taxas de cisalhamento, se alinham no sentido da rotação e apresentam uma viscosidade menor.

VI.5.2 Efeito da concentração de água na reação de dimerização do oleato de metila

As reações de dimerização do oleato de metila realizadas com diferentes teores de água mostraram que na reação contendo um pequeno teor de água ou mesmo não contendo água, não ocorre a formação do dímero. Os resultados obtidos mostraram que somente na reação com teor de água de 40% ocorre a formação do referido produto. Além disso, os teores de ácido oleico aumentam com o aumento da quantidade de água do meio reacional. A tabela 12 mostra os teores de dímero e ácido oleico formados nas reações desta etapa.

Tabela 12: Efeito da concentração de água nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos de reações a 250⁰C , a 40 bar e 4 horas.

REAÇÃO	% de ÁGUA	TEOR DE DÍMERO (%)	TEOR DE ÁCIDO OLEICO (%)	TEOR DE OLEATO DE METILA (%)
RD_0A	0	-	-	100,00
RD_5A	5	-	19,00	81,00
RD_10A	10	-	37,12	62,00
RD_20A	20	-	44,47	47,74
RD_40_250	40	3,56	50,57	32,40

A literatura (KOSTER et al, 1998; ANGEW, 1981) sugere que a presença de ácido no meio reacional contribui para que ocorra a reação dimerização. Koster et al, 1998, realizou um estudo verificando a importância da presença de grupos polares como grupos carboxílicos, nas reações de dimerizações de ésteres graxos

catalisadas por argilas. Estes autores realizaram uma reação com uma amostra de oleato de metila e 5% de ácido palmítico. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que a dimerização ocorre mais facilmente na presença de ácido, como é possível observar na figura 79.

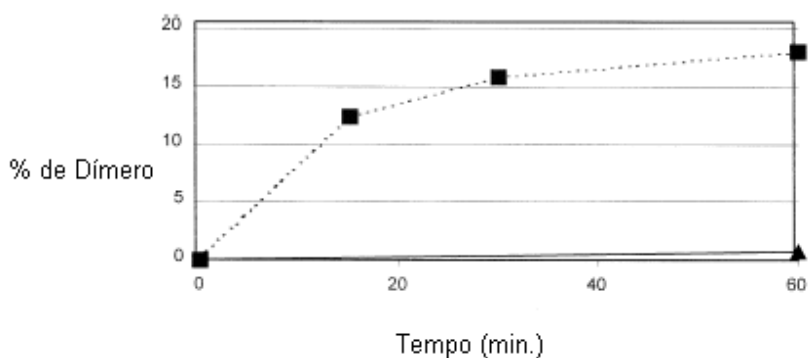


Figura 79: Efeito da adição de 5% de ácido palmítico na reação de dimerização do oleato de metila (▲ oleato de metila; ■ oleato de metila + 5% ácido palmítico) (Koster et al, 1998).

Koster et al (1998) sugerem que, em condições normais, o oleato de metila tenha dificuldade em penetrar na entrecamada da bentonita por ser um ambiente excessivamente hidrofóbico. Porém, na presença de ácido, a argila se tornaria hidrofóbica devido à entrada do ácido carboxílico no espaço das entrecamadas, o que possibilitaria a entrada posterior do éster. Neste ponto, a taxa de reação do oleato de metila cresce, aumentando a formação do dímero (ver figura 79).

Koster et al (1998) também realizaram reações na presença de 5% de água com ácido oleico, álcool oleico, oleato de metila e 9-octadeceno. A figura 80 mostra os resultados obtidos neste estudo.

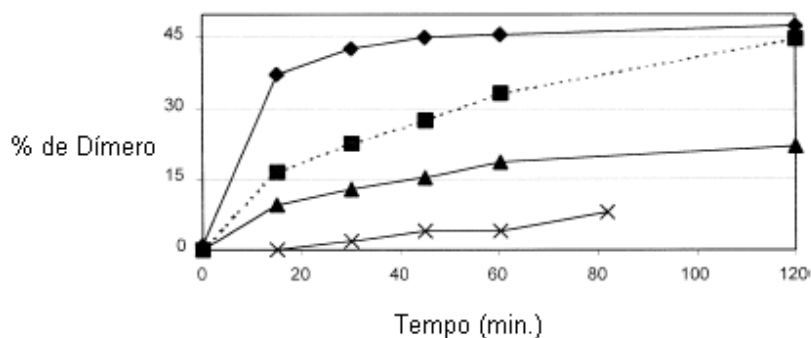


Figura 80: Efeito da adição de 5% de água na reação de dimerização do ▲ oleato de metila; ■ álcool oléico; ◆ ácido oléico; X 9-dodeceno.

Dessa forma, verificaram que a água também tem grande influência no aumento da taxa de dimerização nas reações com ésteres, visto que a reação do oleato de metila na ausência de água praticamente não ocorre.

