



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**LAURATO DE AMIDO OBTIDO A PARTIR DE AMIDO EXTRAÍDO DO CAROÇO
DA MANGA *TOMMY ATKINS*: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS**

Caroline Suzy do Nascimento Garcia

Orientador:
Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito

Dissertação n.º _____ /PPGCEM

Março de 2017
Natal – RN

CAROLINE SUZY DO NASCIMENTO GARCIA

**LAURATO DE AMIDO OBTIDO A PARTIR DE AMIDO EXTRAÍDO DO CAROÇO DA
MANGA *TOMMY ATKINS*: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM FLUIDOS
DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito

**NATAL/RN
2017**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Sistema de Bibliotecas – SISBI
Catalogação da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Garcia, Caroline Suzy do Nascimento.

Laurato de amido obtido a partir de amido extraído do caroço da manga *Tommy Atkins*: síntese, caracterização e aplicação em fluidos de perfuração não aquosos / Caroline Suzy do Nascimento Garcia. - 2017.

96 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito.

1. Amido - Dissertação. 2. Transesterificação - Dissertação. 3. Laurato de vinila - Dissertação. 4. Fluido perfuração - Dissertação. 5. Emulsão inversa (A/O). I. Ito, Edson Noriyuki. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.6/.7

ATA Nº 117 /2017 - REALIZAÇÃO DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DA ALUNA **CAROLINE SUZY DO NASCIMENTO GARCIA** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

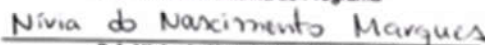
Aos três dias do mês de março de dois mil e dezessete, às dez horas, no Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se, por meio de utilização de sistema de videoconferência, a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada "LAURATO DE AMIDO OBTIDO A PARTIR DE AMIDO EXTRAÍDO DO CAROÇO DA MANGA TOMMY ATKINS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS" da mestranda Caroline Suzy do Nascimento Garcia, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como orientador o Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito. A Banca Examinadora foi composta por: Edson Noriyuki Ito (Orientador e Presidente da Banca) – UFRN; Rosângela de Carvalho Balaban (Examinadora Externa ao Programa) – UFRN; Nívia do Nascimento Marques (Examinadora Externa ao Programa) – UFRN; e Marcos Antonio Villetti (Examinador Externo à Instituição) - UFSM, cuja participação se deu de forma virtual (sistema de videoconferência). Inicialmente, o orientador expôs ao público presente o roteiro formal da Defesa de Dissertação e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à candidata, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da candidata, passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e à mestranda que se retrassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. O Presidente solicitou o retorno da candidata e do público e em seguida foi comunicado que a aluna Caroline Suzy do Nascimento Garcia foi APROVADA, na Defesa de Dissertação de Mestrado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da do trabalho deverá ser submetida, via SIGAA, para fins de homologação, no prazo de 30 dias; contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 46 da Resolução nº 197/2013 - CONSEPE, a candidata não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de defesa de Dissertação de Mestrado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela candidata ao título.



Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito
Orientador e Presidente da Banca



Prof. Dr. Rosângela de Carvalho Balaban
Examinadora Externa ao Programa



Dr. Nívia do Nascimento Marques
Examinadora Externa ao Programa



Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti
Examinador Externo à Instituição



Caroline Suzy do Nascimento Garcia
Candidata

Dedico à minha mãe, à minha avó, ao meu esposo
e à minha família Nascimento.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre foi meu maior porto seguro, me dando tranquilidade e paz. Agradeço toda a minha vida e realizações a esse Deus tão maravilhoso.

À minha mãe, Sonia Maria do Nascimento, que sempre batalhou para me dar uma excelente educação e, acima de tudo, amor. A minha avó, Maria Helena do Nascimento, não tenho nem palavras pra dizer a sua importância na minha vida.

Ao meu esposo, Allyson Maxwell, por todo amor, paz, carinho, paciência e a amizade que me fortalece cada dia mais. Suas palavras de incentivo me fizeram acreditar que eu sou capaz.

Às minhas tias, tios, primos e primas, por todo o apoio e carinho.

Ao professor e orientador Dr. Edson Noriyuki Ito, pela orientação e amizade, por estar sempre disposto a contribuir, ensinar e aprender com meu trabalho.

À professora Dr^a. Rosângela de Carvalho Balaban, pela orientação, ensinamentos e pela oportunidade de desenvolver minha pesquisa no Laboratório de Pesquisa em Petróleo – LAPET. Agradeço também por enfrentar os desafios encontrados de uma maneira tão positiva, me dando segurança para continuar.

À Nívia Marques, por ser sempre tão solícita, paciente, disposta a tirar minhas dúvidas e colaborando durante toda a execução do trabalho, contribuindo imensamente para minha formação.

Ao pesquisador Dr. Mén de Sá Moreira, da Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, pelo apoio, disponibilizando o material utilizado.

À Thatiana Cristina, pela amizade e por sempre estar disposta a me ajudar nessa nova jornada, contribuindo de forma singular este trabalho.

Ao Liszt Yeltsin, por toda colaboração e conhecimento compartilhado.

Aos companheiros do Laboratório de Polímeros – LabPol e do LAPET, pelo companheirismo e contribuições durante a realização do trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Ao Ministério de Ciências e Tecnologia, pelo apoio financeiro.

É bom sonhar, mas é melhor sonhar e trabalhar. A fé é poderosa, mas a ação com fé é mais poderosa (Thomas Robert Gaines).

RESUMO

Após o processamento da manga nas indústrias de polpas e sucos, toneladas de resíduos, como casca e caroço, são descartados sem o devido aproveitamento. Cerca de 15% do peso da manga, a depender da sua variedade, é devido ao caroço, a partir do qual é possível obter o amido. A fim de agregar valor a esse resíduo, este trabalho teve como objetivo a obtenção de um éster do amido extraído da manga (*Tommy Atkins*), através da reação de transesterificação do laurato de vinila (LV) com o amido. Também foi avaliada a utilização desse amido em fluidos de perfuração em poços de petróleo à base de emulsão inversa (A/O), devido ao alto interesse em desenvolver fluidos não-aquosos de baixa toxicidade e com elevado desempenho em condições de temperatura e pressões elevadas. A síntese foi realizada na presença de um catalisador básico (K_2CO_3), em dimetilsulfóxido (DMSO), a $110^\circ C$ e atmosfera de $N_2(g)$, durante 3 ou 4 horas. Os produtos obtidos foram purificados por precipitação em metanol e/ou álcool isopropílico e caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN 1H) e de carbono (RMN ^{13}C), análise termogravimétrica (TG), testes de solubilidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O FTIR confirmou que o laurato de amido foi obtido, através do deslocamento da banda de carbonila em 1759 cm^{-1} do éster vinílico no laurato de vinila, para 1743 cm^{-1} , no éster saturado do amido modificado, essa banda de éster saturado é ausente no amido nativo. Através do RMN 1H foi possível determinar um grau de modificação química de 1,13. O espectro de RMN ^{13}C do derivado de amido apresentou um pico em 173 ppm, que pode ser atribuído a carbonila de éster saturado. A análise termogravimétrica mostrou que o amido modificado apresenta maior estabilidade térmica que seus precursores e que uma mistura física entre amido e laurato de vinila. Os testes de solubilidade também confirmaram a modificação química, já que, ao contrário do amido, o produto apresentou solubilidade em tolueno e clorofórmio, e permaneceu insolúvel em água e DMSO. Os dados do MEV mostraram que, após a modificação química, os domínios cristalinos do amido foram desfeitos e o aspecto exibido na micrografia é desestruturado (amorfo). Os resultados experimentais dos fluidos estudados indicaram que o produto obtido da síntese apresentou desempenho superior ao fluido com aditivo comercial no controle do filtrado.

Palavras-chave: amido, transesterificação, laurato de vinila, fluido perfuração, emulsão inversa (A/O).

ABSTRACT

After processing of mango in pulp and juices industries, tons of residues such as shell and seed are discarded without proper use. About 15% of the weight of the mango, depending on its variety, is due to the seed, from which it is possible to obtain the starch. In order to add value to this residue, this study aimed to produce an ester from mango starch (*Tommy Atkins*), through the transesterification reaction of vinyl laurate (LV) with starch. It was also evaluated the use of this starch in drilling fluids based on invert emulsion (W/O), due to the high interest in developing non-aqueous fluids of low toxicity and high performance under high temperature and pressure conditions. The synthesis was performed in the presence of a basic catalyst (K_2CO_3) in dimethyl sulfoxide (DMSO) at 110 ° C and $N_2(g)$. The product was purified by precipitation in methanol and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance of hydrogen (1H NMR) and carbon (^{13}C NMR), thermal gravimetric analysis (TGA), solubility tests and scanning electron microscopy (SEM). FTIR confirmed the starch laurate was obtained, by displacing the C=O band from the vinyl ester at 1759 cm^{-1} , to 1743 cm^{-1} in vinyl laurate, due to saturated ester in the modified starch, this saturated ester band is absent in the native starch. Through 1H NMR it was possible to determine a degree of chemical modification of 1.13. The ^{13}C -NMR spectrum of the starch derivative showed a peak at 173 ppm, which can be attributed to saturated ester carbonyl. Thermogravimetric analysis showed that the modified starch has higher thermal stability than its precursors and than a physical blend of starch and vinyl laurate. Solubility tests also confirmed the chemical modification, since, unlike the starch, the product was soluble in toluene and chloroform, and remained insoluble in water and DMSO. SEM data showed that crystalline domains on starch were broken after chemical modification and the appearance shown in micrograph is unstructured (amorphous). The experimental results of the studied fluids indicate that the obtained product of the synthesis presented superior performance to the fluid with commercial additive in the control of the filtrate.

Keywords: starch, transesterification, vinyl laurate, drilling fluid, invert emulsion (W/O).

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| AGRADECIMENTOS | i |
| RESUMO..... | iii |
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS | xi |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 Objetivo geral | 4 |
| 2.2 Objetivos específicos | 4 |
| 3 REVISÃO DA LITERATURA | 5 |
| 3.1 Manga | 5 |
| 3.2 Amido | 7 |
| 3.2.1 Composição, estrutura e propriedades do amido | 8 |
| 3.3 Modificação Química do Amido: Esterificação | 12 |
| 3.4 Fluidos de perfuração..... | 18 |
| 3.5 Aplicação de polímeros em fluidos de perfuração para poços de petróleo | 25 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 4.1 Reagentes..... | 29 |
| 4.2 Síntese do laurato de amido | 29 |
| 4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)..... | 31 |
| 4.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H) e de carbono (RMN ¹³ C) | 31 |
| 4.5 Análise termogravimétrica (TGA)..... | 31 |
| 4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 32 |
| 4.7 Testes de solubilidade | 32 |
| 4.8 Produção e envelhecimento dos fluidos de perfuração à base de emulsão inversa (A/O)..... | 32 |

| | |
|--|----|
| 4.9 Ensaio de desempenho dos fluidos de perfuração..... | 34 |
| 4.9.1 Estabilidade elétrica..... | 34 |
| 4.9.2 Caracterização reológica..... | 35 |
| 4.9.3 Filtração estática sob condições de alta temperatura e alta pressão (ATAP) | 37 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 39 |
| 5.1 Síntese do laurato de amido..... | 39 |
| 5.2 Espectroscopia no infravermelho (IV)..... | 41 |
| 5.3 Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H)..... | 47 |
| 5.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ¹³ C)..... | 50 |
| 5.5 Análise termogravimétrica (TG)..... | 54 |
| 5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 59 |
| 5.7 Testes de solubilidade..... | 64 |
| 5.8 Produção dos fluidos de perfuração à base de emulsão inversa (A/O)..... | 65 |
| 5.9 Ensaio de desempenho de fluidos de perfuração..... | 65 |
| 5.9.1 Estabilidade elétrica..... | 65 |
| 5.9.2 Caracterização reológica..... | 66 |
| 5.9.3 Filtração estática sob condições de alta temperatura e alta pressão (ATAP) | 67 |
| 5.9.4 MEV dos rebocos liofilizados..... | 69 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 71 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 72 |
| 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 73 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Componentes do (a) fruto e da (b) semente da manga. | 6 |
| Figura 2 - Representação da estrutura química da amilose. | 8 |
| Figura 3 - Representação da estrutura química da amilopectina. | 9 |
| Figura 4 - Estrutura química da D-glicose e grupos passíveis de modificação química | 14 |
| Figura 5 - Fluido carreando os cascalhos durante o processo rotativo de perfuração. | 19 |
| Figura 6 – Pressão hidrostática no interior do poço igual à pressão da formação. | 20 |
| Figura 7 - Invasão do fluido de perfuração em uma formação permeável. | 21 |
| Figura 8 - Componentes do sistema reacional: (a) manta de aquecimento, (b) balão de três bocas, (c) termômetro de mercúrio, (d) agitador mecânico, (e) condensador de refluxo, (f) entrada do nitrogênio e (g) proveta graduada com solução de NaOH 0,1M. | 30 |
| Figura 9 - Agitador <i>Hamilton Beach</i> | 33 |
| Figura 10 - Forno de rolagem..... | 34 |
| Figura 11 - Medidor de estabilidade elétrica Fann-23E | 35 |
| Figura 12 - Viscosímetro Fann 35-A..... | 35 |
| Figura 13 - Diagrama esquemático do viscosímetro. A deflexão em graus do bob é lida a partir da escala graduada do <i>dial</i> | 36 |
| Figura 14- Célula ATAP | 38 |
| Figura 15 - Esquema de obtenção do laurato de amido..... | 39 |
| Figura 16 - Meio reacional após o fim da síntese I..... | 40 |
| Figura 17 - Espectro de transmitância no infravermelho do amido nativo..... | 41 |
| Figura 18 - Espectro de transmitância no infravermelho do reagente laurato de vinila. | 42 |
| Figura 19 - Espectro de transmitância no infravermelho da mistura física (amido/LV). | 42 |
| Figura 20 - Espectro de transmitância no infravermelho do laurato de amido (Síntese I). | 43 |
| Figura 21 - Espectro de transmitância no infravermelho do laurato de amido I* | 44 |
| Figura 22- Espectro de transmitância no infravermelho do laurato de amido II | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 23 - Espectro de transmitância no infravermelho do laurato de amido III..... | 46 |
| Figura 24 - Espectro de RMN ¹ H para o amido nativo..... | 47 |
| Figura 25 - Espectro de RMN ¹ H para o laurato de vinila..... | 48 |
| Figura 26 - Espectro de RMN ¹ H para o laurato de amido I..... | 49 |
| Figura 27 - Espectros de RMN ¹ H para o laurato de amido I*..... | 50 |
| Figura 28 - Espectro de RMN ¹³ C para o amido nativo..... | 51 |
| Figura 29 - Espectro de RMN ¹³ C para o laurato de vinila..... | 51 |
| Figura 30 - Espectro de RMN ¹³ C para o laurato de amido I..... | 52 |
| Figura 31 - Espectro de RMN ¹³ C para laurato de amido I*..... | 53 |
| Figura 32 - Termogramas do amido nativo (a) TG e (b) DTG..... | 54 |
| Figura 33 - Termogramas do reagente laurato de vinila (a) TG e (b) DTG..... | 55 |
| Figura 34 - Termogramas da mistura física (amido/ LV) (a) TG e (b) DTG..... | 56 |
| Figura 35 - Termogramas do laurato de amido I (a) TG e (b) DTG..... | 57 |
| Figura 36 - Termogramas do laurato de amido I*(a) TG e (b) DTG..... | 57 |
| Figura 37 - Termogramas do laurato de amido II (a) TG e (b) DTG..... | 58 |
| Figura 38 - Termogramas do laurato de amido III (a) TG e (b) DTG..... | 58 |
| Figura 39 - Fotomicrografia de MEV do amido extraído com aumento de 1000x..... | 59 |
| Figura 40 - Fotomicrografia para o laurato de amido I com aumentos de a) 100x b) 500x e c) 1000x..... | 61 |
| Figura 41 - Fotomicrografia para o laurato de amido (síntese I duas vezes purificada) com aumentos de a) 100x b) 500x e c) 1000x..... | 62 |
| Figura 42 - Fotomicrografia para o laurato de amido II com aumentos de a) 100x b) 500x e c) 1000x..... | 62 |
| Figura 43 - Fotomicrografia para o laurato de amido III com aumentos de a) 100x b) 500x e c) 1000x..... | 63 |
| Figura 44 - Curvas de viscosidade para os fluidos formulados..... | 67 |
| Figura 45 - Volume de filtrado coletado no ensaio de filtração estática..... | 68 |
| Figura 46 - Fotomicrografia para o reboco do fluido com laurato de amido I* com aumentos de 1000x e 3000x..... | 69 |
| Figura 47 - Fotomicrografia para o reboco do fluido com Ecotrol com aumentos de 1000x e 3000x..... | 70 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Características dos amidos de diferentes fontes..... | 10 |
| Tabela 2 - Amidos modificados e propriedades gerais..... | 13 |
| Tabela 3 - Resultados da transesterificação com pré-tratamento em água. | 16 |
| Tabela 4 - Vantagens do uso de fluidos à base de água. | 23 |
| Tabela 5 - Amostras produzidas de amido modificado..... | 30 |
| Tabela 6 - Formulação dos fluidos sintéticos | 33 |
| Tabela 7 - Procedimento experimental para obtenção da força gel. | 37 |
| Tabela 8 - Resultado do teste de solubilidade..... | 65 |
| Tabela 9 - Valores de estabilidade elétrica para os fluidos formulados..... | 66 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

IV – Espectroscopia de infravermelho

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

TG – Termogravimetria

DTG- Análise termogravimétrica diferencial

LV- Laurato de vinila

GMQ- Grau de modificação química

PEBD - Polietileno de baixa densidade

DMSO- Dimetilsulfóxido

EE- Estabilidade elétrica

RMN ¹H – Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN ¹³C - Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono

ATAP – Alta temperatura e alta pressão

API - American Petroleum Institute

M_w - Massa molar ponderal média

EOR - Recuperação avançada de petróleo

1 INTRODUÇÃO

Uma importante atividade produtiva para o setor sócio econômico do Brasil é a agroindústria de frutos tropicais. Entretanto, o processamento em grande escala nas indústrias de polpas e sucos de certas frutas, a exemplo da manga, no território brasileiro, gera uma quantidade elevada de resíduos (cascas e caroços), que são descartados de forma inapropriada (CORDEIRO *et al.*, 2014).

A manga (*Mangifera indica* L.) é um dos frutos que tem apresentado valor comercial cada vez maior, especialmente nos trópicos, sendo utilizada em uma grande variedade de alimentos e produtos. Atualmente, a manga da variedade *Tommy Atkins* é a mais produzida e a que possui a maior participação no volume comercializado no mundo, devido principalmente à sua coloração intensa, produções elevadas e resistência ao transporte a longas distâncias (MENDES *et al.*, 2012).

Embora ainda pouco explorado, um dos produtos que podem ser extraídos do caroço da manga é o amido, um dos polissacarídeos mais abundantes da natureza e que é constituído por uma mistura dos polímeros amilopectina e amilose, em proporções que dependem da fonte do amido. A amilose é um polímero não ramificado composto por unidades de D-glicose conectadas por ligações α -1,4 e a amilopectina, ao contrário da amilose, é um polímero ramificado, sendo constituída por unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4 e com pontos de ramificação (cerca de 1 a cada 24 a 30 unidades), que são unidos por ligações α -1,6 (CORDEIRO *et al.*, 2014). O amido tem sido muito utilizado na indústria alimentícia e existe um crescente interesse na utilização desse produto como matéria-prima renovável em outras aplicações industriais, como na produção de papel, adesivos, bioplásticos e nas operações de produção de petróleo. Entretanto, nesses casos, faz-se necessária a modificação do amido, visando melhorar suas propriedades mecânicas, conferir caráter anfifílico e torná-lo mais hidrofóbico (SILVA, 2011; FEIRA, 2012; DIAS, 2014).

No setor petrolífero, o amido é utilizado na fase inicial da perfuração de poços, na composição de fluidos de perfuração aquosos. Entretanto, este material amiláceo apresenta limitações em sistemas submetidos a um grande diferencial de pressão e temperatura, a altas taxas de cisalhamento, a baixos valores de pH e ao ataque bacteriano (AMANULLAH; YU, 2004; DIAS, 2014). Por este motivo, a modificação

química representa uma solução para esses fatores limitantes desenvolvendo materiais mais resistentes (GUIMARÃES & ROSSI, 2007; DIAS, 2014).

Os fluidos de perfuração podem ser classificados, de acordo com a fase contínua, em fluidos à base de água, fluidos não-aquosos (fluidos à base de óleo diesel/ óleo mineral, fluido à base de emulsão inversa e fluidos sintéticos) e fluidos à base de gás (GUIMARÃES & ROSSI, 2007; GRAY; DARLEY ; CAENN, 2011). Os fluidos não-aquosos possuem vantagens em relação aos fluidos de base aquosa, como a lubrificidade, bom desempenho em condições extremas de temperatura e pressão, a estabilidade de folhelhos reativos e o controle do volume de filtrado, tornando-os particularmente adequados para determinadas perfurações de poços (DAVISON et al, 2001; DIAS, 2014). Isto faz crescer o interesse em desenvolver fluidos pertencentes a essa classe e a modificação da hidrofiliabilidade do amido pode resultar em um potencial aditivo para fluidos não-aquosos.

A esterificação do amido com derivados de ácidos graxos é uma das mais antigas alternativas de modificação química para melhorar as propriedades do amido para determinadas aplicações. No entanto, a maioria dos estudos realizados utiliza ácidos carboxílicos de cadeia curta (C_1 - C_4) e, particularmente, os derivados do ácido acético (C_2). A introdução de grupos acetil ao amido torna o produto mais hidrofóbico, e, conseqüentemente, produtos mais resistentes à água podem ser obtidos (JUNISTIA *et al.*, 2008).

Recentemente, amido obtido do milho foi esterificado com laurato de vinila (C_{12}) e estearato de vinila (C_{18}) e os produtos apresentaram um grau de modificação química que variou entre 0,65 e 2,96 por mero de amido. A incorporação de unidades do laurato e estearato na estrutura do amido de milho foi confirmada por infravermelho, por meio do aparecimento de uma nova banda de absorção no intervalo 1735 - 1740 cm^{-1} , atribuída ao grupo carbonila de éster saturado. A modificação química contribuiu para aumentar a estabilidade térmica e reduzir a hidrofiliabilidade intrínseca do polissacarídeo. Os maiores valores de viscosidade em óleo mineral bruto foram observados para as amostras de laurato de amido com maior grau de substituição, provavelmente, porque elas tinham parâmetros de solubilidade (δ) muito próximos daqueles estimados para o óleo mineral bruto (DIAS *et al.*, 2013).

