

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Avaliação do potencial e desempenho de carbonato assimétrico e
ésteres de babaçu como base orgânica em fluidos de perfuração não
aquosos

Renato Dantas Luz Peixoto

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, fevereiro de 2020

RENATO DANTAS LUZ PEIXOTO

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL E DESEMPENHO DE CARBONATO ASSIMÉTRICO
E ÉSTERES DE BABAÇU COMO BASE ORGÂNICA EM FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Luciene da Silva Santos.

Coorientadora: Profa. Dra. Tatiana de Campos Bicudo.

NATAL

2020

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel De Azevedo - Instituto Química
- IQ

Peixoto, Renato Dantas Luz.

Avaliação do potencial e desempenho de carbonato assimétrico e ésteres de babaçu como base orgânica em fluidos de perfuração não aquosos / Renato Dantas Luz Peixoto. - Natal: UFRN, 2020.
59f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).
Orientador: Dra. Luciene da Silva Santos.
Coorientador: Dra. Tatiana de Campos Bicudo.

1. Carbonato assimétrico - Dissertação. 2. Éster vegetal - Dissertação. 3. Base orgânica - Dissertação. 4. Fluidos de base sintética - Dissertação. I. Santos, Luciene da Silva. II. Bicudo, Tatiana de Campos. III. Título.

RN/UF/BSQ

CDU 54(043.3)

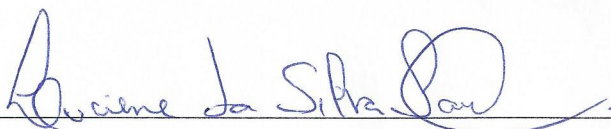
Renato Dantas Luz Peixoto

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL E DESEMPENHO DE CARBONATO
ASSIMÉTRICO E ÉSTERES DE BABAÇU COMO BASE ORGÂNICA EM
FLUÍDOS DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS.

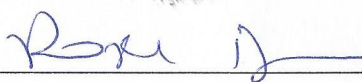
Dissertação apresentada ao Programa de
Pos-graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, em cumprimento as exigências para
obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 19 de fevereiro de 2020

Comissão Examinadora:



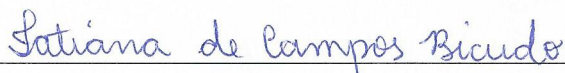
Dra. Luciene da Silva Santos - UFRN (orientador)



Dra. Rosângela de Carvalho Balaban - UFRN



Dr. Marcus Vinícius Gomes Paixão – FUNPEC – LAPET



Dra. Tatiana de Campos Bicudo - UFRN



Dra. Anne Gabriella Dias Santos - UERN

Dedico esta conquista aos meus pais,
Ozanita e Elder, por todo o apoio e carinho
que a mim dedicaram e a confiança que
depositam em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força nos momentos difíceis e nunca ter me deixado desamparado em nenhum momento da minha vida.

À minha esposa Nayara pela parceria nestes oito anos, que estamos juntos, e contribuição na realização deste trabalho.

Aos meus pais por todo o suporte psicológico e financeiro, que foram dados durante toda a minha vida para que eu pudesse chegar a este momento.

Às minhas professoras orientadoras Luciene e Tatiana por me acolherem tão bem como seu aluno e depositarem em mim a confiança deste trabalho.

Aos meus irmãos Gabriela e Raphael por acreditarem que sempre fui um exemplo de persistência para alcançar meus objetivos.

Aos meus amigos Joadir, Luciano, Jário e Marcus e aos meus primos João Neto, Paulo Henrique e Breno, que sempre estiveram presentes.

Aos meus amigos e amigas do Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar.

A Joadir Humberto, Técnico de Laboratório no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela contribuição com as análises térmicas.

À Patrícia e Rafaela, Técnicas do Laboratório de Ensino e Tecnologia Química da Escola de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

A Marcus Vinícius pelas contribuições no preparo e análise dos fluidos de perfuração.

A Keverson pelas análises realizadas no Laboratório de Tecnologias Energéticas da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

A Jeanne, Técnica de Laboratório do Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, pela análise de cromatografia gasosa realizada.

À CAPES e ao PRHPB-222 pelo apoio financeiro.

RESUMO

Baixa toxicidade e elevada biodegradabilidade são responsáveis pela inclusão dos fluidos à base de éster vegetal como uma alternativa ambientalmente correta para a perfuração de poços petrolíferos, conforme regulamentam os órgãos ambientais. No entanto, as suas propriedades físico-químicas resultam em aplicações limitadas, tornando-se necessária a busca por uma fonte de éster mais confiável tecnicamente e com alto desempenho para ser usado como base orgânica. Nesse contexto, os carbonatos assimétricos provenientes da transesterificação de decan-1-ol com o carbonato de dimetila foram sintetizados e testados como potenciais substitutos, uma vez que são estruturalmente semelhantes aos ésteres graxos e se apresentam como uma alternativa viável com diversas vantagens, tais como maior estabilidade termo-oxidativa e compatibilidade com elastômeros. Além disso, os produtos formados durante sua hidrólise não são prejudiciais às propriedades reológicas dos fluidos. Os ésteres de babaçu foram também sintetizados e testados neste trabalho para comparação. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais sintetizados forneceram características pertinentes aos carbonatos e ésteres. Uma banda forte do grupo carbonila e a presença de uma absorção intensa do estiramento C—O. As análises de cromatografia gasosa e ressonância magnética nuclear de hidrogênio confirmaram a síntese dos produtos obtidos. Os valores baixos no ponto de fluidez e viscosidade cinemática permitiram o uso destes na formulação de fluidos de base sintética, os quais provavelmente não congelarão em regiões próximas ao *Blowout Preventer* (BOP) durante as perfurações em águas profundas. Os valores elevados de pontos de fulgor obtidos indicam que o armazenamento e uso destes materiais são considerados seguros. O desempenho dos fluidos, avaliado a partir de parâmetros reológicos, estabilidade elétrica e filtrado, mostrou que o fluido a base de carbonato assimétrico apresentou desempenho superior àquele formulado com ésteres de babaçu, representando uma alternativa real para a aplicação em fluidos de não aquosos.

Palavras-chave: Carbonato assimétrico. Éster vegetal. Base orgânica. Fluido de perfuração não aquoso.

ABSTRACT

Low toxicity and considerable biodegradability are responsible by the inclusion of vegetable esters-based fluids as an alternative environmentally correct for oil wells drilling, according to environmental agencies regulations. However, its physicochemical properties result in limited applications, making it necessary to search for a more technically dependable and high performance ester source to be used as organic base. In this context, asymmetric carbonates derived from the transesterification of decan-1-ol with dimethyl carbonate were synthesized and tested as potential substitutes, since they are structurally similar to fatty esters and present themselves as a viable alternative with several advantages, such as greater thermo-oxidative stability and compatibility with elastomers. In addition, the products formed during its hydrolysis are not detrimental to rheological properties of fluids. Babassu esters were also synthesized and tested in this work for comparison. The absorption spectra in the infrared region of the synthesized materials provided characteristics relevant to carbonates and esters. A strong band of the carbonyl group (C=O) and the presence of intense absorption of the C—O stretch. The gas chromatography and hydrogen nuclear magnetic resonance analyzes confirmed the synthesis of the obtained products. The low values in the pour point and kinematic viscosity allowed the use of these in the formulation of synthetic based fluids, which probably will not freeze in the regions near the Blowout Preventer (BOP) during deepwater drilling. The high values of flash points indicates that the storage and use of these materials are considered safe. The performance of the fluids, evaluated from rheological parameters, electrical stability and filtrate, showed that the asymmetric carbonate-based fluid presented a superior performance to that formulated with babassu esters, representing a real alternative for the application in non-aqueous drilling fluid.

Keywords: Asymmetric carbonate. Vegetable ester. Organic base. Non-aqueous drilling fluid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Comparação entre o descarte de cascalho proveniente de uma perfuração com fluidos aquosos x não aquosos.....	18
Figura 2 –	Reação geral de carboximetilação de álcoois com DMC para produzir carbonatos assimétricos.....	23
Figura 3 –	Mecanismo de reação para a síntese de carbonatos assimétricos via transesterificação.....	26
Figura 4 –	Cromatograma do carbonato assimétrico.....	35
Figura 5 –	Espectros de massa do carbonato assimétrico.....	36
Figura 6 –	Cromatograma dos ésteres de babaçu.....	37
Figura 7 –	Espectro infravermelho do carbonato assimétrico.....	37
Figura 8 –	Espectros infravermelho para seis amostras selecionadas da síntese do carbonato assimétrico.....	38
Figura 9 –	Espectro infravermelho dos ésteres de babaçu.....	39
Figura 10 –	Espectro de RMN ¹ H do carbonato assimétrico.....	40
Figura 11 –	Espectro de RMN ¹ H do óleo de babaçu.....	41
Figura 12 –	Espectro de RMN ¹ H dos ésteres de babaçu.....	42
Figura 13 –	Curvas TG/DTG do carbonato assimétrico.....	45
Figura 14 –	Curva DSC do carbonato assimétrico.....	46
Figura 15 –	Curvas TG/DTG dos ésteres de babaçu.....	46
Figura 16 –	Curva DSC dos ésteres de babaçu.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Viscosidade cinemática de óleos e bases sintéticas.....	21
Tabela 2 –	Composição dos fluidos de perfuração.....	32
Tabela 3 –	Composição em ésteres graxos dos ésteres de babaçu.....	36
Tabela 4 –	Parâmetros físico-químicos do carbonato assimétrico e dos ésteres de babaçu.....	43
Tabela 5 –	Dados termogravimétricos dos ésteres de babaçu.....	47
Tabela 6 –	Velocidade rotacional, parâmetros medidos e calculados.....	48
Tabela 7 –	Propriedades reológicas dos fluidos de perfuração.....	49
Tabela 8 –	Forças géis dos fluidos de perfuração.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATAP	Altas temperatura e pressão
CG-FID	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama
CG-MS	Cromatografia gasosa com detector de massa
DACs	Carbonatos de dialquila
DMC	Carbonato de dimetila
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SBF	Fluido de base sintética
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

N	Velocidade agitação
θ	Leitura da deflexão
G_i	Gel inicial
G_f	Gel final
τ	Tensão de cisalhamento
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
μ_p	Viscosidade plástica
τ_L	Limite de escoamento
π	Ligação pi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivos	14
1.1.1	Objetivo geral.....	14
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1	Fluidos de perfuração	15
2.2	Fluidos à base de éster	19
2.3	Carbonatos de dialquila	22
3	MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1	Síntese do carbonato assimétrico	28
3.2	Síntese dos ésteres de babaçu	29
3.3	Cromatografia Gasosa	30
3.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	30
3.5	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ...	31
3.6	Caracterizações físico-químicas do carbonato assimétrico e dos ésteres	31
3.7	Análises térmicas	31
3.8	Preparo dos fluidos	32
3.9	Análise dos fluidos de perfuração	33
3.9.1	Propriedades reológicas.....	33
3.9.2	Estabilidade elétrica.....	33
3.9.3	Filtrado.....	34
4	RESULTADOS	35
4.1	Composição química	35
4.4	Caracterizações físico-químicas dos carbonatos assimétricos e dos ésteres	42
4.5	Análises térmicas	44
4.6	Análise dos fluidos de perfuração	48
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

O setor ambiental tem pressionado fortemente diversas áreas de inovações tecnológicas para o desenvolvimento de materiais e tecnologias que sejam *eco-friendly*. Uma das demandas está na síntese de novos compostos para a aplicação nos fluidos para a perfuração de poços de petróleo. A utilização de materiais biodegradáveis e não agressivos ao meio ambiente, para a obtenção de petróleo também está alinhada com as diretrizes da agenda 2030 da ONU, em que estão listados 17 objetivos significativos buscando equilibrar as três dimensões do desenvolvimento sustentável (econômica, social e ambiental) (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2015). Os fluidos de emulsão inversa usando éster como fase contínua têm sido um substituto ambientalmente aceitável (AMIN et al., 2010).

A principal etapa na execução da perfuração de um poço de petróleo consiste em um fluido circulante em perfuração rotativa para que se consiga diversas funções, como estabilidade de poço e transporte dos cortes de perfuração, resfriamento e lubrificação da coluna. (OSEH et al., 2019).

Fluidos base óleo são os tipos de materiais mais utilizados em zonas de altas temperaturas e pressão (ATAP) por conta de sua alta eficiência e estabilidade térmica. Entretanto, são formados por substâncias aromáticas e altamente tóxicas, que não são biodegradáveis, o que faz necessário o uso de equipamentos especiais para o tratamento dos cortes de perfuração antes do descarte, para reduzir o impacto sobre os organismos que habitam o ambiente marinho, aumentando o custo de operação (SULAIMON; ADEYEMI; RAHIMI, 2017).

Como uma alternativa às limitações de desempenho dos fluidos aquosos e para suprir as restrições ambientais impostas aos fluidos à base de óleo, surgiram os fluidos de base sintética (*Synthetics-Based Fluids - SBF*), os quais utilizam como fase contínua parafinas lineares, ésteres, éteres, olefinas internas, alfa olefina lineares, poli alfa olefinas, acetais ou glicóis (FRIEDHEIM; CONN, 1996). A respeito das questões de segurança e saúde, os SBF possuem ponto de fulgor mais elevado do que os fluidos base óleo, com seus vapores orgânicos livres de compostos aromáticos, e são menos tóxicos e degradam mais rapidamente que o diesel e os óleos minerais sem comprometer o desempenho do fluido de perfuração (NEFF; MCKELVIE; AYERS, 2000).

Apesar de existirem regras que limitem a descarga dos fluidos de base sintética no mar, o fluido à base de éster graxo permanece como a melhor opção, sendo reconhecido por oferecer o melhor desempenho ambiental, por já ter sido comprovado como superior nos aspectos de biodegradação, bioacumulação e ecotoxicidade em comparação com os demais SBF (RAZALI et al., 2018).

Ainda que os ésteres vegetais apresentem vantagens sobre as demais bases orgânicas sob o aspecto ambiental, esse tipo de fluido geralmente possui viscosidade difícil de controlar, baixa estabilidade térmica e propensão à hidrólise em condições ácidas ou básicas, tornando a sua utilização limitada. Dessa forma, os operadores buscam uma fonte de éster de baixo custo, mais confiável tecnicamente e com alto desempenho para ser usada na formulação de fluidos não aquosos (OSEH et al., 2019).

As limitações da utilização dos fluidos à base de éster vegetal aliadas à necessidade de fluidos de perfuração com melhor desempenho em condições mais severas, ressaltam a necessidade da pesquisa e do desenvolvimento de uma base orgânica, que além de atender aos requisitos de toxicidade e de biodegradabilidade, apresentem propriedades físicas e químicas que satisfaçam às condições operacionais para viabilizar sua utilização.

Neste contexto, este trabalho contribui com a síntese e aplicação de um carbonato assimétrico, o carbonato de decanol, a partir da reação do decan-1-ol com carbonato de dimetila por catálise básica homogênea, e avaliação do potencial e desempenho desse carbonato como base orgânica em fluidos de perfuração não aquosos. O emprego dos ésteres de babaçu foi utilizado para comparação. O carbonato obtido foi caracterizado por técnicas como espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cromatografia gasosa com detector de massa (CG-MS), espectroscopia de ressonância magnética (RMN), além de curvas térmicas (TG/DSC) para a avaliação de sua estabilidade. Testes relacionados às características reológicas, estabilidade elétrica e filtrado foram aplicados nos fluidos de perfuração, indicando a perspectiva de aplicação desse carbonato assimétrico em processos *Upstream* para a perfuração de poços de petróleo.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial e o desempenho de carbonato assimétrico e ésteres de babaçu como base orgânica em fluidos de perfuração não aquosos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e avaliar o potencial de carbonato assimétrico e ésteres de babaçu como base orgânica;
- Estudar a estabilidade térmica dos compostos orgânicos obtidos utilizando a termogravimetria;
- Caracterizar os produtos obtidos por cromatografia gasosa (CG-MS e CG-FID), espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear de hidrogênio;
- Aplicar os carbonatos e ésteres obtidos no preparo dos fluidos de perfuração;
- Avaliar o desempenho dos fluidos a partir da reologia, estabilidade e filtrado das formulações contendo os carbonatos e ésteres produzidos;

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta etapa, serão apresentados os conceitos fundamentais e as referências bibliográficas necessárias para a compreensão deste trabalho.