Existem dois mecanismos para explicar a ocorrência deste fato. Um deles é o fato de argilas contendo esmectita, como é o caso da bentonita, possuírem dois tipos de sítios reativos, um deles na entrecamada da argila e o outro na superfície das partículas. A hidroxila do ácido carboxílico entraria em contato com um dos tipos de sítios ativos da argila, possibilitando que o outro entre em contato com a dupla ligação, fazendo com que ocorra a reação. O outro mecanismo sugerido foi que o ácido carboxílico formado na reação de hidrólise do éster penetraria no espaço das entrecamadas da argila, aumentando o espaço basal existente, e possibilitando que o oleato de metila penetrasse, ocorrendo então a reação. A água também faz este papel, ou seja, ela aumenta o espaço entrecamadas da argila facilitando a entrada do éster para que ocorra a reação (GALINDO-ROSALES & RUBIO-HERNÁNDEZ, 2006; KOSTER et al, 1998).

Portanto, pode-se explicar os resultados obtidos nesta tese da seguinte maneira: a água seria necessária não só para que ocorresse a formação do produto de hidrólise, pois, o ácido formado possibilitaria a entrada do éster na entrecamada, mas também, para que contribuísse para o aumento do espaço entrecamadas da argila, e assim permitisse a entrada do éster nas mesmas.

Desta forma, provavelmente existe um teor mínimo de água no meio reacional que possibilite a reação de dimerização. Embora este valor limite não tenha sido estudado, é possível sugerir que esteja situado entre 20 e 40% de água.

O mesmo comportamento reológico foi observado para os produtos dessas reações.

VI.5.3 Efeito da quantidade de bentonita na reação de dimerização do oleato de metila

A quantidade de bentonita utilizada é de grande importância para a reação de dimerização, uma vez que a argila atua como catalisador. Os resultados mostraram que em sua ausência não ocorreu a formação de dímero e o mesmo foi obtido em pequenas quantidades de argila. A tabela 13 mostra os teores de dímero e ácido oleico formados nas reações desta etapa.

Tabela 13: Efeito da quantidade de argila nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 250⁰C, 40bar e 4 horas.

REAÇÃO	BENTONITA (g)	TEOR DE DÍMERO (%)	TEOR DE ÁCIDO OLEICO (%)	TEOR DE OLEATO DE METILA (%)
RD_0B	0	-	63,30	36,70
RD_0,5B	0,5	-	54,30	45,70
RD_40_250	1,05	3,56	50,57	32,40
RD_2B	2	4,36	62,00	35,74

Os resultados mostram que os teores de dímero e de ácido oleico aumentam com o aumento da quantidade de bentonita do meio, e que em quantidades menores de argila ocorre apenas a reação de hidrólise do oleato de

metila. Isto pode estar ocorrendo em função da argila colocada no meio não ser suficiente para que haja reação de dimerização. Talvez em quantidades maiores ocorresse a formação de maior teor de dímeros.

O mesmo comportamento reológico foi observado para os produtos dessas reações.

É importante destacar então que a reação ocorre quando um mínimo de 3,5%p/v (ou 1,5g) de argila está presente, em relação ao volume total da reação.

VI.5.4 Efeito da temperatura na reação de dimerização do oleato de metila

De uma maneira geral, a temperatura tem grande influência na ocorrência de uma reação. As temperaturas de reação utilizadas foram 80, 150, 200 e 250^oC e verificou-se que somente nas reações realizadas a 200 e a 250^oC houve a formação do dímero e do produto de hidrólise. A tabela 14 mostra os teores de dímero e de ácido oleico formados nas reações desta etapa.

Tabela 14: Efeito da temperatura nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 40bar e 4 horas.

REAÇÃO	TEMPERATURA (°C)	TEOR DE DÍMERO (%)	TEOR DE ÁCIDO OLEICO (%)	TEOR DE OLEATO DE METILA (%)
RD_40_80	80	-	-	100,00
RD_40_150	150	-	-	100,00
RD_40_200	200	2,73	46,45	51,63
RD_40_250	250	3,56	50,57	32,40

Os resultados sugerem que são necessárias condições relativamente drásticas de temperatura e pressão, para que ocorra a hidrólise na ausência de

um catalisador específico e, conseqüentemente, somente a temperaturas maiores que 200°C existe ácido oleico no meio, possibilitando a formação de dímero.

O mesmo comportamento reológico foi observado para os produtos dessas reações.

Nas reações realizadas sob 50 bar de pressão e temperaturas de 150, 200 e 250°C, observou-se um comportamento semelhante ao das reações realizadas sob 40 bar de pressão. A tabela 15 mostra os teores de dímero e ácido oleico formados nestas reações, e estes resultados corroboram as hipóteses formuladas anteriormente.

Tabela 15: Efeito da temperatura nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 50bar e 4 horas.

REAÇÃO	TEMPERATURA (OC)	TEOR DE DÍMERO (%)	TEOR DE ÁCIDO OLEICO (%)	TEOR DE OLEATO DE METILA (%)
RD_50_150	150	-	-	100,00
RD_50_200	200	3,22	33,24	49,34
RD_50_250	250	4,33	54,20	24,29

VI.5.5 Efeito do tempo de reação na dimerização do oleato de metila

As reações de dimerização foram realizadas em 2, 4, 6 e 8 horas. Os resultados obtidos nesta etapa mostraram que em duas horas de reação, não há tempo suficiente para que ocorra a formação do dímero. Já nos experimentos com maior tempo de reação, como é o caso de 4, 6 e de 8 horas, ocorre a formação de praticamente o mesmo teor de dímero. A tabela 16 mostra os teores de dímero e de ácido oleico formados nas reações desta etapa.