Neste trabalho, foi utilizado amido extraído de caroços de manga da variedade *Tommy Atkins* na preparação e estudo das propriedades do laurato de amido,

visando agregar valor a um rejeito da agroindústria, avaliar a influência da estrutura química do polímero em suas propriedades físico-químicas e avaliar o desempenho desse amido modificado como aditivo polimérico em fluidos de perfuração não-aquosos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo desse estudo consistiu em sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades dos lauratos de amido, a partir do uso de amido extraído do caroço de manga e do éster vinílico laurato de vinila, assim como investigar o desempenho desses materiais em fluido de perfuração não-aquoso.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar ésteres de amido, por meio da reação de transesterificação do laurato de vinila com amido derivado do caroço da manga *Tommy Atkins*.
- ✓ Caracterizar a estrutura do amido, dos lauratos de amido e da mistura física laurato de vinila/amido por meio de espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C);
- ✓ Analisar a estabilidade térmica do amido nativo, dos lauratos de amido e da mistura física laurato de vinila/amido por análise termogravimétrica (TG);
- ✓ Avaliar o efeito da modificação química na morfologia dos materiais através da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✓ Realizar testes de solubilidade em solventes de diferentes polaridades, com o intuito de observar o efeito da introdução de grupos hidrofóbicos no amido em sua solubilidade.
- ✓ Avaliar o desempenho do laurato de amido como aditivo em fluidos de perfuração não-aquosos (A/O) por meio de ensaios de filtração a alta temperatura e alta pressão (ATAP) e ensaios físico-químicos de estabilidade elétrica e reologia, recomendados pelo instituto Americano de Petróleo (API).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Manga

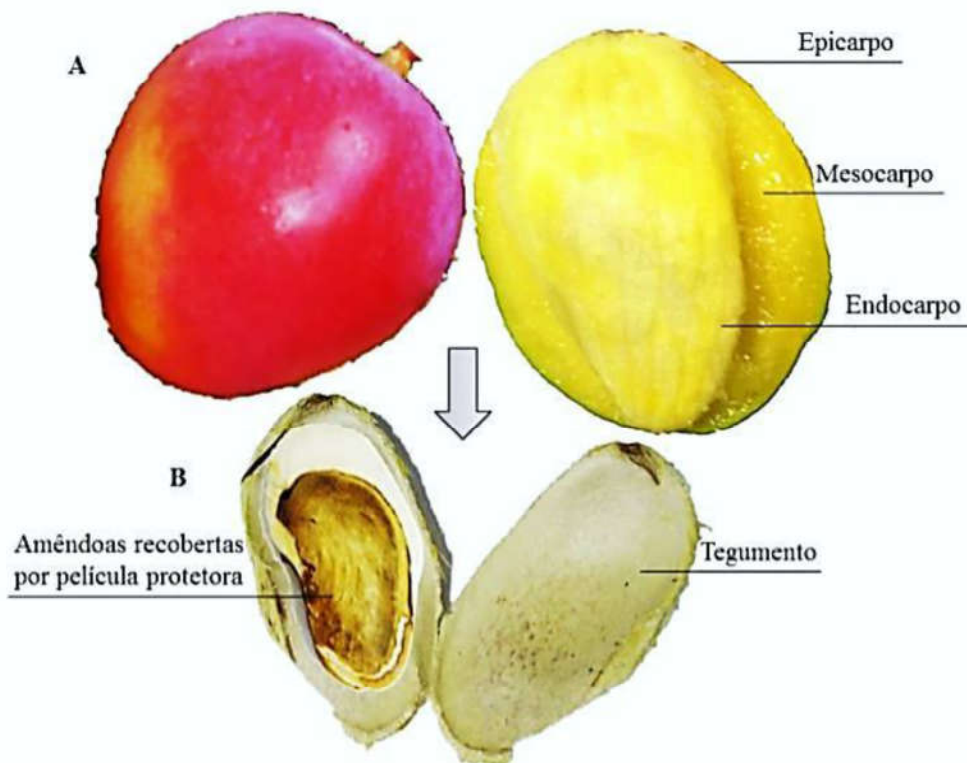
A mangicultura é uma das principais atividades do agronegócio frutícola do Brasil, apresentando desempenho crescente nos últimos anos, sendo o nono maior produtor mundial de manga e o segundo maior exportador dessa fruta (SANTOS-SEREJO, 2005; VIEIRA *et al*, 2010). Segundo dados de relatório “Agricultura Brasileira: Perspectivas e Desafios – OCDE-FAO 2015”, a produção brasileira de manga em 2015 foi de 1,2 milhões de toneladas, com perspectiva para uma produção de 1,4 milhões toneladas em 2023/ 2024.

A mangueira (*Mangifera indica* L.) pertence à classe Dicotiledônea e à família Anacardiaceae. O gênero *Mangifera* inclui cerca de 60 espécies, das quais a *M. indica* é a mais importante. A variedade *Tommy Atkins* originou-se na Flórida, EUA, na década de 1920. Produz fruto com peso médio de 460 g, casca espessa e formato oval. Apresenta coloração da polpa laranja-amarela e casca vermelho-púrpura, com uma polpa firme e succulenta (SANTOS-SEREJO, 2005; FURLANETO; SOARES; BERTANI, 2015).

Dependendo da variedade, as amêndoas dos caroços de manga contêm cerca de 6% de proteínas, 11% de lipídeos, 77% de carboidratos, 2% de fibras e 2% de cinzas, baseados em seu peso seco. Atualmente, a manga variedade *Tommy Atkins* é a mais produzida e a que possui a maior participação no volume comercializado no mundo, devido principalmente à sua coloração intensa, produções elevadas e resistência ao transporte a longas distâncias (MENDES *et al.*, 2013).

A manga é classificada como um fruto do tipo drupa, por ser um fruto carnoso e indeiscente (que não se abre) cuja região central contém um caroço duro, que consiste em um endocarpo pétreo rodeando a semente. O fruto é constituído por duas partes principais: pericarpo e semente (Figura 1). O pericarpo compõe-se de três camadas: epicarpo (camada mais externa), mesocarpo (camada intermediária comestível) e endocarpo (camada que envolve a semente). Por sua vez, a semente é constituída pelo tegumento (envoltório rígido) e a amêndoa que é formada pelo embrião e o endosperma (CORDEIRO, 2013).

Figura 1 - Componentes do (a) fruto e da (b) semente da manga.



Fonte: CORDEIRO (2013).

Segundo Lousada (2008), a produção de frutas destina-se atender à demanda por frutas frescas, no entanto, existe uma tendência mundial para o mercado de produtos transformados, como conservas, sucos, geleias e doces. Em geral, calcula-se também que, do total de frutas processadas, sejam gerados, na produção desses produtos transformados, 40% de resíduos agroindustriais para as frutas manga, acerola, maracujá e caju.

Devido à grande quantidade de resíduos (casca e semente) gerados pela produção de toneladas de polpas e sucos e o destino incorreto desses rejeitos, torna-se indispensável pesquisas por soluções que visem agregar valor a esse resíduo (CORDEIRO, 2013).

3.2 Amido

Um polímero é chamado biodegradável quando é modificado física ou quimicamente por meio da ação de microorganismos (bactérias ou fungos), sob determinadas condições, como calor, umidade, luminosidade e níveis de oxigênio. Isso pode ocorrer por meio de dois mecanismos: hidrólise e oxidação biológica (FUZARI JUNIOR, 2008).

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras (ABNT, 2008).

São exemplos de biopolímeros utilizados na fabricação de sacolas plásticas os polihidroxialcanoatos (PHAs), como o poli (3-hidroxi-butilato) (PHB), que é um polímero classificado como termoplástico com propriedades físicas e mecânicas semelhantes às do polipropileno; e o amido, que é totalmente biodegradável e permite o desenvolvimento de produtos totalmente degradáveis para demandas específicas do mercado (MACHADO et al., 2010; BASTIOLI, 2005).

A biomassa vegetal produz compostos orgânicos que podem ser usados como matéria-prima para a preparação de materiais pela indústria química. Os polissacarídeos, como celulose e o amido, podem ser encontrados em abundância e sua utilização como matéria-prima é um passo adiante da conscientização ecológica.

O amido pode ser encontrado abundantemente na natureza, graças ao cultivo extensivo e intensivo de cereais. Por ser renovável, possuir custo relativamente baixo, ser um importante segmento da economia e poder ser convertido quimicamente, física e biologicamente em compostos úteis à indústria, o amido vem recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis para utilização em diversas aplicações (RÓZ, 2004).

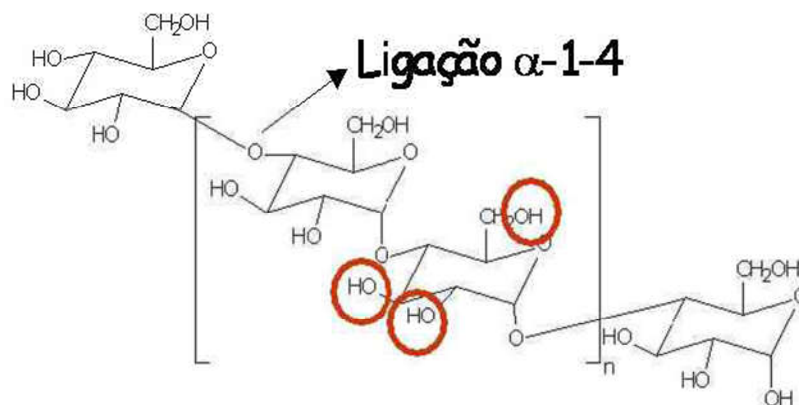
É um composto presente na maioria dos vegetais, sendo suas principais fontes o milho, a batata, o trigo, a mandioca e o arroz. O amido é considerado o principal responsável pelas propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte dos produtos processados, possuindo aplicações industriais como espessante, estabilizador de colóides, agente gelificante, adesivo, dentre outros (SINGH et al., 2003).

3.2.1 Composição, estrutura e propriedades do amido

De forma geral, o amido é formado por dois tipos de macromoléculas, a amilose e a amilopectina, que são responsáveis pela funcionalidade e a organização física do amido.

A amilose (Figura 2) é composta por unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -D- (1-4). Sua polidispersão varia com as fontes botânicas e também com a forma de extração. A massa molar média da amilose é de $10^5 - 10^6$ g/mol (BELLO-PEREZ et al., 1998; ROGER et al., 1996; THYS, 2009; DENARDIN e DA SILVA, 2008).

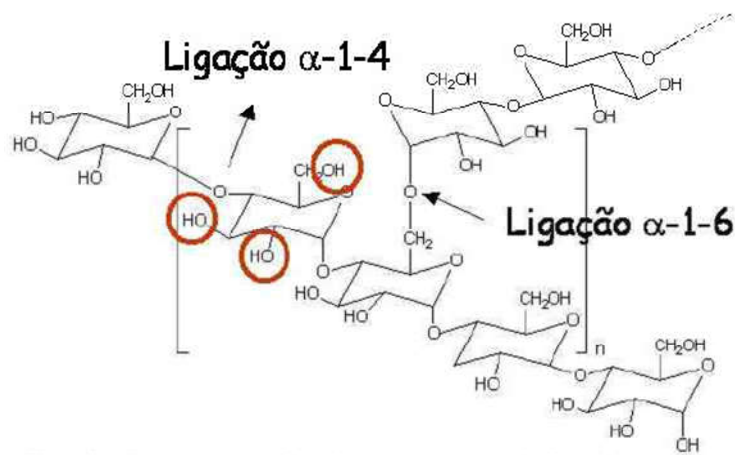
Figura 2 - Representação da estrutura química da amilose.



Fonte: Adaptado de Corradini et al. (2007).

A amilopectina (Figura 3) é altamente ramificada, sendo constituída por unidades de glicose na cadeia principal ligadas por pontes glicosídicas α -D- (1-4) e, nos pontos de ramificação, os meros de glicose são unidos por ligações α -D (1-6) (BERTOLINI, 2010; CORDEIRO, 2013). A amilopectina se desenvolve quando a condensação enzimática entre as unidades de glicose ocorre entre os carbonos 1 e 6. Esta ligação ocasional, juntamente com as predominantes ligações glicosídicas α -1,4 resulta em uma ramificação e na formação de uma molécula muito maior em tamanho do que a amilose, com massa molar média variando de 10^7 a 10^9 g/mol (THYS, 2009; DENARDIN e DA SILVA, 2008; ROY GOSWAMI *et al.*, 2015).

Figura 3 - Representação da estrutura química da amilopectina.



Fonte: Adaptado de Corradini et al. (2007).

Embora a amilose apresente estrutura linear, a semicristalinidade do amido é atribuída à amilopectina, pois a primeira macromolécula apresenta conformação que dificulta as associações intermoleculares. Para que se consiga um amido termoplástico, ele deve ser submetido a aquecimento na presença de um plastificante, destruindo-se, assim, a semicristalinidade original dos grânulos, processo chamado de gelatinização (CORRADINI et al., 2007).

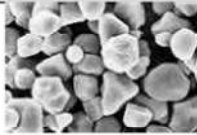

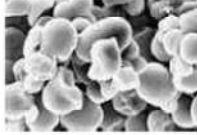
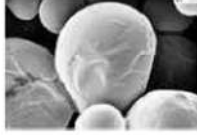
Normalmente, a molécula de amilose se encontra na forma helicoidal, com átomos de hidrogênio no interior da hélice, tornando-a hidrofóbica e permitindo a formação de complexos com ácidos graxos livres, álcoois e iodo. A complexação com iodo é uma ferramenta importante para a caracterização do amido por produzir coloração azul (POLESI, 2009).

Segundo DENARDIN e DA SILVA (2008) *apud* VANDEPUTTE & DELCOUR (2004) e TESTER et al. (2004), o amido encontra-se nas plantas sob a forma de grânulos. A forma (redondo, oval, poliédrico), o tamanho de partícula (2 a 100 μm) e a distribuição de tamanho da partícula (unimodal, bimodal, trimodal) dos grânulos são característicos da origem botânica. Quanto à distribuição de tamanho das partículas, a maioria dos cereais apresenta distribuição bimodal, com grânulos grandes (10 a 35 μm) e lenticulares, denominados grânulos A, e grânulos pequenos (diâmetro entre 1 e 10 μm) e esféricos, denominados de grânulos B.

O desenvolvimento do grânulo ocorre a partir de diminutos núcleos que crescem em camadas estratificadas até atingirem tamanho e forma que são característicos de cada espécie vegetal. O fenômeno da birrefringência ocorre quando se observa o grânulo de amido sob luz polarizada de um microscópio óptico. Pode-se identificar a birrefringência por padrões luminosos denominados cruz de malta. Este padrão luminoso ocorre devido às moléculas de amilose e amilopectina estarem orientadas em padrões radiais no grânulo, podendo ocorrer ligações hidrogênio entre as cadeias paralelas adjacentes, formando micelas cristalinas, que são observadas sob luz polarizada (RÓZ, 2004).

Na Tabela 1, encontram-se tamanho, forma e composição química (amilose-amilopectina) dos grânulos de amido de diversas fontes vegetais.

Tabela 1 - Características dos amidos de diferentes fontes.

| Fonte | Forma do grânulo | Diâmetro (μm) | Amilose (%) | Amilopectina (%) |
|----------|---|----------------------------|-------------|------------------|
| Milho |  | 5-26 | 28 | 72 |
| Arroz |  | 3-8 | 30 | 70 |
| Mandioca |  | 5-30 | 14-18 | 86-82 |
| Batata |  | 15-100 | 18-20 | 82-80 |

Fonte: CORDEIRO (2013).

Os grânulos de amido são formados por camadas que podem ser visualizadas em microscopia óptica. Geralmente, camadas claras e escuras são identificadas. Quando tratados termicamente em meio aquoso, essas camadas se distanciam, devido à absorção de água. Cerca de dois terços do grânulo de amido não estão arranjados em domínios cristalinos, ficando evidente que nessas regiões

amorfos as moléculas estão parcialmente hidratadas, ou seja, os grânulos estão parcialmente intumescidos (MENDES, 2011).

Segundo Pelicano (2008), o potencial de inchamento do grânulo de amido é uma medida da capacidade de hidratação do polímero. Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam diferentes graus de inchamento e solubilidade dos grânulos. O amido de milho, por exemplo, apresenta inchamento limitado, já o amido de mandioca apresenta grande inchamento e a temperaturas mais baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes. O inchamento dos grânulos e a solubilização da amilose e amilopectina induzem a gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa.

A gelatinização dos grânulos de amido envolve a fusão em um meio aquoso sob aquecimento. Na água, o inchaço do grânulo aumenta com a temperatura e isso leva a uma transferência de água na suspensão para água associada com os componentes de amido: amilose e amilopectina. Quando a temperatura do amido atinge o intervalo de 60-70°C, grânulos insolúveis são rompidos pela energia fornecida, resultando numa perda de organização molecular e, conseqüentemente, a perda da sua cristalinidade. Este processo leva ao aumento da viscosidade e a solubilização do amido, que é um resultado de mudanças irreversíveis, tais como a ruptura de estrutura granular e semicristalino, também visto como uma perda de birrefringência (BERTOLINI, 2010; MENDES, 2011; DE MORAES, 2013).

3.3 Modificação Química do Amido: Esterificação

O amido é extensivamente empregado no setor alimentício e em aplicações industriais como espessante, estabilizante coloidal, agente gelificante e na formação de filmes. No entanto, a característica hidrofílica do amido, baixa resistência à umidade, baixa processabilidade, tendência à retrogradação e incompatibilidade com alguns polímeros hidrofóbicos são características que limitam seriamente o desenvolvimento de materiais à base de amido (DIAS, 2014; PELICANO, 2008; GENG *et al.*, 2010).

Essas limitações podem ser solucionadas com modificações na estrutura química do amido nativo por via química, física, enzimática ou combinação de diferentes vias, conferindo ao amido propriedades funcionais peculiares. Essas modificações permitem “moldar” o amido de acordo com a finalidade desejada, gerando produtos amiláceos mais específicos (ALMEIDA *et al.*, 2013).

A modificação química, largamente utilizada, geralmente envolve a oxidação, eterificação, esterificação ou intercruzamento dos grupos hidroxila disponíveis nas unidades α -Dglicopiranosil do polímero (VIELL, 2015; GENG *et al.*, 2010; ROZ, 2004). Essas modificações ajudam a estabilizar a viscosidade, aumentar a transparência da pasta, conferir propriedades emulsificantes, modificar o comportamento de gelatinização dos amidos granulares, controlar a retrogradação do amido, aumentar a hidrofiliabilidade e conferir caráter hidrofóbico ou iônico através da incorporação de grupos adequados. Mudanças nestas propriedades são altamente dependentes da natureza do grupo químico que é acrescentado aos grupos hidroxilo e da extensão da modificação (SAGAR & MERRILL, 1995; MUCCILLO, 2009).

A Tabela 2 exibe um resumo das propriedades alcançadas em cada tipo da modificação química do amido.

Tabela 2 - Amidos modificados e propriedades gerais.

| Tipo | Propriedade |
|---------------------------------------|---|
| Pré-gelatinização | Dispersão em água fria. |
| Hidrólise parcial ácida ou enzimática | Redução da molécula, viscosidade reduzida, retrogradação e ressecamento. |
| Oxidação/ branqueamento | Baixa viscosidade, transparência elevada e estabilidade à baixa temperatura. |
| Dextrinização | Solubilidade crescente em função do grau de modificação, redução da viscosidade, alta redução do açúcar. |
| Eterificação | Melhora na claridade da pasta de amido, aumento da viscosidade, redução da sinérese e resistência ao congelamento/descongelamento. |
| Esterificação | Baixa temperatura de gelatinização e retrogradação, menor tendência à formação de gel e alta claridade da pasta. |
| Interligamento (“cross-linking”) | Alta estabilidade do grânulo ao intumescimento, reduz a propensão da pasta de amido quebrar com tempos de cozimento prolongados, acidez aumentada ou cisalhamento severo. |

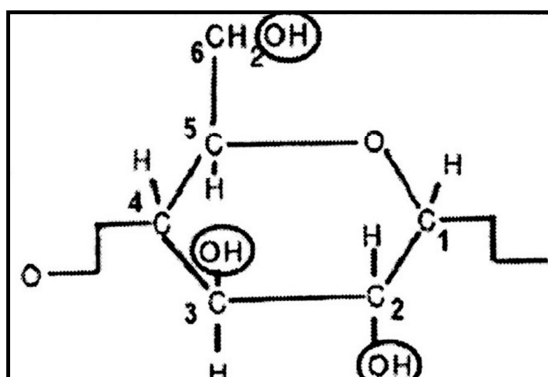
Fonte: Adaptado de SINGH; KAUR; McCARTHY (2006).

Nos últimos anos, a síntese de derivados do amido empregando ácidos carboxílicos (C_{12} - C_{18}) tem despertado grande interesse de muitos grupos de pesquisa (ABURTO et al, 2005; JUNISTIA et al., 2008; JUNISTIA et al., 2009; MULJANA et al., 2009; DIAS et al., 2013). Os produtos têm aplicações potenciais não só em alimentos, mas também na indústria não alimentar, como em compostos reativos em resinas de poliuretano e também como substitutos de polímeros derivados do petróleo, especialmente na indústria de embalagens (ABURTO, ALRIC, & BORREDON, 2005;.JUNISTIA et al., 2008; MULJANA et al., 2010).

A natureza hidrófila do amido ocorre em função da abundância de grupos hidroxílicos, sendo a principal restrição que limita o desenvolvimento de materiais à base de amido. A esterificação com ácido orgânico é conhecida por resultar em material amiláceo com comportamento termoplástico e um caráter hidrofóbico (SIMI & ABRAHAM, 2007).

A modificação do amido depende da reatividade dos seus três grupos hidroxílicos (C_2 , C_3 e C_6) situados na unidade estrutural repetitiva de D-glicose, ilustrada na Figura 4 (DIAS, 2014).

Figura 4 - Estrutura química da D-glicose e grupos passíveis de modificação química



Fonte: DIAS (2014).

O grau de modificação química (GMQ) de um derivado de amido se refere ao número de hidroxilas substituídas por unidade estrutural de D-glicose do polímero. Já que cada unidade de D-glicose possui três hidroxilas, o grau de substituição máximo de cada unidade de D-glicose é igual a três. Altos níveis de substituição, por outro lado, podem transformar completamente o caráter do amido (ROZ, 2004; SAGAR & MERRILL, 1995).

Aburto e colaboradores (1997) estudaram a esterificação do amido nativo extraído da batata com cloreto de ácido octanóico. A reação prosseguiu por 6h a 115°C , utilizando piridina como solvente e o produto obtido foi purificado com etanol. O grau de modificação química do derivado foi de 2,7. Esse derivado obtido foi utilizado para compor uma blenda polimérica com o polietileno de baixa densidade (PEBD) e foi observada uma maior estabilidade térmica e menor absorção de água, quando comparada à blenda amido termoplástico/PEBD.

Posteriormente, Aburto e colaboradores (1999) publicaram a síntese de uma série de ésteres de amido e amilose, derivados do amido da batata, com diferentes graus de substituição, preparados por acilação do polissacarídeo com cloretos de ácidos, tais como octanóico, dodecanóico e octadecanóico. O grau de modificação foi de 0,54, 1,8 e 2,7, respectivamente. O solvente orgânico (piridina) utilizado

minimizou a degradação do amido durante a esterificação por neutralizar o HCl formado durante a reação. A reação teve duração de 3h, a 105°C. Como resultado do seu caráter hidrofóbico e da plastificação interna permanente, os materiais obtidos puderam apresentar maior estabilidade em suas propriedades ao longo da sua vida útil.

Fang e colaboradores (2002) desenvolveram uma gama de derivados de amido de batata preparados a uma temperatura moderada ($\leq 90^\circ\text{C}$), com um tempo de reação variando de 20 a 30 min. As sínteses foram feitas a partir da gelatinização do amido de batata por tratamento em solução de cloreto de lítio/N, N-dimetilacetamida (DMCA) com cloreto de acila. O amido foi modificado com cloreto de ácido oleico, palmítico, láurico, caprílico e butírico com GMQ variando de 0,3 a 3. Os valores de GMQ foram controlados pelo uso de quantidades estequiométricas dos cloretos de acila. Tal modificação estrutural do amido resultou numa alteração significativa das propriedades físico-químicas e hidrofobicidade aumentada com o aumento do GMQ, como uma maior estabilidade térmica e uma melhor solubilidade em solventes orgânicos.

No ano seguinte, Fang e colaboradores (2004) estudaram a possibilidade da utilização de uma solução aquosa alcalina de NaOH como um solvente alternativo para a esterificação do amido de milho e foram obtidos pequenos valores de substituição (GMQ ≤ 0.3). Os ésteres foram preparados por acetilação do amido com cloretos de ácidos apropriados, em meio aquoso básico (NaOH 2,5M) sob atmosfera de $\text{N}_2(\text{g})$, a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), durante 1 hora. As reações foram conduzidas na presença (ou não) de um catalisador, tal como piridina ou trietilamina. A solução alcalina agiu como solvente para os derivados e assegurou uma substituição uniforme, pois melhorou a acessibilidade aos locais reativos do polímero. O sucesso da reação foi limitado a cloretos de acila com cadeias de carbono de 6 a 10 átomos de carbono. Para os cloretos de acila de cadeias curtas ou mais longas não houve formação de ésteres sob essas condições empregadas.

Aburto e colaboradores (2005) sintetizaram derivados de amido de milho rico em amilose em meio livre de solvente orgânico, por transesterificação com éster metílico do ácido láurico usando laurato de potássio como catalisador. O processo envolveu o pré-tratamento térmico do amido na presença de água para auxiliar o intumescimento do polissacarídeo, aumentando a acessibilidade aos grupos reativos. O teor de água variou de 0 a 80% no meio. A reação de transesterificação

foi realizada a 190°C, durante 6 horas, com remoção de água por destilação. A água foi removida de forma satisfatória para um baixo teor de água inicial, por exemplo, 0,05% de água residual para um conteúdo inicial de 43%. Entretanto, a água não foi completamente destilada para as reações com valores elevados de água inicial (por exemplo, 80%), resultando num teor residual de 4%, impedindo a reação de esterificação, que foi confirmada pela ausência da banda de éster no FTIR (Tabela 3).

Tabela 3 - Resultados da transesterificação com pré-tratamento em água.

| Teor de água inicial (% m/m) | Grau de intumescimento (%) | Teor de água residual após o pré-tratamento térmico (%) | GMQ | Banda de éster no FTIR |
|------------------------------|----------------------------|---|------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0,26 | + |
| 15 | 0,4 | 0 | 0,27 | + |
| 30 | 2,6 | 0 | 0,3 | + |
| 43 | 8,8 | 0,05 | 0,45 | + |
| 52 | 8,7 | 0,016 | 0,33 | + |
| 60 | 9,2 | 0,4 | 0,08 | + |
| 80 | 9 | 4 | 0 | - |

Fonte: Adaptado de Aburto et al. (2005)

Junistia e colaboradores (2008) sintetizaram ésteres de amido de milho a partir de ésteres vinílicos com 12 e 18 carbonos, resultando em ésteres de amido com GMQ variando de 0,24 a 2,96, em função do catalisador utilizado. Os derivados do amido foram preparados fazendo reagir o amido com laurato de vinila ou estearato de vinila, na presença de catalisadores básicos (Na_2HPO_4 , K_2CO_3 e acetato de sódio), em DMSO, a 110 ° C durante 24h. Produtos com GMQ próximos a 3 foram obtidos para o K_2CO_3 e acetato de sódio.