2.1 Fluidos de perfuração

Durante a perfuração de poços de petróleo, são utilizados fluidos de perfuração cuja composição química induz a comportamentos físico-químicos desejados para permitir um equilíbrio entre as pressões das formações e a pressão dentro dos poços. Segundo Darley e Gray (1988), o termo fluido de perfuração engloba todas as composições usadas para auxiliar a produção e remoção dos cascalhos do fundo do poço até a superfície, e pode ser definido, consoante Thomas e colaboradores (2001), como uma mistura complexa de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. De acordo com *American Society of Mechanical Engineers* (2005), o fluido de perfuração pode ser descrito como qualquer fluido utilizado na operação de perfuração, o qual é circulado a partir da superfície até a broca através do interior da coluna de perfuração, retornando à superfície pelo anular.

Tradicionalmente, os fluidos de perfuração são classificados, de acordo com o seu constituinte principal, em fluidos: base água (aquosos), base óleo (não aquosos), também conhecidos como fluidos de emulsão inversa, e base gás. Nos fluidos aquosos, partículas sólidas permanecem dissolvidas ou suspensas em água, fase contínua do fluido, e uma fase orgânica pode ser emulsionado na mesma. Nos fluidos não aquosos, os sólidos são suspensos em uma base orgânica (meio dispersante do fluido) e a água pode ser emulsionada nesse meio. Nos fluidos base gás, os cortes perfurados são removidos pelo fluxo de ar ou gás natural em alta velocidade (DARLEY; GRAY, 1988).

A seleção adequada de um fluido de perfuração é importante para o sucesso da operação de perfuração de um poço petrolífero. Nesse sentido, nenhum fluido é recomendável para todas as situações. Fluidos com fase contínua aquosa ou orgânica, distintas salinidades e diferentes aditivos químicos apresentam diferentes propriedades físico-químicas, tornando bastante amplo o número de escolhas possíveis. Entretanto, a escolha do fluido deve ser baseada em alguns quesitos, tais como: (a) impacto ambiental; (b) temperatura e pressão da zona a ser perfurada; (c)

características geológicas da zona a ser perfurada; (d) trajetória do poço (inclinação do poço) e (e) economicidade.

Os fluidos de perfuração possuem basicamente as seguintes funções: limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pela broca e carregá-los à superfície; exercer pressão hidrostática sobre as formações, de modo a evitar o influxo de fluidos indesejáveis (*kick*) do interior das mesmas, para estabilizar as paredes do poço; resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca (THOMAS et al., 2001). Caenn e Chillingar (1996) definiram as principais funções dos fluidos como sendo o resfriamento e a limpeza da broca, a redução do atrito entre a coluna de perfuração e o revestimento, a manutenção dos sólidos em suspensão durante as paradas de circulação, a redução da perda de filtrado para as formações e a estabilização das paredes do poço.

Vários estudos foram realizados para reduzir o impacto ambiental dos fluidos base óleo mediante a sua substituição por produtos petrolíferos mais altamente refinados. No início da década 80, surgiu o óleo mineral como alternativa, por apresentar menor toxicidade, para substituir o diesel como base orgânica nesse tipo de fluido, contudo por conter quantidade significativa de compostos aromáticos não era ambientalmente aceitável, pelo fato desses compostos se degradarem lentamente (SWACO, 1998).

Fluidos de emulsão inversa usando éster como fase contínua, um substituto ambientalmente aceitável para substituir o óleo mineral, foram utilizados pela primeira vez como uma resposta às regulamentações ambientais, que entraram em vigor na década de 80, no setor norueguês do Mar do Norte em março de 1990 (AMIN et al., 2010). Por consequência, uma nova geração de fluidos de perfuração passou a ser estabelecida, na qual a fase contínua do fluido é constituída por moléculas orgânicas sintéticas, como ésteres, éteres, poliolefinas, glicóis e glicosídeos (CAENN; CHILLINGAR, 1996).

Os fluidos de base sintética são úteis para diversas situações, tais como a perfuração em águas ultra profundas e em poços desviados. Eles possuem as vantagens técnicas dos fluidos de perfuração base óleo, mas com as características de baixa permanência e toxicidade dos fluidos aquosos, e são constituídos por uma fase contínua, que é um composto orgânico sintético bem caracterizado. Uma salmoura é geralmente dispersa na base orgânica para formar uma emulsão.

Emulsificantes, barita, argilas e cal são aditivos que podem ser encontrados em um SBF (NEFF; MCKELVIE; AYERS, 2000).

Na tecnologia de fluidos de perfuração, certas propriedades fundamentais precisam ser examinadas antes da seleção dos candidatos à base orgânica. Em geral, é desejável ter um fluido base com baixa viscosidade, baixo ponto de fluidez, alto ponto de fulgor, elevada estabilidade térmica, alta estabilidade hidrolítica e compatível com elastômeros (RAZALI et al., 2018). Do ponto de vista ambiental, a base orgânica deve atender aos requisitos de toxicidade exigidos pelos órgãos ambientais, além dos requisitos de biodegradabilidade, tanto em ambientes aeróbicos como anaeróbicos. Desse modo, há uma busca crescente por fluidos que atendam aos requisitos ambientais para viabilizar sua utilização.

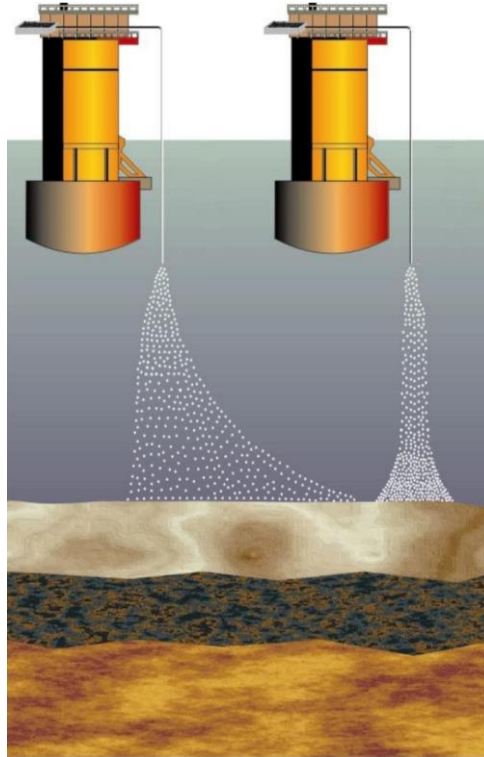
A biodegradação da base orgânica depende da composição e estrutura química das moléculas que a constituem. Os compostos que possuem oxigênio na sua estrutura, como é o caso dos ésteres, geralmente se degradam mais facilmente (CAENN; CHILLINGAR, 1996). Com relação à biodegradabilidade em ambiente aeróbico bem como anaeróbico, as bases orgânicas utilizadas em fluidos de perfuração podem ser classificadas da mais biodegradável para a menos como: éster >> alfa olefina linear \approx olefina interna >> poli alfa olefina > acetal > éter (NEFF; MCKELVIE; AYERS, 2000).

Um aspecto importante do impacto ambiental das operações de perfuração *offshore* é a deposição de cascalhos ao fundo do mar contaminados pelo fluido de perfuração (MUNRO et al., 1998). A preocupação com o impacto ambiental dos fluidos de base sintética estava relacionada aos cascalhos gerados na perfuração contaminados com o fluido que eram lançados no Golfo do México, levando à promulgação de regulamentos da agência de proteção ambiental americana (*Environmental Protection Agency* - EPA). Tais regulamentos exigiam que todos os SBF deveriam ser testados quanto à biodegradabilidade em sedimentos marinhos antes de serem utilizados no Golfo do México (HERMAN; ROBERTS, 2006).

O tipo de fluido de perfuração utilizado para a perfuração *offshore* influencia diretamente no comportamento do cascalho após seu descarte ao mar. Ao ser descartado no mar, o cascalho proveniente de uma perfuração realizada com fluidos base água se dispersa pela coluna d'água e vai sendo "lavado" em seu percurso de descida até assentar no fundo do mar. O termo hidrodinâmico que caracteriza o deslocamento da massa de cascalhos dentro da água é "pluma de dispersão", que

neste caso será “aberta” (SCHAFFEL, 2002), conforme pode ser observado no descarte à esquerda na Figura 1.

Figura 1 – Comparação entre o descarte de cascalho proveniente de uma perfuração com fluidos aquosos x não aquosos.



Fonte: Schaffel (2002).

Como se observa na Figura 1, na pluma de dispersão aberta não há tendência para acumulações submarinas sob a forma de pilhas de cascalho. Entretanto, quando se perfura com fluidos não aquosos, o cascalho tende a se agregar em “blocos” ou “placas” que não se dispersam na coluna d’água e afundam rapidamente até assentarem no fundo do mar, permanecendo pouco tempo na coluna d’água. Dessa vez a pluma de dispersão é denominada “fechada”, como observado no descarte à direita na Figura 1, em que há o potencial para formação de pilhas submarinas de cascalho (SCHAFFEL, 2002).

Como os fluidos de base sintética não dispersam na coluna d’água, permanecendo pouco tempo nessa região e afundando rapidamente para o fundo do mar, o principal impacto ambiental proveniente de seu descarte se dá sobre os organismos bentônicos. Esses estão suscetíveis à toxicidade e anoxia provenientes da decomposição da base orgânica agregada ao cascalho, além de impactos inerentes à chegada do cascalho, como alterações no *habitat* (modificações no

tamanho e composição dos sedimentos marinhos) e sufocamento pela cobertura de cascalho (SCHAFFEL, 2002).

2.2 Fluidos à base de éster

Petrofree da *Baroid* foi o primeiro substituto sintético disponível comercialmente para fluidos de perfuração (CAENN; CHILLINGAR, 1996). Não era derivado de hidrocarbonetos, mas sim do processamento de óleos vegetais, mais especificamente do óleo de palma. Resultou em um fluido semelhante ao fluido com óleo mineral, mas com uma viscosidade um pouco maior e com uma menor estabilidade térmica (PERESICH; BURRELL; PRENTICE, 1991). Nos últimos anos, o emprego de ésteres de palma como base orgânica em fluidos de perfuração pode ser encontrado na literatura (SULAIMON; ADEYEMI; RAHIMI, 2017; SAIDA; EL-SAYED, 2018).

Li e colaboradores (2016) utilizaram ésteres graxos produzidos a partir de óleo de cozinha usado como fase contínua em fluido de perfuração. Os resultados revelaram que este fluido possui alta estabilidade elétrica, parâmetros reológicos aceitáveis e propriedades de filtragem satisfatórias. Após envelhecimento térmico a 248 °F (120 °C) por 16 h, essas propriedades ainda se mostraram capazes de atender aos requisitos operacionais da engenharia de perfuração.

Paul e Adewale (2018) estudaram o potencial de ésteres obtidos a partir da interesterificação enzimática do óleo de canola como base orgânica em fluidos de perfuração. Os resultados mostraram que a massa específica, a viscosidade cinemática, a viscosidade dinâmica e a tensão superficial do óleo de canola foram reduzidas em 5,50%, 94,74%, 95,03% e 9,38%, respectivamente, mediante a interesterificação enzimática para atender aos requisitos padrão. Além disso, houve redução no ponto de fluidez, indicando que o fluido à base de ésteres de canola pode ser utilizado para perfurações em regiões com clima frio.

Fluido de perfuração empregando ésteres obtidos a partir da transesterificação do óleo extraído da semente de amêndoa doce como fase contínua foi estudado por Oseh e colaboradores (2019). Neste estudo, diferentes propriedades do fluido foram avaliadas e comparadas com as do fluido à base de diesel. Os resultados mostraram que o desempenho reológico, propriedades de filtração, estabilidade elétrica, estabilidade térmica e inibição de inchamento de xisto do fluido

à base de ésteres de amêndoa são comparáveis aos do fluido à base de diesel. Além disso, os ésteres obtidos possuem um ponto de fulgor significativamente maior que o diesel (169 °C e 78 °C, respectivamente), demonstrando que o seu uso é mais seguro. Os dados do teste de toxicidade e biodegradabilidade indicaram que o fluido à base de ésteres de amêndoa é menos nocivo e mais biodegradável em comparação com o fluido à base de diesel. Por fim, a avaliação econômica do fluido à base de ésteres de amêndoa indicou baixo custo de formulação e de gerenciamento de resíduos. Dessa forma, o resultado geral dos testes mostrou que os ésteres de amêndoa têm potencial para serem utilizados com base orgânica em fluidos de perfuração não aquosos.

A fim de permitir adequadamente a seleção de ésteres biodegradáveis, Herman e Roberts (2006) testaram o potencial da biodegradabilidade anaeróbica de dezesseis ésteres utilizando um inóculo de sedimento marinho, para revelar o efeito de: (a) aumento do comprimento de cadeia da porção ácida; (b) aumento do comprimento de cadeia da porção de álcool; (c), alternando o tamanho relativo das porções de álcool e ácido na cadeia (d) ramificação na cadeia da porção de álcool e (e) presença de uma ligação dupla na porção ácida. A estrutura química dos ésteres foi modificada para afetar a velocidade de biodegradação anaeróbica e, assim, verificar se os ésteres poderiam ser certificados como biodegradáveis para serem utilizados como base orgânica nos fluidos de perfuração no Golfo do México. Os resultados obtidos recomendaram para a utilização de ésteres que têm um número total de carbonos entre doze e dezoito e evitar a utilização de álcoois ramificados (ou ácidos, por inferência). A presença de uma ligação dupla no ácido (ou álcool, por consequência) aumentou a biodegradabilidade do éster.

Amin e Colaboradores (2010) realizaram um estudo com o objetivo de desenvolver um fluido de base sintética de alto desempenho empregando dois tipos de ésteres (ésteres metílicos e 2-etilhexílicos) cujas fabricações estão associadas à produção de biodiesel de palma. A viscosidade dos ésteres e o teste de compatibilidade com elastômeros foram alguns dos ensaios realizados. Os fluidos foram formulados com sucesso, com um número mínimo de aditivos, incluindo argila organofílica, emulsificante, barita e salmoura de cloreto de cálcio, sendo observados como estáveis até a temperatura de ensaio de envelhecimento a 250 °F (121 °C). A utilização do éster 2-etilhexílico como base orgânica em fluidos de perfuração também foi relatada por outros autores na literatura (JASSIM et al., 2016; HABIB et al., 2014).

Embora os ésteres vegetais apresentem vantagens sobre as demais bases orgânicas em termos ambientais, as suas propriedades físico-químicas resultam em aplicações limitadas nos fluidos de emulsão inversa. A sua viscosidade cinemática geralmente é maior quando comparada com a das demais bases orgânicas, conforme pode ser vista na Tabela 1, o que resulta em fluidos com propriedades reológicas mais elevadas, limitando a capacidade de fluidos de alta densidade em tolerar sólidos em suspensão (AMIN et al., 2010).

Tabela 1 – Viscosidade cinemática de óleos e bases sintéticas.

