



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

THAMIRIS RABELO PASSOS PONTES

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ADITIVOS PARA FLUIDOS  
DE PERFURAÇÃO A PARTIR DE TANINOS**

RIO DE JANEIRO  
2017

---

---

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ADITIVOS PARA FLUIDOS DE  
PERFURAÇÃO A PARTIR DE TANINOS

Thamiris Rabelo Passos Pontes

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Química para a  
obtenção do título Químico com atribuições  
tecnológicas.

Orientador: Jorge de Almeida Rodrigues  
Junior

RIO DE JANEIRO  
2017

---

## DEDICATÓRIA

*"Dedico este trabalho a minha família que sempre me apoiou e acreditou em mim, quando eu mesma não acreditava que seria capaz. Vocês são meu porto seguro."*

---

Trabalho de Conclusão de Curso realizado com o apoio financeiro da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.



---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por todo seu amor e por me iluminar e me conduzir pelos melhores caminhos.

Agradeço a minha família por estar sempre presente em todos os momentos, pelo eterno apoio, incentivo e amor incondicional para que eu atingisse meu objetivo. Mãe, obrigada por toda paciência, pelas palavras de sabedoria, conselhos, pelas noites em claro e por nunca deixar de acreditar em mim. O seu colo de mãe foi o meu melhor remédio. Pai, obrigada por todo carinho, conselho, proteção, dedicação e por ser exemplo de profissional e responsabilidade. Aos meus irmãos amados, não sei o que seria de mim sem vocês, obrigada pelo companheirismo e pelas briguinhas também.

Ao meu padrinho, Humberto Passos, por ser um padrinho excepcional.

Ao meu namorado, Caio Friaça, por todo amor, carinho, pelos estudos, conversas de incentivo e por sempre querer o meu melhor.

À minha amiga, Juliana Rodrigues, por estar sempre ao meu lado e nunca deixar eu perder o meu sorriso e esperança.

Aos amigos do Centro Educacional Luiz de Camões, pela amizade e por me acompanharem desde sempre.

À minha família Santista que mesmo de longe está sempre presente.

Aos amigos que fiz ao longo da faculdade e que tornaram a minha trajetória mais leve e agradável. Em especial:

- Ao meu amigo, Taylon Almeida, pela amizade, calma, paciência, pelos estudos, por sempre me ouvir, me ajudar e por estar comigo desde o primeiro período.

- À minha amiga, Araceli Pires, pela amizade, pelos estudos e palavras de sabedoria sempre na hora certa.

- À minha amiga, Thalita Oliveira, que no meu período em Macaé foi como uma irmã para mim.

- Ao meu amigo, Frederico Ricardo, por todo apoio e carinho durante meu período em Macaé.

---

---

- Às minhas amigas, Stephanie Fernandes, Kamila Bigonha e Luana Gonçalves, pela amizade e por toda experiência que passamos juntas de morarmos sozinhas.

- À minha amiga, Nathália Pontes, pela amizade, pelos cadernos com letra linda que sempre foram muito úteis, pelas broncas, incentivos, conversas e pelas noites em claro de estudos.

- Às minhas amigas, Viviane Azevedo e Jéssica Milagre, pela amizade, risadas e estudos.

- Ao amigo, Alex Monteiro, pelas conversas de horas no telefone e pela amizade.

- Ao amigo, ThayonTayson, por sempre incentivar e ter uma palavra amiga.

- Ao Bonde Lindo, por todos os momentos de diversão, viagens, festas e churrascos. Vocês tornaram a caminhada muito menos árdua.

Ao meu orientador Jorge de Almeida Rodrigues Junior pelos desafios, ensinamentos, apoio, conselhos, paciência e profissionalismo.

À Tia Sonia que sempre me ajudou durante toda a graduação, resolvendo todos os problemas que apareceram pelo caminho e orientando sempre da melhor forma possível.

À Luciane por sempre estar disposta a ajudar e por todo suporte dado.

À Professora Regina Sandra por compartilhar o laboratório.

Ao Instituto de Química e professores pelos ensinamentos e noites em claro por conta de provas nada fáceis.

Aos membros da banca que gentilmente aceitaram meu convite e pela valiosa presença.

Aos amigos do LASSA por todos os momentos no laboratório, risadas e ajuda nas atividades.

Ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-01) que possibilitou o desenvolvimento deste projeto.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho e participaram da minha jornada, me dando apoio, suporte e carinho, registro aqui minha pequena homenagem, eterna gratidão e meus sinceros agradecimentos.

---

*"Nossas dívidas são traidoras e nos fazem  
perder o que, com frequência, poderíamos  
ganhar, por simples medo de arriscar."*

***William Shakespeare***

---

## RESUMO

### PROJETO FINAL DE CURSO

**TÍTULO:** DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ADITIVOS PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO A PARTIR DE TANINOS

**ALUNA:** Thamiris Rabelo Passos Pontes

**ORIENTADOR:** Jorge de Almeida Rodrigues Junior - DQO - Instituto de Química - UFRJ

O sucesso da perfuração de poços de petróleo está diretamente ligado ao bom desempenho dos fluidos de perfuração utilizados. Os reservatórios que já produziram óleo são extremamente frágeis e a perfuração nesses locais requer uma série de cuidados especiais. Perfurar nessas regiões é desafiador e por isso existe uma demanda crescente pela criação de novos aditivos que atendam a estas condições adversas. Para não causar danos a esses reservatórios é necessário utilizar tecnologias de perfuração aprimoradas. Uma estratégia da indústria de petróleo para esses casos envolve a utilização de fluidos de baixa densidade, pois a pressão que esses fluidos exercem condiz com a fragilidade do reservatório. Os fluidos a base de emulsões são fluidos de baixa densidade que podem ser usados nessas situações, porém é necessário que eles tenham estabilidade durante o processo de perfuração. O objetivo deste trabalho é desenvolver aditivos emulsificantes a partir de Taninos que sejam capazes de estabilizar essas emulsões. Taninos são polifenóis naturais originados das cascas da Acácia Negra, produzida na região sul do Brasil. Por serem produtos naturais e de baixo custo, são alternativas ambientalmente corretas e econômicas. Neste projeto foram desenvolvidos aditivos emulsificantes a partir da hidrofobização parcial dos taninos. Os produtos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear no estado sólido (CP-MAS de  $^{13}\text{C}$ ) e análise elementar. Formularam-se emulsões com os produtos obtidos e realizaram-se testes de miscibilidade, estabilidade das emulsões e análises reológicas. Os resultados mostraram que os produtos sintetizados atuaram tanto como agentes emulsificantes como modificadores reológicos para emulsões de óleo em água. Desse modo, os produtos desenvolvidos apresentam grande potencial de utilização em formulações de fluidos de perfuração de base aquosa de baixa densidade.



---

## SUMÁRIO

Dedicatória .....	iii
Agradecimentos .....	v
Resumo .....	viii
Sumário .....	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas .....	xii
Lista de Tabelas .....	xiii
Lista de Figuras .....	xiv
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivo Geral .....	3
2.2 Objetivo Específico .....	3
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
3.1 Introdução .....	4
3.2 Fluidos de Perfuração .....	4
3.2.1 A Perfuração Atualmente .....	4
3.2.2 Conceitos e Funções dos Fluidos de Perfuração .....	4
3.3 Classificação dos Fluidos de Perfuração .....	6
3.3.1 Fluidos de base ar .....	6
3.3.2 Fluidos de base óleo .....	8
3.3.3 Fluidos de base água .....	10
3.4 Emulsões .....	12
3.5 Modificadores Reológicos e Reologia .....	14
3.6 Taninos .....	16

---

3.6.1	Conceitos, classificações e aplicações .....	16
3.6.2	Taninos em fluidos de perfuração .....	19
3.6.3	Química dos Taninos .....	20
<b>4.</b>	<b>ESTRATÉGIA.....</b>	<b>24</b>
<b>5.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
5.1	Reagentes e Solventes .....	25
5.2	Metodologia .....	26
5.2.1	Reações de hidrofobização parcial do tanfood .....	26
5.2.2	Caracterização dos produtos obtidos .....	28
5.2.2.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) .....	29
5.2.2.2	Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (CP- MAS de <sup>13</sup> C) .....	29
5.2.2.3	Análise Elementar (CHN) .....	29
5.2.3	Formulação e avaliação das emulsões .....	30
5.2.3.1	Metodologia de Preparo .....	30
5.2.3.2	Teste de Miscibilidade .....	30
5.2.3.3	Estabilidade da Emulsão .....	30
5.2.3.4	Análise Reológica .....	31
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
6.1	Caracterização da parafina .....	32
6.1.1	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC- MS) .....	32
6.2	Caracterização dos taninos e dos taninos modificados sintetizados .....	33

---

---

6.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) .....	33
6.2.2 Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (CP-MAS de <sup>13</sup> C) .....	36
6.2.3 Análise Elementar (CHN) .....	38
6.3 Caracterização das Emulsões .....	40
6.3.1 Teste de Miscibilidade .....	40
6.3.2 Teste de Estabilidade das Emulsões .....	41
6.3.3 Análises Reológicas .....	42
6.3.3.1 Emulsões O/A .....	43
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	<b>57</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>59</b>
<b>9. APÊNDICE</b> .....	<b>63</b>
9.1 Apêndice A: Espectros de Infravermelho - FTIR .....	63
9.2 Apêndice B: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (CP-MAS de <sup>13</sup> C) .....	65
9.3 Apêndice C: Cálculo do grau de hidrofobização dos produtos sintetizados .	68

---

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

O/A - Óleo em água

A/O - Água em óleo

API - *American Petroleum Institute*

GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

RMN CP-MAS <sup>13</sup>C - Ressonância Magnética Nuclear de carbono de estado sólido

FTIR - Infravermelho por transformada de Fourier

HLB - Balanço hidrofílico-lipofílico

PHPA - Poliacrilamida parcialmente hidrolizada

CMC - Carboximetilcelulose

PAC - Celulose polianiónica

HEC - Hidroxietilcelulose

XC - Goma de xantana

Tan-mod5 - Tanino modificado 5

Tan-mod6 - Tanino modificado 6

Tan-mod7 - Tanino modificado 7

Tan-mod8 - Tanino modificado 8

Tan-mod9 - Tanino modificado 9

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes e materiais utilizados nas sínteses e formulações de emulsões.....	25
Tabela 2. Condições da GC-MS da amostra de parafina diluída em cicloexano .....	26
Tabela 3. Quantidades de cada reagente nas reações de hidrofobização parcial do Tanfood .....	28
Tabela 4. Composição química da amostra de parafina .....	33
Tabela 5. Descrição das bandas presentes nos infravermelhos .....	35
Tabela 6. Descrição dos sinais presentes nos espectros de RMN <sup>13</sup> C dos produtos Tan-mod5 e Tan-mod9 .....	38
Tabela 7. Resultado da Análise de CHN do Tanfood e dos produtos sintetizados .....	39
Tabela 8. Grau de hidrofobização obtido para cada produto sintetizado .....	39
Tabela 9. Quadro geral referente às análises reológicas das emulsões O/A dos sistemas preparados com o produto Tan-mod7 .....	43
Tabela 10. Quadro geral referente às análises reológicas das emulsões O/A dos sistemas preparados com o produto Tan-mod8 .....	44
Tabela 11. Quadro geral referente às análises reológicas das emulsões O/A dos sistemas preparados com o produto Tan-mod9 .....	44
Tabela 12. Resultados das Análises de CHN do Tanfood e dos produtos sintetizados ..	68