No ano seguinte, Junistia e colaboradores (2009) descreveram um estudo sistemático sobre a síntese de ésteres de amido de milho, utilizando laurato de vinila e estearato de vinila. As reações foram realizadas em DMSO, utilizando catalisadores básicos (Na_2HPO_4 , K_2CO_3 e acetato de sódio), em temperaturas no intervalo de (80 -110°C) durante 24 h. Os fatores de maior impacto no GMQ foram o caráter básico do agente catalisador e a temperatura de reação. O uso dos catalisadores K_2CO_3 e acetato de sódio resultaram em produtos com um GMQ de

médio-alto (2,1- 2,9 para laurato de amido e 1,4 - 3 para estearato de amido), enquanto que a utilização de Na_2HPO_4 resultou em produtos com baixo GMQ (0,3-1,5 para laurato de amido e 0,07-1,5 para estearato de amido). Temperaturas de reação mais altas acarretaram em maiores valores de GMQ do produto. As curvas de análise térmica mostraram que os ésteres de amido apresentaram aumento na estabilidade térmica em relação ao polímero precursor.

Muljana e colaboradores (2010) descreveram a síntese de ésteres de amido de batata, usando dióxido de carbono supercrítico como solvente. Foram explorados os efeitos das variáveis de processo sobre o GMQ, como pressão (6- 25 MPa), temperatura (120 - 150°C), catalisadores (K_2CO_3 , NaOAc, Na_2HPO_4 e trietilamina (TEA)) e o derivado de ácidos graxos (ésteres vinílicos, metílicos e anidridos). Os produtos sintetizados apresentaram uma ampla gama de GMQ (0,01-0,31), sendo que a combinação de K_2CO_3 e lauratode vinila apresentou os maiores valores GMQ (GMQ = 0,31 a 150° C, 8 MPa).

Dias e colaboradores (2013) obtiveram ésteres de amido de milho através da reação de transesterificação com o laurato de vinila (C-12), ou estearato de vinila (C-18). A reação de modificação do amido foi realizada em DMSO, na presença de um catalisador básico (K_2CO_3), a 110°C, durante 24 h, sob uma atmosfera inerte (N_2). Os graus de modificação química (GMQ) dos derivados de amido variaram na faixa 0,65-2,96. A modificação química contribuiu para aumentar a estabilidade térmica e reduzir a hidrofobicidade inerente ao polissacarídeo.

3.4 Fluidos de perfuração

Desde 3000 a.C., há relatos sobre fluidos injetados em poços durante operações de perfuração, onde os egípcios utilizavam água na perfuração de poços em pedreiras, provavelmente, para amolecer a rocha e retirar os cascalhos. Entre os anos de 1860-1880, várias patentes relatavam o uso de fluidos de perfuração para a remoção de detritos dos poços (CAEEN; DARLEY; GRAY, 2011).

Em 1844, Robert Beart propôs a circulação de água para transportar cascalhos até a superfície. Em 1887, Chapman obteve uma patente adicionando certa quantidade de material argiloso ao fluxo de água a fim de reduzir as tendências de desmoronamento e ainda atuar na formação de uma parede impermeável ao longo do poço perfurado. No ano de 1928, a argila bentonítica começou a ser utilizada para tentar reverter problemas relacionados à estabilização dos poços. Estudos acerca do comportamento desse sistema com a argila mostraram uma melhora na viscosidade e uma redução na perda do fluido para a formação, devido à formação de um reboco na parede do poço, para fluidos à base de água doce (CAEEN; DARLEY; GRAY, 2011; LUZ, 2014).

Somente a partir de 1939 que polímeros como gomas e amidos naturais passaram a ser utilizados para evitar o fluxo de fluidos indesejáveis para dentro do poço. Dificultando, com isso, o desmoronamento de suas paredes, devido à formação de um reboco fino e de baixa permeabilidade. Nos anos seguintes, com o avanço dos estudos nessa área, vários outros aditivos químicos foram adicionados aos fluidos de perfuração visando aperfeiçoar suas propriedades (CAEEN; DARLEY; GRAY, 2011; LUZ, 2014).

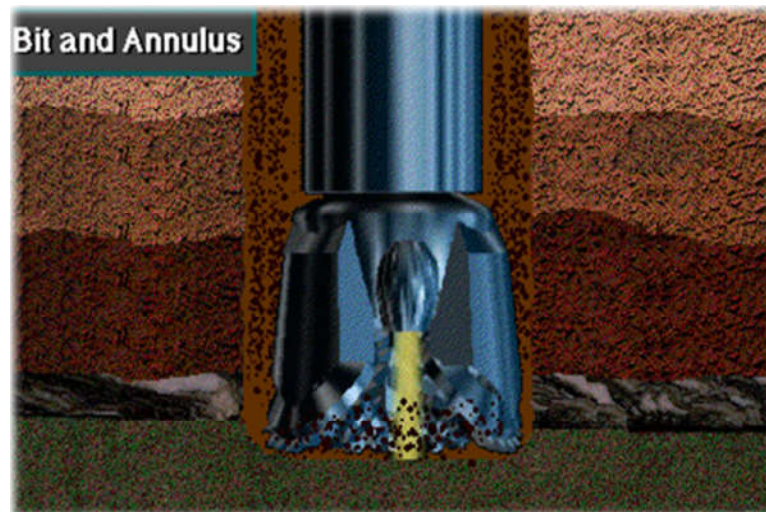
Os fluidos de perfuração são descritos como sistemas multifásicos constituídos por uma mistura de líquidos, materiais orgânicos, sais dissolvidos e sólidos em suspensão nas mais diversas proporções. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão. Esses fluidos são indispensáveis durante as atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de funções essenciais (CAEEN; CHILLINGAR, 1996; SERRA, 2003; CAEEN; DARLEY; GRAY, 2011; DIAS, 2014).

Durante a operação de perfuração, a rotação da broca sobre uma rocha causa a fragmentação dessa superfície, esses detritos gerados são levados pelo fluido, que é injetado para o interior do poço através da coluna de perfuração e

retornando pelo anular, até a superfície. A partir dessa operação é possível verificar uma das funções dos fluidos de perfuração que é limpar o fundo do poço, evitando a obstrução e aumentando a taxa de penetração da broca (Figura 5) (CAENN; CHILLINGAR, 1996; ABASS et al., 1997; THOMAS, 2001; GUMARÃES; ROSSI, 2007).

Ainda nesse processo rotativo de perfuração, observa-se que, durante a fragmentação da rocha, parte da energia dissipada pela broca é convertida em calor. Caso seja utilizada uma mesa rotativa ou *top drive* para transmitir a rotação à broca, esta dissipação de energia ocorre em toda extensão da coluna de perfuração, devido a seu atrito e arraste nas paredes do poço. Para minimizar esse efeito, outra função dos fluidos de perfuração é reduzir essa fricção entre a coluna de perfuração e a parede do poço, resfriar e lubrificar a broca e a coluna (CAENN; CHILLINGAR, 1996; ABASS et al., 1997; THOMAS, 2001; GUMARÃES; ROSSI, 2007).

Figura 5 - Fluido carregando os cascalhos durante o processo rotativo de perfuração.

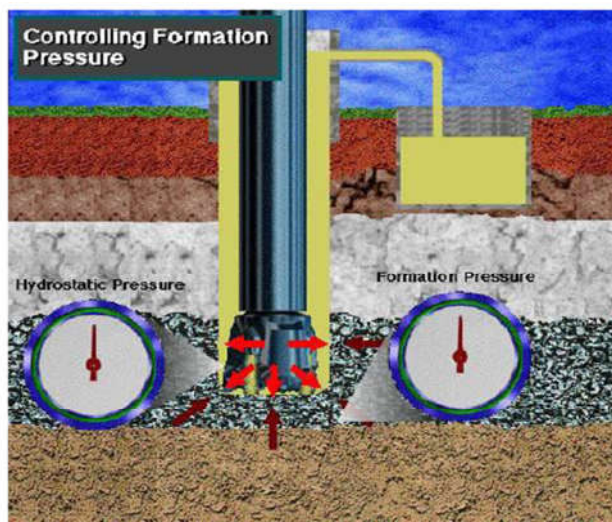


Fonte: Adaptado de Abass et al. (1997).

É importante destacar que os fluidos presentes nos poros das rochas atravessadas estão sob alta pressão, chamada pressão de poros. Durante a operação de perfuração do poço, um caminho entre as rochas e a superfície é criado. Com isso, a tendência destes fluidos presentes nas rochas é de se deslocarem para dentro do poço, migrando para a superfície. Diante deste cenário, destaca-se outra função dos fluidos de perfuração, que é manter a pressão dentro

poço igual ou superior à pressão de poros, exercendo uma pressão hidrostática sobre as rochas perfuradas, evitando, assim, o fluxo de fluidos da formação rochosa para dentro do poço (kick) e o desmoronamento de suas paredes (Figura 6) (CAENN; CHILLINGAR, 1996; ABASS et al., 1997; THOMAS, 2001; GUMARÃES; ROSSI, 2007).

Figura 6 – Pressão hidrostática no interior do poço igual à pressão da formação.



Fonte: Adaptado de Abass et al., 1997.

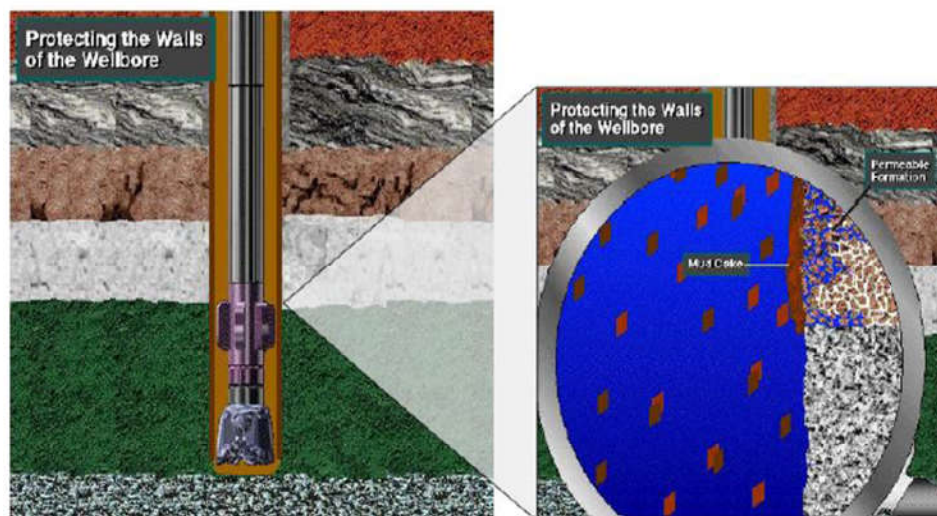
Devido a este diferencial de pressão, certa quantidade de fluido acaba invadindo a formação, fenômeno conhecido como filtração, acarretando no surgimento de uma membrana fina e de baixa permeabilidade (reboco) na parede do poço, consolidando a formação geológica e, com isso, reduzindo o influxo para o interior da formação e evitando o inchamento de formações hidratáveis (argilas) (Figura 7) (CAENN; DARLEY; GRAY, 2011; LUZ, 2014). Uma grande preocupação da engenharia de fluidos é desenvolver sistemas com características de filtração apropriadas, capazes de minimizar os danos às regiões permeáveis (DIAS, 2014).

O volume de filtrado penetrado na rocha reservatório é um dos parâmetros mais críticos, que precisam ser cuidadosamente controlados durante as operações de perfuração, completção e estimulação (LUZ, 2014). Em 1937, surgiram as primeiras soluções para o controle das propriedades de filtração, a partir da

incorporação de gomas naturais e de derivados de amido aos fluidos (CAENN; DARLEY; GRAY, 2011).

Os aditivos poliméricos podem atuar no fenômeno da filtração de três formas diferentes. Polímeros defloculantes, como carboximetilcelulose (CMC) e os lignosulfonatos, controlam a perda de filtrado em fluidos argilosos por meio de mecanismos de estabilização eletrostática e eletroestérica. Polímeros como a goma xantana atuam aumentando a viscosidade do filtrado e, com isso, há uma redução na taxa de filtração. Polímeros como o amido e derivados de lignina e de asfalto, formam partículas coloidais em suspensão, capazes de se deformarem para tamponar os poros do reboco (AMORIM et al., 2005; TAIWO; JOEL; KAZEEM, 2011; DIAS, 2014).

Figura 7 - Invasão do fluido de perfuração em uma formação permeável.



Fonte: Adaptado de Luz, 2014.

Diversos fatores afetam os fluidos de perfuração durante uma operação, tais como variações de profundidade, interação com a formação rochosa do poço e variações de pressão e temperatura. Por esses motivos, um fluido de perfuração além de ter de realizar suas funções, citadas anteriormente, também devem apresentar características adequadas e bem definidas para que possam ser utilizados nas mais diversas formações (GUIMARÃES; ROSSI, 2007).

Sendo assim, é recomendado por Thomas et al. (2001) que o fluido apresente as seguintes características: ser estável quimicamente, ter a capacidade de estabilizar as paredes do poço (mecânica e quimicamente), manter os sólidos em suspensão quando em repouso (pela parada de operações), ser inerte em relação a danos às rochas produtoras (não reagir com a formação), apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação à coluna de perfuração e a demais equipamentos do sistema de circulação, ser bombeável e facilitar a separação dos cascalhos na superfície.

Para satisfazer essas exigências, o fluido de perfuração deve possuir propriedades físico-químicas que possam ser cuidadosamente controladas, para se ajustarem a uma grande variedade de condições em subsuperfície garantindo uma perfuração eficiente, segura e rápida (THOMAS et al., 2001; SERRA, 2003; GUIMARÃES; ROSSI, 2007). As propriedades físicas mais importante e frequentemente medidas nas sondas são, por exemplo, a densidade, os parâmetros reológicos, as forças géis (inicial e final), parâmetros de filtração, teor de sólidos, estabilidade elétrica, dentre outras. Nos laboratórios das sondas, as propriedades químicas constantemente determinadas são o pH, teor de cloreto e de bentonita e a alcalinidade (THOMAS et al., 2001).

A obtenção das propriedades reológicas do fluido como: força gel, viscosidade plástica, viscosidade aparente e limite de escoamento do fluido são de fundamental importância, porque no momento em que a circulação de fluido no poço é interrompida, para operações de manobra, os cascalhos podem se depositar no fundo do poço obstruindo a broca (CALABREZ, 2013, DIAS, 2014). Assim, deve ser tixotrópico, isto é, apresenta um estado semirrígido quando em repouso. Sua viscosidade aumenta quando diminui o seu movimento (MELO, 2008). Quando sua circulação para, ele forma um gel espesso que mantém os cascalhos da rocha em suspensão e evita que eles sedimentem. Quando o fluido começa a circular novamente, ele se torna menos viscoso e volta à forma líquida anterior (CALABREZ, 2013).

A seleção do fluido mais adequado para satisfazer as condições de forma antecipada, minimizará os custos do poço e reduzirá o risco de catástrofes como tubos de perfuração presos, perda da circulação e *kicks* (CAENN; DARLEY; GRAY, 2011).

Os fluidos são classificados de acordo com a constituição de sua fase contínua em fluidos à base de água, fluidos não-aquosos e fluidos à base de ar ou de gás (THOMAS et al., 2001; GUIMARÃES; ROSSI, 2007; PEREIRA, 2014). Os fluidos à base de água, a fase contínua pode ser utilizada isoladamente (água fresca) ou estar parcialmente ou inteiramente saturada com uma série de aditivos que consistem em substâncias dissolvidas como sais, ácidos, álcalis, álcoois ou polímeros e também substâncias em suspensão como argila e barita (sal insolúvel de BaSO₄) (SERRA, 2013). A seleção do fluido aquoso pode ser afetada por diversos fatores, tais como, a disponibilidade, o custo de transporte, o tipo de formação geológica a ser perfurada, entre outras (PEREIRA, 2014). A Tabela 4 apresenta algumas vantagens na utilização de fluidos aquosos.

Tabela 4 - Vantagens do uso de fluidos à base de água.

| Fase Contínua | Função |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Água | <ul style="list-style-type: none"> • Tornar o fluido menos agressivo ao meio ambiente • Facilitar a detecção de gás no poço • Permite maior taxa de penetração • Permite mais facilidade no combate à perda de circulação • Tem menor custo inicial |

Fonte: Adaptado de Guimarães; Rossi, 2007.

Inicialmente, os fluidos à base de óleo eram constituídos basicamente por uma mistura de óleo diesel e asfaltos, causando um forte impacto ambiental. Por este motivo, têm sido empregados novos fluidos não-aquosos, compostos por materiais menos poluentes e com desempenho operacional comparado aos fluidos convencionais. Na década de 90, esses fluidos eram compostos por ésteres, éteres, polialfaolefinas (PAOs) e acetatos. Anos depois, surgiram os fluidos constituídos por alquilbezeno lineares (LABs), alfa olefinas lineares (LAOs), olefinas internas (IOs) e parafinas lineares (LPs). Esses fluidos são relativamente inertes, biodegradáveis e de baixa toxicidade (GUIMARÃES; ROSSI, 2007; SERRA, 2013; PEREIRA, 2014).

Segundo Pereira (2014), esses fluidos não-aquosos apresentam como vantagem a mínima contaminação de zonas potencialmente produtivas e permitem:

perfuração de formações que hidratam e colapsam quando em contato com a água; perfuração de formações com baixa pressão de poros ou de fratura; perfuração de poços ATAP (Alta temperatura e alta pressão) (PEREIRA, 2014).

Inicialmente, a água no fluido à base de óleo era considerada um contaminante. Visando superar esse problema, buscou-se emulsificantes mais eficazes para água e, então, foi possível formular fluidos em que a água tornou-se um componente útil em vez de contaminante. Assim, emulsões de água em óleo são chamadas de emulsões inversas e são caracterizadas por apresentarem um teor de água maior que 10% até 50% (NETO, 2002, CAENN; DARLEY; GRAY, 2011)

Esses sistemas à base de óleo, constituídos por emulsões inversas de água em óleo (A/O), são estabilizados na presença de um emulsificante e com uma série de aditivos específicos responsáveis por garantir um controle adequado das propriedades do fluido. O emprego de fluidos à base de emulsão inversa é justificado em situações nas quais os fluidos aquosos sofrem limitações técnicas e operacionais, como em poços ATAP, em perfurações de zonas com folhelhos reativos, dentre outras (DIAS, 2014; CAENN; DARLEY; GRAY, 2011). As principais características desses fluidos não-aquosos à base de emulsão inversa são: elevados níveis de estabilidade do poço, baixa taxa de corrosão, bom desempenho em condições extremas de temperatura e pressão, altas densidades específicas e tolerância à presença de sais e contaminantes (CAENN; DARLEY; GRAY, 2011).

Os fluidos à base de ar são muito pouco utilizados, recomendando-se seu uso para situações de zonas com grandes perdas de circulação e formações produtoras com pressão muito baixa. O fluido à base de ar remove os cascalhos por meio de um fluxo de alta velocidade de ar ou gás natural (CAENN; CHILLINGAR, 1996).

3.5 Aplicação de polímeros em fluidos de perfuração para poços de petróleo

Na indústria de petróleo, os polímeros costumam ser utilizados nas mais diversas aplicações, como por exemplo, na formulação de fluidos de perfuração, na produção, no transporte e no processamento de petróleo bruto, na cimentação, completação, tratamento de óleo e tratamento de sistemas contaminados com óleo. Nesses processos, eles atuam como agentes modificadores reológicos, controladores de filtrado, preventores de contaminação e de incrustação, entre outros (MADRUGA, 2016).

Para apresentar um bom desempenho nessas operações, os polímeros devem exibir alta viscosidade em baixas concentrações, comportamento pseudoplástico e estabilidade da viscosidade à salinidade, temperatura e condições alcalinas (BORGES et al., 2009).

Os polímeros comumente utilizados na formulação de fluidos são poliacrilamida, carboximetilcelulose (CMC) e produtos à base de gomas naturais, como a goma de xantana e goma guar (CAENN; CHILLINGAR, 1996; AMORIM, 2003; BORGES et al., 2009).

Considerando a fonte de obtenção, os polímeros costumam ser classificados como polímeros naturais, naturais modificados e sintéticos (CAENN; CHILLINGAR, 1996; PITT; BOING; BARROS, 2011; LUZ, 2014). Os polímeros naturais têm origem na natureza; mas às vezes são modificados por processos especiais ou biossintetizados, dando origem aos polímeros naturais modificados. Ou seja, são o resultado de uma reação química ou modificação de um polímero natural (STRICKLAND, 1994).

Os polímeros sintéticos, por sua vez, são monômeros reagidos quimicamente, isto é, poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (PHPA), por exemplo. Durante o seu processamento, as sínteses químicas conferem-lhes propriedades físico-químicas características dos polímeros desejados. Pode-se afirmar que são monômeros reagidos quimicamente (ANDRADE et al., 2001; STRICKLAND, 1994).

Os fluidos de perfuração mais comuns usam polímeros naturais, como goma guar (MAITLAND, 2000). Outros exemplos de polímeros naturais empregados nessa aplicação são o amido e polissacarídeos obtidos da fermentação bacteriana (CAENN; CHILLINGAR, 1996). Estes polímeros são, em sua maioria, obtidos

através da extração de componentes da natureza, como algas e plantas superiores, ou através de fermentação bacteriana (CAENN; CHILLINGAR, 1996; LUZ, 2014).

Produtos derivados de amido têm despertado o interesse de pesquisadores e empresários, devido à abundância com que o amido pode ser encontrado na natureza, ao seu baixo custo e a sua aceitabilidade ambiental (AMANLLAH; YU, 2004, ZHANG, 2001). Na indústria petrolífera, o amido pode atuar como viscosificante, na recuperação avançada de petróleo (EOR) e como aditivo redutor de filtrado, modificador reológico e estabilizante de folhelhos em fluidos de perfuração (ZHANG, 2001).

Nas últimas décadas, o amido tem sido utilizado como matéria-prima para o desenvolvimento de aditivos poliméricos para controlar as propriedades de perda de fluido para a formação (controle de filtrado). Atualmente, numerosos derivados de amido modificados foram desenvolvidos para aplicações em campos petrolíferos e alguns deles foram comercializados. A modificação no amido é realizada para produzir uma gama de produtos com maior tolerância aos efeitos térmicos, de mistura e de pH e gerar uma característica que facilite o inchamento desse polímero na presença de água (CAENN; CHILLINGAR, 1996, AMANLLAH; YU, 2004, DIAS, 2014).

A goma guar é polissacarídeo vegetal obtido a partir do endosperma da semente da planta guar. Apresenta extensas aplicações em indústrias de alimentos, papel, têxtil e petróleo, cujas principais vantagens do uso são o baixo custo, a fácil disponibilidade e a capacidade de formar soluções viscosas e géis em baixa concentração (VENUGOPAL; ABHILASH, 2010). É um polímero natural, usado como viscosificante para fluidos de completação e fluidos de fraturamento (CAENN; CHILLINGAR, 1996).

Com o objetivo de se alcançar novas propriedades e devido às mais diferentes demandas no setor, tem se desenvolvido pesquisas para modificações de polímeros, de forma a atender as necessidades do setor petrolífero (MADRUGA, 2016). Os polímeros modificados são hidrofílicos e bastante empregados no controle das propriedades reológicas e do volume de filtrado do fluido (CAENN; CHILLINGAR, 1996). Alguns exemplos de polímeros naturais modificados são a carboximetilcelulose (CMC), a hidroxietilcelulose (HEC) e o carboximetilamido (CMS).

Dentre os polímeros celulósicos aplicados na indústria do petróleo, a carboximetilcelulose (CMC) se destaca como polímero carboxilado amplamente utilizado nos fluidos de perfuração nas operações upstream (MADRUGA, 2016). É um polímero linear, aniônico usado como agente viscosificante e redutor de filtrado em fluidos de perfuração (NÓBREGA; AMORIM, 2015). A CMC é o aditivo mais empregado na redução de filtrado (DIAS, 2014). É obtido a partir da reação de eterificação das hidroxilas da celulose com o ácido monocloroacético, em presença de excesso de hidróxido de sódio (síntese de Williamson), levando a uma substituição parcial dos grupos hidroxilas (MADRUGA, 2016). As suas funções dependem do grau de substituição das hidroxilas pelos grupos carboxilatos e da massa molar média (CAENN; CHILLINGAR, 1996).