Base orgânica	Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)
Éster	5 – 7
Alfa olefina linear	2 – 3
Diesel	3 – 4
Olefina interna	2 – 3
Óleo mineral	2 – 3
Parafina linear	2,5
Poli alfa olefina	5 – 7

Fonte: Swaco (1998).

Além disso, um aspecto que também merece atenção é o fato desses ésteres serem agressivos aos elastômeros, componentes de vedação utilizados em equipamentos de perfuração (AMIN et al., 2010). A incompatibilidade do éster-elastômero resultará em alterações no volume e dureza do elastômero e subsequentes falhas no campo (ECKHOUT et al., 2000).

Adicionalmente, os fluidos de perfuração à base de éster são geralmente utilizados com concentrações mínimas de cal e em poços com temperaturas igual ou menor que 300 °F (149 °C), posto que os ésteres são susceptíveis à hidrólise cuja reação é acelerada sob condições alcalinas e a temperaturas elevadas, levando à formação, de forma irreversível, de álcoois com massa molar baixa, os quais podem gerar problemas de saúde, segurança e meio ambiente. Além do mais, a hidrólise em meio básico também forma irreversivelmente íons carboxilato (DEVILLE, 2010), que causam um aumento abrupto na viscosidade plástica do sistema, resultando na solidificação dos sistemas de fluidos de perfuração, a qual pode levar a uma falha completa da operação de perfuração (ISMAIL; KAMIS; FOO, 2001).

Ismail, Kamis e Foo (2001) estudaram as propriedades dos fluidos de perfuração à base de éster usando uma mistura combinada de éster e óleo mineral sintético. A fase contínua do fluido consistia de ésteres derivados do óleo de palma

da Malásia (laurato de metila ou laurato de isopropila). O óleo mineral foi adicionado ao sistema à base de éster a fim de reduzir o problema de hidrólise alcalina devido à sua característica natural contra hidrólise e contaminantes. Entretanto, a mistura do éster de laurato de metila com o óleo mineral se mostrou instável à hidrólise básica a altas temperaturas, enquanto que a mistura de laurato de isopropila e óleo mineral apresentou uma estabilidade promissora para o processo de hidrólise alcalina à temperatura de 250 °F (121 °C).

Os ésteres graxos por serem derivados de óleos vegetais também estão suscetíveis à oxidação, uma vez que a maioria das fontes oleaginosas é rica em ácidos graxos insaturados. A composição química dos ésteres vegetais quando predominantemente insaturada pode contribuir para elevar a sua susceptibilidade à oxidação, reduzindo, assim, a sua estabilidade termo-oxidativa. Conforme Knothe (2007), a possibilidade de as ligações duplas poderem ser orientadas a reações de polimerização resulta em produtos de maior massa molar, levando a um aumento da viscosidade. A oxidação de ácidos graxos insaturados ocorre em diferentes velocidades dependendo do número e da posição das ligações duplas (KNOTHE, 2005), não ocorrendo normalmente nos saturados, já que a formação de radicais livres, nesse caso, é energeticamente desfavorável (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

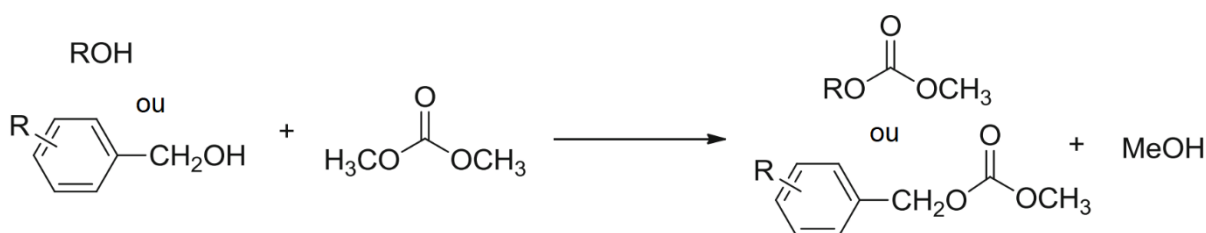
2.3 Carbonatos de dialquila

Os carbonatos de dialquila (*Dialkyl carbonates* - DACs) têm atraído muita atenção devido às suas características ambientalmente benignas e aplicações versáteis (KHAN et al., 2019), como monômeros para policarbonatos (HABA et al., 1999), solventes na fabricação de baterias de lítio, grupos protetores úteis de álcoois e fenóis, (GREENE; WUTS, 1999). Eles também podem ser usados para fabricar pesticidas, herbicidas, poliuretanos e como aditivos de combustível, lubrificante e solvente (RUDNICK, 2013).

Com a expansão das aplicações de baterias de lítio, além da notável importância em vários campos como intermediários químicos, a relevância dos carbonatos de alquila e arila é inegável, como relatado por muitas patentes e artigos na literatura (ZHOU et al., 2014). Todavia, muito poucos carbonatos estão disponíveis comercialmente (MUTLU et al., 2012).

Os carbonatos de dialquila podem ser facilmente preparados pelas reações de álcoois com fosgênio (BABAD; ZEILER, 1973). No entanto, tais reações possuem desvantagens inerentes decorrentes do uso de fosgênio, que é altamente tóxico (KHAN et al., 2019). O carbonato de dimetila (*dimethyl carbonate* - DMC) tem sido usado como alternativa para compostos tóxicos e carcinogênicos, como (a) sulfato de dimetila e haleto de alquila (CH_3X , $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) em reações de metilação e (b) fosgênio em reações de carboximetilação, para melhorar os benefícios ambientais e a segurança do processo (JIN et al., 2016; HUANG et al., 2015). O DMC é considerado um reagente verde, pois não é tóxico, apresenta alta biodegradabilidade e baixa toxicidade, produzindo apenas CO_2 e metanol, que podem ser facilmente removidos por destilação. Devido a esses aspectos, a reação de álcoois com DMC para produzir DACs, que pode ser vista na Figura 2, é considerada uma rota de “carbonilação” ecologicamente correta (KUMAR; JAIN, 2014; MUTLU et al., 2012).

Figura 2 – Reação geral de carboximetilação de álcoois com DMC para produzir carbonatos assimétricos.



Fonte: Kumar e Jain (2014).

Na literatura, são relatadas a síntese de carbonatos de alquila assimétricos pela transesterificação de vários álcoois com carbonato de dimetila. No trabalho realizado por Mutlu e colaboradores (2012), foi apresentada a síntese de carbonatos assimétricos por meio da reação de diferentes álcoois alifáticos e aromáticos com DMC, utilizando 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) como catalisador, com a maioria das reações apresentando as condições experimentais: razão molar DMC/ROH = 5:1, 1,0 mol% TBD (em relação ao álcool), temperatura de 80 °C, tempo de agitação variando entre 30 min e 48 h. Todas as sínteses foram realizadas à pressão atmosférica. O método relatado, que é fácil de implementar e incorpora muitas características da química verde, como o uso de reagentes menos tóxicos, permitiu a síntese de carbonatos assimétricos com boa seletividade, sob condições livres de solvente e com rendimentos de até 98%.

Uma síntese eficiente de carbonatos assimétricos promovida pelo líquido iônico cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio como promotor e meio reacional foi descrita por Kumar e Jain, em 2013. Primeiramente, foi realizado um estudo de diferentes líquidos iônicos para a transesterificação do butan-1-ol com DMC. Com base nos rendimentos, os autores concluíram que o líquido iônico supracitado foi o melhor promotor e, em vista disso, o mesmo foi utilizado para as reações de diferentes álcoois, incluindo álcoois alifáticos e aromáticos, com carbonato de dimetila, nas condições reacionais: razão molar DMC/ROH = 1:1, DMC (5 mmol), álcool (5 mmol), líquido iônico (1 mL), temperatura de reação 80 °C, com o tempo de reação variando entre 4 e 12 horas, obtendo-se bons rendimentos. Observou-se que a reatividade dos álcoois primários alifáticos de cadeia aberta era muito elevada e todos foram convertidos nos carbonatos de metila correspondentes com rendimentos quase quantitativos. A ordem de reatividade dos álcoois alquílicos foi primário > secundário, que pode ser resultado principalmente do impedimento estérico dos álcoois. Os álcoois aromáticos tiveram menor reatividade que os alquílicos devido à deslocalização dos elétrons em direção ao anel benzílico, o que provavelmente reduziu a nucleofilicidade do íon alcóxido. Entre os álcoois utilizados, os cíclicos apresentaram uma menor reatividade devido ao impedimento estérico do anel. O líquido iônico empregado, que é facilmente recuperado, pode ser reutilizado várias vezes sem alteração significativa na atividade e seletividade.

Zhang e colaboradores (2014) realizaram a síntese de carbonatos assimétricos mediante a transesterificação de DMC com vários álcoois sobre o catalisador K_2CO_3/ZrO_2 . Comparado com outros catalisadores, tais como MgO, CaO, MgAl-HDT, ZrO_2 e CsF/ $\alpha-Al_2O_3$, o K_2CO_3/ZrO_2 , que possui menor basicidade, apresentou uma atividade significativamente maior, sendo eficiente e reutilizável para a síntese seletiva de carbonatos assimétricos, como o carbonato do álcool tetraidrofurfurílico.

Com o intuito de desenvolver um bioprocesso fácil e eficiente para a síntese de carbonatos assimétricos, Zhou e colaboradores (2014) empregaram a enzima *Novozym 435*, que é fácil de obter e reciclar, para a síntese de carbonatos assimétricos cujo método desenvolvido segue uma rota ecológica e não tóxica, tendo significância na química verde. A transesterificação de DMC com diferentes álcoois foi bastante satisfatória, sendo aplicadas as condições reacionais: razão molar DMC/ROH = 12:1, DMC (136,1 mmol), álcool (11,3 mmol), $m_{enzima}/m_{DMC} = 1,0\%$

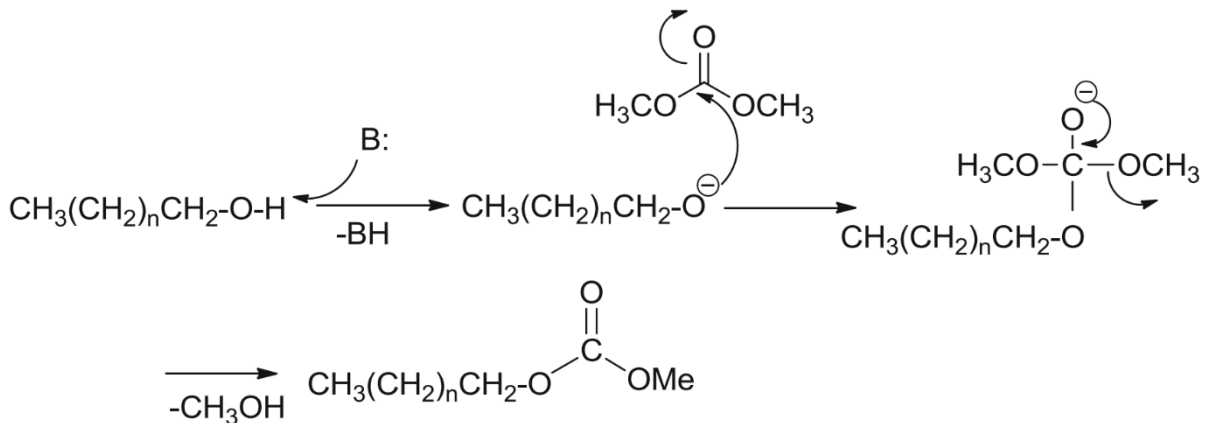
(120 mg) de *Novozym 435* (onde m_{enzima} é a massa da enzima e m_{DMC} é a massa do DMC), temperatura de reação 60 °C, tempo de reação variando entre 24 e 72 horas. O tamanho das cadeias hidrocarbônicas dos álcoois alquílicos de cadeia aberta não afetou significativamente na conversão para os respectivos carbonatos assimétricos, que tiveram conversão superior a 91%. Entre os álcoois utilizados, o cicloexanol apresentou a menor reatividade e, conseqüentemente, a menor conversão devido ao impedimento estérico do anel. Os álcoois ramificados apresentaram uma taxa de conversão menor em relação aos de cadeia aberta em razão do grande impedimento estérico.

Kumar e Jain (2014) relataram uma metodologia para a síntese de carbonatos assimétricos por intermédio da reação de álcoois com DMC à temperatura ambiente, utilizando *terc-butóxido de potássio* (0,2 mmol) como catalisador, tempo de reação variando entre 10 e 30 minutos e uma razão molar DMC/ROH = 5:1, DMC (5 mmol), álcool (1 mmol). Foram utilizados álcoois de cadeia aberta, ramificados, cíclicos e aromáticos. Em quase todas as sínteses, a reação foi altamente seletiva, produzindo os correspondentes carbonatos de dialquila assimétricos com excelentes rendimentos (entre 82 – 95%). Além das condições experimentais simples e pequenos tempos de reação, a metodologia desenvolvida apresentou como vantagens: (a) uso de DMC ambientalmente benigno; (b) catalisador de baixo custo; (c) eliminação de materiais tóxicos e perigosos; e (d) fácil recuperação de DMC, que não reagiu, e do metanol formado como subproduto.

Na pesquisa realizada por Jin e colaboradores (2016), foi explorado o emprego de catalisadores ácidos (ácido de Brønsted ou Lewis), como ácido sulfúrico, cloreto de ferro (II), ácido *p*-toluenossulfônico e cloreto de alumínio, na reação de álcoois ou fenóis com DMC. Segundo os autores, pela primeira vez foi observado que os ácidos Brønsted e Lewis promoveram a conversão de álcoois nos respectivos carbonatos assimétricos com conversão e seletividade quantitativa ou quase quantitativa, e a carboximetilação de fenóis com conversão melhorada e seletividade compatível em comparação às reações sob catálise básica.

Um possível mecanismo de reação para a síntese de carbonatos assimétricos via transesterificação, em meio básico, de álcoois com DMC foi relatado por Kuman e Jain (2014), conforme proposto na Figura 3.

Figura 3 – Mecanismo de reação para a síntese de carbonatos assimétricos via transesterificação.



Fonte: Kumar e Jain (2014).

A primeira etapa envolve a abstração de próton do álcool pela base, que resulta em um alcóxido (RO^-). Em seguida, a base conjugada ataca o átomo de carbono carbonílico do DMC, formando um intermediário tetraédrico, que então gera uma molécula de carbonato assimétrico e de metanol como mostrado na Figura 3.

Os DACs podem ser clivados por hidrólise em meio básico, porém geralmente são muito menos suscetíveis à hidrólise em relação aos ésteres em virtude do efeito de ressonância do segundo oxigênio ligado ao carbono carbonílico (GREENE; WUTS, 1999). Segundo Patel (1998), os produtos formados durante a sua hidrólise não são prejudiciais às propriedades reológicas dos fluidos de perfuração à base de carbonatos. Em meio ácido, os carbonatos de dialquila são geralmente estáveis à hidrólise, exceto sob temperatura muito elevada e concentração alta (RUDNICK, 2013).

Os elastômeros são elementos de vedação vitais encontrados em diversos equipamentos utilizados durante a perfuração. A compatibilidade dos elastômeros com os fluidos de perfuração é uma questão de segurança crítica para as operações de perfuração, uma vez que a exposição desses componentes de vedação aos fluidos formulados com bases orgânicas não compatíveis pode diminuir significativamente o tempo de funcionamento dos equipamentos e levar a uma falha prematura (AMIN et al., 2010). No tocante à compatibilidade com elastômeros, esse parâmetro é geralmente adequado para os DACs, mesmo em relação aos elastômeros de silicone, que são os mais sensíveis à polaridade do fluido base (RUDNICK, 2013).