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral e simplificado do sistema da Perfuração Rotativa [Adaptado de M-I Drilling Fluids <sup>8</sup> ] .....	5
Figura 2. Representação estrutural dos tipos de emulsão .....	8
Figura 3. Representação ilustrativa de um surfactante.....	13
Figura 4. Ilustração do ácido gálico e do 1,2,3,4,6-penta-O-galoil- $\beta$ -D-glicose .....	17
Figura 5. Representação da estrutura de um tanino condensado. Do lado esquerdo, unidade básica que se repete nos taninos condensados, onde os valores de n podem variar (n = 0,1,2,3...) .....	18
Figura 6. Reação de eterificação da quercetina via síntese de Williamson .....	21
Figura 7. Reação de acetilação da catequina .....	21
Figura 8. Reação de obtenção do Tanfloc <sup>®</sup> a partir de tanino .....	22
Figura 9. Reação de sulfitação de taninos condensados. As ranhuras significam que existem outras unidades acopladas à molécula representada .....	22
Figura 10. Reação de policondensação de taninos com formaldeído .....	23
Figura 11. Ilustração da amostra de tanfood e sua estrutura geral .....	25
Figura 12. À esquerda (1), principal unidade monomérica constituinte do Tanfood. À direita (2), ilustração da estrutura geral do Tanfood .....	27
Figura 13. Reação de Hidrofobização do Tanfood, representado por sua unidade monomérica simplificada .....	27
Figura 14. Cromatograma da amostra de parafina .....	32
Figura 15. Espectro de Infravermelho do tanfood .....	34
Figura 16. Espectro de Infravermelho dos dois produtos sintetizados. O produto Tan-mod5 é aquele com maior grau de hidrofobização e o Tan-mod9 é aquele com menor grau de hidrofobização .....	35
Figura 17. Espectro simulado de RMN <sup>13</sup> C do Tanfood hidrofobizado.....	36

---

Figura 18. Espectro experimental de RMN <sup>13</sup> C CPMAS do produto TAN-MOD5 .....	37
Figura 19. Espectro experimental de RMN <sup>13</sup> C CPMAS do produto TAN-MOD9 .....	37
Figura 20. Representação simplificada da estrutura do Tanfood Hidrofobizado.....	38
Figura 21. Teste de miscibilidade realizada na emulsão O/A 60:40 (v/v) contendo 2g do produto Tan-mod9 para 50 mL de emulsão. À esquerda, gota da emulsão em água. À direita, gota da emulsão em óleo .....	40
Figura 22. Emulsões preparadas com as mesmas razões volumétricas de óleo e água, 60 e 40 , respectivamente, e contendo 2g de emulsificante para 50 mL de emulsão. Os sistemas foram preparados utilizando os produtos Tanmod-8 e 9 como emulsificantes.	42
Figura 23. À esquerda, ilustração da mistura física preparada e à direita, ilustração de emulsão preparada somente com tanfood e outra com oleilamina .....	42
Figura 24. Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 60:40 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante .....	46
Figura 25. Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 50:50 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante .....	48
Figura 26. Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 40:60 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante .....	50
Figura 27. Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 30:70 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante .....	51
Figura 28. Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 20:80 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante .....	52
Figura 29. Curvas de viscosidade das emulsões O/A 50:50 v/v contendo 2g do produto hidrofobizado por 50ml de emulsão .....	54
Figura 30. Curvas de viscosidade das emulsões O/A 40:60 v/v contendo 2g do produto hidrofobizado por 50ml de emulsão .....	54
Figura 31. Curvas de viscosidade de sistemas aquosos contendo goma de xantana em concentração 0,6% m/v (2lb/bbl) a 25 <sup>0</sup> C e 70 <sup>0</sup> C .....	55
Figura 32. Espectro de infravermelho do Tan-mod5 .....	63

---

---

---

Figura 33. Espectro de infravermelho do Tan-mod6 .....	63
Figura 34. Espectro de infravermelho do Tan-mod7 .....	64
Figura 35. Espectro de infravermelho do Tan-mod8 .....	64
Figura 36. Espectro de infravermelho do Tan-mod9 .....	64
Figura 37. Espectro de infravermelho do Tanfood .....	65
Figura 38. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CPMAS do Tan-mod5 .....	65
Figura 39. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CPMAS do Tan-mod6 .....	66
Figura 40. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CPMAS do Tan-mod7 .....	66
Figura 41. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CPMAS do Tan-mod8 .....	67
Figura 42. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CPMAS do Tan-mod9 .....	67
Figura 43. Representação simplificada da estrutura do Tanfood Hidrofobizado .....	68



---

## 1. INTRODUÇÃO

O Petróleo, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) *é todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural* [1], ou seja, em temperatura e pressão ambientes. É encontrado em rochas sedimentares, designadas rochas reservatório. Devido ao fato das bacias sedimentares brasileiras estarem localizadas na plataforma continental, em águas ultraprofundas, a exploração de petróleo tem se deparado com desafios tecnológicos cada vez mais árduos. Esse cenário levou o Brasil a investir em tecnologias mais avançadas para aprimorar a exploração e a produção de petróleo nestas áreas, tornando-se destaque no contexto mundial.[2]

Dentre os diversos avanços tecnológicos, alguns dos mais expressivos estão ligados à perfuração de poços de petróleo. Na busca incessante pela extração do petróleo, necessita-se alcançar as regiões de acumulação com extremo cuidado para não colocar em risco toda a operação. Para isso, utiliza-se durante a perfuração um fluido com propriedades específicas, denominado fluidos de perfuração.

O sucesso da perfuração de poços de petróleo está relacionado com o bom desempenho dos fluidos de perfuração utilizados. Eles exercem papel fundamental na perfuração de um poço, devendo carrear e manter em suspensão os cascalhos formados, lubrificar e resfriar a broca e a coluna, e controlar e estabilizar as pressões exercidas pelas formações. Em virtude dos estados cada vez mais adversos das regiões perfuradas, há uma demanda iminente pelo desenvolvimento de novos aditivos.[3]

Perfurar em regiões que já produziram óleo exige uma série de cuidados, pois nestas regiões os reservatórios são extremamente frágeis. Por isso, uma estratégia da indústria de petróleo para não causar danos a esses reservatórios é usar fluidos de baixa densidade, pois a pressão que o mesmo exerce no reservatório condiz com a fragilidade do mesmo.[3]

Os fluidos de baixa densidade podem ser constituídos de emulsões do tipo água/óleo e óleo/água. O grande desafio de trabalhar com emulsões é assegurar sua

---

estabilidade durante o processo de perfuração. Por essa razão, utilizam-se aditivos específicos que tenham propriedade de estabilizar essas emulsões.

Taninos são polifenóis naturais, que podem ser extraídos em grandes quantidades das cascas da Acácia Negra, produzida em larga escala na região Sul do Brasil. Devido à enorme gama de possibilidades de derivatização, os taninos apresentam grande potencial de conversão a agentes emulsificantes. Por serem produtos naturais e de baixo custo, seu aproveitamento traz benefícios ambientais e econômicos.

Neste projeto propõe-se o desenvolvimento de taninos modificados que apresentem características anfifílicas, de modo a conferir a estes produtos a capacidade de adsorção nas interfaces água-óleo, que resultaria em um potencial de atuação como estabilizantes de emulsão. Dependendo da modificação química realizada na estrutura dos taninos, podem atuar tanto como estabilizantes de emulsões do tipo água/óleo ou como estabilizantes de emulsões do tipo óleo/água.

---

## **2. OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo desenvolver novos aditivos para fluidos de perfuração que apresentem alto desempenho e valor agregado, a partir de matéria-prima nacional, de baixo custo e ambientalmente amigável.

### **2.2 Objetivo específico**

O objetivo específico deste projeto de curso consiste na obtenção de novos emulsificantes e modificadores reológicos para fluidos de perfuração, a partir de modificações químicas de taninos comerciais via reações de hidrofobização parcial com oleilamina.

A obtenção desses novos aditivos possibilitará substituir aditivos convencionais por novas alternativas obtidas a partir de fontes renováveis, de baixo custo e menos agressivas ao meio ambiente, visando criar uma tecnologia de alta eficiência.

---

## **3. REVISÃO DA LITERATURA**

### **3.1 Introdução**

Este capítulo apresenta um resumo das áreas abordadas nesta monografia, bem como, os conceitos e funções referentes aos fluidos de perfuração de poços de petróleo. São apresentados também os tipos de emulsões existentes e a utilização de taninos como aditivos emulsificantes.

### **3.2 Fluidos de Perfuração**

#### **3.2.1 A Perfuração Atualmente**

Atualmente, a perfuração de poços de petróleo está diretamente ligada a uma coluna composta por vários segmentos e uma broca na extremidade. Através de um sistema rotativo, as rochas são perfuradas pela ação de corte e peso aplicado na broca até o fundo do poço. No decorrer do processo, o fluido de perfuração é injetado por bombas pelo interior da coluna. Num sistema rotativo fechado, o fluido passa pela broca e retorna à superfície junto com os cascalhos gerados na perfuração, pelo espaço anular, delimitado pelas paredes do poço e pela coluna. Posteriormente, o fluido passa por diversas peneiras para retirada dos cascalhos através de centrifugação e volta para os tanques de armazenamento, onde eventualmente são feitos reparos na formulação. Em seguida, o fluido é bombeado novamente para o poço. Após uma determinada profundidade, remove-se a coluna de perfuração e coloca-se uma coluna de revestimento de aço com diâmetro inferior ao da broca no poço. Realiza-se a cimentação do espaço anular, afim de isolar as rochas perfuradas, prosseguindo a perfuração com segurança. Portanto, a perfuração de um poço ocorre em diversas fases, definidas pelos diferentes diâmetros da broca [4]. A figura 1 ilustra este processo.