A Hidroxietilcelulose (HEC) é um polímero linear não-iônico e suas funções também são dependentes da massa molar. Normalmente ele é comercializado com uma alta massa molar média, M_w , acima de $2,5 \times 10^5$ g/mol. Esse polímero atua como viscosificante de salmoura para fluidos de completação e fluidos de fraturamento (CAENN; CHILLINGAR, 1996). Os derivados hidroxietilado (HEC) que apresentam grau de substituição variando de 1,1 a 1,6 também são bastante utilizados como redutor de filtrado em fluidos de perfuração aquosos (KIPPIE et al. 2002).

Strickland (1994) afirma que os principais benefícios dos polímeros modificados e sintéticos sobre os polímeros naturais são a maior estabilidade às temperaturas mais elevadas e a resistência à contaminação.

Os aditivos poliméricos sintéticos comumente utilizados na indústria do petróleo são os poliacrilatos, polímeros produzidos através do petróleo, e as poliacrilamidas, que são copolímeros com diferentes proporções de mers de ácido acrílico e acrilamida (CAENN; CHILLINGAR, 1996).

Os poliacrilatos apresentam propriedades e aplicações que variam com sua massa molar. As moléculas com baixa massa molar média, M_w abaixo de $1,0 \times 10^3$ g/mol, são utilizadas como afinantes e defloculantes. Essas funções são devido ao fato de que esses polímeros apresentam muitas cargas negativas e alta capacidade de adsorção só em sólidos ativos dos fluidos, deixando-os com excesso de cargas negativas, o que causa forte repulsão, resultando na defloculação. Os poliacrilatos de massa molar média, M_w variando entre $1,0 \times 10^3$ - $1,0 \times 10^5$ g/mol, são utilizados como floculantes e controladores de parâmetros reológicos. As moléculas com alta

massa molar, acima de $1,0 \times 10^5$ g/mol, são usadas como floculantes (CAENN; CHILLINGAR, 1996).

A poliacrilamida parcialmente hidrolisada possui alta massa molar e atua nos fluidos de perfuração como controlador de filtrado (MELO, 2008; GUMARÃES; ROSSI, 2007). A ação de captura de contaminantes pela poliacrilamida se deve à diferença de cargas existentes. A poliacrilamida é aniônica, enquanto os sólidos/partículas apresentam cargas positivas (CAENN; CHILLINGAR, 1996).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

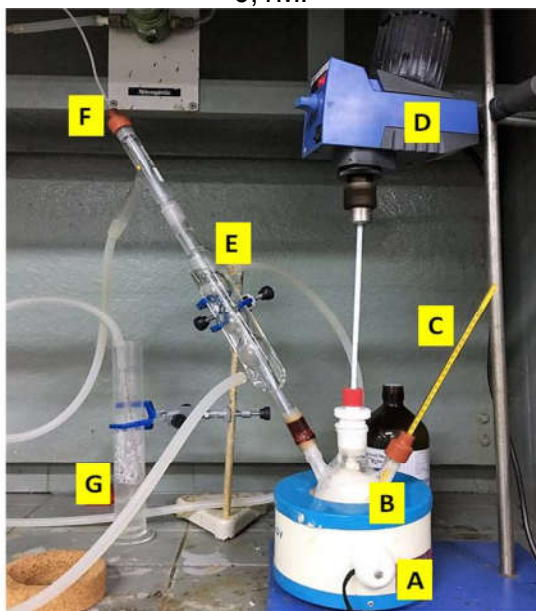
Amido extraído da fração lignocelulósica e amilácea do caroço de manga (*Mangifera Indica L.*), *Tommy Atkins*, foi gentilmente cedido pela EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), Fortaleza-CE. Laurato de vinila ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}=\text{CH}_2$), LV, foi fornecido pela Tokyo Kasei. Álcool metílico e tolueno foram fornecidos pela ISOFAR. Clorofórmio, dimetilsufóxido (DMSO) e álcool isopropílico foram fornecidos pela Synth. Hidróxido de sódio (NaOH) foi obtido da Êxodo Científica. Óleo mineral bruto (*n*-parafina) foi doado pela Petrobras. Carbonato de potássio (K_2CO_3) foi obtido da Sigma Aldrich e óleo mineral puro (*n*-parafina, grau farmacêutico) foi adquirido no comércio local. Todos os produtos químicos foram utilizados sem purificação prévia.

4.2 Síntese do laurato de amido

O amido de manga foi quimicamente modificado pela reação de transesterificação com o laurato de vinila, na presença de um catalisador básico, conforme descrito na literatura para o amido de milho, mas com algumas modificações (JUNISTIA. et al., 2008; DIAS et al., 2013). Neste caso, o amido (5g) foi solubilizado em 50 mL de DMSO à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), sob agitação magnética constante, durante 24h. Em seguida, a solução de amido foi transferida para um balão de três bocas, ao qual foi conectado um agitador mecânico, condensador de refluxo e um termômetro. Na saída dos gases do condensador de refluxo, foi adaptada uma conexão para entrada de nitrogênio gasoso, necessário para a realização da reação em atmosfera inerte. Posteriormente, foram adicionados o carbonato de potássio (2% em relação à massa de amido) e o laurato de vinila, nas quantidades listadas na Tabela 5, sendo deixados sob atmosfera inerte ($\text{N}_2(\text{g})$) durante 1 hora. O sistema foi então aquecido a 110°C , através de uma manta de aquecimento, por 3 ou 4 horas, sob $\text{N}_2(\text{g})$. Durante a síntese, o acetaldeído gasoso, subproduto da reação, foi removido do sistema através de uma segunda saída do mesmo adaptador utilizado para injeção de $\text{N}_2(\text{g})$, através do seu borbulhamento em solução de NaOH 0,1M (Figura 8). Após esse período, o sistema foi resfriado e o amido modificado foi recuperado por precipitação em metanol. O produto foi lavado

três vezes com metanol, submetido à filtração a vácuo e seco em uma estufa a 65°C, durante 24 horas. Em um dos produtos obtidos também foi utilizado o álcool isopropílico para uma segunda etapa de purificação, seguido de filtração a vácuo e secagem na estufa. As amostras de laurato de amido obtidas estão descritas na Tabela 5.

Figura 8 - Componentes do sistema reacional: (a) manta de aquecimento, (b) balão de três bocas, (c) termômetro de mercúrio, (d) agitador mecânico, (e) condensador de refluxo, (f) entrada do nitrogênio e (g) proveta graduada com solução de NaOH 0,1M.



Fonte: Autor (2017).

Tabela 5 - Amostras produzidas de amido modificado.

| Amostra | Razão molar laurato de vinila/ mero de amido | Tempo de síntese (h) |
|--|--|----------------------|
| laurato de amido I (purificado com metanol) | 3:1 | 3 |
| laurato de amido II | 3:1 | 4 |
| laurato de amido III | 5:1 | 3 |
| laurato de amido I* | 3:1 | 3 |

*Produto purificado com metanol e álcool isopropílico.

Visando comprovar a ocorrência da modificação química, o comportamento de uma mistura física entre laurato de vinila e amido também foi investigado. Essa mistura foi preparada na razão molar de 3:1 (laurato de vinila/ amido).

4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos através de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu (modelo: IRAffinity), utilizando o acessório de refletância total atenuada. As amostras foram analisadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear unidimensional foram obtidos em um espectrômetro da marca Bruker BioSpin, pertencente a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). O equipamento foi operado na frequência de 600 MHz, a uma temperatura de 60°C.

A partir da espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) foi possível caracterizar estruturalmente os produtos poliméricos. A amostra de amido nativo foi dissolvida em Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) e os espectros dos produtos modificados foram obtidos em clorofórmio deuterado (CDCl_3). O deslocamento químico do solvente foi usado como padrão interno. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm).

4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador térmico da TA Instruments, modelo SDTQ600. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) até 750-800 $^\circ\text{C}$, em cadinho de alumina, a uma razão de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, em uma atmosfera de nitrogênio com vazão de 30 mL/min.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de MEV para o amido nativo e os lauratos de amido foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, tipo bancada da marca HITACHI modelo TM 3000, com sistema de vácuo e detector de elétrons retroespalhados e filamento de tungstênio, operando a uma tensão de 15 kV, no modo detecção *analyse*.

Os rebocos obtidos no ensaio de filtração ATAP foram liofilizados para que a análise por microscopia eletrônica das estruturas fosse realizada.

4.7 Testes de solubilidade

Testes de solubilidade foram realizados em solventes com diferentes polaridades: água, DMSO, clorofórmio, tolueno, óleo mineral bruto (*n*-parafina) e óleo mineral puro (*n*-parafina, grau farmacêutico), para observar a mudança na hidrofiliicidade do amido com a modificação química. Para tanto, 0,1 g de polímero foi adicionado lentamente ao vortex de 10 mL do solvente, e deixado solubilizar por 24 horas, sob agitação magnética constante, à temperatura ambiente (~25°C).

4.8 Produção e envelhecimento dos fluidos de perfuração à base de emulsão inversa (A/O)

Na preparação dos fluidos de perfuração à base de emulsão inversa do tipo água/óleo (A/O) de salmoura/*n*-parafina (35/65 v/v), foi utilizada a formulação apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Formulação dos fluidos sintéticos

| Ordem de adição | Componentes | Função | Quantidade | Unidade | Tempo de agitação (min) |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------|------------|---------|-------------------------|
| 1 | N-Parafina | Fase contínua | 230,0 | mL | 5 |
| 2 | Emulsificante | Estabilizar a emulsão | 8,0 | G | |
| 3 | Cal Hidratada | Ativador | 10,0 | G | 10 |
| 4 | Salmoura | Fase aquosa | 120,0 | mL | 5 |
| 5 | Ecotrol ou laurato de amido | Redutor de filtrado | 1,5 | G | 10 |
| 6 | Argila organofílica | Agente espessante | 2,0 | G | 10 |
| 7 | Barita | Adensante | 50,0 | G | 10 |

Inicialmente, foi preparada uma salmoura superconcentrada composta por NaCl 300 g/L, para ser utilizada como fase aquosa dessa emulsão. Em seguida, os componentes do fluido sintético foram adicionados em um agitador do tipo *Hamilton Beach* (Figura 9), seguindo a ordem de adição e os tempos de agitação conforme a Tabela 6, sob baixa rotação. A fim de se avaliar o comportamento do fluido com o laurato de amido em relação a um controlador de filtrado comercial, uma formulação com o Ecotrol (aditivo comercial) foi preparada. Além disso, o comportamento de um fluido na ausência de controlador de filtrado foi retirado da literatura com a mesma formulação utilizada no presente trabalho.

Figura 9 - Agitador *Hamilton Beach*

Fonte: Autor (2017).

As amostras dos fluidos passaram por um processo de envelhecimento dinâmico, visando simular as condições do reservatório, durante 16 horas, a uma temperatura de aproximadamente 200°F (~93°C), em um forno de rolagem *OFI Testing Equipment* da Fann (Figura 10).

Figura 10 - Forno de rolagem



Fonte: Autor (2017).

A fim de avaliar seu desempenho, ensaios físico-químicos de estabilidade elétrica (EE), reologia e filtração sob alta temperatura e alta pressão (ATAP) foram feitos nos fluidos envelhecidos, de acordo com a norma API RP 13B-2 (2005).

4.9 Ensaios de desempenho dos fluidos de perfuração

4.9.1 Estabilidade elétrica

As medidas de estabilidade das emulsões de água em óleo foram testadas em um analisador de emulsão FANN modelo 23-E, a 120°F (49°C) (Figura 11). Esse equipamento permite que uma voltagem variável seja aplicada ao longo de dois eletrodos imersos na emulsão. A voltagem aumenta até que a emulsão quebre e uma corrente flua entre os eletrodos. A voltagem necessária para a quebra é considerada uma medida de estabilidade da emulsão (GRAY; DARLEY; CAENN, 2011).

Figura 11 - Medidor de estabilidade elétrica Fann-23E



Fonte: Autor (2017).

4.9.2 Caracterização reológica

Através do viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais FANN (modelo 35-A com mola de torção R1-B1), a uma temperatura de 120°F (50°C) (Figura 12), as propriedades reológicas dos fluidos formulados foram determinadas. Esse instrumento permite a observação da variação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento.

Figura 12 - Viscosímetro Fann 35-A

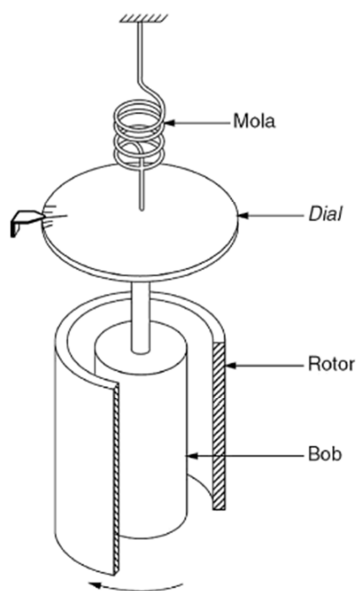


Fonte: Autor (2017).

Os elementos que compõe o viscosímetro estão ilustrados na Figura 13. O rotor (cilindro externo) gira a uma velocidade constante pré-selecionada de 600 rpm (L_{600}), 300 rpm (L_{300}), 200 rpm (L_{200}), 100 rpm (L_{100}), 6 rpm (L_6) ou 3 rpm (L_3).

Um peso (bob) é mantido suspenso, por uma mola de torção, concentricamente em relação a um cilindro externo. O procedimento para a realização das medidas consistiu em preencher o copo de alumínio termostatzado do viscosímetro até uma marca específica. Por se tratar de um fluido com base oleosa, as medidas foram realizadas a uma temperatura de 120°F (50°C). Em seguida, o copo foi suspenso até que a altura do fluido ficasse acima da linha de referência e então o motor acionado a uma rotação de 600 rpm até que um ponto de equilíbrio fosse alcançado pelo torque da mola, registrando a L_{600} . A deflexão do bob foi lida a partir de um *dial* calibrado na parte superior do instrumento fornecendo uma medida da tensão de cisalhamento na superfície do bob. Após a leitura L_{600} , o motor teve sua rotação reduzida para 300 rpm e a leitura L_{300} foi registrada. Da mesma forma, as leituras para as velocidades 200 rpm, 100 rpm, 6 rpm e 3 rpm foram realizadas.

Figura 13 - Diagrama esquemático do viscosímetro. A deflexão em graus do bob é lida a partir da escala graduada do *dial*.



Fonte: Gray; Darley; Caenn (2011).

Na determinação das medidas de gel inicial (Gi) e gel final (Gf), o fluido foi agitado no viscosímetro sob uma rotação de 600 rpm durante 1 minuto. Após esse tempo, o equipamento foi desligado e as leituras de gel inicial e gel final foram feitas após 10 segundos e 10 minutos de repouso, respectivamente. Em seguida, o viscosímetro foi religado na velocidade de 3 rpm para a leitura do valor máximo atingindo pelo ponteiro no *dial*. (DARLEY; GRAY, 2011, CALABREZ, 2013, DIAS, 2014). Este procedimento está esquematizado na Tabela 7.

Tabela 7 - Procedimento experimental para obtenção da força gel.

| Experimento | Tempo (s) | | 3 rpm |
|-------------|---------------------|---------|---------------------------------------|
| | Agitação em 600 rpm | Repouso | |
| Gel inicial | 60 | 10 | Leitura do pico no ângulo de deflexão |
| Gel final | 60 | 600 | Leitura do pico no ângulo de deflexão |

Fonte: Adaptado de Calabrez (2013).

4.9.3 Filtração estática sob condições de alta temperatura e alta pressão (ATAP)

Os ensaios de filtração foram realizados em filtro prensa ATAP Fann (Figura 14), a 200°F (93°C), sob um diferencial de pressão de 500 psi, durante 30 minutos. O volume de filtrado coletado foi dobrado devido à diferença na área de filtração entre as células de filtração de alta e baixa pressão, 22,9 cm² *versus* 45,8 cm² (DARLEY; GRAY, 2011). Quanto menor o volume de filtrado coletado, maior é a eficiência do aditivo redutor de filtrado.

Figura 14- Célula ATAP



Fonte: Autor (2017).

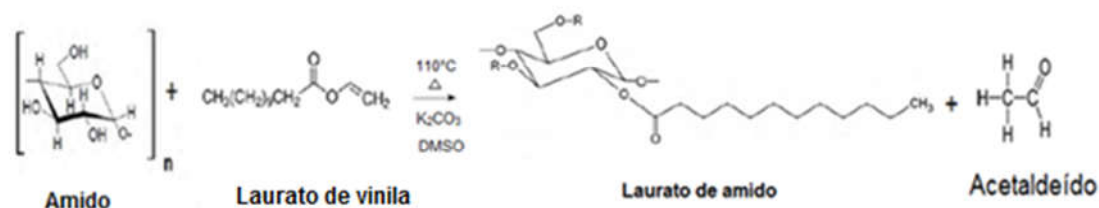
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do laurato de amido

Segundo Dias (2014) *apud* MORMANN (2004) e AL-HIGARI (2004), a acilação do amido com ésteres vinílicos (Figura 15) ocorre via mecanismo adição-eliminação com formação de acetaldeído como subproduto gasoso (ponto de ebulição = 21°C), favorecendo o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de formar o produto desejado.

O mecanismo reacional para a formação do laurato de amido envolve três etapas. Inicialmente, um alcóxido é formado pela reação do polissacarídeo com a base. Em seguida, o grupo carbonila do derivado graxo é atacado pelo alcóxido, dando origem a um intermediário tetraédrico. Finalmente, o grupo de saída (acetaldeído) é eliminado e o laurato de amido é formado (MULJANA *et al.*, 2010; DIAS, 2014).

Figura 15 - Esquema de obtenção do laurato de amido



Fonte: Adaptado de Muljana et al. (2010).

Nas sínteses I e II, a partir de 2 horas de reação, foi possível observar a separação do laurato de amido do meio reacional com aspecto de um gel de coloração amarronzada (Figura 16), como também foi observado por Dias (2014). Já na síntese III, feita com excesso de laurato de vinila, com o intuito de deslocar o equilíbrio químico e maximizar a produção de ésteres graxos (RAMOS et al., 2011), o produto apresentou um aspecto borrachoso.

Figura 16 - Meio reacional após o fim da síntese I.



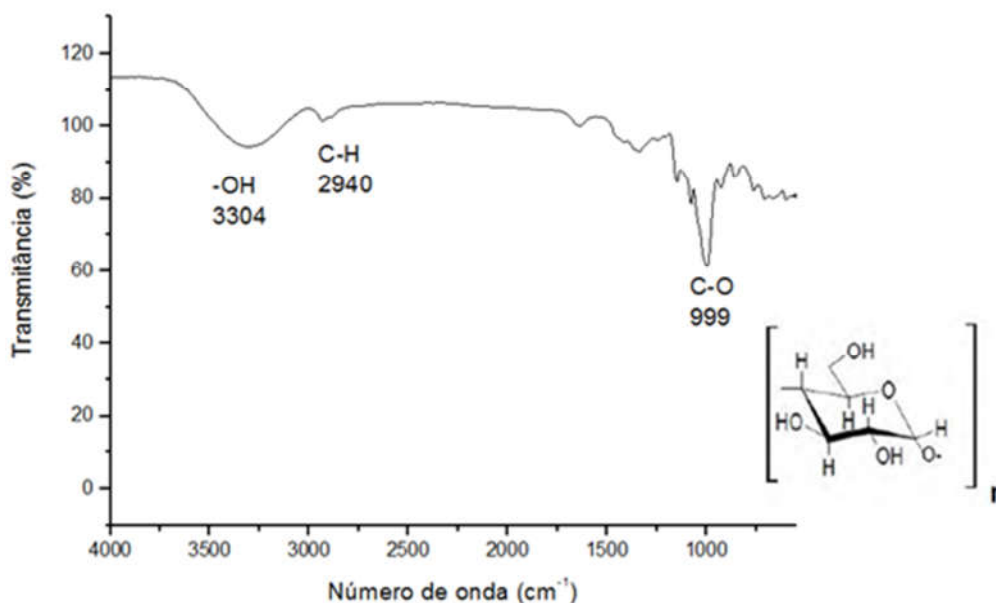
Fonte: Autor (2017).

A síntese I apresentou um rendimento de aproximadamente 49%. Para as sínteses II e III, o rendimento obtido foi baixo, devido a obstáculos, como vedação do sistema e controle da temperatura, encontrados durante o processo de execução da reação e/ou purificação.

5.2 Espectroscopia no infravermelho (IV)

O espectro no infravermelho do amido nativo (Figura 17) apresentou uma larga banda em 3304 cm^{-1} , atribuída ao estiramento axial de hidroxila (O-H); um pico em 2940 cm^{-1} , relativo ao estiramento axial de C-H e um pico em 999 cm^{-1} , devido ao estiramento axial de C-O de éter (DIAS, 2014).

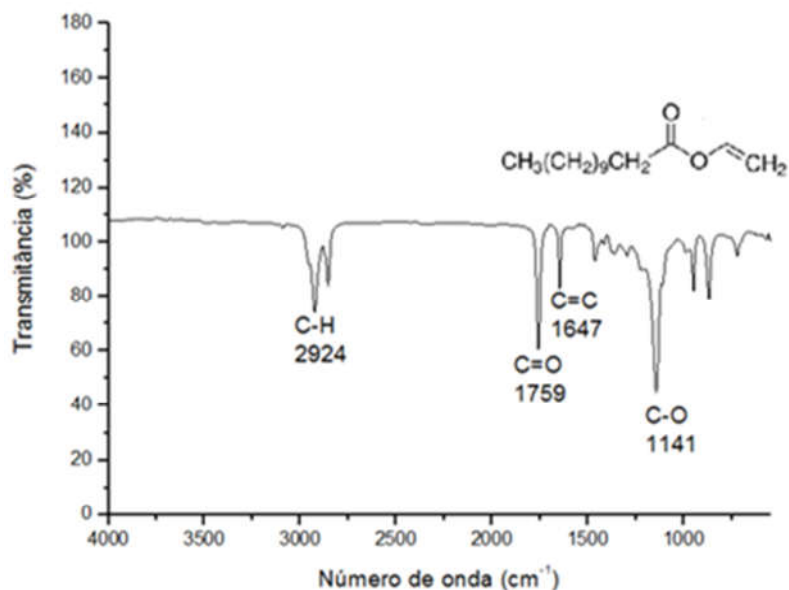
Figura 17 - Espectro de transmitância no infravermelho do amido nativo.



Fonte: Autor (2017).

O espectro para o laurato de vinila (Figura 18) exibiu absorções em 2924 e 2854 cm^{-1} , devido ao estiramento axial assimétrico e simétrico de C-H, respectivamente. O sinal em 1759 cm^{-1} foi atribuído à carbonila de éster vinílico, que apresenta valores acima da média dos ésteres normais devido à insaturação vizinha ao grupo C-O. A absorção em 1647 cm^{-1} está relacionada à deformação axial C=C, enquanto que a absorção observada em 1141 cm^{-1} é referente à deformação axial de C-O de ésteres de vinila.

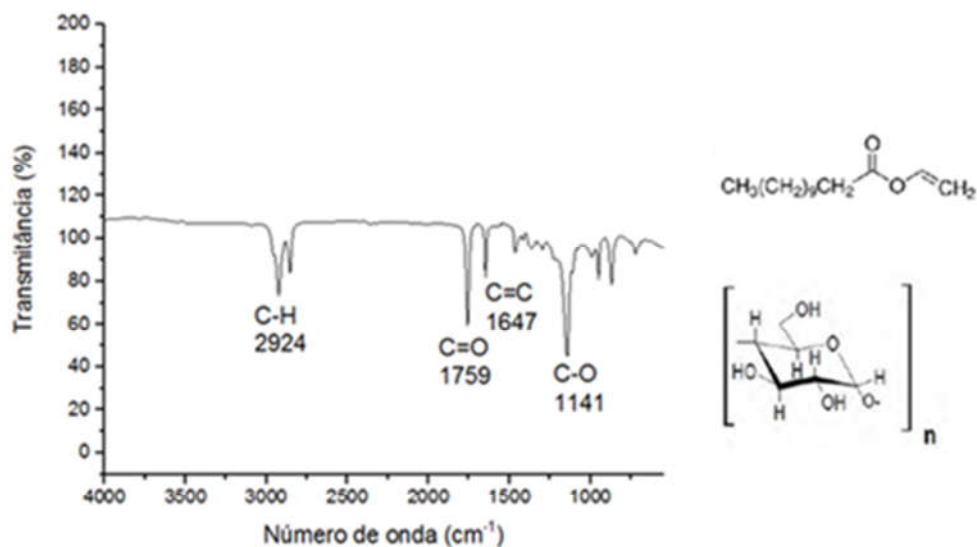
Figura 18 - Espectro de transmitância no infravermelho do reagente laurato de vinila.