Patel (1998) estudou a mudança no comprimento, em centímetros, do elastômero *Viton 90 "O" Ring*, com comprimento inicial de 25 cm, após sua imersão

em várias bases orgânicas a 168 °F (76 °C) por 120 h. Os resultados mostraram que a mudança no comprimento do elastômero empregado foi de 0,1 cm quando houve imersão no carbonato de dialquila e no óleo de silicone, revelando uma ótima compatibilidade desses compostos com o elastômero. A mudança mais significativa no comprimento (2,4 cm) ocorreu quando o éster metílico foi usado no teste. É interessante notar que apesar de o carbonato de dialquila ter quase duas funções éster, o mesmo é muito mais compatível com elastômero do que o éster de ácido graxo.

O carbonato de dibutila foi avaliado como base orgânica para fluidos de perfuração devido ao seu bom desempenho e propriedades reológicas (RUDNICK, 2013). No entanto, esse carbonato apresenta alguns problemas, como cheiro forte e a tendência para apresentar um baixo ponto de fulgor, limitando sua aplicação. Carbonatos simétricos de cadeia longa como o carbonato de didecila também não são viáveis para aplicação devido à viscosidade consideravelmente alta (PATEL, 1998). Nesse contexto, destaca-se como alternativa promissora o uso de carbonatos assimétricos, com estrutura química semelhante aos ésteres graxos, como fase contínua em fluidos de perfuração não aquosos, a fim de combinar as vantagens de ambos os compostos e resolver as limitações fluidos à base de ésteres vegetais e carbonatos simétricos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, estão descritos os materiais, as metodologias e as técnicas utilizados para produção e identificação do carbonato assimétrico e dos ésteres vegetais; as análises realizadas para avaliar o potencial dos produtos obtidos como base orgânica em fluidos não aquosos; a formulação e o preparo dos fluidos de perfuração e, por fim, os ensaios realizados para determinar as propriedades reológicas, o filtrado e a estabilidade elétrica dos fluidos.

3.1 Síntese do carbonato assimétrico

O carbonato assimétrico foi sintetizado mediante a reação do decan-1-ol com o carbonato de dimetila (DMC) utilizando a metodologia adaptada de Kumar e Jain (2014). A primeira etapa do processo consistia na obtenção do alcóxido de potássio a partir da reação entre o hidróxido de potássio e o decan-1-ol. Previamente, foi realizada uma investigação preliminar a fim de determinar a maior concentração em que o KOH se dissolvia completamente no álcool solubilizando a base, variando a sua concentração entre 3 – 20 mol% (em relação ao número de mols do álcool), no decan-1-ol à temperatura de 60 °C e sob agitação branda durante 15 minutos.

Para obtenção do carbonato assimétrico, empregou-se a razão molar álcool/DMC de 1:5, utilizando-se 5 mol% (em relação ao número de mols do decan-1-ol) de KOH como catalisador, à temperatura ambiente. O DMC (99%) e o decan-1-ol (99,1%) foram adquiridos da Merck e o KOH (85%) foi adquirido da Synth.

Primeiramente, obteve-se o alcóxido de potássio misturando o hidróxido de potássio com o álcool, à temperatura de 60 °C, sob agitação branda ao longo de 15 minutos. Após a formação do alcóxido, o mesmo foi deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente. Decorrido esse tempo, o DMC foi adicionado ao meio reacional, o qual foi mantido sob agitação vigorosa durante 60 minutos, à temperatura ambiente. Ao final da reação, o meio reacional foi transferido para um funil de separação. Em seguida, o mesmo foi purificado através de sucessivas lavagens com água destilada aquecida (80 °C), que tinha como finalidade a remoção da base, do DMC excedente usado na síntese e de metanol, o qual é formado como subproduto. Empregou-se fenolftaleína a 1% como indicador na água de lavagem para confirmar a neutralização do catalisador. Após o processo de lavagem, o carbonato assimétrico

foi aquecido durante 75 minutos a aproximadamente 90 °C para remover o DMC e o metanol remanescentes. A síntese do carbonato assimétrico foi repetida 19 vezes, a fim de produzir o volume necessário para as caracterizações físico-químicas e a preparação do fluido.

3.2 Síntese dos ésteres de babaçu

A escolha do óleo vegetal foi realizada levando em consideração a identificação dos seus ácidos graxos e a proporção entre os componentes saturados e insaturados a partir de dados da literatura. Tais variáveis estarão diretamente relacionadas às propriedades físico-químicas dos ésteres resultantes e, portanto, também serão responsáveis, em parte, pelas características do fluido preparado.

Os ésteres de babaçu foram obtidos por meio da transesterificação do metanol com o óleo de babaçu. Para isso, empregou-se uma razão molar óleo/álcool de 1:6, utilizando-se 1% em massa (em relação à massa do óleo de babaçu) de KOH como catalisador, à temperatura ambiente. O metanol (99,9%) e o KOH (85%) foram adquiridos da Merck, respectivamente, e o óleo de babaçu foi comprado junto à Casa do Saboeiro.

Inicialmente, foi obtido o alcóxido de potássio misturando o hidróxido de potássio com o álcool, à temperatura ambiente, sob agitação vigorosa até a completa dissolução. Após a formação do métoxido de potássio, o mesmo foi adicionado ao óleo, misturando por 60 minutos sob agitação vigorosa, à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, permanecendo em repouso por 24 horas, com o propósito de separar as fases (ésteres/glicerina). Transcorrido esse período, a glicerina foi retirada e os ésteres foram purificados por intermédio de seguidas lavagens com água destilada aquecida a 80 °C para remover o catalisador, o excesso de metanol utilizado na reação, a glicerina livre residual e sais de ácidos graxos. A neutralização do catalisador foi confirmada usando como indicador a fenolftaleína a 1% na água de lavagem. Ao término desse processo, os ésteres de babaçu foram aquecidos numa estufa a 100 °C durante 3 horas para eliminar traços de água.

3.3 Cromatografia Gasosa

A identificação do carbonato assimétrico obtido neste trabalho foi realizada em um cromatógrafo gasoso, modelo 7890B da Agilent Technologies, acoplado a um espectrômetro de massa, modelo 5977A MSD, marca Agilent Technologies, de coluna capilar DB-5MS UI, com fase estacionária (5%-fenil)-metilpolisiloxano (60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura). Injetou-se 1 µL da amostra no modo *splitless*, com temperatura do injetor de 280 °C. A temperatura inicial da coluna foi de 50 °C. Em seguida, foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 290 °C, permanecendo nessa temperatura por um minuto.

A análise foi realizada empregando o hélio como gás de arraste a uma vazão de 20 mL/min. A temperatura do detector de massa foi de 230 °C, com o início e o final da relação m/z de 80 e 320, respectivamente. O carbonato assimétrico obtido foi identificado por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (NIST MS Program).

A identificação e quantificação dos perfis dos ésteres metílicos de babaçu sintetizados foram realizadas por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo gasoso da marca *Thermo Scientific*, modelo *Trace 1310*, equipado com um detector de ionização de chama (FID) a 250 °C. A coluna capilar empregada foi a TR-BD (F) da marca *Thermo Scientific*, com 30 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme.

Foi injetado 1 µL da amostra, com temperatura no injetor igual a 280 °C, no modo split 1:50. O gás de arraste utilizado foi o hélio, a uma vazão de 1 mL/min. A temperatura inicial da coluna foi de 50 °C, com tempo de isoterma igual a três minutos. Em seguida, a mesma foi aquecida, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min até atingir a temperatura de 280 °C, permanecendo durante dez minutos nessa temperatura. Para identificação dos picos cromatográficos, foi utilizado um *mix* de ésteres metílicos de ácidos graxos (*Supelco 37 Component Fame Mix*).

3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do carbonato e ésteres sintetizados foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por

transformada de Fourier, modelo IRAffinity-1 da marca Shimadzu, acoplado a um módulo ATR, na faixa de 4000 – 700 cm^{-1} .

3.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) foi obtido em um espectrômetro, modelo AVANCE III HD NMR SPECT. 300 da marca Bruker, com frequência de 300 MHz, utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente.

3.6 Caracterizações físico-químicas do carbonato assimétrico e dos ésteres de babaçu

Por meio de análises físicas e químicas, foram obtidas informações sobre os parâmetros: viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor e de fluidez. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, adotando-se a média aritmética como resultado final.

A análise da viscosidade cinemática foi realizada em um viscodensímetro da marca *Anton Paar*, modelo SVM 3000, à temperatura de 40 °C. Os ensaios seguiram a norma ASTM D445 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2019a). A massa específica foi determinada, conforme a norma ASTM D4052 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018), utilizando um viscodensímetro, modelo SVM 3000 da marca *Anton Paar*. A análise do ponto de fulgor foi feita em conformidade com a norma ASTM D93 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2019b) empregando um testador automático de ponto de fulgor da SETA *Multiflash*, modelo 34000-0. A determinação do ponto de fluidez foi feita em um equipamento da marca ISL, modelo CPP 5Gs, de acordo com a norma ASTM D97 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017a).

3.7 Análises térmicas

As curvas de termogravimetria (*Thermogravimetry* – TG) e Calorimetria exploratória diferencial (*Differential scanning calorimetry* – DSC) do carbonato assimétrico e dos ésteres de babaçu foram obtidas em condições não isotérmicas

(dinâmicas) utilizando um analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo, modelo SDTQ600 da TA *Instruments*. Todos os ensaios foram realizados obedecendo os seguintes parâmetros:

- Tipo de cadinho: Alumina;
- Gás de purga: Nitrogênio;
- Vazão do gás de purga: 50 mL/min;
- Razão de aquecimento: 10 °C/min;
- Temperatura inicial: 30 °C;
- Temperatura final: 600 °C;
- Massa de amostra: ≈ 10 mg.

3.8 Preparo dos fluidos

Os aditivos utilizados na formulação dos fluidos foram fornecidos pelo Laboratório de Pesquisa em Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Dois fluidos de perfuração foram preparados na razão fase orgânica/aquosa igual a 80/20 empregando o carbonato assimétrico e os ésteres de babaçu como fase contínua. Os aditivos utilizados nas formulações foram misturados com a base orgânica nas quantidades necessárias para produzir um fluido com peso de 9,5 lb/gal em um misturador *Hamilton Beach* da marca *Fann*, na velocidade nível II, de acordo com a sequência mostrada na Tabela 2. Após a mistura, os fluidos foram envelhecidos a 200 °F (93 °C) por 16 h, em um forno rotativo *Fann Roller Oven* (704ES).

Tabela 2 – Composição dos fluidos de perfuração.

Componente	Carbonato assimétrico	Ésteres de babaçu	Tempo de agitação (min)
Base orgânica (mL)	250,0	248,5	---
Emulsificante primário (mL)	7,0	7,0	3
Emulsificante secundário (mL)	3,0	3,0	3
Cal (g)	5,0	5,0	5
Redutor de filtrado (g)	2,0	2,0	5
Viscosificante (g)	2,0	2,0	5
Salmoura de NaCl (mL)	65,6	65,2	10
Calcita (g)	10,0	10,0	5
Modificador reológico (g)	0,3	0,3	5
Barita (g)	66,5	74,3	5

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

3.9 Análise dos fluidos de perfuração

Posteriormente à fabricação dos fluidos, as propriedades reológicas, a estabilidade elétrica e a filtração ATAP foram determinadas. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.9.1 Propriedades reológicas

As propriedades reológicas dos fluidos foram determinadas a 120 °F (49 °C) em um viscosímetro *Fann* modelo 35A, conforme o API *Recommended Practice* 13B-2 (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014). As análises reológicas foram realizadas à velocidade de agitação, N, de 600, 300, 200, 100, 6 e 3 rpm, efetuando-se a leitura da deflexão, θ , referente a cada velocidade. Os valores lidos foram anotados como L₆₀₀, L₃₀₀, L₂₀₀, L₁₀₀, L₆ e L₃. Também foram obtidos os valores correspondentes aos géis inicial (G_i) e final (G_f).

A tensão de cisalhamento (τ), a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), a viscosidade plástica (μ_p) e o limite de escoamento (τ_L) foram calculados a partir das equações:

$$\tau = 0,51 \times \theta, (\text{Pa}) \quad (\text{Equação 1})$$

$$\dot{\gamma} = 1,703 \times N, (\text{s}^{-1}) \quad (\text{Equação 2})$$

$$\mu_p = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1}, (\text{mPa.s}) \quad (\text{Equação 3})$$

$$\tau_L = 0,51 \times (\theta_{300} - \mu_p), (\text{Pa}) \quad (\text{Equação 4})$$

onde: τ_2 e τ_1 são as tensões de cisalhamento, em Pa, correspondentes às taxas de cisalhamento $\dot{\gamma}_2$ (1021,8 s⁻¹) e $\dot{\gamma}_1$ (510,9 s⁻¹), respectivamente.

3.9.2 Estabilidade elétrica

O teste de determinação da estabilidade elétrica dos fluidos preparados foi efetuado após a conclusão e à mesma temperatura, 120 °F (49 °C), das análises reológicas. A medida da estabilidade elétrica foi obtida por meio de um medidor de estabilidade elétrica de emulsões *Fann*, de acordo com o API *Recommended Practice* 13B-2 (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014).

3.9.3 Filtrado

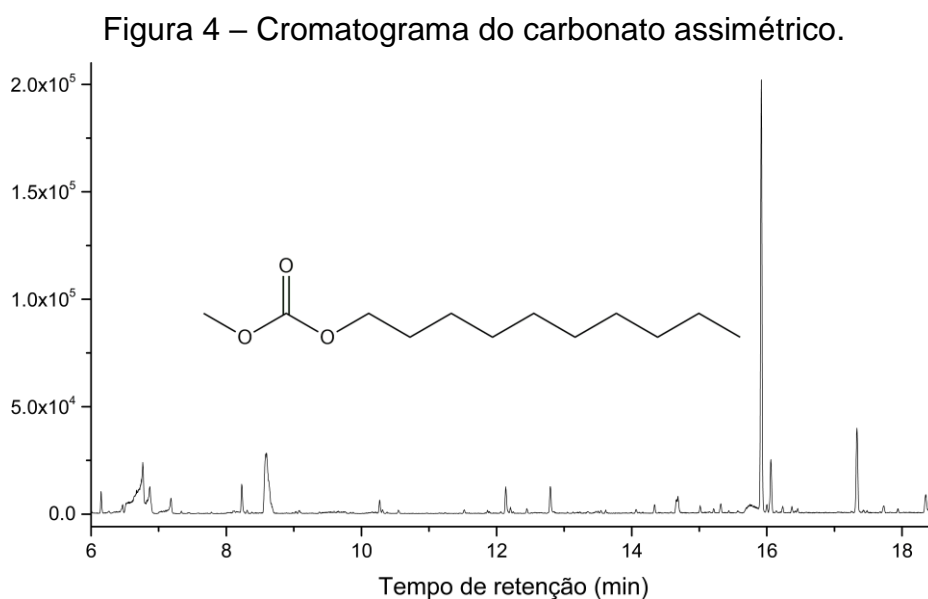
Posteriormente aos testes reológicos e à medida da estabilidade elétrica, foi medido a 200 °F (93 °C) o volume de filtrado do fluido num filtro prensa ATAP *Fann* utilizando 500 psi de pressão e 100 psi de contrapressão, conforme o API *Recommended Practice* 13B-2 (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014). Além do registro do volume de filtrado, observou-se quanto à presença de emulsão ou de água livre.

4 RESULTADOS

Para se iniciar qualquer estudo sobre o desenvolvimento e aplicação de uma base orgânica em um fluido de base sintética, primeiramente se faz necessária a avaliação das suas propriedades físico-químicas para avaliar o seu potencial. Nesse sentido, serão apresentados os resultados e discussão obtidos das análises realizadas com o carbonato assimétrico e os ésteres de babaçu e o desempenho destes como fase contínua no fluido de perfuração.