Tabela 16: Efeito do tempo nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 250^oC e 40bar.

REAÇÃO	TEMPO (hora)	TEOR DE DÍMERO (%)	TEOR DE ÁCIDO OLEICO (%)	TEOR DE OLEATO DE METILA (%)
RD_2h	2	-	70,80	26,83
RD_40_250	4	3,56	50,57	32,40
RD_6h	6	3,47	64,72	37,71
RD_8h	8	3,74	49,15	42,23

Como pode-se observar, os teores de dímero não variam muito com o tempo de reação. Entretanto, os teores de ácido oleico formados apresentam grande variação, sendo que os valores das reações de 4 e de 8 horas são bem semelhantes. Como discutido anteriormente, os picos de ácido oleico e oleato de metila no GPC apresentam tempos de retenção muito próximos, o que dificulta a quantificação dos picos. Isto explicaria a diferença que existe no teor de ácido oleico e oleato de metila entre as reações de 2, 4, 6 e 8 horas.

Os resultados da tabela 16 mostram que nas primeiras duas horas de reação ocorre um grande consumo de oleato de metila e a equivalente formação do ácido oleico. Com o aumento do tempo de reação, o processo se reverteria, aumentando lentamente o teor de éster e diminuindo lentamente o de ácido.

O mesmo comportamento reológico, foi observado para as reações a diferentes tempos de reação.

VI.5.6 Efeito da adição de um antioxidante na mistura reacional

As reações de dimerização realizadas com adição de antioxidantes mostraram que a presença de BHT inibe a formação de dímero do oleato de metila.

As análises reológicas das reações contendo 5 e 10 mmol de BHT mostraram uma viscosidade maior que a do oleato de metila. Entretanto, como pode-se observar nos cromatogramas de GPC dos produtos destas reações, não ocorreu a formação do dímero. Logo, este aumento da viscosidade é função da presença do ácido oleico formado a partir da hidrólise que ocorreu nestas reações. A figura 81 apresenta as medidas de viscosidade realizadas a temperatura de 10⁰C, com os produtos das reações realizada com 5 e 10mmol do antioxidante BHT por mol de oleato de metila, e da reação realizada sem BHT. Observa-se que a viscosidade destas amostras baixou muito com a adição de uma pequena quantidade de antioxidante. É possível notar também a diferença viscosidade entre o ácido oleico e o oleato de metila.

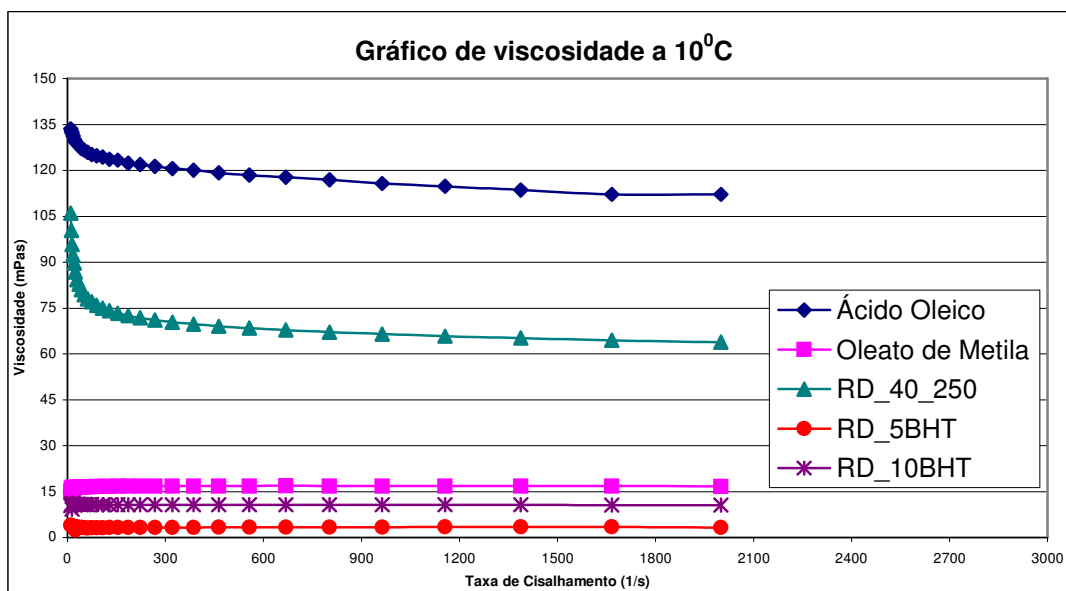


Figura 81: Efeito da adição de antioxidante BHT na reação de dimerização do oleato de metila.

A figura 82 mostra a relação entre a viscosidade do padrão de dímero do ácido oleico, ácido oleico e oleato de metila. Como seria de se esperar, o dímero apresenta uma viscosidade muito mais alta que o ácido e o éster puros. Isto justifica a grande influência da presença de dímero no comportamento reológico dos produtos de reação de dimerização.