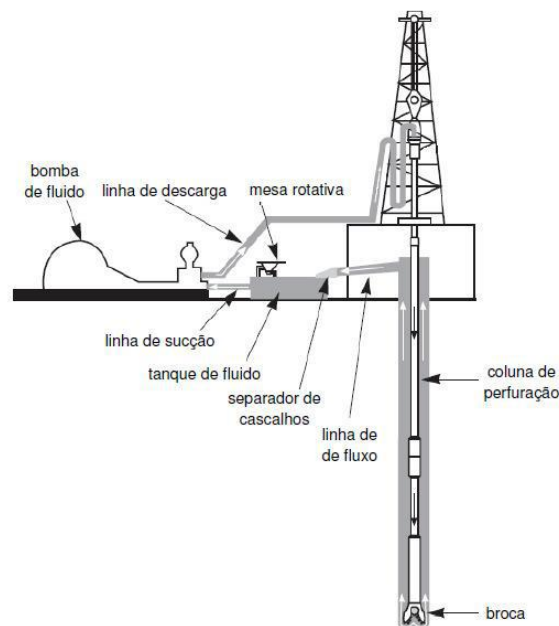
#### **3.2.2 Conceitos e Funções dos Fluidos de Perfuração**

Um dos objetivos primordiais dos fluidos de perfuração é carrear para superfície os cascalhos gerados durante a perfuração de poços de petróleo. No entanto, ao longo do tempo muitas exigências foram sendo impostas, tornando o fluido cada vez mais complexo, com características e funções específicas, o que foi possível graças aos crescentes avanços tecnológicos nos últimos anos. Os fluidos de perfuração são sistemas líquidos multifásicos, formados por misturas complexas de sólidos em

---

suspensão, líquidos emulsionados e compostos químicos dissolvidos em água. Com a finalidade de garantir uma perfuração rápida e segura, é importante que o fluido apresente as características descritas a seguir:[4]

- Estabilizar as paredes do poço, mecânica e quimicamente;
- Manter em suspensão os cascalhos gerados;
- Facilitar a separação dos cascalhos na superfície;
- Apresentar estabilidade química;
- Ser bombeável;
- Apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação à coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação;
- Ser adequado a tratamento físico ou químico;
- Facilitar os estudos geológicos do material extraído do poço;
- Apresentar custo compatível com a operação.



**Figura 1.** Esquema geral e simplificado do sistema da Perfuração Rotativa [Adaptado de M-I Drilling Fluids<sup>8</sup>].

Os fluidos de perfuração exercem diversas funções diretamente relacionadas com o sucesso da perfuração dos poços de petróleo, que os tornam indispensáveis. Segundo o Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute* - API), fluido de perfuração é um fluido circulante que torna a perfuração viável [5]. Segundo Darley

---

e Gray, os fluidos desempenham um papel essencial na perfuração de um poço, tendo como as principais funções:[6]

- Limpar, resfriar e lubrificar a broca e a coluna de perfuração;
- Promover a limpeza do poço, removendo os cascalhos gerados durante a perfuração para a superfície;
- Manter os cascalhos em suspensão durante as pausas no bombeamento;
- Exercer pressão hidrostática sobre as formações perfuradas, impedindo o influxo de fluidos indesejáveis;
- Selar as formações permeáveis e, conseqüentemente impedir a penetração do fluido de perfuração para o interior das rochas;
- Facilitar os processos de cimentação e completação;
- Estabilizar as paredes do poço nas formações contendo folhelhos e manter estáveis os cascalhos gerados na perfuração destas regiões;
- Controlar os processos corrosivos;
- Minimizar os impactos ambientais.

### **3.3 Classificação dos Fluidos de Perfuração**

Os fluidos de perfuração são classificados de acordo com a sua composição. A classificação tem como principal parâmetro o constituinte fundamental da fase contínua ou dispersante. A natureza das fases dispersantes não determinam somente os tipos de fluidos, mas também as suas características e propriedades. Portanto, os fluidos são classificados de acordo com a sua base, como: fluidos à base óleo, água e ar.[4]

#### **3.3.1 Fluidos de base ar**

A perfuração a ar ou gás corresponde aos fluidos em que o ar ou gás é usado como fluido circulante na perfuração rotativa. Os fluidos de perfuração à base de ar abrangem aqueles em que a fase contínua é composta por ar ou outro gás (gás seco, névoa) e aqueles em que a fase descontínua é constituída por gás, como é o caso das espumas. Estes fluidos têm como função evitar a perda de água e os danos decorrentes para as zonas produtivas. Um benefício que se tornou de grande importância foi apresentarem uma taxa de perfuração mais rápida.[6]

---

Na perfuração de zonas com graves perdas de circulação, formações produtoras com baixas pressões de poro ou com grande risco de danos, formações muito duras (basalto ou diabásio) e regiões com escassez de água ou com densas camadas de gelo, é indicado o uso de fluidos de baixa densidade como os fluidos à base de ar ou gás. Formações que não tenham hidrocarbonetos e não geram elevados volumes de água, ou seja, formações duras, estáveis ou fissuradas são perfuradas com ar puro, que utiliza como fluido somente ar comprimido ou nitrogênio. Esta técnica tem como objetivo, aumentar a taxa de penetração em áreas de rochas duras.[4]

Névoa é uma mistura de água dispersa no ar. As perfurações em zonas que produzem água suficiente e que podem comprometer a perfuração com ar puro são realizadas com esse tipo de mistura. Normalmente, a perfuração com névoa é associada à perfuração com ar.

A espuma, que é uma dispersão de gás em líquido, quando usada como fluido circulante, apresenta alta viscosidade. Por esse motivo, a perfuração com espuma é utilizada quando se precisa de uma eficiência significativa no transporte dos sólidos.

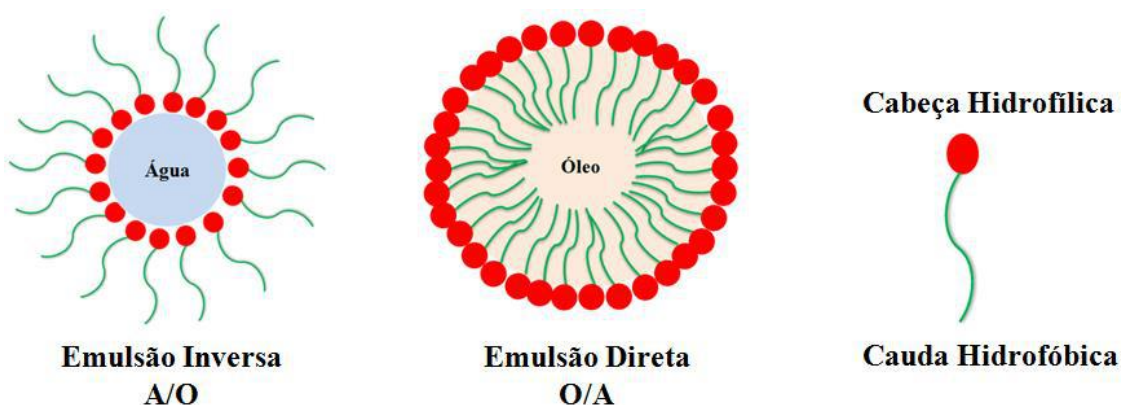
Embora os fluidos de base ar não sejam tão amplamente utilizados, eles apresentam diversas vantagens como: maior velocidade no carregamento dos cascalhos para fora do poço, facilitam a identificação das condições da formação e diminuem o desgaste da broca devido à expansão do gás após a zona de perfuração, resfriando a broca com maior eficiência. Além disso, apresentam maior taxa de penetração, em consequência da melhor limpeza do fundo do poço quando comparados com os fluidos de base óleo e de base água. Dentre as desvantagens, vale ressaltar a possível invasão dos fluidos provenientes da formação para o poço, aumento da corrosão, perigos de incêndios e explosões e baixa pressão exercida pelo fluido, não impedindo o possível desmoronamento das paredes do poço. [7]

---

### 3.3.2 Fluidos de base óleo

Os primeiros fluidos de base aquosa utilizados para perfuração de poços de petróleo não eram capazes de estabilizar as paredes dos poços em regiões contendo folhelhos reativos. Por esse motivo, os fluidos de base oleosa começaram a ser utilizados, devido à necessidade de perfurar essas regiões. Diferente do fluido de base aquosa, o fluido de base oleosa não apresenta afinidade pelas entrecamadas dos folhelhos. Conseqüentemente este fluido não leva ao inchamento dos cascalhos e à instabilidade dessas formações.

Os fluidos de perfuração à base de óleo são aqueles em que a fase contínua ou dispersante tem como principal constituinte a fase óleo, geralmente composta por diesel, óleo mineral, óleo sintético e, algumas vezes, óleo cru. Vale ressaltar que, os fluidos contendo óleo cru e diesel apresentam restrições ao uso, pelo fato de serem agressivos ao meio ambiente. A fase descontínua desses fluidos é formada por pequenas gotículas de água ou por solução aquosa. As partículas sólidas de natureza inorgânica e/ou orgânica em suspensão podem compor a fase dispersa. A água ou a salmoura é emulsionada em óleo, a partir de agitação e da presença de um emulsificante adequado. Os fluidos podem ser emulsões diretas, ou seja, óleo/água (teor de água menor que 10%) ou emulsões inversas, água/óleo, cujo teor de água é de 10% a 45%. A natureza química do emulsificante determina se a emulsão é direta ou inversa [11,12].



**Figura 2.** Representação estrutural dos tipos de emulsão.

Os fluidos de base óleo são preparados com maior facilidade e manutenção quando comparados com os fluidos de base água. Devido ao alto custo inicial, difícil descarte e manuseio e ao elevado grau de poluição, atualmente os fluidos à base de óleo



---

são empregados com menor frequência do que os fluidos à base de água. As principais características dos fluidos de perfuração a base de óleo são [4]:

- Alto grau de lubricidade;
- Baixa taxa de corrosão;
- Baixa solubilidade de sais inorgânicos;
- Alto grau de inibição em relação aos folhelhos reativos;
- Propriedades controláveis em temperaturas superiores a 204°C.

Tendo em vista tais características, os fluidos de base óleo são usados em algumas situações específicas e têm conferido excelentes resultados, como por exemplo: [7]

- Diminuição da corrosão na broca e na coluna de perfuração.
- Proteção das formações produtoras e do revestimento de cimentação;
- Perfuração de formações salinas, arenitos, folhelhos argilosos e plásticos (que são formações danificadas por fluidos de base água), formações fraturadas ou com baixa pressão de poros, poços direcionais ou de longo afastamento, bem como perfuração em altas temperaturas e altas pressões;

Embora, os fluidos de base oleosa tenham resultados significativos na perfuração de alguns poços, eles apresentam diversas desvantagens, como[4]:

- Alta toxicidade;
- Elevado custo inicial;
- Menores taxas de penetração;
- Variação no teor de água no fluido (aumento), devido à contaminação por aquíferos, o que pode levar à quebra da emulsão.
- Devido à sua solubilidade na fase contínua, a detecção de gás no poço é dificultada.

Em virtude dos progressos que têm sido alcançado nos últimos anos no âmbito da pesquisa acadêmica, das limitações impostas à utilização dos fluidos de perfuração de base óleo e pelos impactos ambientais gerados devido ao seu uso, existe uma grande demanda pela substituição desses fluidos por outros a base de água. Além disso, o alto custo do óleo utilizado como fase contínua nos fluidos de base óleo, os problemas

---

referentes ao seu descarte por conta da toxicidade dos óleos empregados e os elevados custos para tratar os resíduos produzidos, também favorecem a utilização dos fluidos de base aquosa. Contudo, novos aditivos têm sido estudados de forma a aprimorar as propriedades dos fluidos de base água, de modo a minimizar suas limitações, tornando-os similares ou melhores que os fluidos de base óleo.