4.1 Composição química

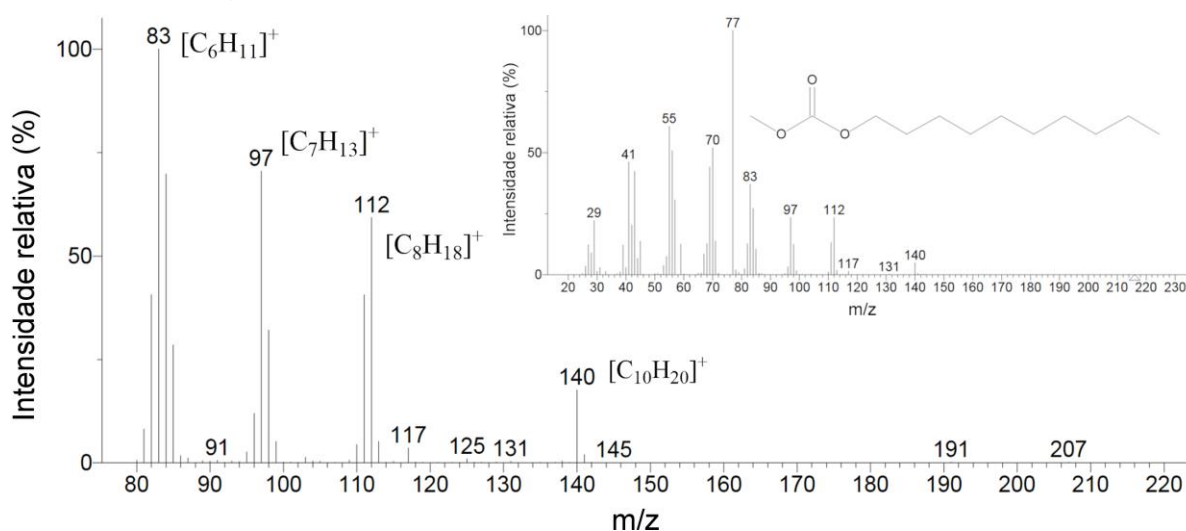
O cromatograma do carbonato assimétrico obtido neste trabalho está apresentado na Figura 4 cujo pico mais intenso, com tempo de retenção de aproximadamente 16 min, pode ser atribuído ao carbonato assimétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A identificação qualitativa do carbonato obtido foi feita comparando seu respectivo espectro de massas apresentado na Figura 5 com o padrão existente na biblioteca do *software* (NIST MS Program), presente no lado superior direito da Figura 5.

Figura 5 – Espectros de massa do carbonato assimétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os resultados (em percentual) apresentados na Tabela 3 indicam uma predominância de componentes saturados (81,63%) nos ésteres de babaçu, dos quais o laurato de metila é o constituinte principal (50,43%). O predomínio desses ésteres proporciona uma maior estabilidade oxidativa (KNOTHE, 2016).

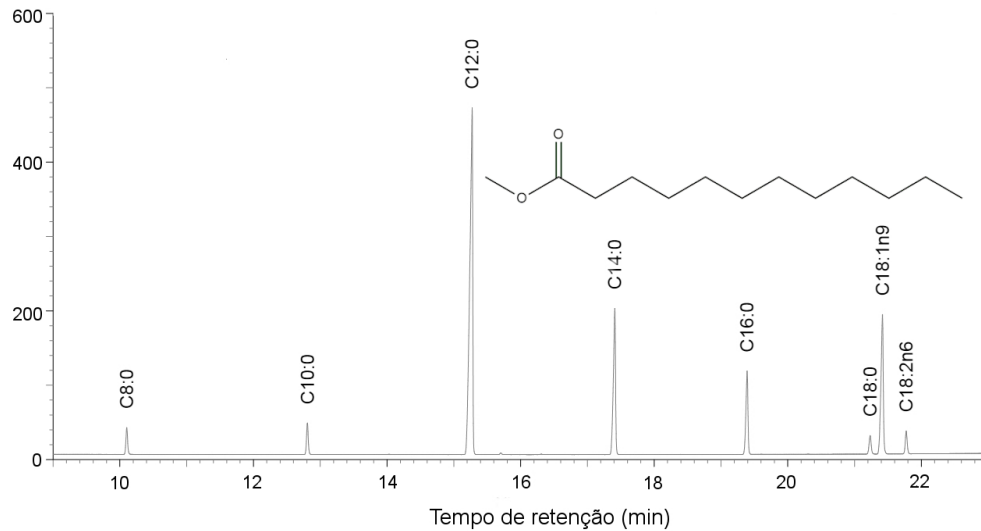
Tabela 3 – Composição em ésteres graxos dos ésteres de babaçu.

Éster metílico	nº de C:ligações π	Tempo de retenção (min)	Concentração (%)
Caprilato	C8:0	10,10	2,20
Caprato	C10:0	12,81	2,59
Laurato	C12:0	15,28	50,43
Miristato	C14:0	17,41	16,12
Palmitato	C16:0	19,39	8,37
Estearato	C18:0	21,23	1,92
Oleato	C18:1	21,42	16,16
Linoleato	C18:2	21,77	2,21
Total			100

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

É possível constatar a separação de todos os ésteres graxos em forma de picos no cromatograma presente na Figura 6. O pico mais intenso, com tempo de retenção de aproximadamente 15 min, é atribuído ao laurato de metila, demonstrando sua predominância em relação aos demais componentes presentes nos ésteres de babaçu.

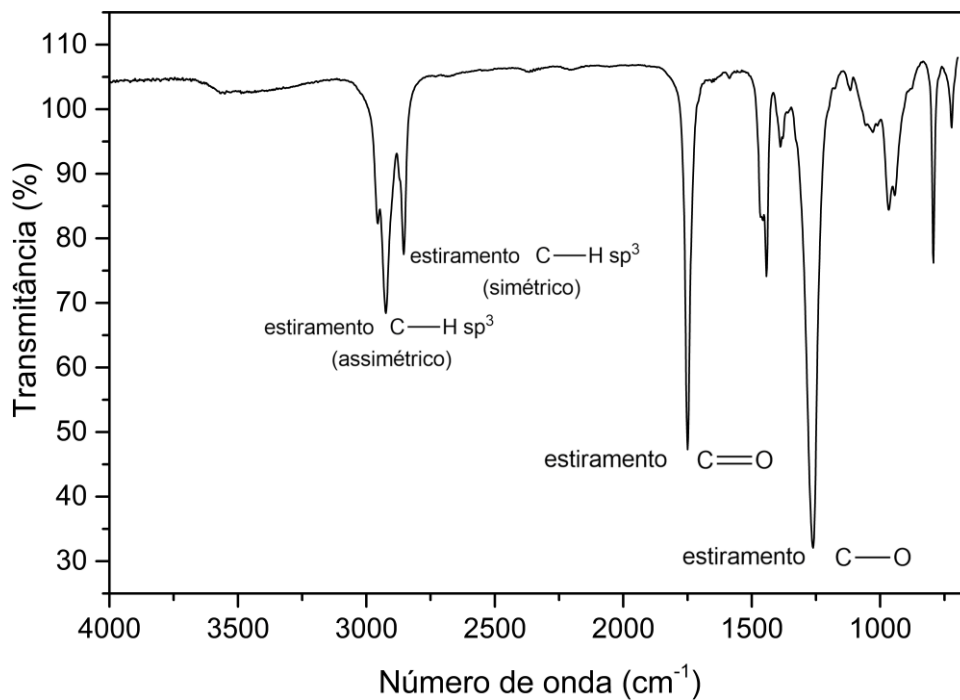
Figura 6 – Cromatograma dos ésteres de babaçu.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A análise dos espectros de absorção na região do infravermelho foi utilizada para investigar os compostos formados nas reações de transesterificação do decan-1-ol e do óleo de babaçu, por meio do reconhecimento das absorções características dos grupos funcionais presentes. O espectro infravermelho presente na Figura 7 apresenta as absorções referentes ao carbonato assimétrico.

Figura 7 – Espectro infravermelho do carbonato assimétrico.

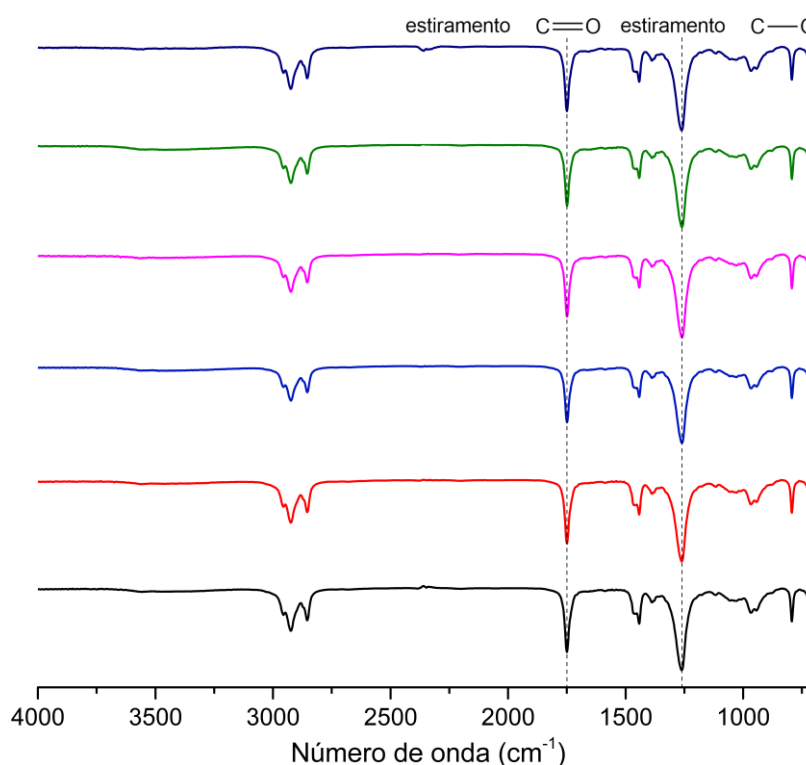


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Podem ser observadas na Figura 7 as duas características mais marcantes no espectro dos carbonatos assimétricos: a banda forte C=O, em 1749 cm^{-1} , e a banda referente ao estiramento C—O, em 1261 cm^{-1} . O estiramento referente às ligações C—H sp^3 pode ser observado em 2924 cm^{-1} (assimétrico) e 2854 cm^{-1} (simétrico). Esses valores estão de acordo com os obtidos por Jin e colaboradores (2016), que observaram as bandas das ligações C=O e C—O em 1750 cm^{-1} e 1264 cm^{-1} , respectivamente, no espectro infravermelho do carbonato assimétrico obtido a partir da síntese do octan-1-ol com DMC.

Os espectros infravermelho para 6 réplicas da síntese do carbonato assimétrico são apresentados na Figura 8. As bandas de estiramento do grupo C=O e da ligação C—O foram mantidas com as intensidades e características bastante semelhantes, indicando que o método utilizado neste trabalho é reproduzível e o carbonato foi obtido com eficácia.

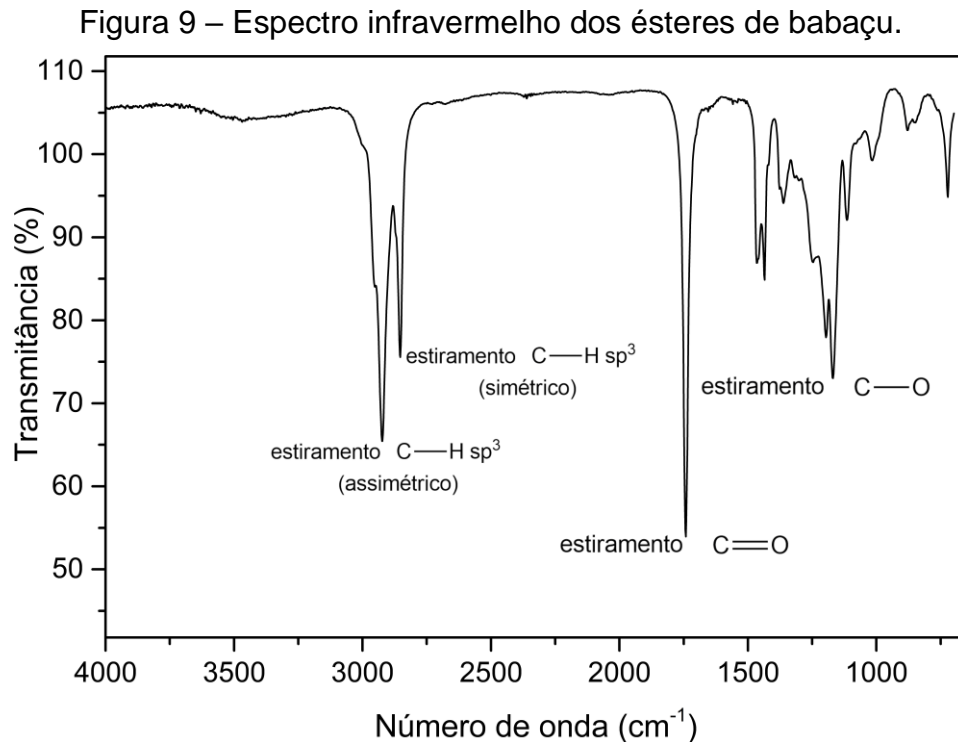
Figura 8 – Espectros infravermelho para seis amostras selecionadas da síntese do carbonato assimétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Da mesma forma que os carbonatos assimétricos, as duas características mais importantes no espectro dos ésteres são a banda forte do grupo carbonila (C=O)

e a presença de uma absorção intensa do estiramento C—O, as quais estão presentes no espectro infravermelho dos ésteres de babaçu presente na Figura 9.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

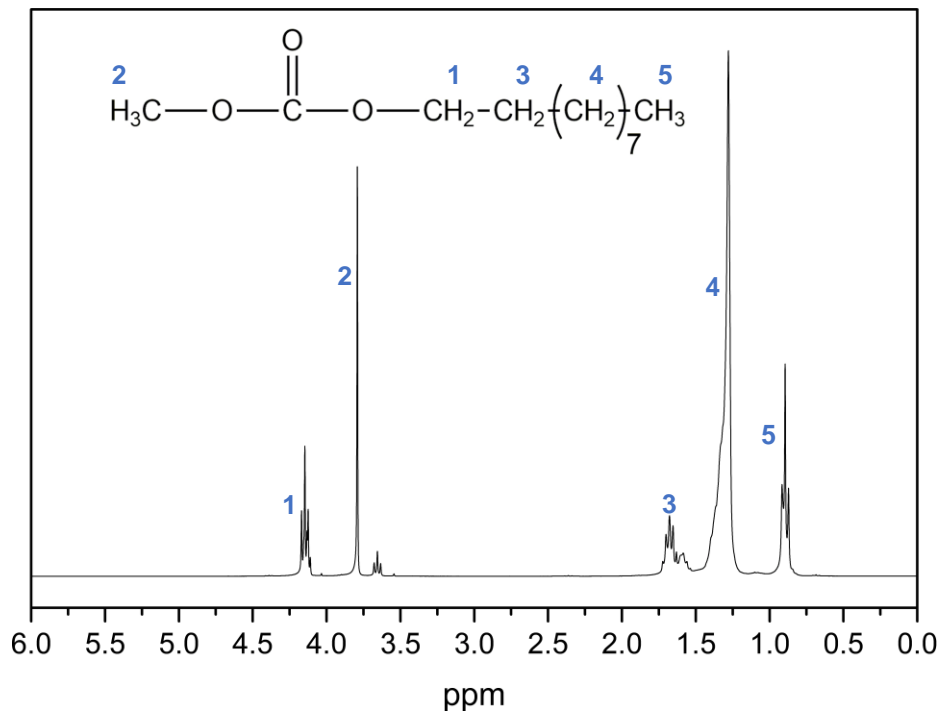
Verifica-se na Figura 9 a banda forte do grupo carbonila e a absorção intensa do estiramento C—O em 1741 cm^{-1} e 1169 cm^{-1} , respectivamente. Os estiramentos referentes às ligações C—H sp^3 podem ser observados em 2924 cm^{-1} (assimétrico) e 2852 cm^{-1} (simétrico). Valores semelhantes foram observados por Santos e colaboradores (2007) para o biodiesel metílico de babaçu, a banda forte do grupo carbonila e a referente ao estiramento da ligação C—O, em 1742 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} , respectivamente.