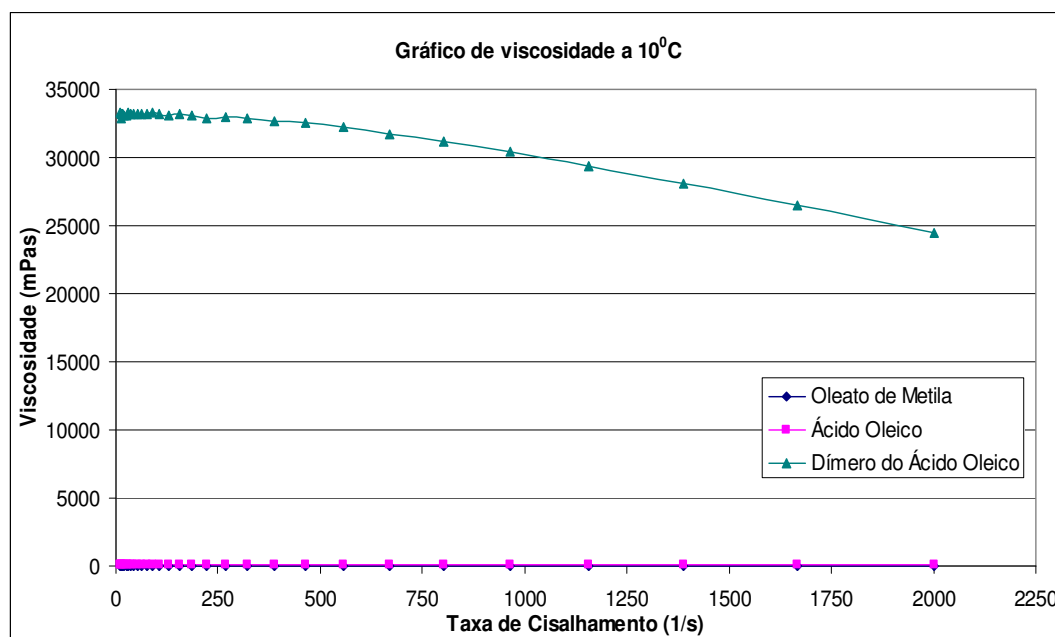


Figura 82: Comportamento reológicos dos padrões de dímero de ácido oleico, ácido oleico e oleato de metila.

Nas reações realizadas na presença do antioxidante BHA e com a mistura de BHT e BHA, ocorreu a formação do dímero do oleato de metila. A tabela 17 mostra os teores de dímero e de ácido oleico formados nas reações desta etapa.

Tabela 17: Efeito de diferentes tipos de antioxidantes nos teores de dímero e de ácido oleico nos produtos das reações a 250^oC, 40bar e 4 horas.

REAÇÃO	ANTIOXIDANTE (mmol)	TEOR DE DÍMERO (%)	TEOR DE ÁCIDO OLEICO (%)
RD_5BHT	5	-	52,00
RD_10BHT	10	-	50,00
RD_5BHA	5	2,72	28,74
RD_10BHA	10	1,04	68,30
RD_5BHTA	5 BHT + 5BHA	0,42	24,00

O comportamento reológico dos produtos das reações com diferentes tipos de antioxidante foi muito semelhante aos apresentados anteriormente.

VI.5.7 Discussão geral

O grande aumento de viscosidade do fluido que pode ocorrer durante a perfuração de um poço em águas profundas pode causar grandes problemas e até a paralização do processo de perfuração. Os resultados desta tese mostraram que a dimerização de ésteres insaturados pode ser uma das principais causas deste grande aumento da viscosidade. Os resultados mostraram também que o processo de hidrólise tem um papel importante nessa dimerização.

Como pode-se observar nos itens anteriores, as medidas reológicas das viscosidades dos produtos das reações realizadas neste estudo mostraram também ser extremamente sensíveis a presença de dímero no meio.

Estes resultados de reologia mostraram ser de extrema importância para a elucidação das condições de formação de compostos que contribuem para o grande aumento da viscosidade de um fluido durante a perfuração em condições de águas ultraprofundas. Nessas condições, os ésteres contidos no fluido sofreriam hidrólise em função da presença de água, das altas temperaturas

encontradas em grandes profundidades de rocha e das altas pressões. Os ácidos formados possibilitariam a ocorrência da reação de dimerização na presença tanto da bentonita contida numa formulação, quanto de esmectita proveniente de formações de folhelhos.

A tabela 18 mostra uma formulação padrão para preparação de fluidos de perfuração a base de ésteres.

Tabela 18: Formulação dos fluidos de perfuração a base de ésteres (dos REIS, 2003)

PRODUTO	FUNÇÃO	QUANTIDADE
Liovac 3218 (ou ésteres de óleos minerais)	Fase Contínua	0,6 BBL
Liovac 2975	Emulsificante	12 lb/bbl
Cal hidratada	Ativador	4 lb/bbl
Salmoura sat. NaCl	Fase Aquosa	0,31 BBL
Ecotrol	Redutor de Filtrado	2 lb/bbl
Liovac 1115	Emulsificante	2 lb/bbl
Geltone II	Viscosificante	2 lb/bbl
Barita	Adensante	Peso p/ 9,5 lb/Gal

Nas reações realizadas com maior quantidade de água (40%), maiores pressões (40 bar e 50 bar) e maiores temperaturas (200⁰C e 250⁰C), foram obtidos maiores teores do dímero do oelato de metila. Apesar da quantidade de dímero formado nestas reações ser relativamente pequena, os resultados mostraram que foi suficiente para promover um grande aumento da viscosidade e um comportamento pseudoplástico a baixas temperaturas. Este comportamento pseudoplástico seria uma consequência da formação de cristalitos do dímero.