### **3.3.3 Fluidos de base água**

Os fluidos de base aquosa são aqueles que apresentam a água como principal constituinte da fase contínua, e o óleo (se presente) pode estar na forma emulsionada. [6]. Estes fluidos podem ser formulados utilizando água salgada ou doce, e são amplamente empregados em razão da facilidade de se encontrar esses tipos de água na perfuração. Além disso, apresentam facilidade na manutenção, são menos agressivos ao meio ambiente e apresentam custos inferiores aos fluidos de base óleo e os de ar.[7]

A água doce tem salinidade inferior a 1000 ppm de NaCl e não requer um tratamento prévio antes de ser utilizada em fluidos de perfuração, pois não prejudica o desempenho dos aditivos químicos acrescentados no preparo do fluido. Diferentemente da água doce, a água dura altera o desempenho destes aditivos, devido à presença, em concentrações consideráveis, de cálcio e magnésio dissolvidos. A água salgada apresenta salinidade acima de 1000 ppm de NaCl e é o tipo mais simples de fluido base, consistindo basicamente em água do mar (natural) ou podendo ser salgada, com a adição de sais como NaCl, KCl ou CaCl<sub>2</sub>, sendo utilizada somente no processo inicial de perfuração. [4]

Os primeiros fluidos de perfuração utilizados durante muito tempo foram os de base água, pelo fato da água ser encontrada com facilidade e abundância. A água, principal componente da maioria dos fluidos de perfuração atualmente em uso, era utilizada para remover os cascalhos formados durante a perfuração até a superfície. Em virtude da complexidade crescente dos poços ao longo do tempo, uma série de novos aditivos foi sendo desenvolvida, com objetivo de adequar as propriedades dos fluidos de acordo com os cenários encontrados.[6, 9]

A água presente nos fluidos de perfuração tem como principal função atuar como um meio de dispersão para os materiais insolúveis e solvente para os aditivos solúveis. Geralmente, estes aditivos solúveis são polímeros, tensoativos, alcalinizantes e

---

sais, enquanto que os materiais dispersos são gotículas de óleo em emulsão, polímeros orgânicos na forma de partículas e substâncias insolúveis como, argila, barita e cascalhos [6,9,10]. Estes aditivos, principalmente argilas e polímeros, tem como função controlar propriedades como a força gel e filtrado, viscosidade e limite de escoamento, com o objetivo de conceder ao fluido a estabilização das paredes do poço e uma boa taxa de remoção dos cascalhos gerados durante perfuração.

Os aditivos dispersos na água podem ser classificados como sólidos ativos ou inertes. Os sólidos ativos são materiais argilosos, como por exemplo folhelhos ou a bentonita adicionada, que tem como principal função manter adequadas as propriedades reológicas do fluido. Os sólidos inertes, como por exemplo a baritina, calcita e hematita, são originados através das rochas perfuradas ou da adição de materiais comerciais.

Outros aditivos químicos muito utilizados nas formulações de fluidos de perfuração de base aquosa são dispersantes (lignitos, taninos, fosfatos e os lignossulfonatos), os alcalinizantes e controladores de pH (NaOH, KOH, CaO), os redutores de filtrado (amido e derivados), floculantes (NaOH, CaO e NaCl), removedores de cálcio e magnésio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ), surfactantes que reduzam a tensão interfacial e que atuam como emulsificantes, inibidores de formações ativas (KCl, NaCl e  $\text{CaCl}_2$ ), polímeros que atuam como viscosificantes, defloculantes ou redutores de filtrado e bactericidas (paraformaldeído, soda cáustica e cal). Além destes, produtos químicos específicos como anticorrosivos e antiespumantes também podem estar presentes nas formulações dos fluidos. [4]

Os fluidos de perfuração de base aquosa podem ser não inibidos ou inibidos. Os fluidos não inibidos são empregados nas camadas rochosas próximas à superfície. Essas rochas, em sua grande parte, são compostas por sedimentos não consolidados que não apresentam afinidade por água doce, sendo considerados praticamente inertes. Por esse motivo, os fluidos precisam de pouco tratamento químico durante esta fase. Já os fluidos inibidos, são formulados para perfurar regiões contendo rochas extremamente reativas na presença de água doce. A rocha é considerada reativa quando interage quimicamente com a água, tornando-se dispersível, plástica expansível ou solúvel. Para minimizar ou retardar estes efeitos são adicionados nos fluidos inibidos produtos químicos como eletrólitos e/ou polímeros. Estes aditivos são designados inibidores.

---

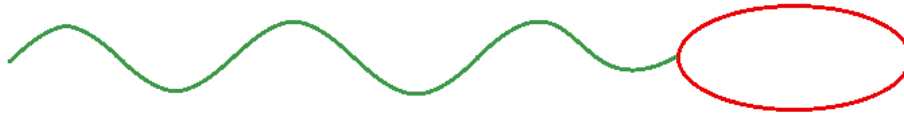
Os inibidores podem desempenhar sua função de forma física ou química. Os inibidores físicos atuam adsorvidos na superfície das rochas, impedindo o contato direto com a água. Quanto aos inibidores químicos, eles atuam reduzindo a atividade química da água. A cal, os cloretos de potássio, sódio e de cálcio são produtos que conferem uma inibição química.

Em situações especiais de perfuração são utilizados fluidos à base de água com baixo teor de sólidos ou emulsionados com óleo. Os fluidos com baixo teor de sólidos são empregados quando se pretende aumentar a taxa de penetração da broca, diminuindo os gastos na perfuração. Os fluidos emulsionados são utilizados quando o objetivo é reduzir a densidade do sistema para evitar perdas de circulação em zonas de baixa pressão de poros ou baixa pressão de fratura [4]. Portanto, na seleção da água de preparo do fluido, diversos fatores devem ser levados em consideração para evitar riscos à perfuração, como: custo de transporte e tratamento, disponibilidade, tipos de formações geológicas a serem perfuradas, produtos químicos que serão adicionados ao fluido e equipamentos e técnicas a serem utilizados na avaliação das formações.

### **3.4 Emulsões**

Emulsão é uma dispersão de um líquido imiscível em outro, como água e óleo, que quando submetidos à agitação formam uma fase interna dispersa e uma fase externa contínua. Se a fase aquosa estiver dispersa na fase oleosa, a emulsão é do tipo água em óleo (A/O). Caso contrário, se a fase oleosa estiver dispersa na fase aquosa, ela é do tipo óleo em água (O/A). Como as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, costumam-se utilizar agentes emulsificantes, como surfactantes, para estabilizá-las.[13]

Os surfactantes, também chamados de tensoativos, são moléculas anfifílicas que diminuem a tensão interfacial. Tais moléculas são constituídas por ao menos uma parte hidrofóbica, apolar, e ao menos uma parte hidrofílica, com característica polar. A figura 3 ilustra um surfactante, onde a cauda verde representa a parte hidrofóbica e a cabeça vermelha demonstra a parte hidrofílica. [14]



**Figura 3.** Representação ilustrativa de um surfactante.

A classificação dos surfactantes baseia-se na natureza do grupo hidrofílico. [6]As principais classes de surfactantes são:

❖ Surfactantes Catiônicos:

Os surfactantes catiônicos quando dissociados apresentam uma carga positiva na sua parte hidrofílica. Os principais grupos funcionais polares são sais de amônio quaternário. [14-16]

❖ Surfactantes Aniônicos:

Os surfactantes aniônicos quando dissociados apresentam uma carga negativa na sua parte hidrofílica. Os principais grupos funcionais polares encontrados nessa classe são: carboxilato, sulfato, sulfonato e fosfato. Além de possuírem uma maior aplicação na indústria, essa é a maior classe dos surfactantes. [14-16]

❖ Surfactantes não iônicos:

Essa é a segunda maior classe utilizada no mercado. Ao contrário do que ocorre nas classes descritas anteriormente, os surfactantes não iônicos são em geral polímeros de cadeia longa que não se dissociam, ou seja, não apresentam carga iônica aparente. A parte hidrofílica da molécula é constituída por uma cadeia hidrocarbônica contendo heteroátomos ou grupos funcionais que conferem polaridade à molécula, tornando-a mais solúvel em água. [6]

O balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) é definido como a razão em peso da parte hidrofílica da molécula pela lipofílica do surfactante. Quanto maior o número de HLB, mais solúvel em água é a molécula e quanto menor o número de HLB, mais solúvel em óleo. Dessa forma, os valores de HLB ajudam a determinar o tipo de aplicação do surfactante, como por exemplo, agente emulsificante. [6]

---

Como emulsões são sistemas instáveis, é relevante o uso de um agente emulsificante. Os tensoativos adsorvem na superfície das gotículas da fase dispersa, formando uma camada em sua superfície, retardando a coalescência e a separação completa das fases. Existem duas formas de prolongar a estabilidade da emulsão através do uso de tensoativos, são elas: a estabilização eletrostática e a estabilização estérica. [14]

A estabilização eletrostática é baseada na interação repulsiva. Ou seja, como o tensoativo é carregado, as gotículas passam a apresentar superfícies carregadas que se repelem, evitando a coalescência, devido à presença do mesmo sinal nas cargas. Já a estabilização estérica é realizada por tensoativos não iônicos que apresentam cadeias longas em sua estrutura. Para que a estabilização estérica seja eficaz, a fase contínua deve apresentar miscibilidade com as cadeias de polímero que vão sobressair para o meio contínuo. Portanto, para se obter uma estabilização de emulsão mais eficiente, somam-se os efeitos, eletrostático e estérico. [14]

### **3.5 Modificadores Reológicos e Reologia**

O sucesso da perfuração de um poço está diretamente ligado ao controle das propriedades reológicas do fluido de perfuração. Como descrito anteriormente, os fluidos possuem diversas funções, sendo uma das principais a limpeza do poço e conseqüentemente, o não aprisionamento da broca e da coluna de perfuração. Durante o processo de perfuração, o fluido é bombeado até a broca e retorna pelo espaço anular para a superfície, carregando consigo os cascalhos gerados. Por este motivo, os fluidos de perfuração devem apresentar comportamento pseudoplástico, onde os fluidos submetidos a altas taxas de cisalhamento devem apresentar baixa viscosidade e a baixas taxas de cisalhamento, devem apresentar alta viscosidade para assegurar o carregamento dos cascalhos gerados, transportando-os para a superfície, mantendo a limpeza do poço. [4,6]

O comportamento pseudoplástico dos fluidos de perfuração pode ser obtido através de substâncias conhecidas como modificadores reológicos. Os polímeros, na maioria das vezes, exercem mais de uma função, como por exemplo, modificador reológico e viscosificante. Desde a década de 30, quando o amido de milho foi incorporado ao fluido como aditivo para controlar a perda de filtrado, os polímeros vêm

---

sendo amplamente utilizados nos fluidos de perfuração. Eles têm mostrado propriedades cada vez mais específicas e por isso, eles apresentam um futuro ilimitado na área. [10]

Os polímeros são modificadores reológicos presentes em quase todos os fluidos. O uso de polímeros sintéticos e naturais, modificados ou não, têm aparecido progressivamente nas formulações. A poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada (PHPA) é o polímero sintético mais frequentemente usado como modificador reológico, enquanto que a carboximetilcelulose (CMC), a celulose polianiônica (PAC), a hidroxietilcelulose (HEC) são os polímeros naturais modificados mais empregados. No entanto, a goma de xantana (XC) é o polímero natural mais utilizado e mais eficiente como modificador reológico em fluidos de perfuração de base aquosa. A reologia tem um papel central no desempenho do fluido de perfuração. [10]