A frequência de estiramento do grupo C=O é sensível aos átomos a ele ligados. Um átomo eletronegativo tende a atrair os elétrons da ligação dupla da carbonila por meio de seu efeito indutivo retirador de elétrons, de modo que a ligação C=O fique de certa forma mais forte, resultando em uma frequência de absorção mais alta (PAVIA et al., 2010). Como o oxigênio é mais eletronegativo do que o carbono e os carbonatos assimétricos possuem dois átomos de oxigênio ligados ao carbono carbonílico, esse efeito é mais dominante no carbonato quando comparado aos

ésteres, o que possivelmente moveu a absorção C=O para uma frequência mais alta (1749 cm^{-1} para o carbonato e 1741 cm^{-1} para os ésteres).

O espectro de RMN ^1H do carbonato assimétrico obtido está apresentado na Figura 10, no qual são observados cinco conjuntos de sinais, que estão associados aos hidrogênios presentes na estrutura do carbonato.

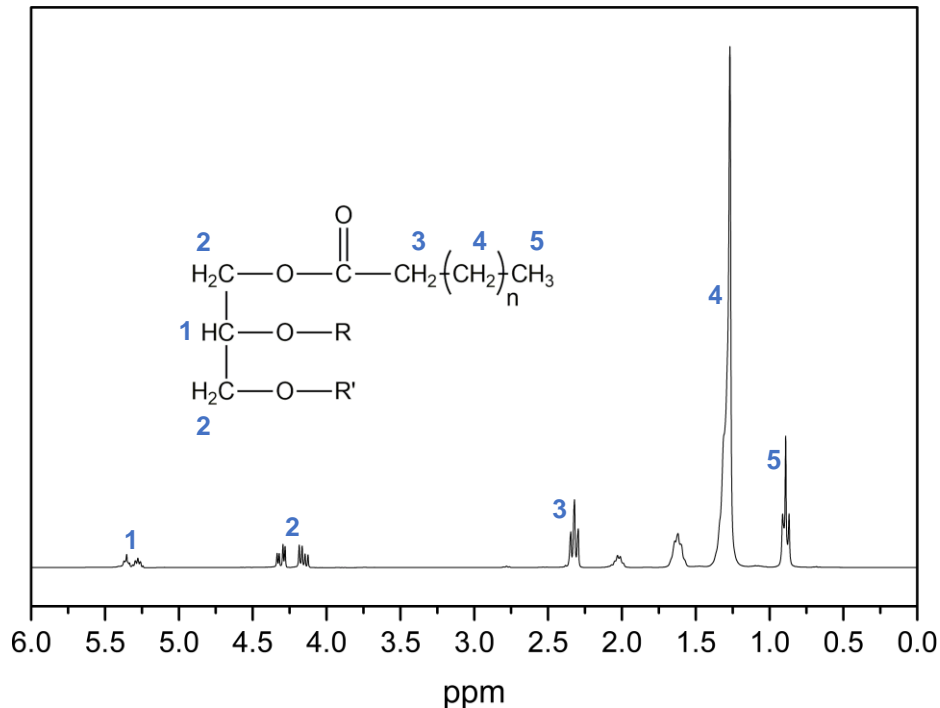
Figura 10 – Espectro de RMN ^1H do carbonato assimétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Podem ser vistos na Figura 10 um singleto correspondente aos hidrogênios metila ($-\text{OCH}_3$), em 3,79 ppm, e os picos referentes aos hidrogênios da porção da estrutura proveniente do decan-1-ol: um tripleto em 4,15 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$); multipletos nos intervalos entre 1,72 – 1,56 ppm e 1,33 – 1,27 ppm atribuídos aos hidrogênios metileno ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) e ($-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_7-$), respectivamente; um tripleto em 0,89 ppm dos hidrogênios metílico terminais ($-\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$). A análise de RMN ^1H do carbonato obtido a partir da transesterificação do octan-1-ol com DMC no trabalho realizado por Zhou e colaboradores (2014) apresentou valores em ppm semelhantes aos encontrados neste trabalho.

No espectro de RMN ^1H do óleo de babaçu representado na Figura 11 podem ser observados a presença dos sinais característicos dos triglicerídeos.

Figura 11 – Espectro de RMN ^1H do óleo de babaçu.

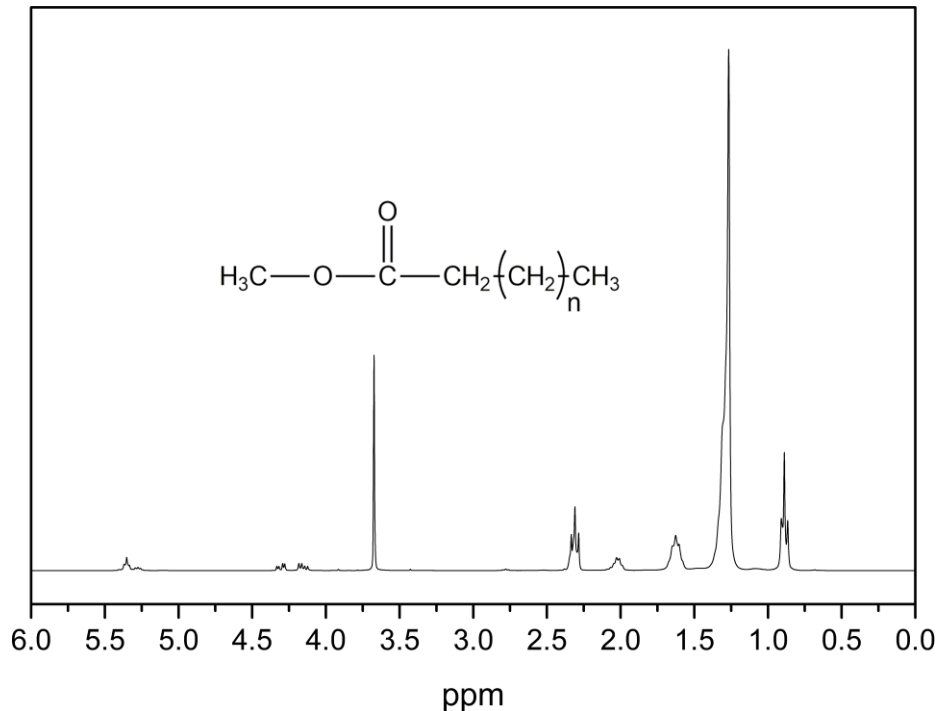
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Verifica-se no intervalo de 4,33 a 4,13 ppm dois duplo dubletos correspondentes aos hidrogênios metileno ($-\text{CH}_2-$) da porção glicerol e multipletos próximos de 5,31 ppm atribuídos ao hidrogênio metino ($-\text{CH}-$) do glicerol e hidrogênios ligados aos carbonos sp^2 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) dos ácidos oleico e linoleico presentes no óleo de babaçu. Observa-se ainda na Figura 11 um tripletto próximo a 0,89 ppm atribuído aos hidrogênios metílico terminais ($-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$), e os sinais dos hidrogênios dos grupos metileno vizinhos ao carbono α à carbonila ($-\text{CO}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$) e aos átomos de carbono saturados ($-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$) em 2,32 e 1,27 ppm, respectivamente. Os dois multipletos que aparecem nos intervalos entre 2,07 – 1,99 ppm e 1,67 – 1,59 ppm correspondem aos hidrogênios próximos aos carbonos insaturados presentes no triglicerídeo ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ e $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, respectivamente).

A análise do espectro de RMN ^1H presente na Figura 12 confirmou a transesterificação do óleo babaçu para obtenção dos ésteres metílicos, visto que se observa a diminuição da intensidade dos sinais correspondentes aos hidrogênios metileno ($-\text{CH}_2-$) da porção glicerol do triglicerídeo, no intervalo entre 4,33 – 4,13 ppm, existente no espectro do óleo de babaçu (Figura 11), e o surgimento de um

singleto em 3,67 ppm referente aos hidrogênios metila ($-\text{OCH}_3$) da porção da estrutura proveniente do metanol.

Figura 12 – Espectro de RMN ^1H dos ésteres de babaçu.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.2 Caracterizações físico-químicas do carbonato assimétrico e dos ésteres de babaçu

As propriedades dos carbonatos orgânicos se assemelham às dos ésteres vegetais por causa das semelhanças entre as suas estruturas (KENAR et al., 2005). Dessa forma, espera-se que o carbonato produzido apresente resultados parecidos aos dos ésteres sintetizados, já que os ésteres de babaçu são constituídos por uma quantidade significativa de laurato de metila, os quais são semelhantes estruturalmente ao carbonato em estudo.

Os resultados das análises de viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de fluidez e massa específica do carbonato assimétrico e dos ésteres de babaçu obtidos podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos do carbonato assimétrico e dos ésteres de babaçu.

Parâmetro	Carbonato assimétrico	Ésteres de babaçu
Viscosidade Cinemática a 40 °C (cSt)	3,2	3,2
Ponto de fulgor (°C)	128,0	120,0
Ponto de fluidez (°C)	-4,5	-6,0
Massa específica a 15°C (g/cm ³)	0,901	0,877

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os produtos obtidos neste trabalho são considerados seguros para uso nos fluidos de perfuração, além do transporte e armazenamento, dado que apresentaram elevado ponto de fulgor conforme mostrado na Tabela 4. O maior ponto de fulgor apresentado pelo carbonato assimétrico em relação aos ésteres de babaçu pode ser atribuído à presença da ligação C—O adicional, refletindo em um maior caráter polar, já que esse parâmetro geralmente aumenta com a polaridade da cadeia (RAZALI et al., 2018).

O carbonato assimétrico e os ésteres de babaçu não são classificados como líquidos inflamáveis bem como combustíveis de acordo com a norma vigente. No Brasil, segundo a NR 20 (NORMA REGULAMENTADORA, 2019), os líquidos que possuem ponto de fulgor menor igual que 60 °C são considerados inflamáveis. Já os que apresentam ponto de fulgor maior que 60 °C e menor igual que 93 °C são definidos como combustíveis.

Segundo Gonçalves e Filho (2011), além de atender às normas vigentes de manuseio de inflamáveis e líquidos combustíveis, a base orgânica tem que ser selecionada em função da temperatura de chegada do fluido na superfície, pois tem de ser garantido que o profissional envolvido na operação de perfuração não esteja exposto a atmosferas explosivas ou a altos teores de vapores orgânicos. Nesse contexto, os fluidos formulados com os produtos obtidos provavelmente não oferecerão perigo devido ao elevado ponto de fulgor do carbonato assimétrico e dos ésteres de babaçu.

Em relação às propriedades de fluxo, o carbonato assimétrico e os ésteres de babaçu apresentaram ponto de fluidez (-4,5 °C para o carbonato e -6,0 °C para os ésteres) e viscosidade cinemática (3,2 cSt para ambos) relativamente baixos. Embora o carbonato assimétrico obtido seja saturado e os ésteres de babaçu produzidos apresentem um teor significativo de ésteres graxos saturados (com destaque para os 50,43% de laurato de metila e 16,12% de miristato de metila), ambos são constituídos majoritariamente por moléculas com cadeia hidrocarbônica média quando

comparados a outros ésteres vegetais, resultando em produtos com baixos ponto de fluidez e viscosidade cinemática.

Há uma tendência para uma redução no ponto de fluidez (NASIRI; ASHRAFIZADEH; GHALAMBOR, 2009) e na viscosidade dos ésteres com a diminuição do comprimento da cadeia hidrocarbônica, uma vez que se torna menor o número de interações intermoleculares (RODRIGUES et al., 2006).

A baixa viscosidade do carbonato e ésteres obtidos se mostrou adequada, visto que é aconselhável que a base orgânica apresente uma viscosidade cinemática de no máximo 5 cSt a 40 °C. Além disso, uma fase contínua de baixa viscosidade é mais adequada para formar emulsões, visto que aditivos podem ser adicionados à emulsão formada para ajustar o perfil reológico desejado. Caso a base apresente uma elevada viscosidade, a emulsão formada terá um perfil reológico não favorável e de difícil ajuste (GONÇALVES; FILHO, 2011).

Os baixos pontos de fluidez exibidos pelo carbonato assimétrico e ésteres de babaçu se mostraram apropriados, dado que o problema relacionado a esse parâmetro limita-se basicamente às perfurações realizadas em regiões com clima frio, como é o caso do mar do norte, dado que é esperado que o fluido de perfuração tenha a capacidade de operar a temperaturas muito baixas (SETYAWAN et al., 2011).

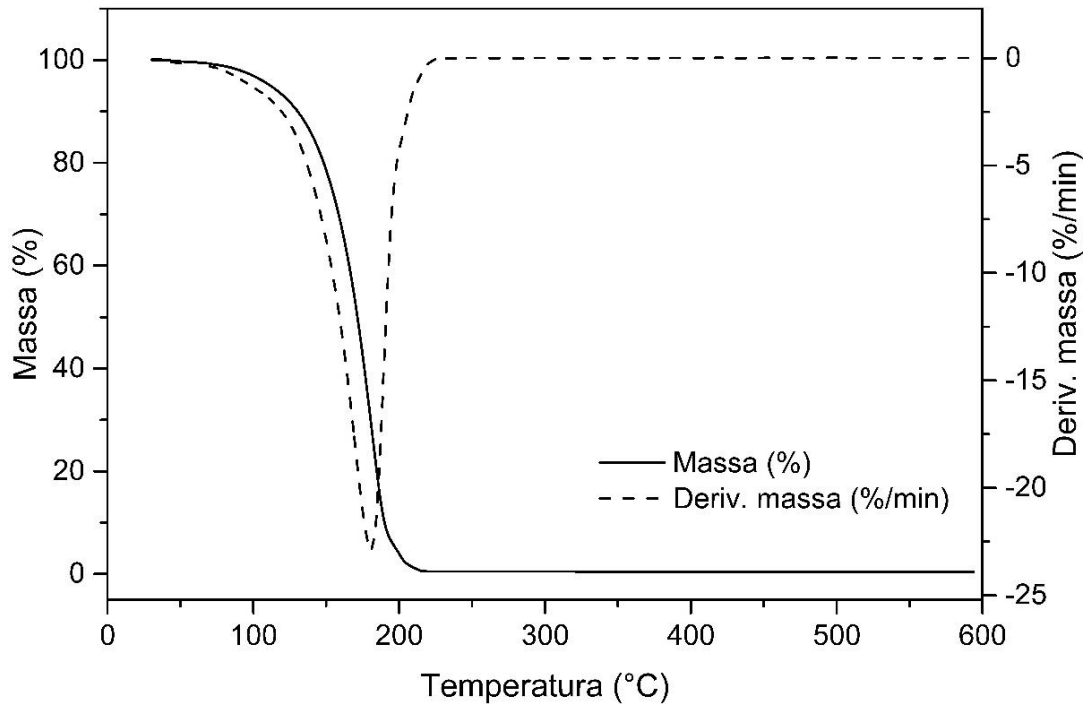
A massa específica reflete na quantidade de material adensante necessário na formulação do fluido para que o mesmo tenha o peso adequado e, assim, suporte a pressão das formações durante a perfuração (PAUL, ADEWALE; 2018). O carbonato assimétrico apresentou uma massa específica maior do que a dos ésteres de babaçu, 0,901 g/cm³ e 0,877 g/cm³, respectivamente, resultando em uma menor quantidade de agente adensante (barita) necessária na formulação do fluido, conforme pode ser visto na Tabela 2.