Fonte: Autor (2017)

O espectro da mistura física entre o amido e o laurato de vinila na proporção molar de 3:1 (Figura 19) apresentou apenas os picos característicos do LV, provavelmente, em função da grande quantidade do LV na mistura.

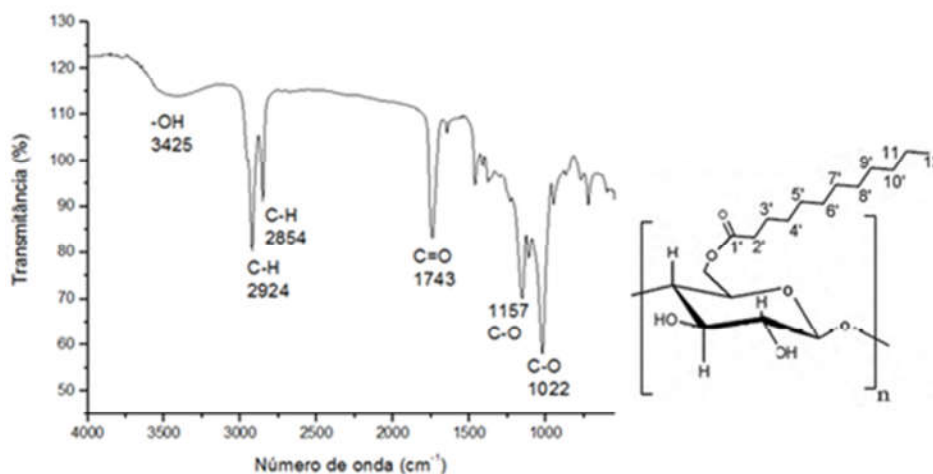
Figura 19 - Espectro de transmitância no infravermelho da mistura física (amido/LV).



Fonte: Autor (2017)

A modificação do laurato de amido I, foi confirmada por IV (Figura 20) pelo aparecimento da banda de carbonila de éster saturado em 1743 cm^{-1} , ao contrário da carbonila de éster vinílico para o laurato de vinila em 1759 cm^{-1} . Além disso, foi possível observar picos característicos do amido em 3425 cm^{-1} , relativo ao estiramento axial da hidroxila e em 1022 cm^{-1} , atribuído ao estiramento de C-O de éter. Os picos em 2924 e 2854 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento axial assimétrico e simétrico de C-H, tanto do amido quanto do laurato, e o pico a 1157 cm^{-1} é relativo ao estiramento axial de C-O de éster saturado.

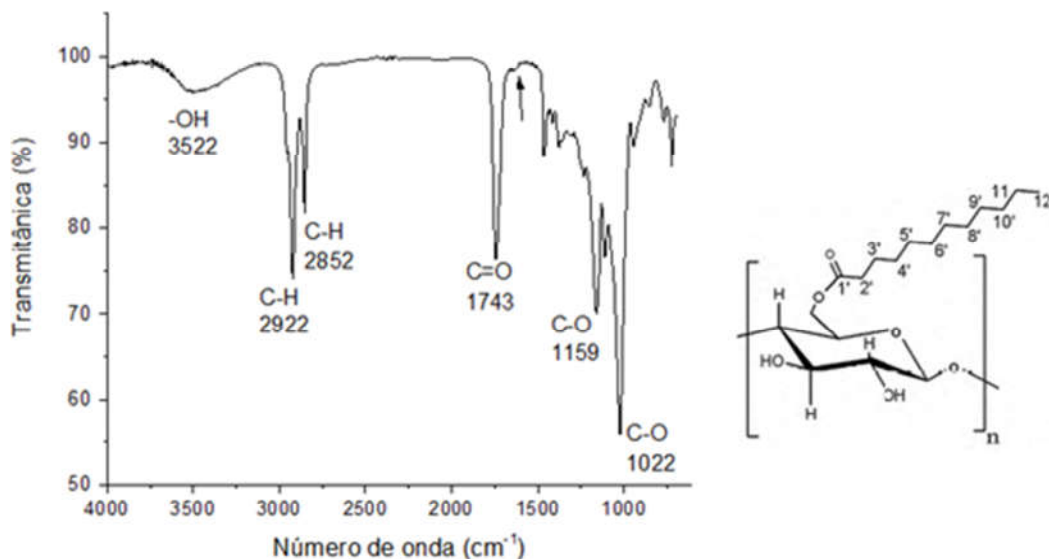
Figura 20 - Espectro de transmitância no infravermelho do laurato de amido (Síntese I).



Fonte: Autor (2017)

A partir do resultado de espectroscopia para o laurato de amido I, foi possível observar a presença de um pequeno pico em 1647 cm^{-1} , que possivelmente está relacionado à deformação axial C=C, indicativo de resquícios de laurato de vinila que não reagiu e não foi removido durante o processo de purificação. Com base nesse dado, o produto foi purificado novamente, mas agora com álcool isopropílico. O espectro no IV do laurato de amido I* (Figura 21) mostrou que o pico referente a C=C praticamente desapareceu.

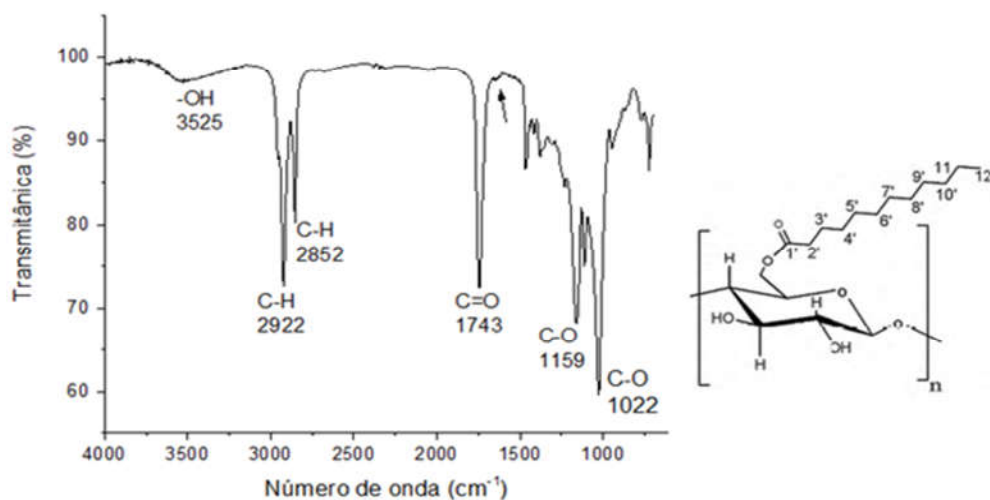
Figura 21 - Espectro de transmitância no infravermelho do laurato de amido I*



Fonte: Autor (2017)

Na síntese do laurato de amido II, o aumento no tempo de reação foi um fator relevante no processo de conversão do amido, pois, com o mesmo processo de purificação do polímero da Figura 20, o pico C=C em 1647 cm^{-1} foi pouco evidente para esse produto com 4 horas de reação, indicando que uma maior quantidade de LV foi consumida durante a reação. Os trabalhos publicados sobre a síntese de ésteres de amido geralmente utilizam tempo de reação de 24 horas, para garantir conversão máxima de produto. Entretanto, o espectro mostrado na Figura 22 sugere que menores tempos de reação podem ser suficientes para obtenção de graus de modificação semelhantes, com menor gasto de nitrogênio gasoso, energia e tempo. No espectro do polímero obtido pela síntese II (Figura 22), com uma hora a mais de reação que a síntese I, também há a presença da banda de carbonila de éster saturado em 1743 cm^{-1} , indicando que houve modificação do amido. Igualmente se observam absorções características do amido em 3525 cm^{-1} , relativo ao estiramento axial da hidroxila e em 1022 cm^{-1} , atribuído ao estiramento de C-O de éter. Os picos em 2922 e 2852 cm^{-1} são característicos do estiramento axial assimétrico e simétrico de C-H, tanto do amido quanto do laurato, e a absorção em 1159 cm^{-1} é relativo ao estiramento axial de C-O de éster saturado.

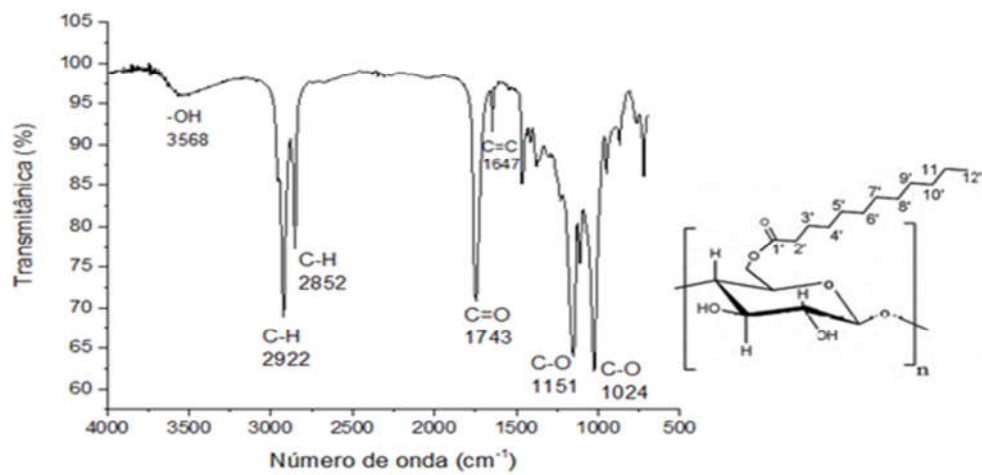
Figura 22- Espectro de transmitância no infravermelho do laurato de amido II



Fonte: Autor (2017)

O espectro no IV do produto laurato de amido III (Figura 23), que foi feito com a maior proporção LV/ mero de amido e três horas de reação, apresenta perfil semelhante aos perfis discutidos anteriormente para os lauratos de amido obtidos nas outras sínteses, com a banda de carbonila de éster saturado em 1743 cm⁻¹ indicando que houve modificação do amido. Entretanto, o pico em 1647 cm⁻¹ referente à ligação C=C associada ao LV, sugere que grande quantidade de éster vinílico permaneceu mesmo após a purificação com metanol. Isso pode ter ocorrido em função da purificação não ter obtido o sucesso esperado.

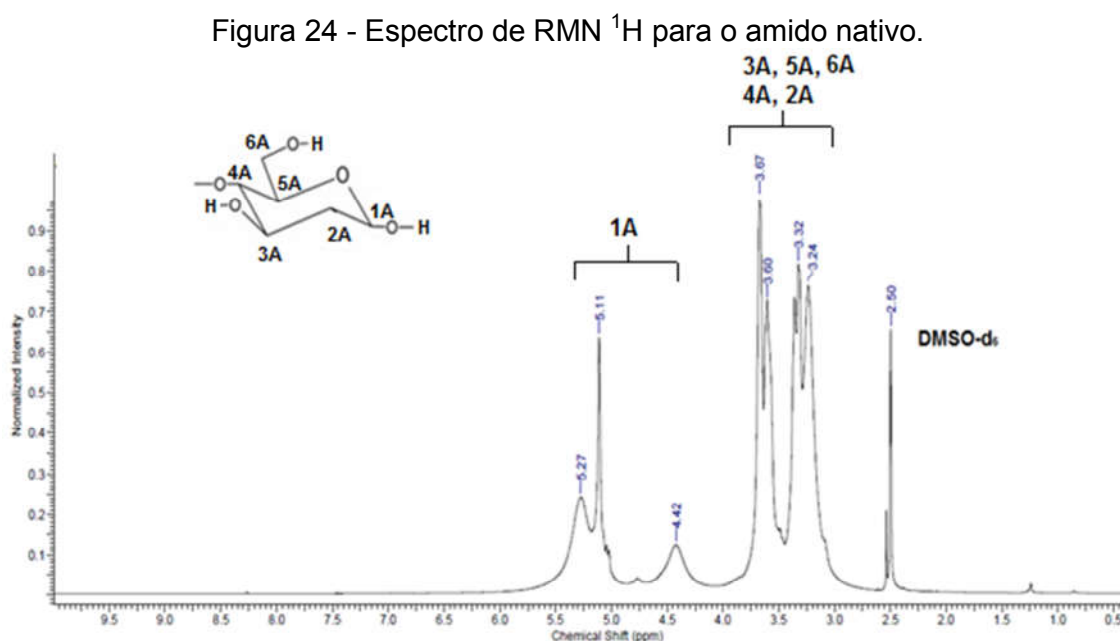
Figura 23 - Espectro de transmitância no infravermelho do laurato de amido III



Fonte: Autor (2017)

5.3 Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

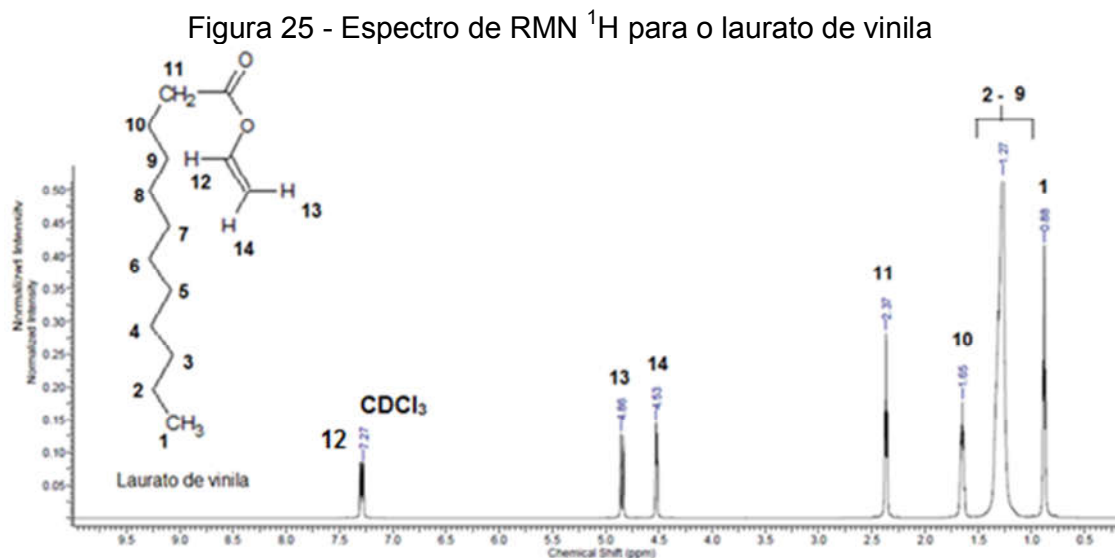
A Figura 24 exibe o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) para o amido nativo em DMSO deuterado (2,5 ppm). Os picos do polissacarídeo, que podem ser observados na região compreendida entre 3,24 – 5,27 ppm, são largos e sobrepostos e são referentes aos sete prótons associados à unidade de D-glicose (JUNISTIA et al., 2008; DIAS, 2014). Por meio da análise feita no espectro do amido nativo foi possível atribuir o deslocamento químico em 3,32 ppm ao hidrogênio na posição 4A, 3,67 ppm para o 3A, 3,6 ppm para 5A, 3,24 ppm para o 2A, 3,36 para o 6A e 5,11 para o 1A (CHI et al., 2008; Zarski, 2016; NAMAZI; FATHI; DADKHAH, 2011).



Fonte: Autor (2017)

O espectro de RMN de hidrogênio para o laurato de vinila é apresentado na Figura 25. O deslocamento químico em 0,88 ppm é referente ao hidrogênio da metila (CH_3). Os hidrogênios do grupo CH_2 vizinho à carbonila se encontram mais afastados, em 2,37 ppm, enquanto que os demais hidrogênios metilênicos aparecem em 1,27 ppm. Na faixa 4,53 – 4,86 ppm estão presentes os hidrogênios terminais do carbono insaturado $=\text{CH}_2$ e o hidrogênio do carbono da dupla adjacente ao oxigênio

encontra-se em 7,27 ppm, possivelmente sobreposto com o solvente o CDCl_3 (DUTRA, 2016).



Fonte: Autor (2017)

Os espectros de RMN ^1H das Figuras 26 e 27 para o laurato de amido revelam a presença de prótons da estrutura glicosídica entre 3,5 e 5,5 ppm, que também são encontrados no espectro de RMN ^1H do amido nativo. Deslocamento químico em 0,88 ppm que aparece como um triplete, ocorre devido à presença dos três prótons do grupo metílico ($-\text{CH}_3$) terminal da cadeia do laurato, que não aparece no espectro do amido nativo (ABURTO et al., 1999; JUNISTIA et al., 2008). Grupos metilênicos da cadeia do laurato foram detectados entre 1-2,6ppm.

Utilizando os valores das integrais absolutas da metila do laurato e do hidrogênio anomérico 1A, calculadas automaticamente pelo software utilizado, do espectro do laurato de amido, o grau de modificação química (GMQ) foi calculado (Equação 1).

$$GMQ = \frac{I_{CH_3}}{3 \times I_{H \text{ anomérico}}} \quad \text{Equação 1}$$

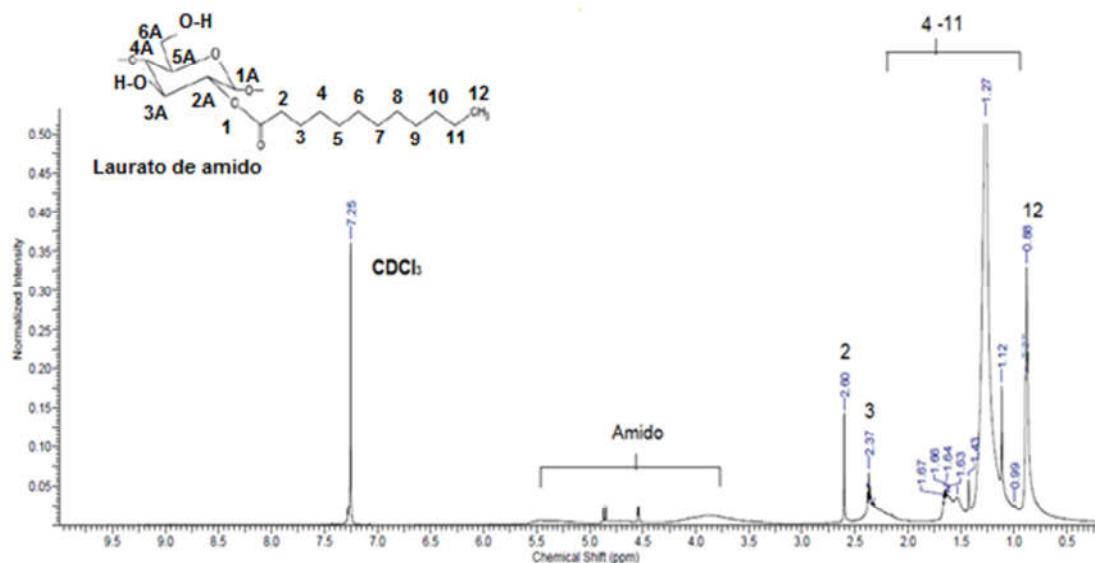
I_{CH_3} - Integral do hidrogênio da metila utilizado, a 3,39 ppm.

$I_{H \text{ anomérico}}$ - Integral do hidrogênio anomérico utilizado como referência, a 1ppm.

A partir da Equação 1, o valor encontrado para grau de modificação química (GMQ) foi de 1,13, para o laurato de amido obtido na síntese 1.

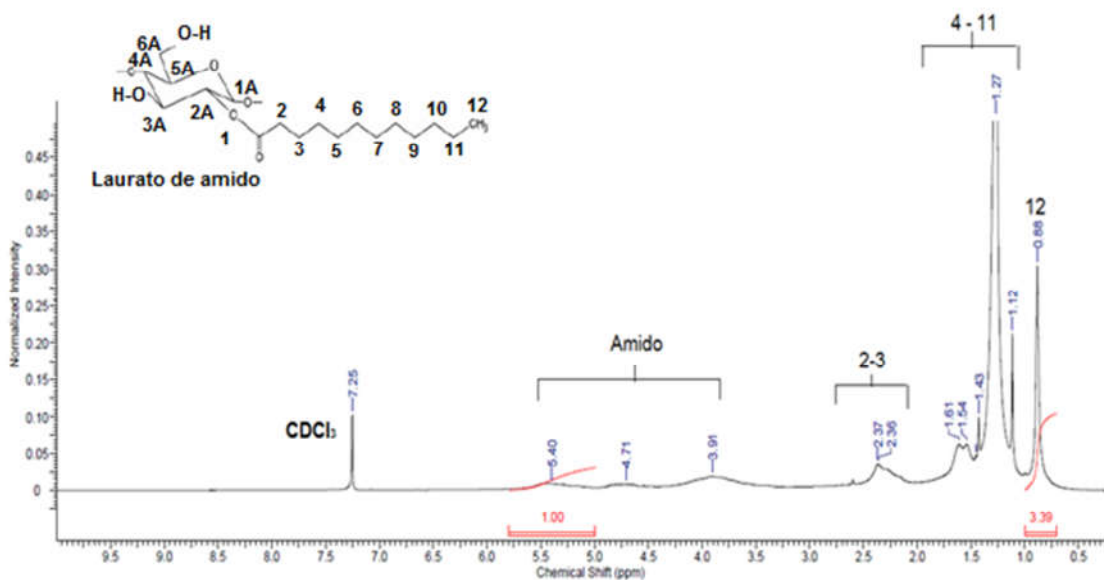
Os deslocamentos químicos encontrados nos espectros do laurato de amido I e o laurato de amido I* foram essencialmente os mesmos. Não foi possível realizar a espectrometria de ressonância magnética nuclear para as sínteses II e III, devido ao baixo rendimento obtido nessas sínteses.

Figura 26 - Espectro de RMN 1H para o laurato de amido I.



Fonte: Autor (2017)

Figura 27 - Espectros de RMN ^1H para o laurato de amido I*.



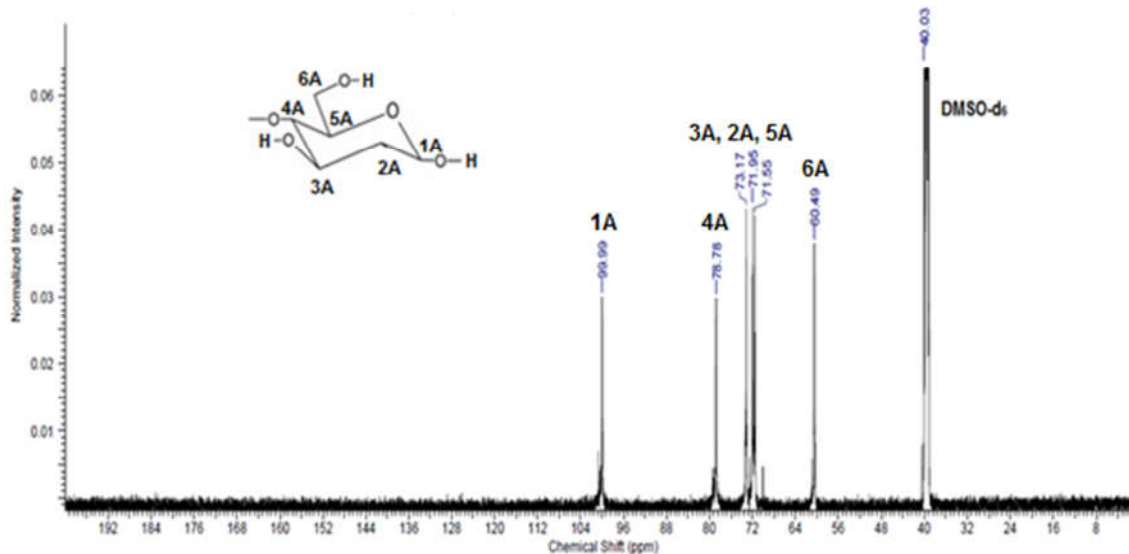
Fonte: Autor (2017)

5.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C)

O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono-13 do amido nativo (Figura 28) apresentou deslocamentos na faixa 60,49 – 99,99 ppm. As atribuições para cada pico estão apresentadas no espectro e estão de acordo com a literatura (JUNISTIA et al., 2008).