Segundo Gebhard Schramm: [17]

*"A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. Corpos, neste contexto, podem ser sólidos, líquidos ou gases."*

A equação 1, abaixo, representa a lei básica da viscosimetria que descreve o comportamento de fluxo de líquidos ideais, primeiramente expressa por Isaac Newton: [17]

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento e  $\eta$  é a viscosidade. A tensão de cisalhamento é a força aplicada que age tangencialmente no fluido. Já a taxa de cisalhamento é o gradiente de velocidade em função da distância das sucessivas camadas laminares do fluido, características do escoamento laminar, causado pelo cisalhamento. [17]

Nota-se uma diferença básica entre líquidos e sólidos. A tensão de cisalhamento causa uma deformação irreversível nos líquidos, porém nos sólidos ela causa deformação. Resumindo, os líquidos fluem, enquanto os sólidos são elasticamente deformados. [17]

---

A viscosidade é a resistência do fluido ao escoamento e pode depender de alguns parâmetros, tais como, temperatura da substância, natureza físico-química da substância, taxa de cisalhamento, pressão, tempo e campo elétrico para fluidos que contém partículas dielétricas dispersas. [17]

A equação 1 caracteriza o comportamento de líquidos ideais, denominados de fluidos newtonianos. Nesse tipo de fluido, a viscosidade independe da taxa de cisalhamento empregada. Os fluidos que não são caracterizados pela equação 1 são chamados de não-newtonianos. Os principais tipos de fluidos não-newtonianos são: fluido de Bingham, Dilatante, Pseudoplástico e Herschel-Bulkey. [17]

Como já mencionado, nos fluidos que apresentam comportamento pseudoplástico, quando a taxa de cisalhamento cresce, a viscosidade diminui drasticamente. Esse é o tipo de comportamento ideal para os fluidos de perfuração, pois quando a perfuração está acontecendo, o fluido deve ter viscosidade baixa. Ao ocorrer uma parada, o fluido deverá apresentar uma viscosidade alta para sustentar os cascalhos gerados durante a perfuração, impedindo a deposição no fundo do poço. [17]

Dessa forma, dispersões (ou soluções) constituídas de polímeros e um líquido disperso, quando submetidos a taxas de cisalhamento baixas ou parados manterão uma ordem interna irregular e apresentarão uma viscosidade alta. No caso das emulsões, quando a taxa de cisalhamento aumentar, as gotículas do líquido disperso se orientarão em direção ao fluxo. Nas soluções contendo polímeros acontece o mesmo. Os entrelaçamentos das cadeias poliméricas são desfeitos e conseqüentemente, as moléculas se alinham e orientam na direção do fluxo. Esses alinhamentos diminuem a viscosidade do sistema, porque permite que elas deslizem umas sobre as outras com mais facilidade. [17]

## **3.6 Taninos**

### **3.6.1 Conceitos, classificações e aplicações**

O termo "tanino" vem da palavra celta que representa carvalho, uma fonte específica de taninos para fazer couro [18]. Segundo Bate-Smith & Swain (1962), os taninos foram definidos como: [19]



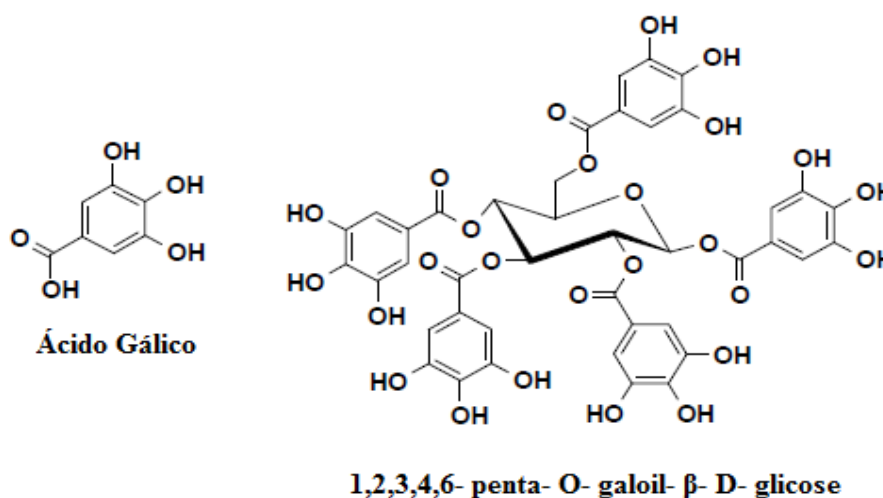
---

*"Compostos fenólicos solúveis em água com peso molecular entre 500 e 3.000 Daltons e que, ao lado de reações fenólicas usuais, apresentam propriedades especiais, como: capacidade de precipitar alcalóides, gelatinas e outras proteínas."*

Haslam (1966), buscando ressaltar a multiplicidade dos grupos fenólicos característicos desses compostos, substituiu o termo tanino por polifenol. Além disso, notou que os pesos moleculares também se equiparavam com alguns polissacarídeos e não só com proteínas e alcalóides. [20]

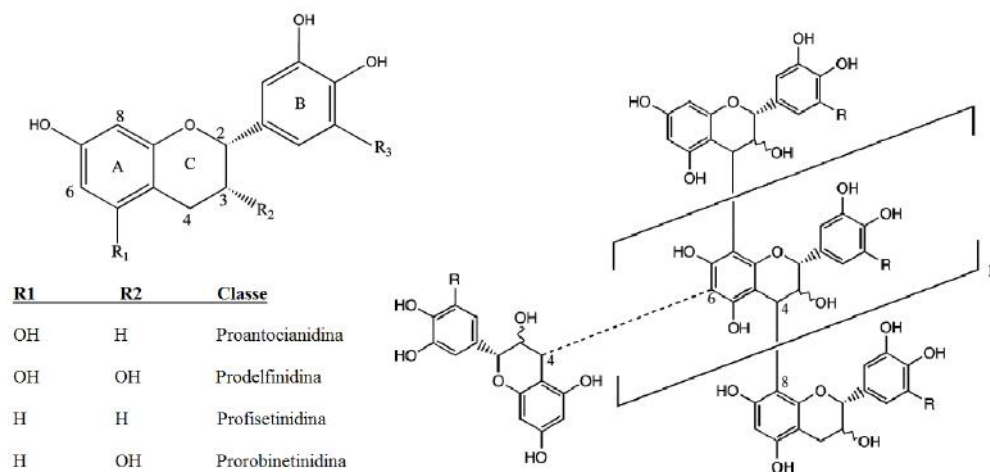
Portanto, os taninos são compostos polifenólicos de origem vegetal que apresentam altas massas moleculares e capacidade de precipitar proteínas. São substâncias naturais encontradas em várias partes das plantas, como: madeiras, folhas, frutos, cascas de frutas, raízes e flores. [21]

Os taninos vegetais são classificados, segundo a sua estrutura química, em dois grupos: hidrolisáveis e condensados. Os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácidos gálicos e elágicos glicosilados, nos quais as hidroxilas presentes no açúcar são esterificadas com os ácidos fenólicos. Os ácidos elágicos são mais frequentes que os gálicos. Dessa forma, os taninos hidrolisáveis são poliésteres derivados da glicose. [22]A figura 4 representa a estrutura complexa dos taninos hidrolisáveis e do ácido gálico.



**Figura 4.** Ilustração do ácido gálico e do 1,2,3,4,6-penta-O-galoil- $\beta$ -D-glicose.[18]

Os taninos condensados ou proantocianidinas, amplamente encontrados no reino vegetal, são flavonóides poliméricos. Este grupo é constituído por polímeros de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4- diol e é muito encontrado nas cascas das árvores. Além disso, apresentam características como adstringência e precipitação de proteínas [22]. A figura 5 ilustra a estrutura de um tanino condensado. A sua estruturação complexa está ligada ao número de unidades flavanóides presentes. Essas unidades podem variar de 2 a 50.



**Figura 5.** Representação da estrutura de um tanino condensado. Do lado esquerdo, unidade básica que se repete nos taninos condensados, onde os valores de n podem variar (n = 0,1,2,3...). [23]

Os taninos são amplamente utilizados nas mais diversas aplicações desde a antiguidade (1500 a.C) [24]. Os taninos hidrolisáveis têm a função de defender as plantas, inibindo o ataque de herbívoros, enquanto os taninos condensados contra os ataques de microorganismos. [25]

A mais antiga e tradicional aplicação dos taninos é no curtimento de pele de animais, devido à sua capacidade de precipitar e interagir com proteínas, transformando-as em couro. Na indústria de curtimento de couro, os taninos são muito utilizados para fabricação de cintos, solas de sapato e outros itens que são sujeitos a um grande desgaste. Por apresentarem alta fixação na estrutura do colágeno, eles proporcionam dureza e tocabilidade no couro curtido.[26]

Desde a década de 50, os taninos são investigados e utilizados na produção de adesivos para madeira, como por exemplo, colagem de aglomerados e compensados. O

---

princípio básico da formulação dos adesivos derivados dos taninos é a policondensação dos flavonóides poliméricos com formaldeído [27,28]. Essas modificações mostram que os taninos condensados possuem características químicas e econômicas muito interessantes para a produção destes produtos e também para a produção de resinas, podendo ser utilizado como fonte natural de fenóis. Os taninos hidrolisáveis também podem ser usados para a formulação de resinas, porém sua baixa reatividade e a sua estrutura polimérica diminuem a sua aplicabilidade na indústria. [29]

Devido à capacidade dos taninos precipitarem proteínas, eles são utilizados na indústria cervejeira com o objetivo de reduzir a concentração de proteínas através da formação e precipitação de complexos tanino-proteicos. Esses complexos são retirados da cerveja por meio de sedimentação ou centrifugação/filtração. [30]

Na indústria farmacêutica, os taninos apresentam atividades bactericida e fungicida em todas as soluções que contêm seus componentes. Em produtos biocidas, os taninos condensados são muito utilizados para preservação de madeiras, pois agem como inibidores de fungos celulíticos. Eles também podem ser eficientes na proteção de raízes e sementes contra ataques de insetos. [31]

Nos tratamentos de água e efluentes, os taninos cationizados são utilizados como coagulantes e floculantes. Um dos principais motivos do estudo de taninos cationizados é a sua utilização na produção de agentes relativamente mais baratos e facilmente manipuláveis. [32,33]

Além de todas essas aplicações, os taninos também são amplamente utilizados na indústria de petróleo, especificamente em fluidos de perfuração. Na próxima seção serão abordados os tipos de aplicações dos taninos nos fluidos.

### **3.6.2 Taninos em fluidos de perfuração**

Como abordado anteriormente, em perfurações simples e pouco profundas o fluido pode ser formado apenas de água e argila em baixas concentrações. Porém, em situações mais delicadas e de difícil perfuração, um fluido mais elaborado com adição de aditivos torna-se necessário.