4.3 Análises térmicas

Baseada na ASTM E2550 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017b), a qual estabelece um método de teste padrão para avaliar a estabilidade térmica dos materiais (sólidos ou líquidos) por termogravimetria, foi avaliada a estabilidade térmica do carbonato e dos ésteres de babaçu determinando a temperatura em que ambos começam a se volatilizar ou decompor e a extensão da

variação de massa. A curva TG e sua respectiva derivada (*Derivative Thermogravimetry* – DTG) do carbonato assimétrico podem ser vistas na Figura 13.

Figura 13 – Curvas TG/DTG do carbonato assimétrico.

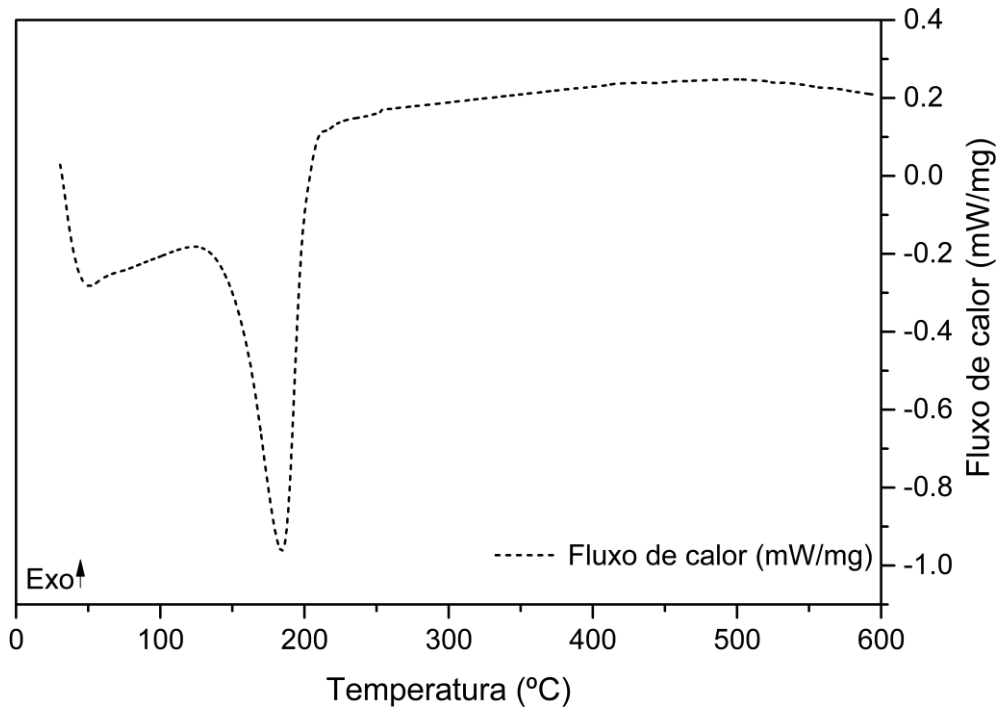


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O perfil termogravimétrico do carbonato assimétrico (Figura 13) exibiu um único evento térmico, apresentando T_{onset} igual a 151,3 °C, temperatura máxima de 180,6 °C, temperatura final de 225,5 °C e com perda de massa de 99,41%, possivelmente associado à volatilização e/ou decomposição do carbonato assimétrico.

A análise calorimétrica do carbonato assimétrico mostrada na Figura 14 apresentou uma transição endotérmica, com temperatura de pico de 184,1 °C, relacionada provavelmente ao processo de volatilização e/ou decomposição observados nas curvas TG/DTG do carbonato assimétrico (Figura 13).

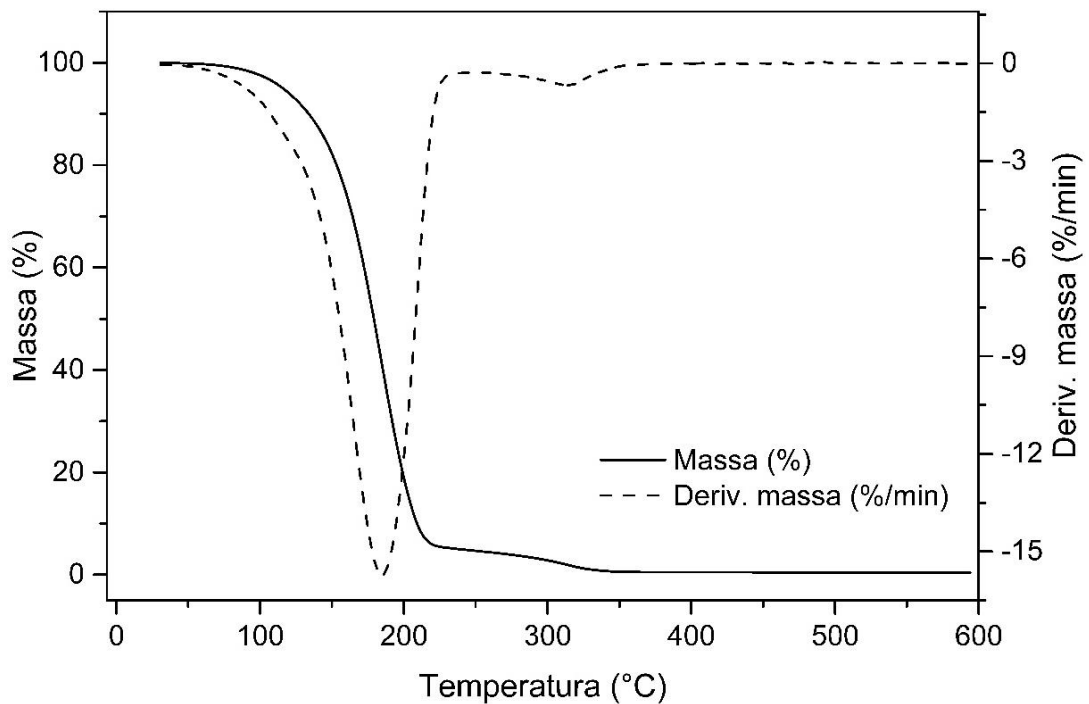
Figura 14 – Curva DSC do carbonato assimétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O perfil termogravimétrico dos ésteres de babaçu apresentou dois eventos térmicos conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Curvas TG/DTG dos ésteres de babaçu.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O primeiro evento observado na Figura 15 possivelmente está associado à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, que ocorreu no intervalo entre 145,1 – 236,8 °C. A segunda etapa entre 264,8 – 364,1 °C provavelmente é referente à volatilização e/ou decomposição de triglicerídeos residuais ou ésteres de maior massa molar, como é o caso do palmitato de metila e do estearato de metila.

Os outros dados obtidos a partir das curvas TG/DTG são mostrados na Tabela 5. A determinação da temperatura máxima de degradação foi feita com base na primeira e segunda derivadas da curva TG.

Tabela 5 – Dados termogravimétricos dos ésteres de babaçu.

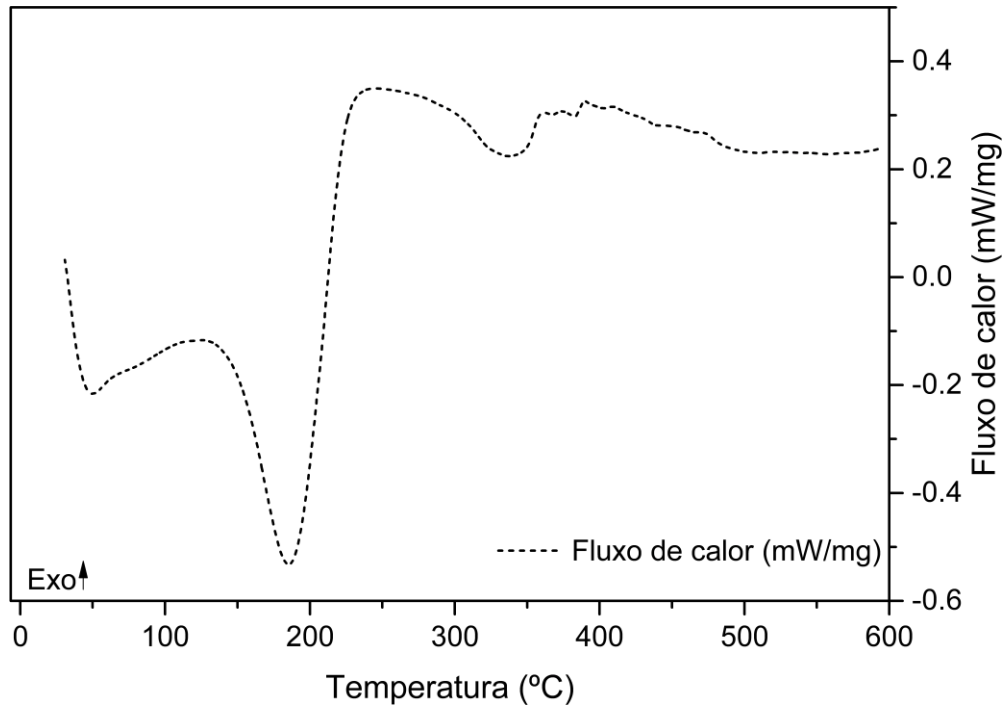
Etapa	T_{onset} (°C)	Temperatura máxima (°C)	Δ massa (%)
1	145,1	184,8	94,77
2	-	314,0	4,45

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

No trabalho realizado por Santos e colaboradores (2007), o perfil termogravimétrico, em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento igual a 10 °C/min, do biodiesel metílico de babaçu também apresentou duas etapas de perda de massa. A primeira exibiu uma perda mássica de 85,1% e a uma perda de massa igual a 14,2%.

A análise de DSC dos ésteres de babaçu apresentada na Figura 16 exibiu duas transições endotérmicas, provavelmente, referentes aos processos de volatilização e/ou decomposição observados nas curvas TG/DTG dos ésteres de babaçu (Figura 15). A primeira transição ocorreu na temperatura de pico de 185,3 °C e a segunda à temperatura de pico de 337,7 °C.

Figura 16 – Curva DSC dos ésteres de babaçu.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O carbonato assimétrico possui uma maior estabilidade térmica em relação aos ésteres de babaçu, visto que apresentou uma maior T_{onset} , temperatura de início extrapolada que denota a temperatura na qual a perda de massa inicia cujo valor foi 151,3 °C para o carbonato e 145,1 °C para os ésteres. A menor estabilidade térmica exibida pelos ésteres de babaçu pode estar relacionada à presença de ésteres de ácidos graxos insaturados (JAIN; SHARMA, 2011) cuja concentração foi de 18,37%.

4.4 Análise dos fluidos de perfuração

As leituras realizadas a diferentes taxas de cisalhamento no viscosímetro e as grandezas calculadas podem ser vistas na Tabela 6.

Tabela 6 – Velocidade rotacional, parâmetros medidos e calculados.

N, rpm	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Carbonato assimétrico		Ésteres de babaçu	
		θ	τ (Pa)	θ	τ (Pa)
600	1021,8	50	25,5	87	44,37
300	510,9	29	14,79	61	31,11
200	340,6	22	11,22	50	25,5
100	170,3	15	7,65	39	19,89
6	10,22	7	3,57	19	9,69
3	5,11	6	3,06	16	8,16

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os valores de viscosidade plástica e limite de escoamento dos fluidos produzidos e a especificação baseada em estudos anteriores de fluidos de perfuração à base de éster (LI et al. 2016; MUELLER et al., 1993) são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades reológicas dos fluidos de perfuração.

Propriedade	Carbonato assimétrico	Ésteres de babaçu	Especificação
μ_p , mPa.s	20,96	25,95	10 – 60, preferível, 5 – 40
τ_L , Pa	3,5	17,88	2,5 – 20, preferível, 5 – 12,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O fluido formulado com o carbonato assimétrico apresentou o menor valor de viscosidade plástica, ou seja, irá apresentar uma menor resistência ao fluxo em relação ao fluido à base de ésteres de babaçu, o que é desejável. Uma maior resistência ao fluxo acarretaria no aumento da pressão de circulação, podendo causar perda de circulação e aumento dos custos de bombeamento. Para uma menor resistência, o resultado é um fluxo turbulento a uma baixa pressão da bomba, o que leva a uma boa limpeza do poço (AGWU; OKON; UDOH, 2015).

A tensão mínima para que haja alguma deformação cisalhante é denominada limite de escoamento (MACHADO, 2002), ou seja, o fluido não irá fluir até que a tensão de cisalhamento exceda um certo valor mínimo. Os limites de escoamento de ambos os fluidos estão fora do intervalo preferível, contudo eles estão dentro da especificação entre 2,5 – 20 Pa. No entanto, o fluido à base de carbonato assimétrico provavelmente apresentará uma melhor performance durante a perfuração, visto que durante a perfuração dos poços um valor mais baixo de limite de escoamento leva a um melhor desempenho de perfuração (HABIB et al., 2014).

A força gel é outra propriedade importante dos fluidos de perfuração, pois demonstra sua capacidade em suspender os sólidos perfurados e o adensante quando a circulação do fluido é interrompida, evitando assim sua decantação (AGWU, OKON, UDOH; 2015). Os valores referentes aos géis inicial e final dos fluidos produzidos estão presentes na Tabela 8.

Tabela 8 – Forças géis dos fluidos de perfuração.

Propriedade	Carbonato assimétrico	Ésteres de babaçu	Especificação*
G_i , Pa	7	16	4 – 10
G_f , Pa	8	17	4 – 15

*Baseada em estudos anteriores de fluidos de perfuração à base de éster (LI et al. 2016; MUELLER et al., 1993).

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Pode-se observar que apenas o fluido à base do carbonato de dialquila atende as especificações, inclusive apresentando baixos valores de resistência ao gel em 10 segundos e 10 minutos em comparação ao fluido à base de éster. Os baixos valores da formulação à base de carbonato assimétrico são desejáveis durante a operação de perfuração, pois o gel pode ser quebrado facilmente com uma menor pressão da bomba para fazer a circulação (AGWU; OKON; UDOH, 2015). Além disso, as boas propriedades géis do fluido à base de carbonato assimétrico indicam que esse fluido apresenta excelente capacidade para suspender cascalhos e na minimização da sedimentação do agente adensante durante o período de não circulação.

Consoante trabalhos anteriores sobre fluidos empregando ésteres como base orgânica (LI et al. 2016; MUELLER et al., 1993), a medida da estabilidade elétrica deve ser igual ou maior que 400 V. Para o fluido à base de ésteres de babaçu a medida obtida foi 616 V e para o fluido formulado com o carbonato assimétrico o valor foi 244 V. O maior valor apresentado pelo fluido à base de ésteres de babaçu indica que a emulsão formada é mais estável e apresenta um tamanho de micela menor quando comparados ao fluido à base de carbonato (SULAIMON; ADEYEMI; RAHIMI, 2017). Todavia, de acordo com Soares (2008), o valor medido da estabilidade elétrica não assegura a estabilidade da emulsão, devendo ser encarado como indicativo de uma tendência com os valores absolutos comparados a valores prévios.

Em conformidade com estudos anteriores empregando fluidos à base de éster (LI et al. 2016; MUELLER et al., 1993), o fluido deve ter menos de 10 mL de volume de filtrado após os 30 minutos de teste. Os volumes coletados foram aproximadamente 3,2 mL e 5,0 mL para os fluidos à base de ésteres de babaçu e carbonato assimétrico, respectivamente, com nenhum deles apresentando água livre, o que indica uma boa estabilidade das emulsões formadas (GONÇALVES; FILHO, 2011).