Atualmente, a perfuração de poços em alto mar está atingido grandes profundidades, chegando a atingir lâminas d'água de 2000m, e nestas profundidades, as pressões são muito altas. Partindo da equação

$$P = \rho gh$$

onde P é a pressão, ρ é a densidade da água (1000kg/m^3), g é a velocidade gravitacional (10m/s^2) e h equivale a altura em metros, pode-se calcular a pressão equivalente a altura da coluna de perfuração. Na tabela 19 estão apresentadas profundidade e as pressões que o fluido atinge.

Tabela 19: Relação de pressão e profundidade do poço.

Profundidade (m)	Pressão (bar)
50	4,8
100	10
250	24
413	40
517	50
1000	97
2000	193

A maior pressão utilizada neste trabalho foi 50bar (750PSI), o que equivale a uma profundidade de 517 metros. O teor de dímero, nestas condições e 200°C , foi suficiente para promover um grande aumento da viscosidade. Embora a esta temperatura seja maior do que as maiores temperaturas encontradas durante as perfurações, este fato poderia ser compensado pelas maiores pressões encontradas em profundidades maiores que 500m.

A utilização de modificadores reológicos que não tenham como base a bentonita, seria uma das opções para impedir a ocorrência da reação de dimerização dos ésteres insaturados existentes na composição da mistura de ésteres graxos utilizado como base do fluido de perfuração de base de óleos

vegetais. A utilização do antioxidante BHT, em baixas concentrações, poderia impedir também a formação do dímero dos ésteres insaturados. Uma outra sugestão seria a utilização de um óleo vegetal cujos constituintes sejam, em sua maioria, ésteres saturados e de cadeia longa, como o babaçu, pois estes apresentam maior resistência à degradação. Os resultados dos estudos do efeito da estrutura do éster na cinética de hidrólise mostraram também que ésteres saturados de cadeia longa são mais resistentes à hidrólise.

VII. CONCLUSÃO

- O estudo do efeito da concentração de KOH no meio reacional mostrou que a hidrólise dos ésteres metílicos do óleo de soja segue uma cinética mais lenta a medida que diminui o pH.
- A resistência à hidrólise cresce com o aumento da cadeia hidrocarbônica do ácido carboxílico, visto que os ésteres metílicos do óleo de palma, cujo principal constituinte é o ácido palmítico (C16:0), apresentou uma cinética de hidrólise mais lenta que os ésteres metílicos do óleo de soja de coco de babaçu (C12:0).
- A presença de insaturação na cadeia hidrocarbônica do ácido carboxílico faz com que a cinética de hidrólise de seu éster seja mais rápida. Em pHs maiores (solução de KOH 50%), os ésteres metílicos do óleo de palma apresentaram-se mais resistentes à hidrólise que os ésteres metílicos do óleo de soja.
- Em pH elevado (solução de KOH 50%) e muito baixo (solução de KOH 5%) as cinéticas de hidrólise dos ésteres metílicos dos óleos de soja e coco de babaçu são bem semelhantes.
- Nas reações de dimerização do oleato de metila, a pressão mostrou ter grande influencia na formação do dímero. Nas reações realizadas a 5, 10, 20, 40 e a 50 bar de pressão observou-se a formação do dímero do éster. Em pressões menores que estas, não ocorreu a formação do produto.
- A viscosidade, a baixas temperaturas e baixas taxa de cisalhamento, dos produtos das reações aumenta conforme aumenta a pressão em que foram realizadas, além de passarem a apresentar um comportamento pseudoplástico. Nas reações realizadas a 40 e 50 bar de pressão ocorreu a cristalização dos produtos destas reações nas medidas realizadas nas temperaturas de -5°C e -10°C , em função da formação de cristalitos de dímero de oleato de metila.
- A presença de água é de fundamental importância para que haja formação do dímero do oleato de metila. Este produto só foi observado na reação

com 40% de água. É possível que a água esteja atuando na estrutura da bentonita, facilitando a entrada do éster na entrecamada. É possível também que a água esteja influenciando na reação de dimerização por promover a reação de hidrólise dos ésteres, uma vez que os ácidos formados também facilitam a entrada dos ésteres na entrecamada da argila.