---

Uma das aplicações dos taninos em fluidos é como agente dispersante. Sua função nesse caso é tornar as partículas de argila dispersas no meio líquido, através da redução da atração eletrostática entre essas partículas. Conseqüentemente, a viscosidade e o limite de escoamento do fluido hidroargiloso são reduzidos. [34]

Na década de 30, o quebracho, tanino vegetal de coloração avermelhada, era largamente utilizado como agente dispersante para os fluidos de perfuração. Estas lamas que tinham quebracho em sua composição, apresentavam pH elevado, grande tolerância à incorporação de sólidos e baixa força gel. [35]

Em temperaturas elevadas é comum ocorrer floculação excessiva da argila presente nos fluidos de perfuração. Uma vez que os taninos atuam como dispersantes, são também usados como agentes de estabilidade para alta temperatura. Esses aditivos têm como função aumentar a estabilidade reológica e promover o controle da filtração de fluidos de perfuração que estão expostos a temperaturas altas. [36]

Uma aplicação de extrema importância foi desenvolvida recentemente durante o trabalho de mestrado de Daniele Bráz, do Instituto de Química da UFRJ. Em seu trabalho foram desenvolvidos novos aditivos lubrificantes para fluidos de perfuração de base aquosa a partir da modificação química de taninos através da reação de um derivado catiônico comercial de tanino (Tanfloc®) com ácidos graxos. [37]

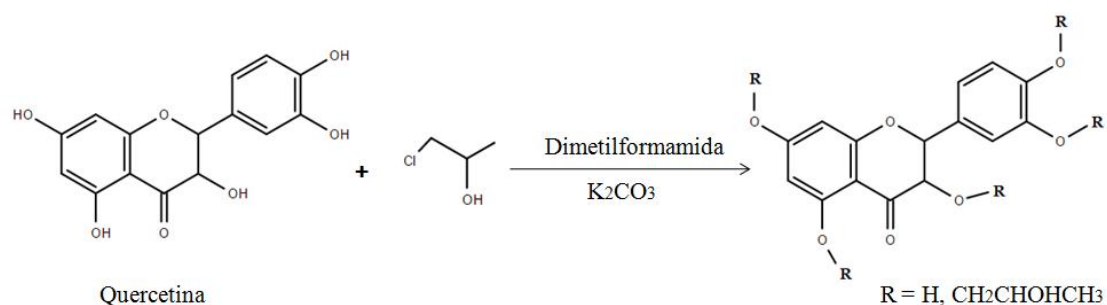
### **3.6.3 Química dos Taninos**

As modificações químicas dos taninos são similares às realizadas nos fenóis. Ou seja, as reações de substituição eletrofílica aromática e substituição nucleofílica tornam-se possíveis. Nas reações de substituição eletrofílica aromática, a presença de diversos grupos fenóis ativa o anel. Já a substituição nucleofílica ocorre nos grupos hidroxila. Abaixo serão apresentadas algumas das principais modificações químicas que podem ser feitas nos taninos.

#### **❖ Eterificação**

Um dos métodos de eterificação é a síntese de éter de Williamson e a alcoólise de epóxidos. A síntese de éteres fenólicos é realizada através da reação com halogenetos

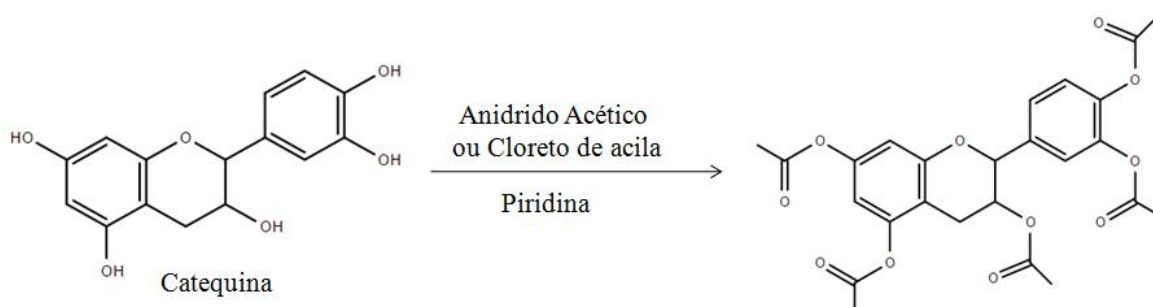
de alquila. A figura 6 mostra o esquema da reação da quercetina, composto químico do tipo polifenol. [38]



**Figura 6.** Reação de eterificação da quercetina via síntese de Williamson.

#### ❖ Esterificação

A derivatização dos grupamentos hidroxila da molécula ocorre através da acetilação dos polifenóis. A figura 7 ilustra o esquema da reação de acetilação da catequina, composto químico também do tipo polifenol. [39-41]

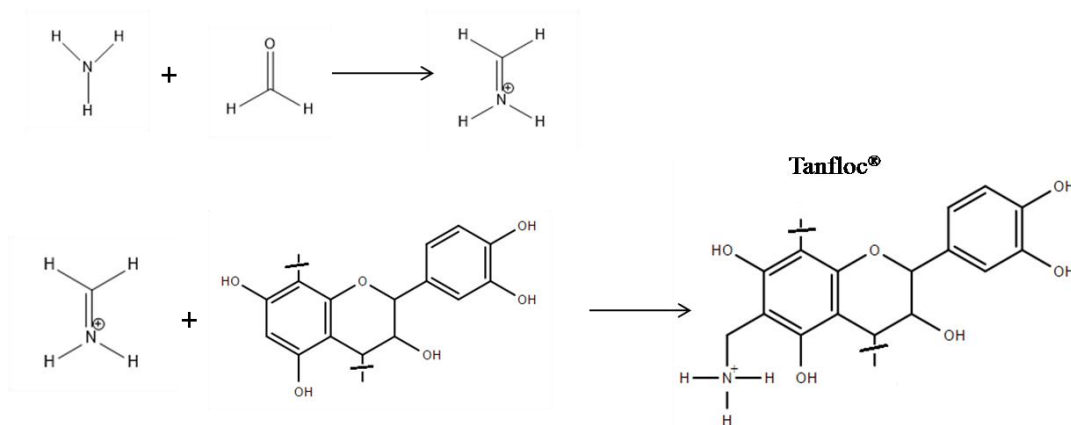


**Figura 7.** Reação de acetilação da catequina.

#### ❖ Cationização

A cationização é uma das modificações químicas realizadas nas moléculas dos taninos para torná-las coagulantes e serem aplicadas em tratamento de água, como já abordado anteriormente. Para obter o tanino catiônico, realiza-se a reação de Mannich. [42-45]

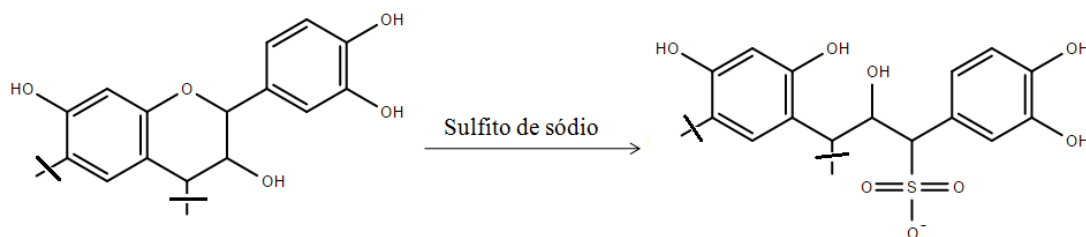
Na figura 8, temos a reação de formação de um tanino catiônico conhecido como Tanfloc<sup>®</sup>, onde a reação de Mannich foi usada para introduzir um átomo de nitrogênio quaternário na estrutura do tanino. [46]



**Figura 8.** Reação de obtenção do Tanfloc<sup>®</sup> a partir de tanino.

#### ❖ Sulfitação

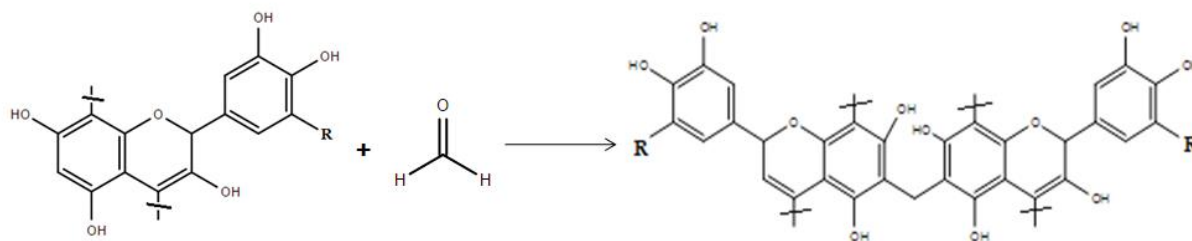
Durante o processo de extração aquosa dos taninos condensados, na presença de sulfito de sódio, ocorre a reação de sulfitação. Essa reação também pode ocorrer com taninos em pó, em água fria ou quente. Na figura 9, observamos o esquema reacional de sulfitação, usada na produção de adesivos para madeira. [47]



**Figura 9.** Reação de sulfitação de taninos condensados. As ranhuras significam que existem outras unidades acopladas à molécula representada.

---

Além disso, uma outra forma de obter adesivos a partir dos taninos é através de reações de policondensação com formaldeído. A figura 10 ilustra a reação de policondensação. [48]



**Figura 10.** Reação de policondensação de taninos com formaldeído.

---

#### **4. ESTRATÉGIA**

A presente monografia compreende o desenvolvimento de novos emulsificantes para fluidos de perfuração, produzidos a partir de taninos.

A estratégia desenvolvida neste trabalho para transformar taninos em emulsificantes consiste em reações de hidrofobização parcial do tanfood®, que é um tanino natural obtido da Acácia Negra, cedido pela empresa TANAC S.A. Optou-se pela hidrofobização parcial, utilizando oleilamina, para que fossem obtidos produtos com características anfifílicas e que reduzissem a tensão interfacial, atuando assim como estabilizantes de emulsão.



---

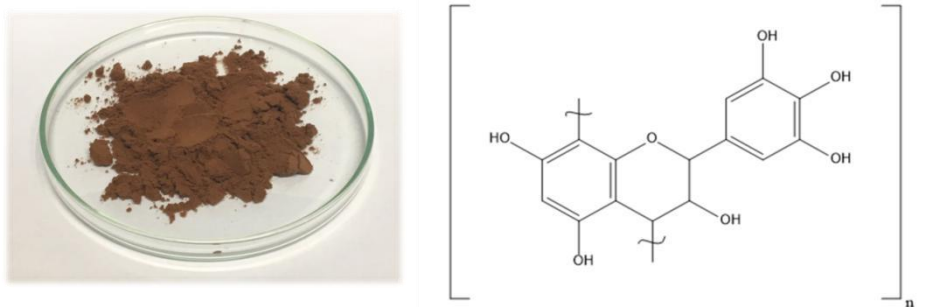
## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os reagentes e solventes utilizados na síntese de hidrofobização parcial do tanfood, as técnicas usadas na caracterização dos produtos, bem como a metodologia para o preparo das emulsões e os ensaios feitos para avaliar o comportamento e a estabilidade das emulsões preparadas.