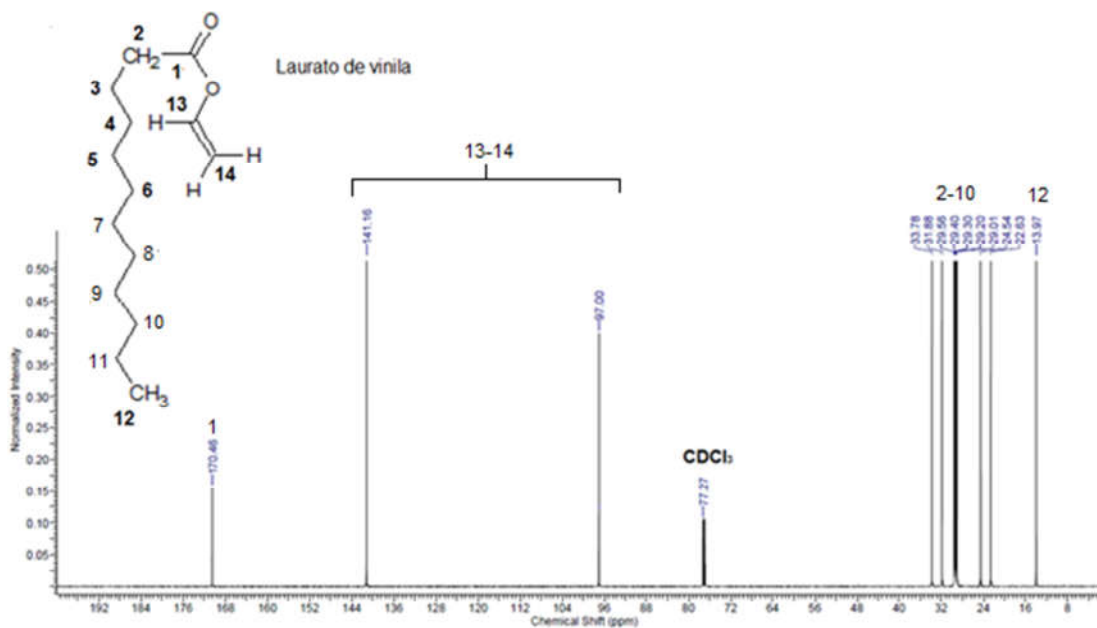
Da mesma forma, no espectro de RMN de carbono-13 do laurato de vinila (Figura 29) foram observados os picos referentes aos carbonos 2-12 na faixa de 13-34 ppm, um pico em 97 e 141 ppm, referentes aos carbonos 13 e 14 e um pico em 170 ppm pertencente ao carbono da carbonila do éster.

Figura 28 - Espectro de RMN ^{13}C para o amido nativo.



Fonte: Autor (2017)

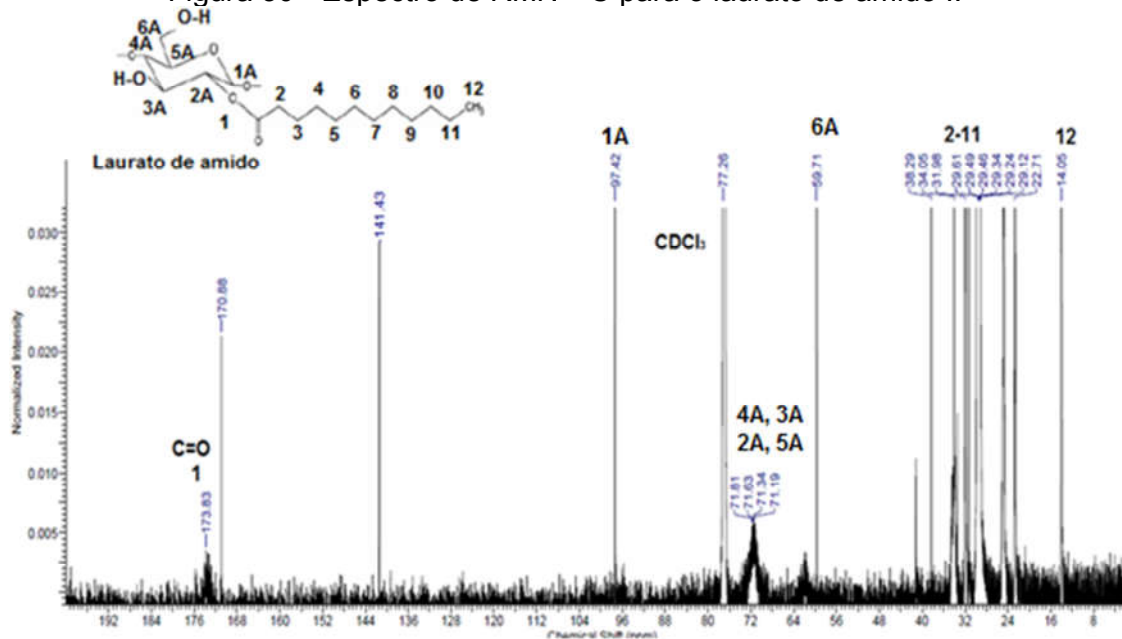
Figura 29 - Espectro de RMN ^{13}C para o laurato de vinila.



Fonte: Autor (2017)

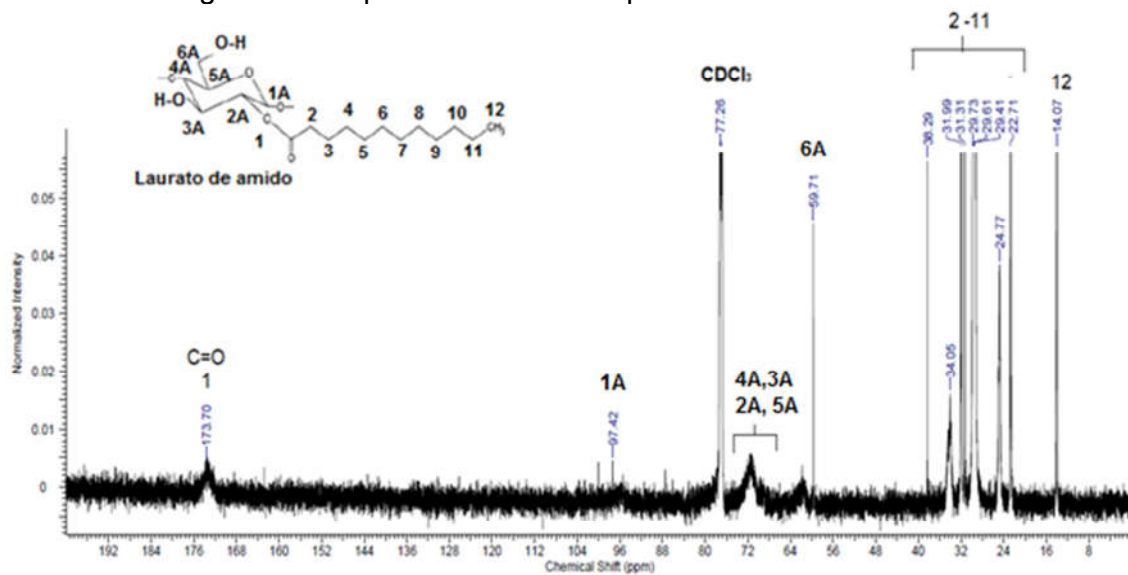
Nos espectros de RMN ^{13}C do laurato de amido I (Figura 30) são claramente visíveis os sinais de carbono saturado da cadeia do laurato de vinila com deslocamento químico na faixa 14-38 ppm (JUNISTIA et al., 2008). Os picos dos carbonos 2A, 3A, 4A e 5A do laurato de amido são alargados e sobrepostos. Os carbonos 1A e 4A são consideravelmente deslocados em comparação com o amido nativo. Para o amido nativo, o carbono da posição 1A tem um deslocamento de 99,99 ppm e na posição 4A em 78,78 ppm, mas para os lauratos de amido sintetizados o deslocamento químico do carbono 1A é de 97,42 ppm e para o carbono 4A é de 71,48 ppm. Esse mesmo fenômeno também foi observado por Dicke (2004) para o acetato de amido; e por Junistia et al. (2008) para o laurato de amido e estearato de amido derivados do amido de milho. O espectro do laurato de amido I apresentou picos em 141 e 170 ppm, semelhantes aos sinais de C=C e C=O do laurato de vinila, o que indica a presença de laurato de vinila como impureza, conforme também observado por infravermelho. Além disso, é possível observar um sinal em 173 ppm, que pode ser atribuído à carbonila do laurato de amido. Após a purificação com o álcool isopropílico, os picos em 141 e 170 ppm desapareceram, evidenciando a remoção do LV que não reagiu (Figura 31). Esses dados indicam claramente que a reação de esterificação com laurato de vinila foi bem sucedida.

Figura 30 - Espectro de RMN ^{13}C para o laurato de amido I.



Fonte: Autor (2017)

Figura 31 - Espectro de RMN ^{13}C para laurato de amido I*

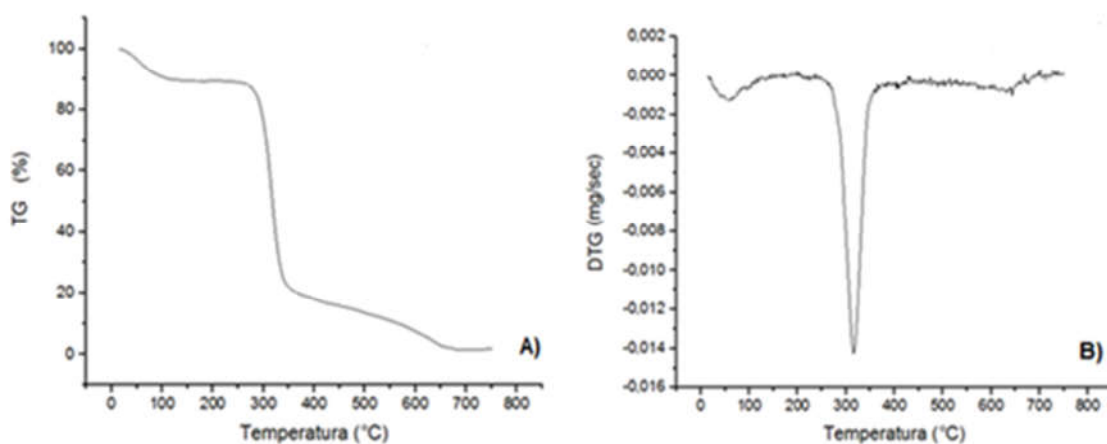


Fonte: Autor (2017)

5.5 Análise termogravimétrica (TG)

O amido apresentou diminuição de massa de 10% em torno dos 100 °C, em função da perda de água, indicando que a amostra é higroscópica. Após a eliminação da umidade, o amido apresentou uma etapa de degradação com perda de 70% na faixa 262 – 361°C, com um pico máximo de DTG em 315°C, característico para degradação de polissacarídeos e uma segunda etapa de degradação de resíduos em torno de 20% (Figura 32).

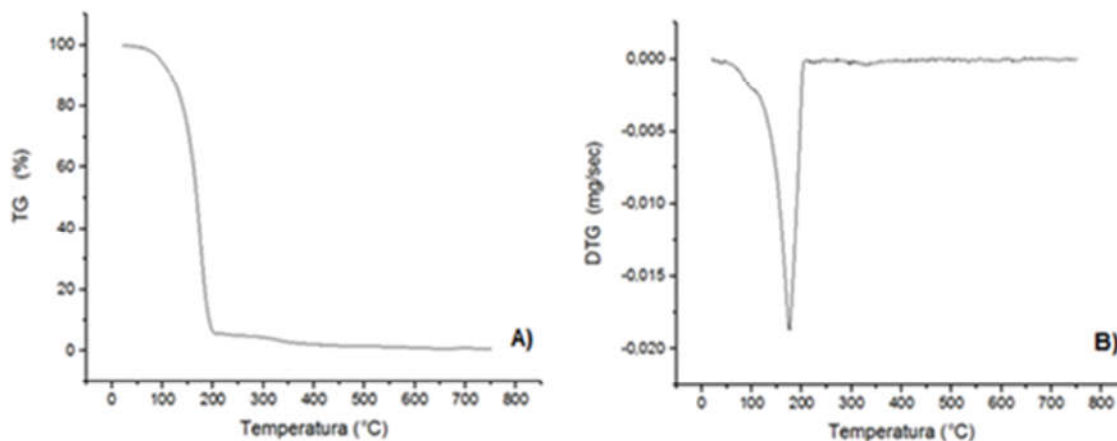
Figura 32 - Termogramas do amido nativo (a) TG e (b) DTG.



Fonte: Autor (2017)

O laurato de vinila (Figura 33) apresentou apenas uma etapa de perda de massa, na faixa 82 – 207°C, com um pico de DTG em 175°C, devido ao processo de vaporização (volatilização) do LV.

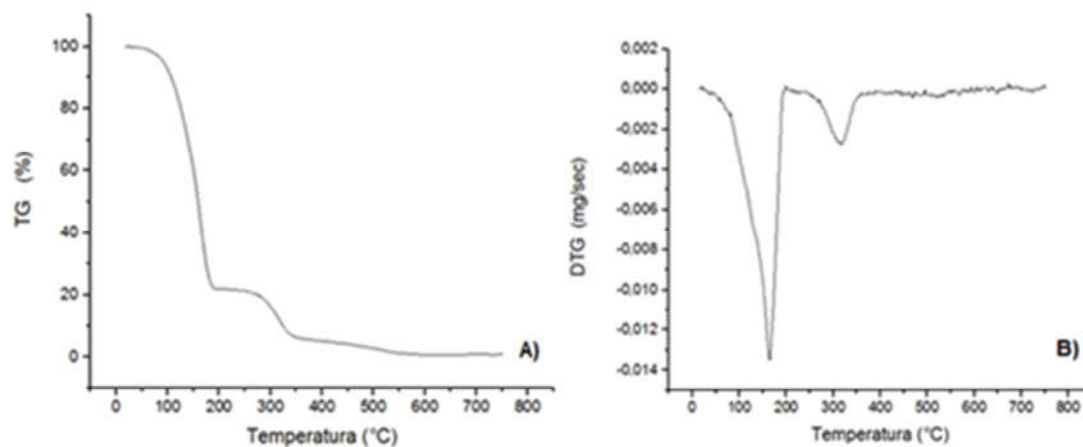
Figura 33 - Termogramas do reagente laurato de vinila (a) TG e (b) DTG.



Fonte: Autor (2017)

A mistura física entre o amido nativo e o LV na proporção molar de 3:1(Figura 34) apresentou duas etapas de degradação, nas faixas 60 – 198°C e 266 – 363°C, com picos de perda de massa em 165°C e 315°C, respectivamente. O primeiro pico foi bem mais intenso com uma perda de massa por volatilização em torno de 80%, em função da grande quantidade de laurato de vinila na mistura. O segundo pico apresenta uma perda de massa de 18% referente à degradação do amido. Além disso, os eventos térmicos obtidos para a mistura física são muito próximos aos encontrados para o amido e o laurato de vinila separados, indicando que não há uma melhora nas propriedades térmicas do produto quando é feita uma mistura física entre essas substâncias.

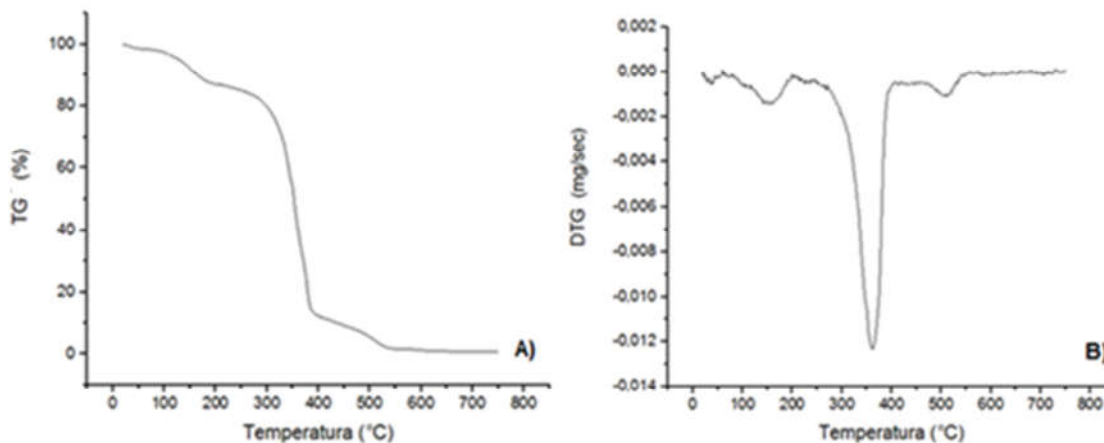
Figura 34 - Termogramas da mistura física (amido/ LV) (a) TG e (b) DTG.



Fonte: Autor (2017)

Diferentemente do amido nativo, que possui perda de massa em torno dos 100°C, devido à eliminação de água contida na amostra, seu derivado, laurato de amido I, apresentou pouca variação de massa nessa faixa de temperatura devido ao seu maior caráter hidrofóbico, fato que está diretamente relacionado com os resultados de IV para o laurato de amido de que houve uma modificação química (Figura 35). Para o laurato de amido I foi possível observar três etapas de degradação. A primeira com 15% de perda de massa, na faixa 115 a 196°C, com pico de DTG em 155°C, pode ter ocorrido pela presença de laurato de vinila não reagido, ainda presente na matriz polimérica do laurato de amido. A segunda e principal etapa de degradação ocorreu na faixa 272 a 407°C com uma perda de massa de 70% e um pico em 360°C, valores superiores aos observados para o amido nativo, indicando um aumento na estabilidade térmica do amido quando ele é esterificado com o laurato. Isso ocorreu, provavelmente, devido à menor quantidade de hidroxilas, o aumento da massa molar e do número de ligações covalentes após a esterificação (ABURTO, 1999; DIAS, 2014; MULAJNA et al., 2010). A terceira etapa com 15% de degradação ocorreu na faixa 472 a 548°C, com pico em 512°C, e pode ser atribuída aos grupos metileno dos ésteres. Esta fase é semelhante à decomposição do polietileno de baixa densidade (PEBD), que contém apenas os grupos metileno (ABURTO, 1999).

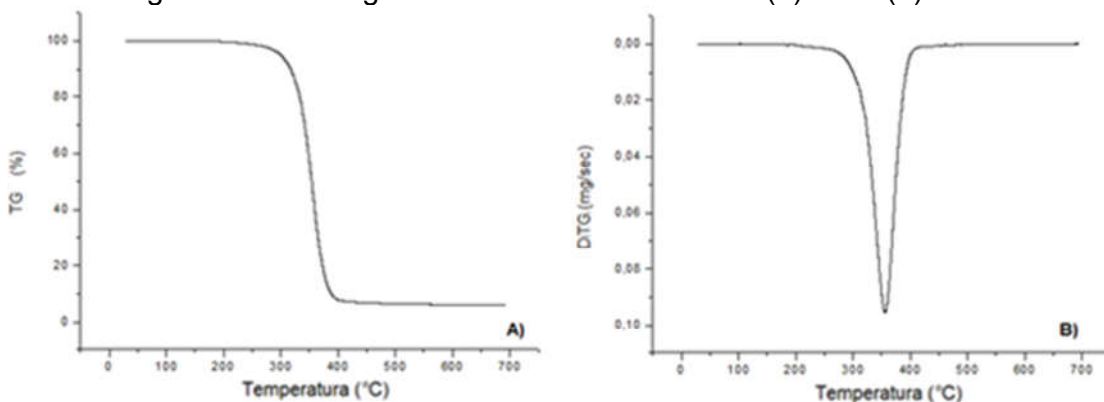
Figura 35 - Termogramas do laurato de amido I (a) TG e (b) DTG.



Fonte: Autor (2017)

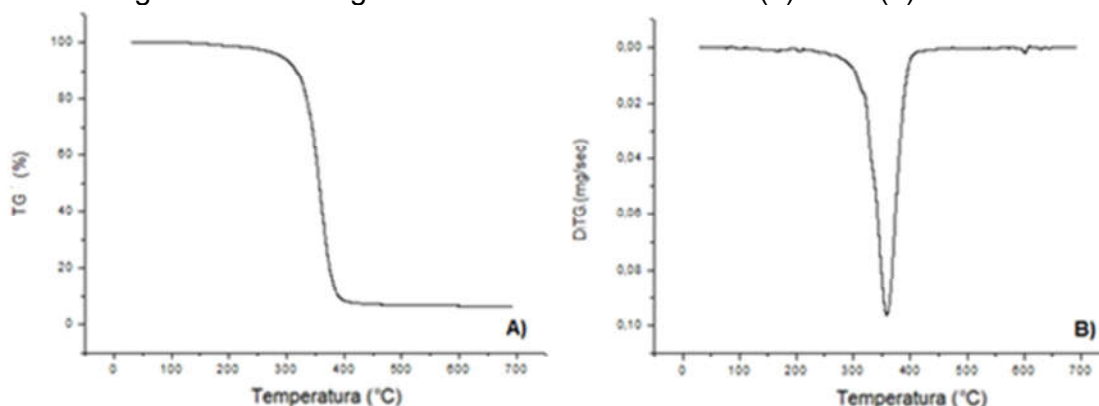
Para o laurato de amido I*, é possível observar que esse produto não apresenta perda de massa em torno dos 100°C, corroborando com os resultados de IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C de que essa etapa de purificação obteve êxito na remoção do LV residual (Figura 36). Esse laurato de amido apresenta uma estabilidade térmica até aproximadamente 300°C uma única etapa de degradação na faixa de 270 – 411°C. Comportamento semelhante foi obtido no termograma do laurato de amido II (Figura 37) com apenas uma etapa de degradação no intervalo 274 – 406°C, mostrando que ambos os lauratos apresentam maior estabilidade térmica em relação ao amido não modificado.

Figura 36 - Termogramas do laurato de amido I*(a) TG e (b) DTG.



Fonte: Autor (2017)

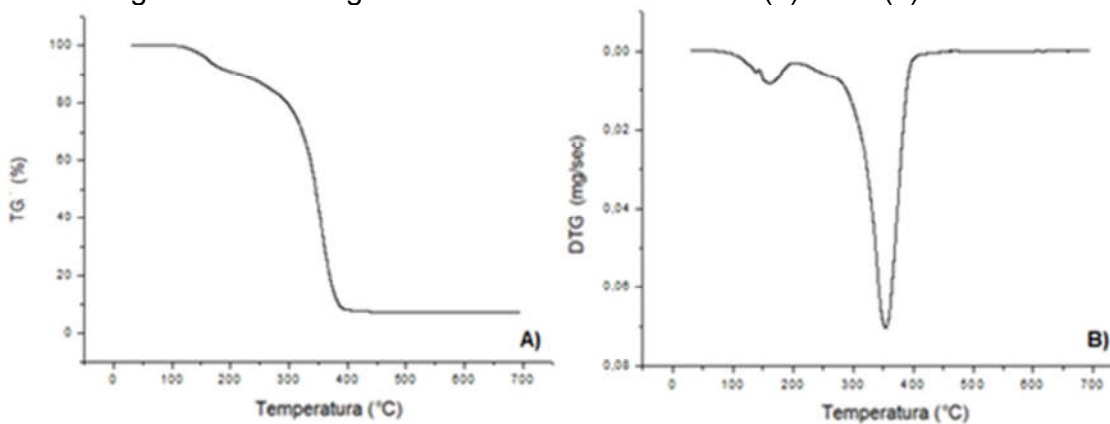
Figura 37 - Termogramas do laurato de amido II (a) TG e (b) DTG.



Fonte: Autor (2017)

O laurato de amido III (Figura 38) exibe duas etapas de degradação. A primeira etapa na faixa 106-120°C com uma perda de massa de aproximadamente 10%, pode ser associada ao LV presente na matriz polimérica que não foi suficientemente removido durante a purificação. A segunda etapa com perda de massa em torno de 90%, na faixa 268 – 408°C é característica do amido quimicamente modificado obtido nas demais sínteses. Apesar desse laurato derivado de amido apresentar laurato de vinila como impureza, sua estabilidade térmica é superior ao amido sem modificação química. Sendo assim, a análise térmica corrobora com os resultados obtidos nas caracterizações anteriores, que confirmam a modificação química.

Figura 38 - Termogramas do laurato de amido III (a) TG e (b) DTG.