- A quantidade de bentonita presente também teve influência na reação de dimerização do oleato de metila, que ocorreu apenas na presença de pelo menos 1,05g da argila (ou 3,5%p/v).
- O produto das reações realizadas com 1,05g e com 2,0g de bentonita apresentaram viscosidade alta e um comportamento pseudoplástico a baixas temperaturas e baixas taxas de cisalhamento.
- O teor de dímero aumenta com o aumento da quantidade de bentonita utilizada na realização das reações.
- A temperatura em que realizou-se a reação mostrou ter influência na formação do dímero do oleato de metila. Nas reações realizadas a 40 bar e a 50 bar de pressão, apenas a temperaturas iguais ou maiores que 200⁰C ocorreu a formação do dímero.
- Os produtos das reações realizadas a 200⁰C e a 250⁰C nas duas pressões, 40 e 50 bar, apresentaram um comportamento pseudoplástico a baixas temperaturas e baixas taxas de cisalhamento. A viscosidade do produto da reação realizada a 250⁰C é maior do que o da realizada a 200⁰C.
- O teor de dímero aumenta com o aumento da temperatura em que foram realizadas as reações.
- O tempo de reação mostrou também ter influência na formação do dímero do oleato de metila, sendo que a reação deve ser realizada pelo menos por 4 horas para que ocorra formação do dímero.
- Os produtos das reações realizadas durante 4, 6 e 8 horas apresentaram um comportamento pseudoplástico a baixas temperaturas, além de apresentarem altas viscosidades nas temperaturas em que foram realizadas as medidas reológicas.

- O teor de dímero não varia muito com o aumento do tempo de reação, exceto a reação realizada com 2 horas de duração, pois não ocorreu a formação deste produto.
- O antioxidante BHT se mostrou eficaz na inibição da dimerização do oleato de metila, na quantidade presente no meio reacional, enquanto que o antioxidante BHA não mostrou boa eficiência na inibição da dimerização do oleato de metila, nas quantidades estudadas.
- As maiores viscosidades apresentadas pelos produtos das reações realizadas com o antioxidante BHT ocorreram provavelmente em função do ácido oleico formado na reação de hidrólise que ocorre nestas condições.
- As viscosidades altas obtidas na medidas reológicas dos produtos das reações realizadas com o antioxidante BHA são causadas pela formação do dímero do oleato de metila. Os produtos destas reações apresentaram um comportamento pseudoplástico a baixas temperaturas. O produto da reação realizada com a mistura dos dois antioxidantes apresentou menor viscosidade do que os produtos das reações realizadas apenas com o antioxidante BHA.
- O teor de dímero do oleato de metila diminui com o aumento da quantidade do antioxidante BHA adicionado à mistura reacional.
- As melhores condições obtidas para formação do dímero do oleato de metila foram a 50bar (600PSI) de pressão, 40%v/v de água e 7%p/v de bentonita.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGBENYEGA, J. K., CLAYBOURN, M. & ELLIS, G., A Study of the Autoxidation os some Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters using Fourier Transform Raman Spectroscopy., *Spectrochimica Acta*, 47A (n.9/10), p.1375 – 1388 (1991).
- ANGEW; Chem. Int. Ed. Engl.; 20; p. 850 – 860 (1981).
- ALTOÉ, A. L. F., Estudo da degradação de ésteres graxos nas propriedades reológicas dos fluidos de perfuração; Projeto de curso – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- BAUER, A. R., Garbe, D., Surgurg, U., Common Fragrance and Flavor Materials, VCU, New York, 2nd revised edition (1990).
- BLOYS, B., Davis, N., Smolen, B., Bailey, L., Houwen, O., Reid, P., Sherwood, J., Fraser, L., Hodder, M.; Designing and Managing Drilling Fluid; *Oilfield Review*, p.33 – 43 (1994).
- BUKER, C. J., VEIL, J. A.; Synthetic-based drilling fluids have many environmental pluses; *Oil Gas J.*, 93 (n.48), p.59 – 71 (1995).
- BUKKA, K., MILLER, J.D., HANSON, F.V., MISRA, M. & OBLAD, A.G.; The Influence of Carboxylic Acid Content on Bitumen Viscosity; *Fuel*; 73 (2); p. 257 – 268 (1994).
- BUREAU, N., DEFIOLE, D., HEMPTINNE, J. C.; Phase equilibria of (methane-long chain ester cuts) systems in drilling conditions; *Fluido Phase Equilibria*, 197, p. 831 – 846 (2002).
- CAI, Q., Wang, R., Wu, L., Nie, L., Yao, S., A Nonlinear Regression Model Applies to Kinetic Studies of Ester Hydrolysis with a Surface Acoustic Wave Sensor; *Talanta*; 43; p.699-705 (1996).
- CARDOSO, F. P., Influência da Estrutura de Ésteres nas Propriedades Físico-Químicas de Fluidos de Perfuração a Base Sintética, Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio ed Janeiro, 2002.