### 5.1 Reagentes e Solventes

Os taninos são a matéria-prima utilizada neste projeto e foram fornecidos pela empresa TANAC S.A. A amostra doada pela empresa foi o produto denominado Tanfood<sup>®</sup>.

O fornecedor descreve o Tanfood como extrato de tanino puro, sem nenhuma modificação.



**Figura 11.** Ilustração da amostra de tanfood e sua estrutura geral simplificada.

A tabela 1 apresenta os reagentes e a matéria-prima utilizada nas sínteses e nas formulações das emulsões.

**Tabela 1.** Reagentes e materiais utilizados nas sínteses e formulações de emulsões.

Reagente	Fabricante	Utilização
Tanfood	TANAC S.A.	Sínteses/Formulação de Emulsão
Oleilamina	Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	Sínteses/Formulação de Emulsão
Formaldeído	Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	Sínteses/Formulação de Emulsão
Acetona	Vetec <sup>®</sup> / Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	Purificação do Produto
Parafina	Doação	Formulação de Emulsão
Hidróxido de Sódio	Vetec <sup>®</sup> / Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	Formulação de Salmoura
Cloreto de Sódio	Vetec <sup>®</sup> / Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	Formulação de Salmoura

---

Não foi realizado nenhum tratamento prévio nos reagentes para sua utilização.

A parafina utilizada no preparo das emulsões foi doada e analisada por cromatografia em fase gasosa (Shimadzu, modelo GC-QP2010) acoplado a espectrômetro de massas (modelo GCMS-QP2010) com fonte de ionização em chama. O espectrômetro dispõe de uma fonte de ionização por elétrons de 70 eV e analisador do tipo quadrupolo único com detector de multiplicador de elétrons. A amostra de parafina foi diluída na proporção de 1mg/1mL de cicloexano. O modo de análise utilizado foi varredura linear (*scan*), na faixa de massa de 40 a 500 Dalton.

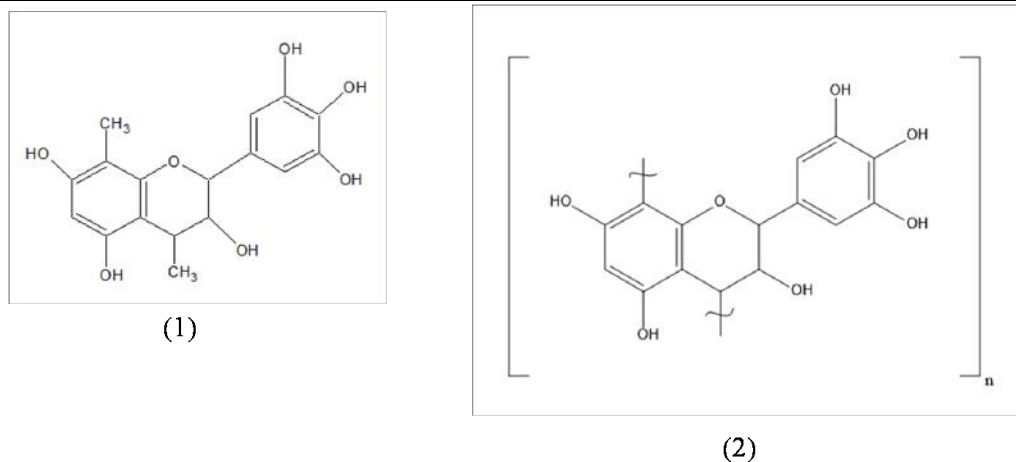
**Tabela 2.** Condições da GC-MS da amostra de parafina diluída em cicloexano - 1mg/mL.

<b>Coluna capilar</b>	Rxi-1MS (100% metil polisiloxano) 30m x 0,25mm x 0,25µm
<b>Gás de arraste</b>	He 4,5 (99,995%) 2,75 mL/min
<b>Volume de injeção</b>	1 µL (split 1:10)
<b>Programação de temperatura</b>	T° inicial: 60°C T° final: 290°C taxa de aquecimento: 10°C/min
<b>Tempo total de análise</b>	23 min

## 5.2 Metodologia

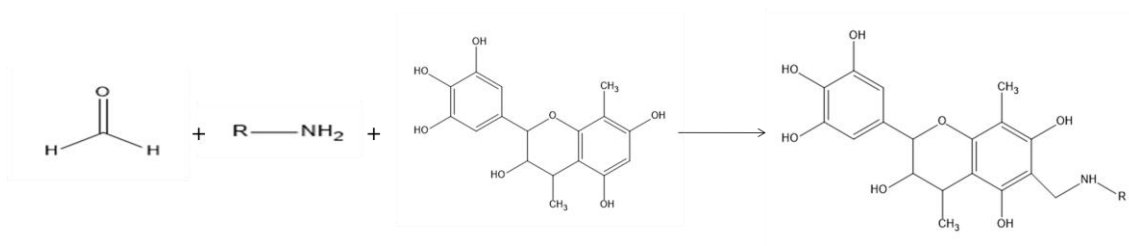
### 5.2.1 Reações de hidrofobização parcial do tanfood

A metodologia utilizada, nesta etapa, consiste na hidrofobização parcial do Tanfood, com o objetivo de desenvolver aditivos emulsificantes. A figura 12 é uma representação simplificada da unidade monomérica do tanfood (tanino comercial).



**Figura 12.** À esquerda (1), principal unidade monomérica constituinte do Tanfood. À direita (2), ilustração da estrutura geral do Tanfood.

A hidrofobização parcial do Tanfood foi baseada na metodologia descrita por J. Beltrán- Heredia[49]. O intuito do trabalho utilizado como referência não era obter compostos anfifílicos, como é o caso do presente trabalho. Desse modo, vale ressaltar que enquanto Heredia promoveu modificações químicas com Tanfood utilizando cloreto de amônio, neste trabalho utilizou-se oleilamina, de modo a conferir a anfifilicidade desejada. Não foi encontrado na literatura modificação química de taninos utilizando alquilaminas de cadeia longa. O esquema geral das reações de hidrofobização realizada neste trabalho é apresentado na figura 13.



**Figura 13.** Reação de Hidrofobização do Tanfood, representado por sua unidade monomérica simplificada.

Realizaram-se cinco reações de modificação do Tanfood, cada uma com um grau de hidrofobização distinto (incorporação do segmento -R da reação), de acordo com o esquema da figura 13. Uma vez que o intuito da reação é hidrofobizar o Tanfood, utilizou-se oleilamina, por apresentar uma longa cadeia hidrocarbônica. Conforme o artigo, as proporções inicialmente utilizadas nas reações foram 5,0 g de Tanfood, 5,0g (0,018mols) de amina e 3,0g de solução de formaldeído 37% m/v(0,099 mols). As

reações posteriores foram realizadas em quantidades maiores, mantendo a quantidade de Tanfood e diminuindo proporcionalmente as quantidades de oleilamina e formaldeído, a fim de obter produtos com menor grau de hidrofobização, o que aumentaria sua solubilidade em água. A tabela 3 mostra a quantidade de cada reagente nas reações realizadas.

**Tabela 3.** Quantidades de cada reagente nas reações de hidrofobização parcial do Tanfood.

Síntese	Tanfood (g)	Oleilamina (mols)	Formaldeído (mols)
Tan-mod5	20	0,0747	0,399
Tan-mod6	20	0,0373	0,199
Tan-mod7	20	0,0186	0,099
Tan-mod8	20	0,0093	0,049
Tan-mod9	20	0,0047	0,025

A síntese era realizada em apenas uma etapa. Pesava-se 20g de Tanfood em um béquer de 1L e adicionava-se 600 mL de água destilada para solubilização. Em seguida, vertia-se o conteúdo do béquer para um balão de fundo redondo de 1L, adicionava-se a oleilamina e em seguida o formaldeído gota-a-gota. Deixava-se a reação sob agitação magnética constante e a temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período, a fim de remover a água, passava-se o conteúdo do balão para placas de petri e deixava-se na estufa por 24 horas a 70°C. Com os produtos secos era feita a lavagem com acetona e depois levados novamente para a estufa a 70°C por 24h.

### 5.2.2 Caracterização dos produtos obtidos

Os produtos de cada reação foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

- Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR);
- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono no estado sólido (RMN CP-MAS de  $^{13}\text{C}$ );
- Análiseelementar - CHN.

---

### 5.2.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram feitas no Laboratório de Pesquisa e Instrumentação do Instituto de química da UFRJ. Os espectros foram gerados utilizando o espectrômetro de absorção no infravermelho, modelo Nicolet 6700 FTIR com detector DTGS KBr e beamsplitter de KBr, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , e em um espectrômetro Bomem MB-100 operando no modo de transmissão na faixa de infravermelho próximo a 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para a realização das análises prepararam-se pastilhas de KBr, usando 1mg de amostra seca por 100mg de KBr. A partir da identificação das bandas de absorção presentes nos espectros do tanfood e dos produtos obtidos é possível confirmar as modificações realizadas.

### 5.2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (CP-MAS de $^{13}\text{C}$ )

Além da espectroscopia na região do infravermelho, utilizou-se a ressonância magnética nuclear no estado sólido (CP-MAS de  $^{13}\text{C}$ ) para análise dos produtos após a reação. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos utilizando-se um espectrômetro modelo Bruker Avance III 400. Os espectros de ressonância foram tratados utilizando-se o *software Mestre Nova*, onde foi possível integrar os sinais e analisar os espectros por meio de comparação com espectros teóricos.

### 5.2.2.3 Análise Elementar (CHN)

As análises de CHN foram realizadas no Pólo de Xistoquímica da UFRJ utilizando um analisador elementar Thermo Finnigan Flash 1112EA Series. Para a realização da análise elementar as amostras foram previamente secas em estufa a 80°C e posteriormente, pesadas em torno de 2 mg para cada análise. Esta técnica foi utilizada para obter os percentuais em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras. Os resultados foram utilizados para determinar as quantidades de ácidos graxos incorporados em cada grau de hidrofobização desejado.

---

## **5.2.3 Formulação e avaliação das emulsões**

### **5.2.3.1 Metodologia de Preparo**

Nesta etapa do projeto, prepararam-se emulsões diretas (O/A). Para o preparo das emulsões foram utilizados salmoura, parafina e emulsificante, sendo este último, os produtos hidrofobizados. Para um volume final de 50 mL de emulsão, foram utilizadas as seguintes quantidades de emulsificantes: 2g, 1,0g e 0,5g.

As emulsões diretas (O/A) foram preparadas da seguinte forma: pesava-se a quantidade necessária de produto hidrofobizado e adicionavam-se diferentes volumes de salmoura e parafina. Em seguida, agitava-se a emulsão por 20 minutos em misturador *Hamilton Beach*. A salmoura apresentava a seguinte composição: água destilada, NaCl (10% m/v) e NaOH (pH  $\approx$  9/10). As razões em volume (v/v) de óleo em água foram de 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 e 10/90.

### **5.2.3.2 Testes de Miscibilidade**

Conforme abordado anteriormente, as emulsões podem ser essencialmente do tipo direta (O/A) ou inversa (A/O). Para identificar o tipo de emulsão que foi obtida, um dos métodos mais simples utilizado é o teste de miscibilidade.