Apesar do menor volume de filtrado do fluido à base de ésteres de babaçu, o mesmo exibiu cerca de 1,2 mL de emulsão no filtrado, enquanto que o fluido à base de carbonato assimétrico apresentou aproximadamente 0,2 mL, possivelmente devido ao maior tamanho de sua micela, a qual dificultou o controle da passagem de fase contínua no filtrado.

A formulação empregando o carbonato obtido pode ser descrita como um melhor fluido de perfuração em termos de filtrado, posto que seu filtrado apresentou uma porção de emulsão significativamente menor, quando comparado à do fluido à

base de ésteres. Segundo Gonçalves e Filho (2011), o filtrado do fluido deve ser constituído preferencialmente de base orgânica, com a presença de uma pequena porção de emulsão sendo tolerada.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados espectroscópicos e cromatográficos comprovaram as sínteses bem-sucedidas do carbonato assimétrico e dos ésteres de babaçu pelas metodologias aplicadas neste trabalho. Ambos os produtos apresentaram propriedades físico-químicas semelhantes, o que pode estar relacionado à semelhança entre suas estruturas químicas.

Os produtos obtidos neste trabalho são considerados seguros para uso nos fluidos de perfuração, além do transporte e armazenamento, dado que apresentaram elevado ponto de fulgor. No entanto, o carbonato assimétrico apresentou características térmicas superiores em comparação aos ésteres produzidos em razão de sua maior estabilidade térmica e ponto de fulgor. Desse modo, o emprego desse carbonato em relação aos ésteres de babaçu será mais seguro.

No que diz respeito às propriedades de fluxo, a baixa viscosidade cinemática a 40 °C dos compostos os tornam adequados para aplicação em fluidos de perfuração e devido aos valores baixos de ponto de fluidez, os fluidos formulados com o carbonato assimétrico ou ésteres de babaçu, provavelmente, não congelarão em regiões próximas ao BOP durante as perfurações em águas profundas. Caso contrário, aditivos podem ser utilizados para adequar esse parâmetro.

Do ponto de vista de aplicação dos fluidos de perfuração, o maior valor de massa específica apresentada pelo carbonato assimétrico fornece a vantagem de reduzir a quantidade de agente adensante na formulação do fluido.

Devido à natureza orgânica e à semelhança estrutural com os ésteres de ácidos graxos, o carbonato assimétrico obtido tende a apresentar características de biodegradabilidade e toxicidade desejáveis. Nesse sentido, os fluidos desenvolvidos usando carbonato assimétrico apresentarão características *eco friendly*, ou seja, baixa toxicidade, elevada biodegradabilidade e não agridem o meio ambiente.

O carbonato e os ésteres sintetizados neste trabalho possuem potencial para serem utilizados como base orgânica em fluidos de perfuração de base sintética. Entretanto, a formulação empregando o carbonato assimétrico apresentou melhores resultados quanto à viscosidade plástica, géis inicial e final, limite de escoamento e filtrado quando comparada ao fluido à base de ésteres de babaçu. Esse bom desempenho destaca o carbonato assimétrico como uma alternativa promissora para aplicação em fluidos de perfuração, associado à sua característica verde,

compatibilidade com elastômeros e estabilidade hidrolítica já relatadas na literatura. Assim, as limitações da utilização dos fluidos de perfuração à base de éster podem ser suprimidas com o emprego de carbonato assimétrico que possui estrutura química semelhante aos ésteres vegetais como base orgânica em fluidos de perfuração não aquosos.

REFERÊNCIAS

- AGWU, O. E.; OKON, A. N.; UDOH, F. D. A Comparative Study of Diesel Oil and Soybean Oil as Oil-Based Drilling Mud. **Journal Of Petroleum Engineering**, [S.l.], v. 2015, p.1-10, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2015/828451>. Acesso em: 23 set. 2019.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Recommended Practice 13B-2: Recommended Practice for Field Testing Oil-Based Drilling Fluids**. Washington: [s.n.], 2014. 141 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4052 – 18A**: Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. West Conshohocken: [s.n.], 2018. 9 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D445 – 19**: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken: [s.n.], 2019a. 18 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D93 – 19**: Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. West Conshohocken: [s.n.], 2019b. 18 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D97 – 17B**: Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken: [s.n.], 2017a. 7 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E2550 – 17**: Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry. West Conshohocken: [s.n.], 2017b. 5 p.
- AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. **Drilling fluids processing handbook**. Houston: Elsevier, Gulf Professional Publishing, 2005.
- AMIN, R. et al. Joint Development of an Environmentally Acceptable Ester-Based Drilling Fluid. In: TRINIDAD AND TOBAGO ENERGY RESOURCES CONFERENCE, 2010, Port of Spain. **Anais** [...]. Texas: Society of Petroleum Engineers, 2010.
- BABAD, H.; ZEILER, A. G. Chemistry of phosgene. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 73, n. 1, p.75-91, fev. 1973. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr60281a005>. Acesso em: 10 ago. 2019.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, 2001.
- CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: State of the art. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [S.l.], v. 14, n. 3-4, p.221-230, maio 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00051-8](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00051-8). Acesso em: 9 dez. 2018.

DARLEY, H. C. H; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Houston: Gulf Publishing Company, 1988.

DEVILLE, J. P. Inhibition of Hydrolytic Degradation in Ester-Based Invert Emulsion Drilling Fluids. In: AADE FLUIDS CONFERENCE AND EXHIBITION, 2010, Houston. **Anais [...]**. Texas: Society of Petroleum Engineers, 2010.

ECKHOUT, D. et al. Development Process and Field Applications of a New Esterbased Mud System for ERD Wells on Australia's Northwest Shelf. In: IADC/SPE ASIA PACIFIC DRILLING TECHNOLOGY, 2000, Kuala Lumpur. **Anais [...]**. Texas: Society of Petroleum Engineers, 2000.

FRIEDHEIM, J. E.; CONN, H. L. Second Generation Synthetic Fluids in the North Sea: Are They Better?. In: IADC/SPE DRILLING CONFERENCE, 1996, New Orleans. **Anais [...]**. Texas: Society of Petroleum Engineers, 1996.

GONÇALVES, J. T.; FILHO, A. F. N. **Fluidos de perfuração base não aquosa**. Petrobras, 2011.

GREENE, T. W.; WUTS, P. G. M. **Protective Groups in Organic Synthesis**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

HABA, O. et al. Synthesis of polycarbonate from dimethyl carbonate and bisphenol-a through a non-phosgene process. **Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [S.I.], v. 37, n. 13, p.2087-2093, 1 jul. 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990701\)37:13%3C2087::AID-POLA23%3E3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990701)37:13%3C2087::AID-POLA23%3E3.0.CO;2-5). Acesso em: 3 mai. 2019.

HABIB, N. S. H. A. et al. Synthesis of palm-based ethylhexyl ester as a synthetic base oil for drilling fluids using chemical transesterification. **Grasas y Aceites**, [S.I.], v. 65, n. 1, p.1-8, 11 fev. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3989/gya.074513>. Acesso em: 17 mai. 2018.

HABIB, N. S. H. A. et al. Transesterification Reaction for Synthesis of Palm-based Ethylhexyl Ester and Formulation as Base Oil for Synthetic Drilling Fluid. **Journal Of Oleo Science**, [S.I.], v. 63, n. 5, p.497-506, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5650/jos.ess13220>. Acesso em: 30 abr. 2018.

HERMAN, D.; ROBERTS, D. The influence of structural components of alkyl esters on their anaerobic biodegradation in marine sediment. **Biodegradation**, [S.I.], v. 17, n. 5, p.457-463, 14 fev. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10532-005-9016-8>. Acesso em: 23 set. 2018.

HUANG, S. et al. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. **Chemical Society Reviews**, [S.I.], v. 44, n. 10, p.3079-3116, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c4cs00374h>. Acesso em: 27 nov. 2018.

ISMAIL, A. R.; KAMIS, A.; FOO, K. S. Performance of the Mineral Blended Ester Oil-Based Drilling Fluid Systems. In: PETROLEUM SOCIETY'S CANADIAN INTERNATIONAL PETROLEUM CONFERENCE, 2001, Calgary. **Anais [...]**. Alberta: Petroleum Society of Canada, 2001.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 15, n. 1, p.438-448, jan. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.022>. Acesso em: 10 jan. 2020.

JASSIM, Lina et al. Synthesis and Optimization of 2-ethylhexyl Ester as Base Oil for Drilling Fluid Formulation. **Chemical Engineering Communications**, [S.l.], v. 203, n. 4, p.463-470, 18 maio 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1023300>. Acesso em: 23 set. 2018.

JIN, S. et al. Acid-catalysed carboxymethylation, methylation and dehydration of alcohols and phenols with dimethyl carbonate under mild conditions. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 18, n. 21, p.5839-5844, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6gc01826b>. Acesso em: 24 abr. 2018.

KENAR, J. A. et al. Physical properties of oleochemical carbonates. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.l.], v. 82, n. 3, p.201-205, mar. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-005-5173-5>. Acesso em: 14 jun. 2018.

KHAN, Y. et al. Selenite-catalyzed oxidative carbonylation of alcohols to dialkyl carbonates. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v. 242, p.460-468, mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.026>. Acesso em: 3 mai. 2019.

KNOTHE, G. Biodiesel and Its Properties. **Industrial Oil Crops**, [S.l.], p.15-42, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-98-1.00002-6>. Acesso em: 31 jul. 2019.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 86, n. 10, p.1059-1070, jun. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>. Acesso em: 20 abr. 2019.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 88, n. 7, p.669-677, jul. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.005>. Acesso em: 25 jan. 2019.

KUMAR, S.; JAIN, S. L. An easy base-assisted synthesis of unsymmetrical carbonates from alcohols with dimethyl carbonate. **Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly**, [S.l.], v. 145, n. 5, p.791-795, 23 jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00706-013-1123-3>. Acesso em: 19 mar. 2018.

KUMAR, S.; JAIN, S. L. Non-symmetrical dialkyl carbonate synthesis promoted by 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium chloride. **New Journal Of Chemistry**, [S.l.], v. 37, n. 10, p.3057-3061, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3nj00640a>. Acesso em: 27 nov. 2018.

LI, W. et al. An investigation on environmentally friendly biodiesel-based invert emulsion drilling fluid. **Journal Of Petroleum Exploration And Production Technology**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.505-517, 7 nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13202-015-0205-7>. Acesso em: 23 set. 2018.

LI, W. et al. Investigation of Biodiesel-Based Drilling Fluid, Part 2: Formulation Design, Rheological Study, and Laboratory Evaluation. **SPE Journal**, [S.l.], v. 21, n. 05, p.1767-1781, 1 out. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/180926-PA>. Acesso em: 23 set. 2018.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos**: ênfase na indústria do petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MUELLER, M. H. **Drilling fluids and muds containing selected ester oils**. U.S. Patent 5,252,554, 1993.

MUNRO, P. D. et al. Solid-phase test for comparison of degradation rates of synthetic mud base fluids used in the off-shore drilling industry. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [S.l.], v. 17, n. 10, p.1951-1959, out. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/etc.5620171009>. Acesso em: 9 dez. 2018.

MUTLU, H. et al. TBD catalysis with dimethyl carbonate: a fruitful and sustainable alliance. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 14, n. 6, p.1728-1735, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2gc35191a>. Acesso em: 27 nov. 2018.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Transformando Nosso Mundo**: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, 2015. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>. Acesso em: 4 fev. 2020.

NASIRI, M.; ASHRAFIZADEH, S. N.; GHALAMBOR, A. Synthesis of a Novel Ester-Based Drilling Fluid Applicable to High Temperature Conditions. **Journal Of Energy Resources Technology**, [S.l.], v. 131, n. 1, p.1-10, 6 fev. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/1.3066367>. Acesso em: 23 set. 2018.

NEFF, J. M.; MCKELVIE, S.; AYERS, R. C. Jr. 2000. **Environmental impacts of synthetic based drilling fluids**. New Orleans: U.S. Department of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, 2000.

NORMA REGULAMENTADORA. **NR 20**: Segurança e Saúde no Trabalho com Inflamáveis e Combustíveis. Brasília: [s.n.], 2019. 22p.

OSEH, J. O. et al. Investigating almond seed oil as potential biodiesel-based drilling mud. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [S.l.], v. 181, p.106201-106215, out. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106201>. Acesso em: 5 out. 2019.

PATEL, A. D. Choosing the Right Synthetic-Based Drilling Fluids: Drilling Performance Versus. In: SPE INDIA OIL AND GAS CONFERENCE AND EXHIBITION, 1998, New Delhi. **Anais** [...]. Texas: Society of Petroleum Engineers, 1998.

PAUL, A. A. L.; ADEWALE, F. J. Novel Synthetic-Based Drilling Fluid through Enzymatic Interesterification of Canola Oil. **International Journal Of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 2018, p.1-11, 1 ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2018/6418090>. Acesso em: 23 set. 2018.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERESICH, R. L.; BURRELL, B. R.; PRENTICE, G. M. Development and Field Trial of a Biodegradable Invert Emulsion Fluid. In: SPE/IADC DRILLING CONFERENCE, 1991, Amsterdam. **Anais [...]**. Texas: Society of Petroleum Engineers, 1991.

RAZALI, S. Z. et al. Review of biodegradable synthetic-based drilling fluid: Progression, performance and future prospect. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 90, p.171-186, jul. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.014>. Acesso em: 23 set. 2018.

RODRIGUES, J. A. et al. Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.l.], v. 83, n. 4, p.353-357, abr. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1212-0>. Acesso em: 24 set. 2018.

RUDNICK, L. R. **Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

SAID, M. M.; EL-SAYED, A. H. The use of palm oil fatty acid methyl ester as a base fluid for a flat rheology high-performance drilling fluid. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [S.l.], v. 166, p.969-983, jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.101>. Acesso em: 23 set. 2018.

SANTOS, N. A. et al. Thermogravimetric and calorimetric evaluation of babassu biodiesel obtained by the methanol route. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.l.], v. 87, n. 3, p.649-652, mar. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7765-1>. Acesso em: 9 jan. 2020.

SCHAFFEL, S. B. **A Questão Ambiental na Etapa da Perfuração de Poços Marítimos de Óleo e Gás no Brasil**. 2002. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SETYAWAN, W. et al. Alternative use of castor oil for vegetable oil-based mud environmentally friendly potential domestic oil-based mud In: 35TH ANNUAL CONVENTION PROCEEDINGS, 2011, Jakarta. **Anais [...]**. Jakarta: Indonesian Petroleum Association, 2012.

SOARES, C. L. **Fluidos não aquosos: direcionado à perfuração**. Apostila direcionada para o curso de extensão de Química de Petróleo, com ênfase em fluidos de perfuração, coordenado pelo departamento de Química da UFRN, 2008.

SULAIMON, A. A.; ADEYEMI, B. J.; RAHIMI, M. Performance enhancement of selected vegetable oil as base fluid for drilling HPHT formation. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [S.l.], v. 152, p.49-59, abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.02.006>. Acesso em: 23 set. 2018.

SWACO, M-I. **Engineering Drilling Fluid Manual**. Houston: [s.n.], 1998.

THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

ZHANG, B.; DING, G.; ZHENG, H.; ZHU, Y. Transesterification of dimethyl carbonate with tetrahydrofurfuryl alcohol on the K₂CO₃/ZrO₂ catalyst—Function of the surface carboxylate species. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v. 152-153, p.226-232, jun. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.027>. Acesso em: 24 abr. 2018.

ZHOU, Y. et al. Asymmetric organic carbonate synthesis catalyzed by an enzyme with dimethyl carbonate: a fruitful sustainable alliance. **Rsc Advances**, [S.l.], v. 4, n. 14, p.7013-7018, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ra43698e>. Acesso em: 30 mai. 2018.