- CAREY, F.A. & SUNDBERG, R.J.; *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed, part A, cap 8, p. 474 – 479 (2000).
- CAREY, F.A. & SUNDBERG, R.J.; *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed, part B, cap 3, p. 164 – 172 (2000).
- CERMAK, S.C. & ISBELL, T.A.; *Physical Properties of Saturated Estolides and their 2-Ethylhexyl Esters*; *Ind Crops and Prod.*, 16, p. 119 – 127 (2002).
- CERMAK, S.C. & ISBELL, T.A.; *Synthetic and Physical properties of estolide-based functional fluids*; *Ind Crops and Prod.*, 18, p. 183 – 196 (2003).
- CHARTON, M., *Base-Catalysed Ester Hydrolysis*; *Journal of the American Chemical Society*; 97 (n.13); p.3691-3693 (1975).
- CHEN, X. & MICHEAU, J. C.; *Hydrotrope-induced Autocatalysis in the Biphasic Alkaline Hydrolysis of Aromatic Esters*; *Journal of Colloid and Interface Science*, v.249, p.172-179 (2002).
- CHILINGARIAN, G. V. CURICO, R. D., BAGSHAW, F. R., MURRAU, S. C., *Drilling and Drilling Fluids*, New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.
- COLL, M., Frau, J., Vilanova, B., Donoso, J., Muñoz, F., and Blanco, F. G.; *Theoretical Study of the Alkaline Hydrolysis of na Oxo- β -Lactamas Struture*; *J. Phys Chem A*; 103; p.8879 – 8884 (1999).
- DARLEY, H. C. H., *Composition and propeties of drilling ando completion fluids*; Gulf Publishing Company, 1988.
- DUFAURE, C. L. e Mouloungui, Z.; *Catalysed ou uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol*; *Applied Catalysis A: General*, 204; p. 223 – 227 (2000).
- DURÁN, A., MONTEAGUDO, J. M., ARMAS, O. & HERMÁNDEZ, J. J.; *Scrubbing effect on diesel particulate matter from transesterified waste oils blends*; *Fuel*; 85; p. 923 – 928 (2006).
- ERHAN, S. M. & ISBELL, T. A., *Estolide Production with Modified Clay Catalysts and Process Conditions*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.4 (n.3), p.249-254 (1997).

- ERHAN, S. M., Kleiman, R. and Isbell, T. A., Methods for Increasing Estolides Yields in Bath Reactor, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, p.671-674 (1995).
- ERHAN, S. M., Kleiman, R. and Isbell, T. A., Estolide from Meadowfoam Oil Fatty Acids and Other Monounsaturated Fatty Acids, *J. Am. Oil Chem Soc.*, 70, p.461-465 (1993).
- Federal Registry Vol. 66, No. 111, Friday, June 8, 2001/Rules and Regulations/30807.
- GALINDO-ROSALES, F.J. & RUBIO-HERNÁNDEZ, F.J.; Structural breakdown and build-up in bentonite dispersions; *Applied Clay Science*; in press (2006);
- HOLAWAY, D. A.; The acute and chronic effects os wastes associated with offshore oil and gas production on temperate and tropical marine ecological process.; *Marine Pollution Bolletin*, v.44, p.185 – 203 (2002).
- HORI, K.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*; 2; p.1629 (1992).
- JAYADAS, N. H. & NAIR, K. P.; Coconut oil as base oil for industrial lubricants – evaluation ad modification of thermal, oxidative and low temperature properties; *Tribology International*; p. 1 – 6 (2005).
- JENCKS, P. W. and Carriuolo, J., General Base Catalysis of Ester Hydrolysis, *J. Am. Chem. Soc.*; 83; p.1743-1750 (1961).
- JONES, III, “Non-Polluting Non-toxic Drilling Fluid Compositions and Method of Preparation”; U.S. Patent n^o 4631136 (1996).
- KAWAI, T., KUDO, H., SUZUKI, T., IYODA, T.; Reacion products an mechanism in the dimerization of 2-methyl-1-alkenes over Lewis acid Bronsted acid catalysts: anomalous reaction behaviors of 2-methyl-1-alkenes over $\text{Re}_2\text{O}_7 - \text{Al}_2\text{O}_3$ metathesis catalyst; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; 158; p. 533 – 540 (2000).
- KHUWIJITJARU, P., FUJII, T., ADACHI, S., KIMURA, Y. & MATSUMO, R.; Kinectics on the hydrolysis of fatty acid esters in subcritical water; *Chemical Engineering Journal*; 99; p. 1 – 4 (2004).

- KOSTER, R.M., BOGERT, M., LEEUW, B., POELS, E.K., BLIEK, A.; Active sites in the clay catalysed dimerization of oleic acid; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; 134; p. 159 – 169 (1998).
- KRAMMER, P. & VOGEL, H.; Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water; *Journal of Supercritical Fluids*; 16; p. 189 – 206 (2000).
- LERCKER, G., ESTRADA, M.T.R. & BONOLI, M.; Analysis of the oxidation products of cis- and trans-octadecenoate methyl esters by gás chromatography ion-trap mass spectrometry: I. Epoxide and dimeric compounds; *Journal of Chromatography A*; 985, p. 333 – 342 (2003).
- LEUNG, D. Y. C., KOO, B. C. P. & GUO, Y.; Degradation of biodiesel under different storage conditions; *Bioresource Technology*; 97; p. 250 – 256 (2006).
- LIANG, Y.C., MAY, C.Y., FOOM, C.S., NGAN, M.A., HOCK, C.C., BASIRON, Y.; Tha Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel; *Fuel*, 85, p. 867 – 870 (2006).
- LUCAS, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*; Ed. e-papers, Rio de Janeiro (2001).
- MA, F. & HANNA, M.A.; Biodiesel production: a review; *Bioresource Technology*; 70; p. 1 – 15 (1999).
- MEFFERT, A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; 61, p.255 (1984).
- MEHER, L.C., SAGAR, D.V., NAIK, S.N.; Tachnical aspects of biodiesel production by transesterification – a review; *Renewable & Sustainable Energy Reviews*; 10; p. 248 – 268 (2006).
- MORRISON, R., Boyd, R., *Química Orgânica*, 11^a Edição, Editora Fundação Calouste Gulbenkian (1994).
- PLIEGO, J. R. (PQ), e Riveros, J. M. (PQ), Instituto de Química – Universidade de São Paulo (1998).
- dos REIS, S. C. M., *Desenvolvimento de Fluidos de Perfuração de Poços Petrolíferos de Base Orgânica Sintética*, Dissertação (Mestrado em Química

- Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- RIBEIRO, P.R., PESSÔA-FILHO, P.A., LOMBA, R.F.T. & BONET, E.J.; Measurement and Modeling of Methane Dissolution in Synthetic Liquids Applied to Drilling Fluid Formulation for Deep and Ultradeep Water Wells; *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 51, p. 37 – 44 (2006).
 - ROBERTS, D. J., HERMAN, D. C., SANTALLA, J., Designing Synthetic Base Fluids to Meet New Environmental Standards Regulating Their Discharge During Oil Drilling Activities in the Gulf of Mexico; Department of Civil and Environmental Engineering, University of Houston.
 - Sanchez, N., Martinez, M., Aracil, J., Corma, A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69, p. 1150 (1992).
 - SAWOMIRSKI, M. R.; Rheological behavior of oil well drilling fluids; *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics Abstract*; 12 (n.4); p. 115 – 123 (1975).
 - SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R. & VARGAS, R. M.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review; *J. Braz. Chem. Soc.*; 76:1; p. 199 – 210 (1998).
 - Schlumberger Dowell Coordination Homepage, SDC Web Team Sugarland, TX, USA, 1998.
 - SHERER, E. C.; Turner, G. M.; Shields, G. C. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Biol. Symp.*; 22; p.83 (1995).
 - SYLVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 4.ed. New York, John Wiley, 1981.
 - SRIVASTAVA, A. & PRASSAD, R.; Triglycerides – based diesel fuels; *Renewable and Sustainable Energy Review*; 4, p. 111 – 133 (2000).
 - SRIVASTAVA, A. & PRASSAD, R., Rheological Behaviour of Fatty Acid Methyl Esters; *Indian Journal of Chemical Technology*, 8, p. 473-491 (2001).
 - STAVARACHE, C., VINATORU, M., NISHIMURA, R. & MAEDA, Y.; Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy; *Ultrasonics Sonochemistry*; 12; p. 367 – 372 (2005).

- TAFT, R. W., *Steric Effects in Organic Chemistry*; M. S. Newman, Ed.; Wiley, New York, N. Y.; p. 556 (1956).
- TATE, R.E., WATTS, K.C., ALLEN, C.A.W., WILKIE, K.I.; The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300⁰C; *Fuel*, 85, p. 1010 – 1015 (2006).
- WENGER, L. M., DAVIS, C. L., EVENSEN, J. M., GORMLY, J. R. & MANKIEWICZ, P. J.; Impact of modern deepwater drilling and testing fluids on geochemical evaluations; *Organic Geochemistry*; 35; p. 1527 – 2536 (2004).
- ZHAN, C. G., Landry, D. W. and Ornstein, R. L.; Theoretical Studies of Fundamental Pathways for Alkaline Hydrolysis of Carboxylic Acid Esters in Gas Phase; *J. Am. Chem. Soc.*, 122, n. 7 (1996).
- ZAID, A., GAINER, J. L., CARTA, G., MRANI, A., KADIRI, T., BELARDI, Y. & MIR, A.; Esterification of fatty acids using nylon-immobilized lipase in n-hexane: kinetic parameters and chain-length effects; *Journal of Biotechnology*; 93; p. 209 – 219 (2002).

TRABALHOS FUTUROS

- Fazer novas análises, como RMN¹H e RMN¹³C, para caracterização da estrutura do dímero;
- Realizar reações de dimerização com adição de um ácido graxo saturado, por exemplo, o ácido palmítico, e variar a pressão para verificar se um ácido saturado vai facilitar a reação de dimerização em pressões menores;
- Realizar reações de dimerização com um hidrocarboneto insaturado e variar a pressão para verificar se a dimerização ocorre na dupla ligação;
- Realizar reações de dimerização com maior quantidade de bentonita.
- Formular fluidos com oleato de metila puro e também com ésteres metílicos dos óleos de soja e babaçu;
- A partir destes fluidos formulados, realizar reações de dimerização nas condições estudadas, analisar e quantificar os produtos destas reações.

ANEXO I - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

1. Oleato de Metila
2. Dímero do Ácido Oleico
3. Ácido Oleico
4. RD_2
5. RD_5
6. RD_10
7. RD_20
8. RD_40_250
9. RD_10A (o mesmo espectro foi obtido para a reação RD_5A)
10. RD_20A
11. RD_0B
12. RD_0,5B
13. RD_2B
14. RD_2h
15. RD_6h
16. RD_8h
17. RD_5BHT
18. RD_10BHT
19. RD_5BHA
20. RD_5BHA
21. RD_5BHTA
22. RD_40_200
23. RD_50_200
24. RD_40_150
25. RD_50_150
26. RD_0A
27. RD_50_250
28. RD_40_80

ANEXO I – GRÁFICOS DE DSC

1. Oleato de Metila
2. RD_40_250

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](#)