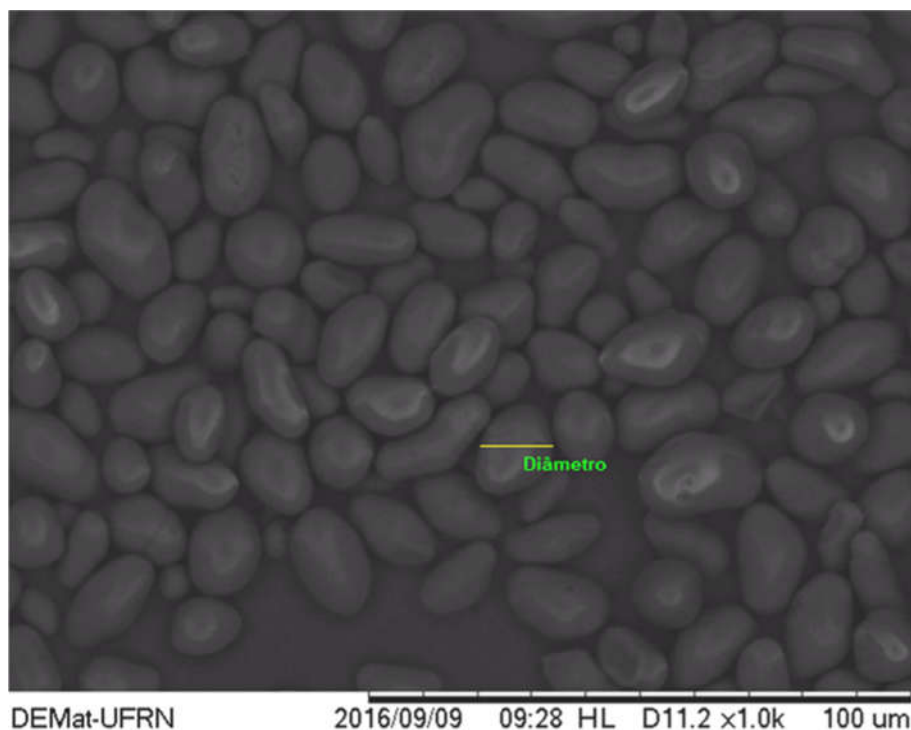
Fonte: Autor (2017)

5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O formato (redondo, oval, poliédrico), o tamanho de partícula (2 a 100 μm) e a distribuição de tamanho da partícula (unimodal, bimodal, trimodal) dos grânulos de amido são características da sua origem botânica (DENARDINI e DA SILVA, 2008)

Ao estudar a morfologia do amido extraído de caroços de manga da variedade *Tommy Atkins*, observou-se que o tamanho dos grânulos ficou na faixa de 5 a 12 μm , com diâmetro médio de 10,6 μm , caracterizando esse grão como pequeno de formato oval e superfície bastante lisa (Figura 39), semelhante à morfologia encontrada na literatura para a mesma variedade de amido de manga.

Figura 39 - Fotomicrografia de MEV do amido extraído com aumento de 1000x.



Fonte: Autor (2017)

Segundo Rocha et al. (2008) *apud* Parker e Ring (2001), os grânulos de amido estão organizados em regiões cristalinas e amorfas, com uma gradual transição de fases. A região cristalina é constituída de cadeias laterais da

amilopectina, enquanto que as regiões amorfas são formadas por pontos de ramificação e amilose.

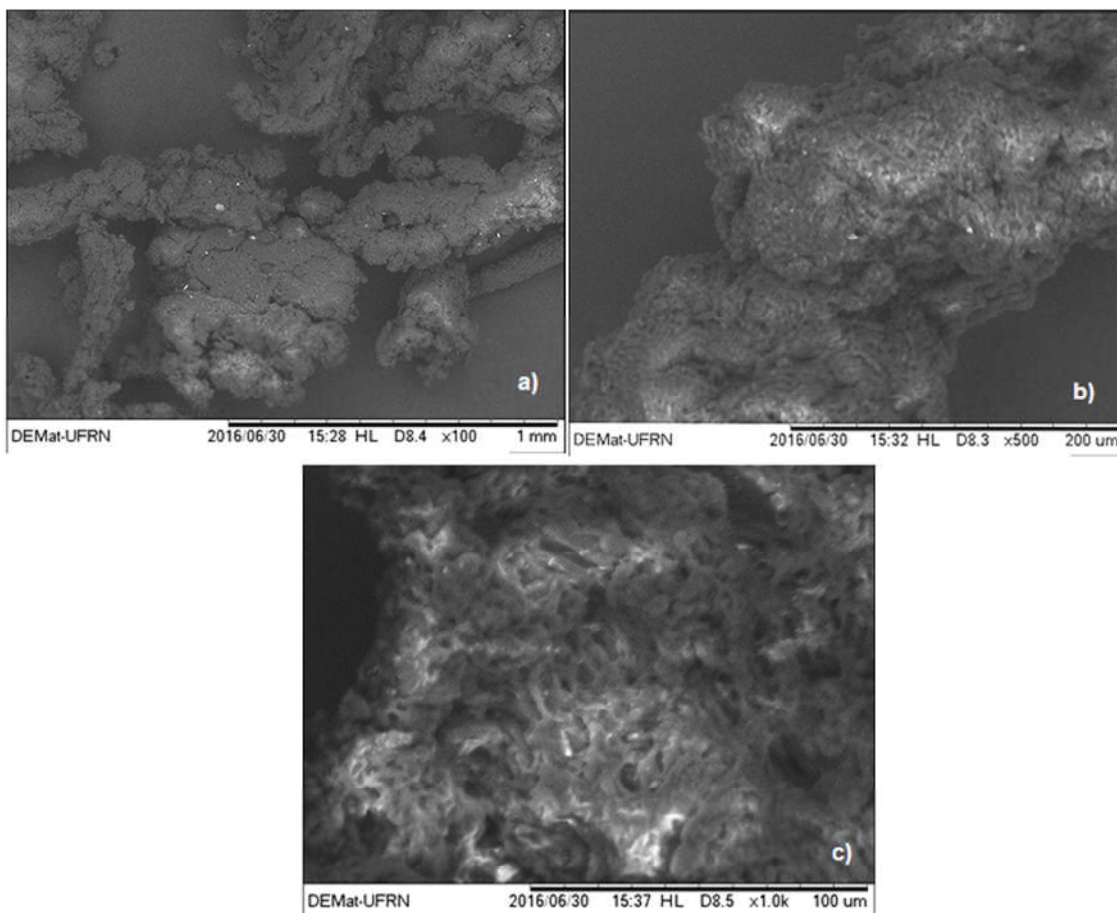
Segundo Fang *et al.* (2004) a modificação homogênea de amido depende da desestruturação dos grânulos de amido e a dispersão efetiva dos componentes desse polímero, a amilose e a amilopectina. Dessa forma, os locais reativos (grupos hidroxila) dos polímeros se tornam mais acessíveis aos reagentes eletrofilicos.

Com a esterificação do amido, o produto obtido passou a apresentar aspecto amorfo (Figuras 20, 21 e 22), o que pode estar relacionado à perda de cristalinidade da amilopectina. Efeito semelhante foi observado na literatura na gelificação do amido, pelo aquecimento e fusão dos domínios cristalinos da amilopectina (FANG *et al.*, 2004)

A análise da microscopia do laurato de amido I (Figura 40) mostrou que a estrutura inicial de grânulo foi completamente perdida, apresentando características de um material totalmente desestruturado, mesmo sem ter sido submetido a nenhum processo mecânico ou térmico de desestruturação granular, a não ser a própria reação.

Devido à modificação química do amido ter ocorrido em meio homogêneo, com o amido solúvel no meio, o laurato teve acesso aos grupos reativos do amido, afastando as cadeias e desfazendo os domínios cristalinos da amilopectina. Portanto, há ausência de grãos arredondados (que possuem esse formato em função dos domínios cristalinos). Segundo Junistia *et al.* (2009) esse aspecto amorfo é um indicativo de um elevado grau de modificação química.

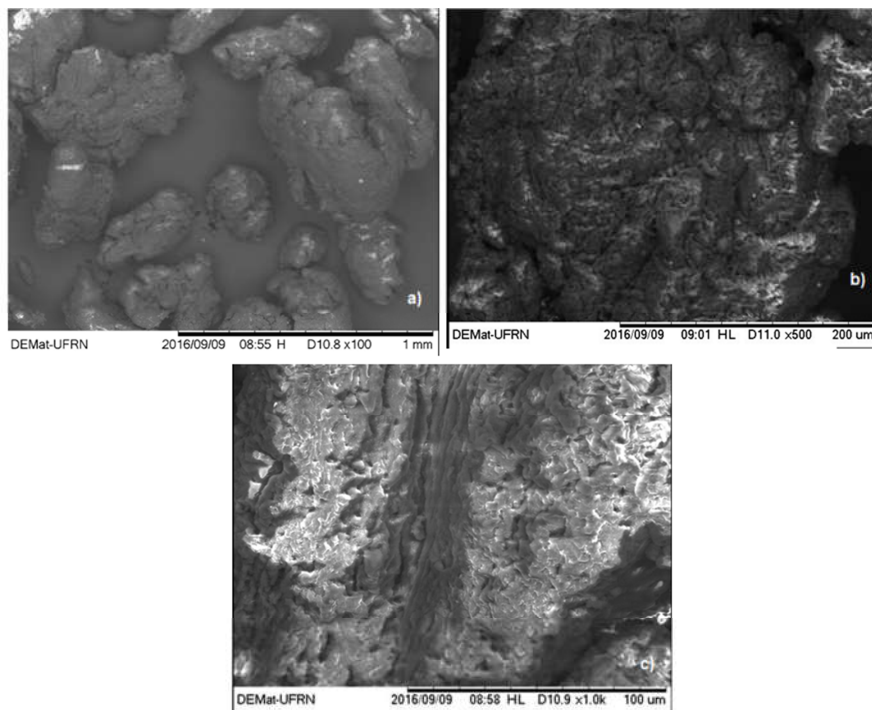
Figura 40 - Fotomicrografia para o laurato de amido I com aumentos de a) 100x b) 500x e c) 1000x



Fonte: Autor (2017)

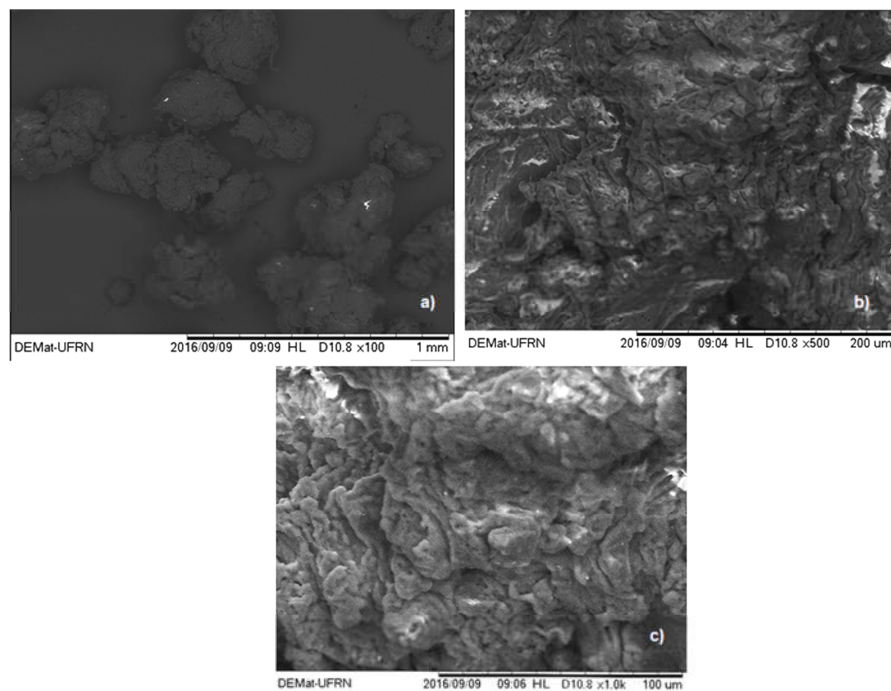
O mesmo aspecto desestruturado, como uma massa não contínua, em forma de espuma totalmente amorfa ou sem a presença de grânulos foi observado para o laurato de amido I* (Figura 41). Comportamento semelhante é observado para o laurato de amido II (Figura 42) com ausência de contorno de grão e aspecto de espuma.

Figura 41 - Fotomicrografia para o laurato de amido (síntese I duas vezes purificada) com aumentos de a) 100x b) 500x e c) 1000x



Fonte: Autor (2017)

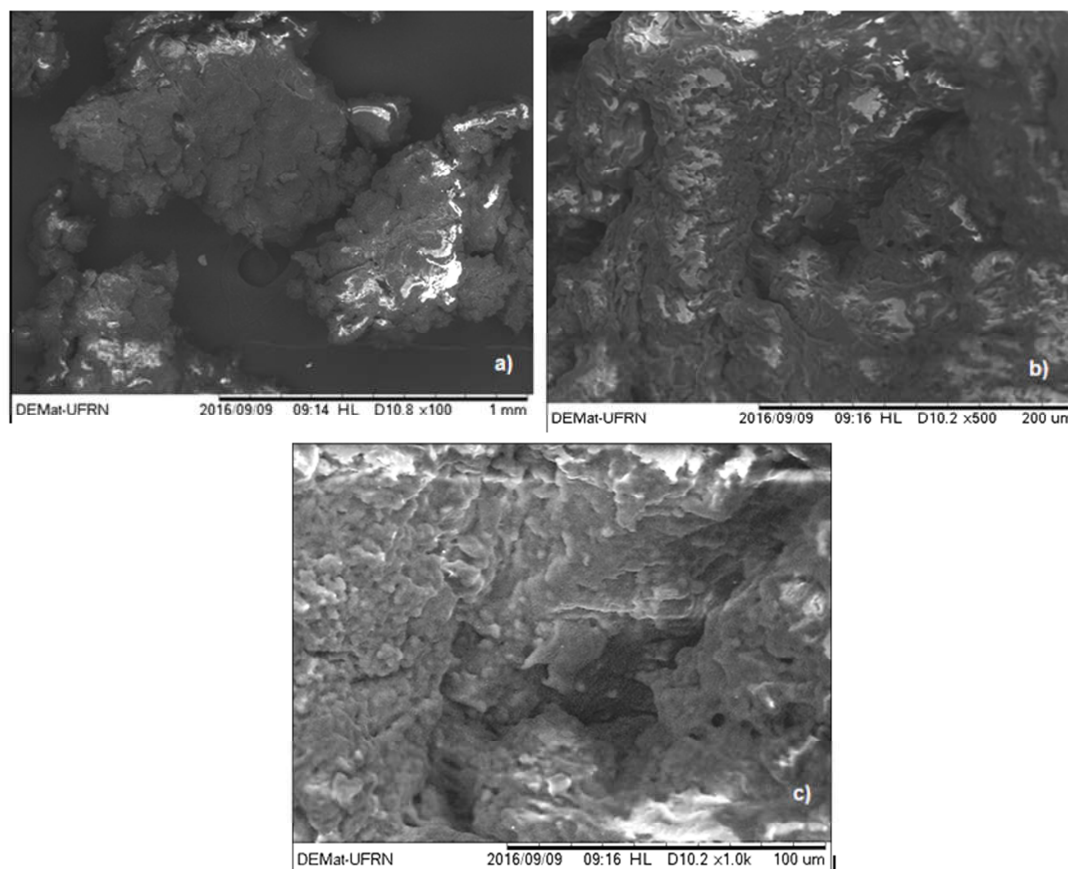
Figura 42 - Fotomicrografia para o laurato de amido II com aumentos de a) 100x b) 500x e c) 1000x



Fonte: Autor (2017)

Contudo, com o aumento da proporção de LV (5 mols de laurato/ 1 mol de mero de amido) no meio reacional, promoveu-se uma intensificação dos aglomerados (Figura 43), com relação aos observados nas sínteses anteriores, e os agregados de partículas se apresentaram de forma mais densa. Esse aumento dos agregados de partículas pode ser justificado pela presença de uma maior quantidade de LV não reagido, que estaria adsorvido na superfície das partículas, unindo-as.

Figura 43 - Fotomicrografia para o laurato de amido III com aumentos de a) 100x b) 500x e c) 1000x



Fonte: Autor (2017)

5.7 Testes de solubilidade

Segundo DIAS (2014) *apud* SOUZA (2005) os testes de solubilidade determinam a hidrofiliidade ou lipofiliidade de um composto, baseando-se no contato entre um solvente e uma macromolécula. A macromolécula é colocada em contato com solventes de polaridades diferentes e o grau de afinidade entre soluto e solvente classifica o polímero como solúvel, não solúvel ou parcialmente solúvel, de acordo com o número de fases formadas.

A incorporação de segmentos hidrofóbicos na estrutura molecular de biopolímeros é capaz de alterar significativamente a solubilidade destes compostos (DIAS *et al.*, 2013). A Tabela 8 mostra os resultados do teste de solubilidade para o amido nativo, laurato de vinila e o laurato de amido da síntese I em água, DMSO, tolueno, clorofórmio, óleo mineral bruto e óleo mineral puro.

A inserção de cadeias de hidrocarbonetos na estrutura de polissacarídeo, que foi confirmada por meio das caracterizações por IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C , permitiu a obtenção de um polímero insolúvel em água e DMSO, que são os solventes mais polares e que solubilizam o amido nativo. A literatura relata que a solubilidade em água de amidos acetilados começa a decrescer para valores de GMQ superiores a 1, provavelmente devido ao aumento da hidrofobicidade dos grupos acetil (SHOGREN; BISWAS, 2006). Comportamento semelhante é observado para o laurato de amido I obtido nesse estudo, que se mostrou insolúvel em água devido à inserção de cadeias hidrofóbicas. Esse é mais um indicativo da modificação do amido. Ao mesmo tempo, a modificação do amido o tornou solúvel em solventes menos polares como o tolueno e o clorofórmio, que não são capazes de solubilizar o amido nativo.

Os testes com o óleo mineral bruto não apresentaram resultados satisfatórios, visto que a solubilidade do amido nativo e do laurato de amido I permaneceram semelhantes, mesmo que para os outros solventes a solubilidade tenha sido diferente. A partir desse resultado os testes foram repetidos com o óleo mineral puro, sendo possível observar a alteração da solubilidade. O amido nativo mostrou-se parcialmente solúvel e o laurato de amido I solúvel no óleo mineral puro, contribuindo para reforçar o fato de que o amido modificado apresenta um maior caráter hidrofóbico que o amido nativo.

Devido ao baixo rendimento das sínteses II e III, não foi possível realizar os testes de solubilidade para esses produtos.

Tabela 8 - Resultado do teste de solubilidade.

| | Amido Nativo | Laurato de amido I | Laurato de vinila |
|-------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Água | Solúvel | Insolúvel | Insolúvel |
| DMSO | Solúvel | Insolúvel | Insolúvel |
| Clorofórmio | Insolúvel | Solúvel | Solúvel |
| Tolueno | Insolúvel | Solúvel | Solúvel |
| Óleo mineral bruto | Parcialmente Solúvel | Parcialmente Solúvel | Solúvel |
| Óleo mineral puro | Parcialmente Solúvel | Solúvel | Solúvel |

5.8 Produção dos fluidos de perfuração à base de emulsão inversa (A/O)

Com base nos resultados apresentados até o momento, foi possível inferir que o laurato de amido I* apresenta um resultado otimizado em relação às demais sínteses. Sendo assim, esse derivado do amido foi selecionado para os testes com os fluidos de perfuração à base de emulsão inversa.

5.9 Ensaio de desempenho de fluidos de perfuração

5.9.1 Estabilidade elétrica

Os parâmetros relacionados à estabilidade da emulsão de um fluido de perfuração sintético merecem uma atenção especial para que ocorra uma operação de perfuração segura, já que a quebra dessa emulsão resultaria em graves danos à perfuração, podendo resultar até mesmo na perda do poço. Altos valores de estabilidade elétrica indicam quão fortemente a água está emulsionada numa base orgânica (NETO, 2002; MOREIRA et al., 2007). Segundo a norma (API RP 13B-2, 2005) o valor de EE recomendado para fluidos não-aquosos é de aproximadamente 220V, valores acima de 220V já são considerados como bons resultados.

Na Tabela 9, encontram-se os valores para os fluidos formulados com Ecotrol e laurato de amido. Os resultados apresentaram altos valores de EE para as

emulsões inversas na temperatura de 120°F (49°C). O fluido sem aditivo (fluido referência) apresentou valores abaixo das especificações segundo a norma.

Tabela 9 - Valores de estabilidade elétrica para os fluidos formulados.

| | Estabilidade elétrica (EE) - Volts |
|----------------------------|---|
| F1 (1,5 g de Laurato S1) | 364 |
| F2 (1,5 g de Ecotrol) | 435 |
| Fluido referência (branco) | 180 |

5.9.2 Caracterização reológica

O controle das propriedades reológicas é de vital importância nas operações de perfuração de poços, pois essas propriedades são responsáveis pela remoção dos cascalhos perfurados. O fluido deve apresentar viscosidade baixa quando submetido a altas taxas de cisalhamento, para que o transporte dos cascalhos até a superfície seja realizado com êxito. Entretanto, esse fluido deve ter uma alta viscosidade sob situações de baixas taxas de cisalhamento (durante operações de pausa na perfuração) a fim de sustentar os cascalhos e evitar a deposição desses resíduos no fundo do poço (BARROS; LACHTER; NASCIMENTO, 2007).

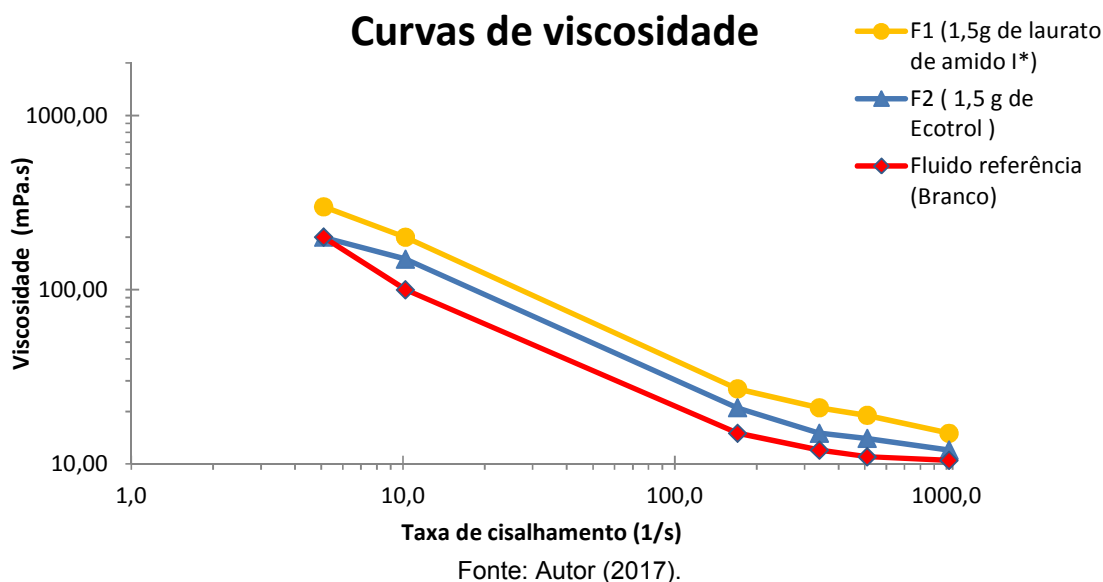
Quando os aditivos poliméricos são adicionados aos fluidos, ocorre a dispersão desse polímero na fase contínua e seus grupos funcionais se tornam mais ou menos dissociados, e a cadeia polimérica assume uma configuração alongada. Esta configuração é responsável pelo aumento na viscosidade do sistema (AMORIM et al. 2005; MELO, 2008).

A curva de viscosidade do fluido na presença do laurato de amido I* apresentou valores superiores em relação ao fluido elaborado com o produto comercial (Ecotrol) e ao fluido referência sem aditivo polimérico (Figura 44). Ainda nessa curva, observou-se comportamento pseudoplástico dos fluidos, isto é, redução na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Essa redução está associada ao fato das partículas, que constituem a formulação do fluido, estarem dispersas nesse fluido de forma irregular (gotas, filamentos e placas cúbicas) e com isso, uma taxa de cisalhamento reduzida gera no fluido uma alta resistência ao fluxo e conseqüentemente, valores de viscosidade elevados. Com o aumento da taxa de

cisalhamento, ocorre o alinhamento dessas partículas na direção do fluxo, diminuindo sua viscosidade.

O fluido referência apresentou uma viscosidade reduzida em relação aos fluidos com aditivos, que resulta em uma baixa capacidade do fluido em proporcionar uma limpeza adequada no fundo do poço.

Figura 44 - Curvas de viscosidade para os fluidos formulados



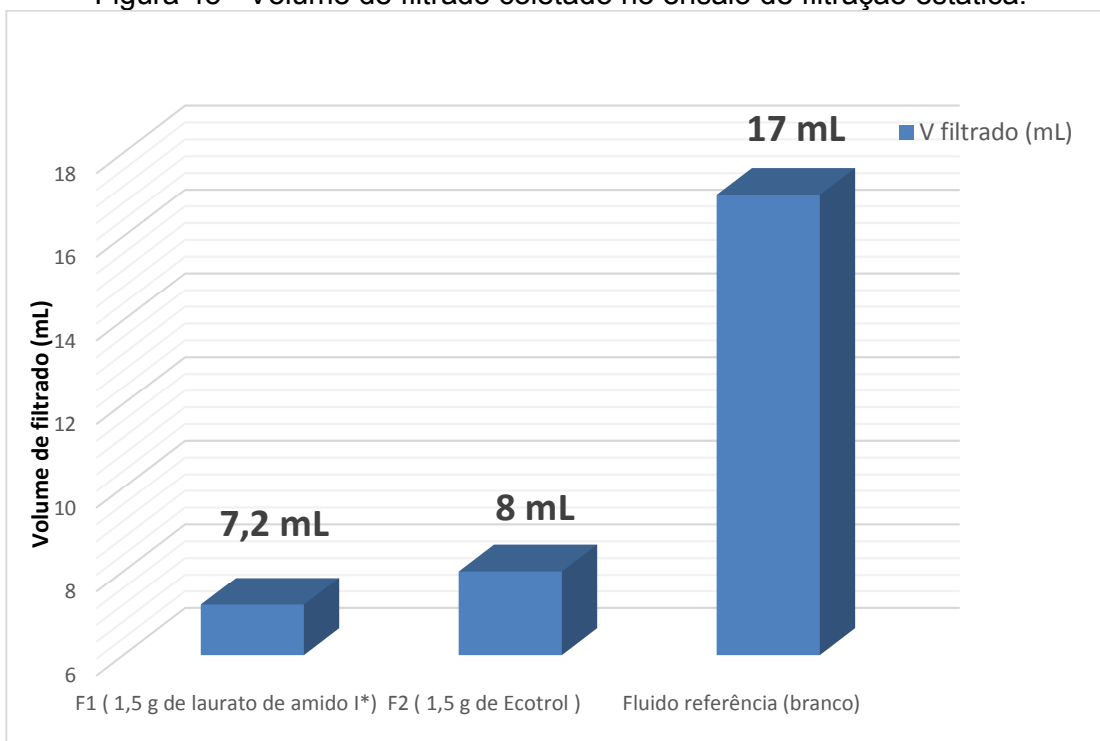
5.9.3 Filtração estática sob condições de alta temperatura e alta pressão (ATAP)

O influxo da fase líquida (filtrado) do fluido para o interior da formação rochosa, devido a um diferencial de pressão entre o interior do poço perfurado e a formação, deve ser controlado a fim de evitar danos às zonas produtoras. Durante essa perda da fase líquida para a formação, parte dos sólidos suspensos no fluido penetra nos poros tamponando a região com uma camada de partículas sólidas úmidas, denominada reboco. A qualidade do reboco formada influencia significativamente no controle da invasão de fluido na formação (volume de filtrado) e na estabilidade mecânica do poço.

O volume de filtrado coletado do fluido com o laurato de amido I* foi significativamente reduzido em comparação ao volume obtido do fluido branco sem aditivo (fluido referência), provavelmente em virtude da introdução do grupamento hidrofóbico no amido acarretando em uma maior afinidade com a fase contínua (n-

parafina). O fluido com o laurato de amido I* também apresentou valor reduzido de filtrado em relação ao fluido com aditivo comercial (Ecotrol) o que indica que o derivado de amido sintetizado pode ser capaz de competir tecnicamente com um controlador de filtrado comercial, apresentando desempenho superior ao fluido com aditivo comercial . Outro ponto que merece destaque é o fato do laurato de amido ser biodegradável reduzindo impactos ambientais e contribuindo para um desenvolvimento sustentável.

Figura 45 - Volume de filtrado coletado no ensaio de filtração estática.



Fonte: Autor (2017).

5.9.4 MEV dos rebocos liofilizados

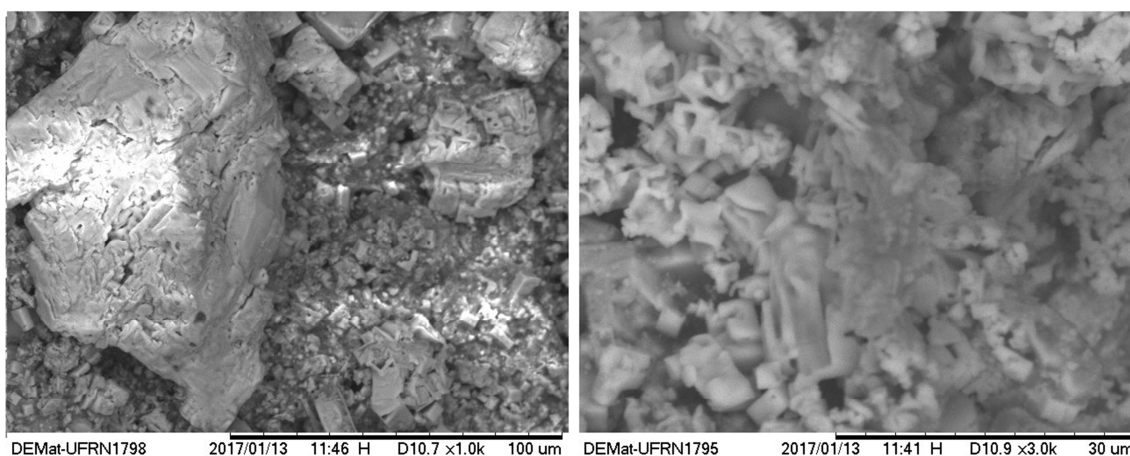
Os rebocos formados após o ensaio de filtração estática ATAP com os fluidos formulados apresentaram uma espessura média de 1,23 in, uma superfície com aparência macia e cremosa.

A eficácia das macromoléculas orgânicas, como o amido, em fluidos de perfuração é decorrente da capacidade de deformação das células modificadas, bem como seu pequeno tamanho. Os polímeros, como amido, são parcialmente adsorvidos nas partículas de argila que em parte ficam retidos nos poros impedindo o fluxo para o interior da formação (CAEEN; DARLEY; GRAY, 2011).

Na microscopia eletrônica do reboco, foi possível observar a aparência de espuma com massa não contínua do laurato de amido I* deformando os minerais e formando agregados que reduziram os espaços vazios (diminuindo a porosidade) (Figura 46). Quanto menor a porosidade, menor é a permeabilidade do reboco e, portanto, menor é a taxa de penetração do fluido na formação, o que concorda com os resultados obtidos no volume de filtrado.

O valor da estabilidade elétrica, provavelmente, também cooperou para o resultado do volume de filtrado, visto que, a maior estabilidade do fluido pode acontecer devido ao tamanho reduzido das gotas de água na emulsão, facilitando a dispersão dos sólidos no reboco e, assim, diminuindo a permeabilidade do reboco.

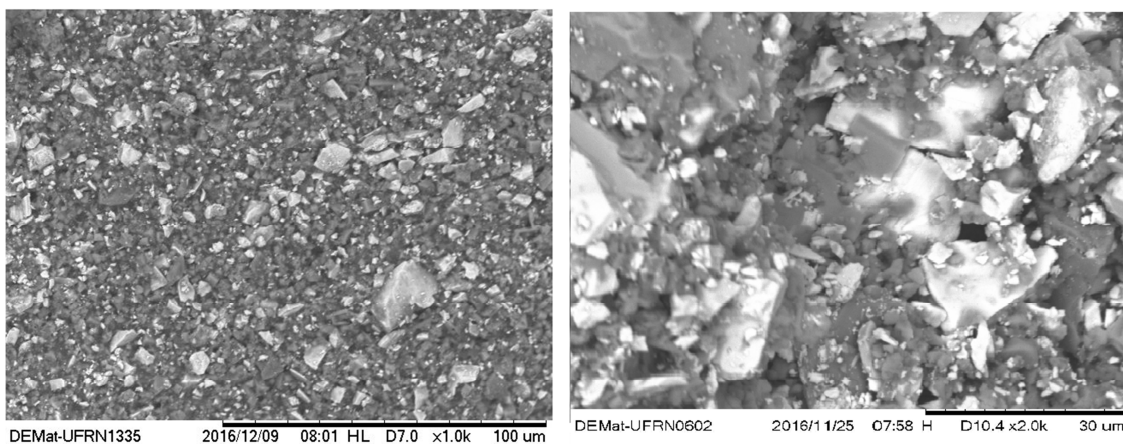
Figura 46 - Fotomicrografia para o reboco do fluido com laurato de amido I* com aumentos de 1000x e 3000x.



Fonte: Autor, 2017.

Na Figura 47, os minerais encontram-se dispersos sobre a superfície do reboco com poucos espaços vazios contribuindo, assim, para uma permeabilidade reduzida, que diminuiu a taxa de fluxo para a formação e com isso, foi obtido um baixo volume de filtrado.

Figura 47 - Fotomicrografia para o reboco do fluido com Ecotrol com aumentos de 1000x e 3000x.



Fonte: Autor, 2017.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado o aproveitamento do amido retirado do caroço de manga, na síntese de laurato de amido. O amido foi modificado por meio da reação de transesterificação com o laurato de vinila. A incorporação do grupo hidrofóbico foi confirmada através da análise de infravermelho, com o deslocamento da banda de carbonila de éster vinílico em 1759 cm^{-1} no laurato de vinila, para carbonila de éster saturado em 1743 cm^{-1} na amostra do amido modificado. Esse resultado corrobora com os testes de solubilidade, nos quais o laurato de amido apresentou solubilidade em solventes de baixa polaridade (tolueno e clorofórmio) e foi insolúvel em solventes mais polares (água e DMSO), indicando que houve uma redução na hidrofiliabilidade, característica inerente ao polissacarídeo. A modificação química do amido também contribuiu para aumentar sua estabilidade térmica, com temperaturas superiores de início e término de degradação do polissacarídeo, enquanto que a mistura física amido/ LV apresentou picos de degradação semelhante aos precursores. A caracterização por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono permitiu caracterizar a estrutura dos lauratos de amido, indicando um grau de modificação do laurato de amido de 1,13. A análise morfológica dos grânulos de amido modificado indicou um desarranjo estrutural devido à inserção do laurato no amido, que perdeu os domínios cristalinos e se desorganizou. A avaliação do potencial do laurato de amido como aditivo polimérico em fluidos de perfuração à base de emulsão inversa, por meio da análise das propriedades reológicas, estabilidade elétrica da emulsão e a filtrabilidade em meio poroso, permitiu concluir que o laurato de amido possui propriedades promissoras em relação aos aditivos comerciais. Na microscopia eletrônica do reboco, foi possível observar a estrutura de massa não contínua do laurato de amido, deformando os minerais e formando agregados que reduziram os espaços vazios, corroborando com os resultados obtidos no volume de filtrado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o GMQ para o amido modificado variando a razão molar laurato de vinila/ mero de amido e tempo de reação.
- Investigar a influência da cal hidratada na estabilidade da emulsão água/n-parafina por meio do volume de filtrado coletado e do acompanhamento da separação de fases desse volume obtido.
- Preparar fluidos de perfuração com diferentes concentrações de polímero modificado e avaliar o comportamento dessa variação nos parâmetros reológicos e de filtração.
- Caracterizar o reboco em MEV-FEG, cujo equipamento possui maior resolução que o MEV convencional, a fim de buscar uma análise mais detalhada da superfície porosa e da interação do polímero com os poros do reboco.
- Realizar estudo da estabilidade térmica do Ecotrol.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABASS, H.; BALDRIGE, M.; BARKER, J. et al. Halliburton-Petroleum Well Construction. JohnWiley and Sons. 1997.
- ABNT. Norma ABNT NBR 15448-1. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 1: terminologia. 2008.
- ABURTO J., THIEBAUD S., ALRIC I., BORREDON E., BIKIARISB D., PRINOS J., PANAYIOTOU C. Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene. Carbohydrate Polymers, v. 34, n. 1, p. 101-112, 1997.
- ABURTO, J.; ALRIC, I.; THIEBAUD, S.; BORREDON, E.; BIKIARIS, D.; PRINOS, J.; PANAYIOTOU, C. Synthesis, Characterization, and Biodegradability of Fatty- Acid Esters of Amylose and Starch. Journal of Applied Polymer Science, v. 74, n. 6, p. 1440-1451, 1999.
- ABURTO, J.; ALRIC, I.; BORREDON, E. Organic Solvent free Transesterification of Various Starches with Lauric Acid Methyl Ester and Triacyl Glycerides. Starch Stärke, v. 57, n. 3□4, p. 145-152, 2005.
- ALMEIDA, E. C.; BORA, P. S.; ZÁRATE, N. A. H. Amido nativo e modificado de taro (Colocasia esculenta L. Schott): caracterização química, morfológica e propriedades de pasta. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 31, n. 1, 2013.
- AMANULLAH, M. D.; LONG, Y. Superior corn-based starches for oil field application. In: **New Director for a Diverse Planet. In: Proceedings for the 4th international conference on corns.** Melbourne, Australia. 2004.
- AMORIM, L. V. et al. Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 128-138, 2005.

- AMORIM, L.V. Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos) UFCG, Campina Grande, PB, 2003.
- ANDRADE, C. T., COUTINHO, F. M. B., DIAS, M. L., LUCAS, E. F., OLIVEIRA, C. M. F., TABAK, D.. Dicionário de Polímeros. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- API, R. P. 13B-2. Recommended Practice for Field Testing of Oil-based Drilling Fluids, 2005.
- BARROS, A. O., LACHTER, E. R., NASCIMENTO, R. S. V. Estabelecimento de correlações estrutura propriedades de acetais para fluidos de perfuração. IV Congresso Brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás. 2007. Campinas, São Paulo.
- BÉLLO-PEREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericanos. São Paulo: Edusp, 2006, cap. 1, p. 17-46.
- BELLO-PEREZ, L. A.; ROGER, P.; BAUD B. and COLONNA P. Macromolecular features of starches determined by aqueous high-performance size exclusion chromatography. **Journal of Cereal Science**, v. 27, n. 3, p. 267-278, 1998.
- BERTOLINI, Andrea (Ed.). **Starches: characterization, properties, and applications**. CRC Press, 2009.
- BISPO, S. J. L. Estudo das propriedades mecânicas de biocompósitos de polipropileno reforçados com fibras naturais. 2011.
- BORGES, C. D; VENDRUSCOLO, C.T.; MARTINS, A. L.; LOMBA, R. F.T. Comportamento Reológico de Xantana Produzida por *Xanthomonas arboricola* pv *pruni* para Aplicação em Fluido de Perfuração de Poços de Petróleo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 2, p. 160-165, 2009.

- CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V.. Drilling fluids: State of the art. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**. p. 221-230. maio 1996.
- CALABREZ, N. D. Filtração e invasão de fluidos de perfuração: estudo comparativo, caracterização da torta e modelagem. 2013. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.
- CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, 2002.
- CHI, H., XU, K., WU, X., CHEN, Q., XUE, D., SONG, C., ZHANG, W., WANG, P. Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry*, v.106, n.3, p.923-928. 2008.
- CORDEIRO, E. M. S.; Biocompósitos poliméricos obtidos a partir da fração lignocelulósica e amilácea do caroço de manga (*mangifera indica*), Tommy atkins. , PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2013).
- CORDEIRO, E.; NUNES, Y. L.; MATTOS, A. L.; ROSA, M. F.; SOUSA FILHO, M. S.; ITO, E. N. Polymer Biocomposites and Nanobiocomposites Obtained from Mango Seeds. In: *Macromolecular Symposia*. v. 344. No. 1. pp. 39-54 2014.
- CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. D. M., AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Amido termoplástico. Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, p.27, 2007
- DE MORAES, K. S. CENTRO TECNOLÓGICO Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos. 2013. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. In: *Ciência Rural*, Santa Maria, v.39, n.3, p.945- 954, mai-jun, 2009.

- DIAS, F. T. G. Obtenção de amidos modificados e sua aplicação na redução de filtrado de fluidos de perfuração de poços de petróleo. Tese de doutorado. IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- DIAS, F.; DE SOUZA, R.; LUCAS, E. Starch fatty esters for potential use in petroleum industry. *Chemistry & Chemical Technology*. 2013, vol 7, n. 4, p. 452.
- DICKE, R. A straight way to regioselectively functionalized polysaccharide esters. *Cellulose*, v. 11, n. 2, p. 255-263, 2004.
- DUTRA, M. A. L. Uma nova rota de obtenção de poli (n-isopropilacrilamida-co-laurato de vinila) e sua caracterização físico-química em meio aquoso. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2016.
- EBEWELE, Robert O. **Polymer science and technology**. CRC press, 2000.
- FANG, J. M.; FOWLER P. A.; SAYERS C.; WILLIAMS, P. A. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. *Carbohydrate polymers*, v. 55, n. 3, p. 283-289, 2003.
- FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. *Carbohydrate polymers*, v. 55, n. 3, p. 283-289, 2004.
- FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate polymers*, v. 47, n. 3, p. 245-252, 2002.
- FEIRA, J. M. C. Obtenção de polieletrólito polimérico a partir da modificação química de amido de mandioca. Tese de Doutorado. Universidade federal do rio grande do sul. 2010.
- FURLANETO, F. P.; SOARES, A. A. V.; BERTANI, R. M. A. Caracterização Técnica e Econômica da manga 'Tommy Atkins'. *Pesquisa & Tecnologia*, vol. 12, n. 2, 2015.

- FUZARI JUNIOR, G. C. Obtenção e caracterização de filmes de PHB e blendas de PHB e borracha natural. Dissertação – Mestrado em Ciências dos Materiais – Faculdade de Engenharia UNESP, Ilha Solteira/SP, 2008.
- GENG, F., CHANG, P. R., YU, J., & MA, X. The fabrication and the properties of pretreated corn starch laurate. *Carbohydrate Polymers*. v. 80, n. 2, p. 360-365, 2010.
- GRAY, G.; DARLEY, H. C. H.; CAENN, R. Fluidos de Perfuração e Completação.. Elsevier , 2011.
- GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. IV Congresso Brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás. 2007. Campinas, São Paulo
- JUNISTIA, L.; SUGIH, A. K.; MANURUNG, R.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P.; Experimental and modeling studies on the synthesis and properties of higher fatty esters of corn starch. *Starch□Stärke*, v. 61, n. 2, p. 69-80, 2009.
- JUNISTIA, L.; SUGIH, A. K.; MANURUNG, R.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L.P.; HEERES J. Synthesis of higher fatty acid starch esters using vinyl laurate and stearate as reactants. *Starch□Stärke*, v. 60, n. 12, p. 667-675, 2008.
- KAUR, M.; SINGH, N.; SANDHU, K. S.; GURAYA, H. S. Physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L.). **Food Chemistry**, 2004, v.85, p.131-140.
- KIPPIE, D. P., HORTON, R. L., FOXENBERG, W. E., ARVIE JR, M. Chemical Fluid-Loss-Control Systems for Severe Environments: Taking Conventional Systems to a Higher Level. In **International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Society of Petroleum Engineers**. Lafayette, Louisiana. 2002.

- LOUSADA JÚNIOR, J. E. et al. Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, n. 1, p. 70-76, 2008.
- LUZ, R. C. S.. **Fluidos de perfuração aquosos: a contribuição da goma xantana e carboximetilcelulose no controle de filtrado**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- MADRUGA, L. Y. C. Efeito da força iônica nas propriedades de fluidos de perfuração aquosos à base de polímeros carboxilados e sulfatados. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2016.
- MAITLAND, G. C. Oil and gas production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 5. p. 301-311. 2000
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- MELO, K. C. Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2008.
- MENDES, M. L. M. Caracterização para fins industrial dos amidos nativo e modificados extraídos de amêndoas de sementes de manga, variedade Tommy Atkins. Tese – Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa/PB, 2011.
- MENDES, M. L. M.; BORA, P. S.; RIBEIRO, A. P. L. Propriedades morfológicas e funcionais e outras características da pasta do amido nativo e oxidado da amêndoa do caroço de manga (*Mangifera indica* L.), variedade Tommy Atkins. *Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)*, v. 71, n. 1, p. 76-84, 2012.
- MOREIRA, G. P., COSTA, M., ARAÚJO, R. G. M., GIRÃO, J. H. S., GARCIA, R. B. Estudo comparativo entre novo emulsificante e produtos comerciais na

estabilidade de fluidos de perfuração à base de éster. IV Congresso Brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás. 2007. Campinas, São Paulo.

- MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. Tese (Doutorado em engenharia química) – Programa de pós-graduação em engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 156f. 2009.
- MULJANA, H.; KNOOP, S. V.; KEIJZER, D.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P.; HEERES, J. Synthesis of fatty acid starch esters in supercritical carbon dioxide. *Carbohydrate polymers*, v. 82, n. 2, p. 346-354, 2010.
- NAMAZI, H.; FATHI, F.; DADKHAH, A. Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles. *Scientia Iranica*, v. 18, n. 3, p. 439-445, 2011.
- NETO, M. A. S. Contribuição técnica de um sistema de emulsão inversa à base de óleos vegetais para fluidos de perfuração. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2002.
- NÓBREGA, K. C.; AMORIM, L. V. Influência da massa molar de CMC no comportamento reológico e de filtração de suspensões argilosas. *Cerâmica* 61. p. 399-408. 2015.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. Nova York: Wiley-Interscience, 2004
- PELLICANO, M. Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/Ecoflex e suas modificações com amidos. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) – Programa de pós-graduação em engenharia de materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2010.
- PEREIRA, A. F. C. Problemas de estabilização de poços petrolíferos: as questões críticas no onshore e no offshore. 2014. Dissertação de Mestrado. Técnico Lisboa.

- PITT, F. D; BOING, D; BARROS, A. A. C; Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. *Revista da Unifebe* nº 9. 2011.
- POLESI, L. F. Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2009.
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.
- ROBYT, J. F. **Starch: Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology**. *Glycoscience* pp 1437-1472. 2008.
- ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620-628, 2008.
- ROGER, P.; TRAN V.; LESECT J. and COLONNA P. Isolation and characterisation of single chain amylose. **Journal of Cereal Science**, v. 24, n. 3, p. 247-262, 1996.
- ROY GOSWAMI, S.; DUMONT, M.; RAGHAVAN, V. Starch to value added biochemicals. **Starch-Starke**, v.68, p. 274-286, 2015.
- RÓZ, A. L. Preparação e caracterização de amidos termoplásticos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2004.
- SAGAR, A. D.; MERRILL, E. W. Properties of fatty-acid esters of starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 9, p. 1647-1656, 1995.
- SANTOS-SEREJO, J. A. dos. Classificação e descrição botânica. In: PEREIRA, M. E. C.; FONSECA, N.; SOUZA, F. V. D. (Eds.). **Manga: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. 1. ed. Brasília: Embrapa

Informação Tecnológica, 2005, p. 15-17. (Coleção 500 perguntas, 500 respostas).

- SCHMITZ, Daiane Cristina. Controle da Cadeia Polimérica do Amido através da técnica de Espalhamento de Luz. 2011.
- SERRA, A. C. S. **A influência de aditivos de lama de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SHOGREN, R. L.; BISWAS, A. Preparation of water-soluble and water-swelling starch acetates using microwave heating. **Carbohydrate polymers**, v. 64, n. 1, p. 16-21, 2006.
- SILVA, I. R. A. Caracterização do extrato amiláceo nativo e modificado quimicamente da semente de abacate (*Persea americana* Mill). 2011. Dissertação de Mestrado em Química e Bioquímica de Alimentos. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- SIMI, C. K.; ABRAHAM, T. Emilia. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery. **Bioprocess and biosystems engineering**, v. 30, n. 3, p. 173-180, 2007.
- SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, v.81, n.219-231, 2003.
- STRICKLAND, D. Polymer Drilling Fluids in the 1990's: Will They Replace Oil-Based Muds? *Journal of Petroleum Technology*, 46, 08, 1994.
- TAIWO, A. JOEL, O. F.; KAZEEM, A. Investigation of Local Polymer (cassava starches) as a substitute for Imported sample in viscosity and fluid loss control of water Based Drilling Mud. *ARPN Journal of engineering and Applied Sciences. Pakistan*, v.6, n.12, p. 1819- 6608, 2011.
- TEYSSANDIER, F.; CASSAGNAU, P.; GÉRARD, J.F.; MIGNARD, N. - *Carbohydrate Polymers*, 83, p.400 (2011).

- THOMAS, Perfuração. In: Fundamentos de Engenharia do Petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2001.
- THYS, Roberta Cruz Silveira. Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas. Tese Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.
- THYS, Roberta Cruz Silveira. Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas. 2009.
- VENUGOPAL, K. N; ABHILASH, M. Study of hydration kinetics and rheological behaviour of guar gum . **International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR)**. Vol.1, p. 28-39, 2010.
- VIEIRA, P. A. F. et al. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (Mangifera indica L.) var. Ubá Chemical characterization of agroindustrial residue of mango (Mangifera indica L.) variety Ubá. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 20, n. 4, p. 617-624, 2010.
- VIELL, Franciele Leila Giopato. Obtenção e caracterização de amido de mandioca (Manihot esculenta Crantz) modificado com ácido tartárico. 2015.
- ZARSKI, A., PTAK, S., SIEMION, P., & KAPUSNIAK, J. Esterification of potato starch by a biocatalysed reaction in an ionic liquid. *Carbohydrate polymers*, v.137, p.657-663. 2016
- ZHANG, L.-M. A review of starches and their derivatives for oilfield applications in China. *Starch-Stärke*, v. 53, n. 9, p. 401-407, 2001.