O teste de miscibilidade baseia-se na diluição de um pequeno volume da emulsão com um solvente similar ao meio dispersante. Solventes apolares ou óleo diluem emulsões inversas(A/O), assim como a água e solventes polares diluem emulsões diretas(O/A) [50]. Dessa forma, os testes de miscibilidade foram realizados da seguinte maneira: colocou-se uma gota da emulsão preparada em dois bécheres. Em seguida, adicionou-se em um bécher água e no outro parafina, a fim de avaliar o aspecto da emulsão nos líquidos.

### **5.2.3.3 Estabilidade da Emulsão**

O teste teve como objetivo verificar a estabilidade da emulsão preparada, para todas as concentrações. Assumiu-se o tempo de 24 horas para duração dos testes. Após o preparo, as emulsões eram colocadas em repouso à temperatura ambiente. Durante o repouso, observava-se a emulsão de 30 em 30 minutos. Ao verificar o início da separação de fases, anotava-se o tempo que a emulsão levou para se separar.

---

#### **5.2.3.4 Análise Reológica**

As análises das propriedades reológicas das emulsões preparadas foram feitas através do reômetro Haake modelo RS1. Para sistemas de alta viscosidade, utilizou-se o rotor cone-placa de Titânio - Ti C60/1° e para sistemas de baixa viscosidade, utilizou-se o rotor cilíndrico de Titânio do tipo double gap- DG43 Ti. Todas as análises foram feitas a 25°C e 70°C, variando a taxa de cisalhamento entre 0,01-1000 s<sup>-1</sup>. Assim, foram obtidas curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

---

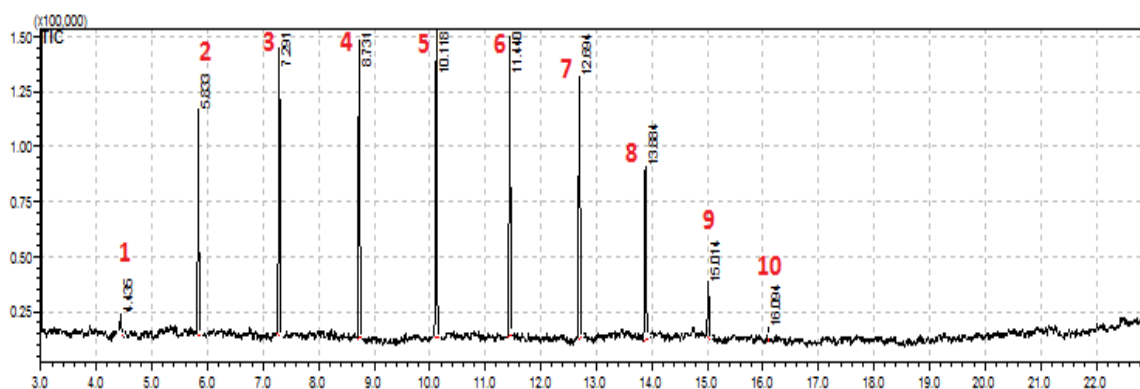
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho. O capítulo é dividido em três partes principais: caracterização da parafina, caracterização dos produtos obtidos e caracterização das emulsões.

### 6.1 Caracterização da Parafina

#### 6.1.1 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)

A figura 14 mostra o cromatograma obtido na análise da parafina usando GC-MS. A tabela 4 apresenta a composição química da parafina utilizada no preparo das emulsões deste trabalho. Os compostos encontrados foram identificados por comparação com espectros de massas da biblioteca eletrônica NIST11, obtendo percentual de similaridade igual ou superior a 90%.



**Figura 14.** Cromatograma da amostra de parafina.



**Tabela 4.** Composição química da amostra de parafina.

<b>Pico</b>	<b>Tempo de Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>Teor (%)</b>
<b>1</b>	4.435	12312	Decano (C10)	0.81
<b>2</b>	5.833	160290	Undecano (C11)	10.56
<b>3</b>	7.291	214176	Dodecano (C12)	14.12
<b>4</b>	8.731	225602	Tridecano (C13)	14.87
<b>5</b>	10.118	250954	Tetradecano (C14)	16.53
<b>6</b>	11.440	238977	Pentadecano (C15)	15.75
<b>7</b>	12.694	211364	Hexadecano (C16)	13.93
<b>8</b>	13.884	149254	Heptadecano (C17)	9.84
<b>9</b>	15.014	45665	Octadecano (C18)	3.01
<b>10</b>	16.094	8766	Tetracosano (C24)	0.58

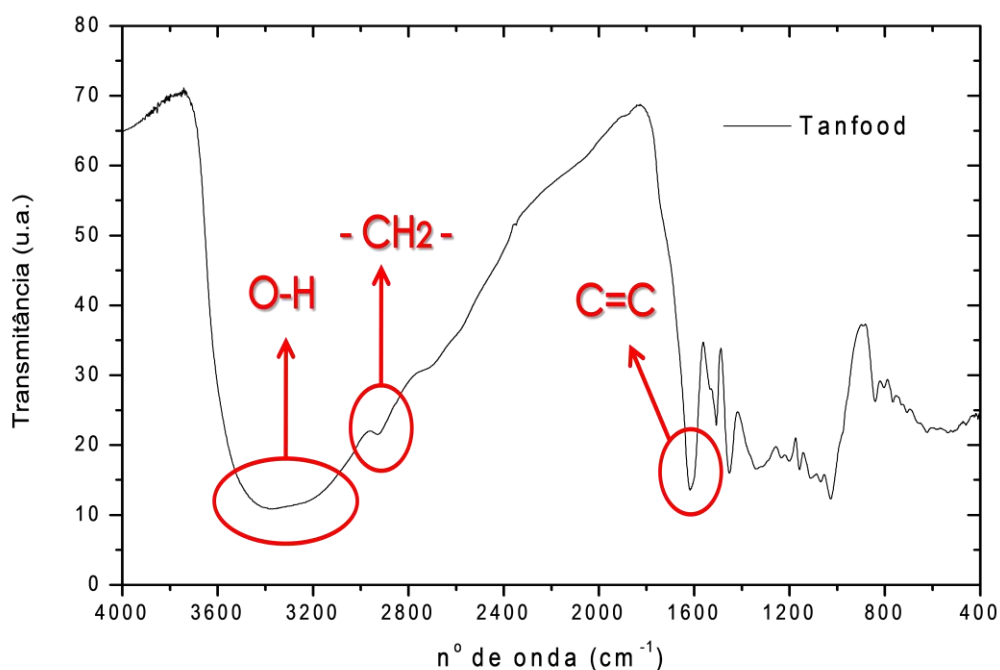
## **6.2 Caracterização dos taninos e dos taninos modificados sintetizados**

### **6.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)**

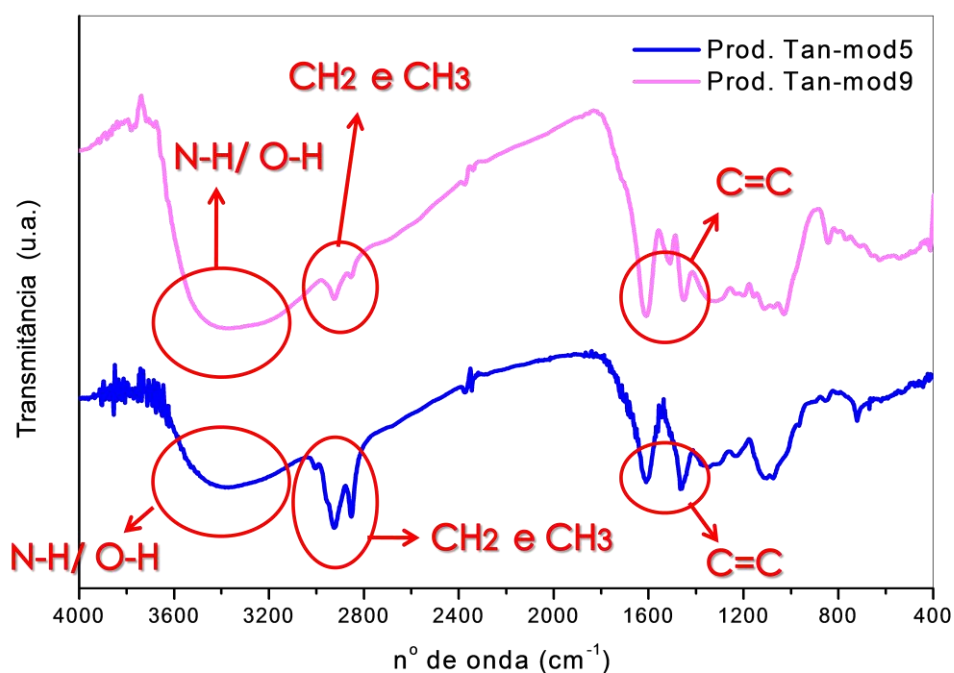
A figura 15 apresenta os espectros de infravermelho referente ao Tanfood. Observa-se no espectro o surgimento de uma banda larga em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  característica das hidroxilas ligadas ao anel aromático. Em torno de  $2929\text{ cm}^{-1}$  nota-se a banda referente as vibrações axiais dos grupos alquila  $\text{CH}_2$ . Em  $1617\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda relativa ao estiramento  $\text{C}=\text{C}$  de aromáticos.

A figura 16 apresenta os espectros de infravermelho referentes aos produtos hidrofobizados Tan-mod5 e Tan-mod9. É possível observar no espectro o aparecimento de uma banda larga em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , região onde aparecem vibrações axiais das ligações N-H/ O-H. Contudo essa banda não é o suficiente para confirmação da formação do produto, pois essa faixa pode indicar a presença de grupamentos hidroxila presentes nos polifenóis e das vibrações de N-H dos produtos. Em  $2924$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$ , nota-se o aparecimento de bandas referentes às vibrações axiais de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , confirmando a hidrofobização dos produtos. Pode-se notar que a intensidade relativa das bandas referentes as vibrações axiais de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  do produto Tan-mod5 (mais hidrofobizado) são mais intensas do que as bandas do produto Tan-mod9(menos

hidrofobizado). Isso se torna evidente quando comparadas com as bandas em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , onde encontra-se a banda característica do estiramento da ligação C=C de anéis aromáticos. Além disso, a banda referente a vibração axial de  $\text{CH}_3$  é inexistente no Tanfood, que possui apenas o grupamento  $\text{CH}_2$ . Dessa forma, o aparecimento das bandas de  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  são fortes evidências da formação do produto. Apesar destes grupos estarem também presentes na oleilamina, vale ressaltar que ao final das reações os produtos eram lavados sucessivas vezes com acetona para remoção da oleilamina eventualmente não reagida. Por esta razão as referidas bandas, que também estariam presentes no reagente, podem ser utilizadas para confirmar a formação dos produtos, pois descarta a possibilidade de mistura física. As demais bandas são descritas na tabela 5.



**Figura 15.** Espectro de Infravermelho do tanfood.



**Figura 16.** Espectro de Infravermelho dos dois produtos sintetizados. O produto Tan-mod5 é aquele com maior grau de hidrofobização e o Tan-mod9 é aquele com menor grau de hidrofobização.

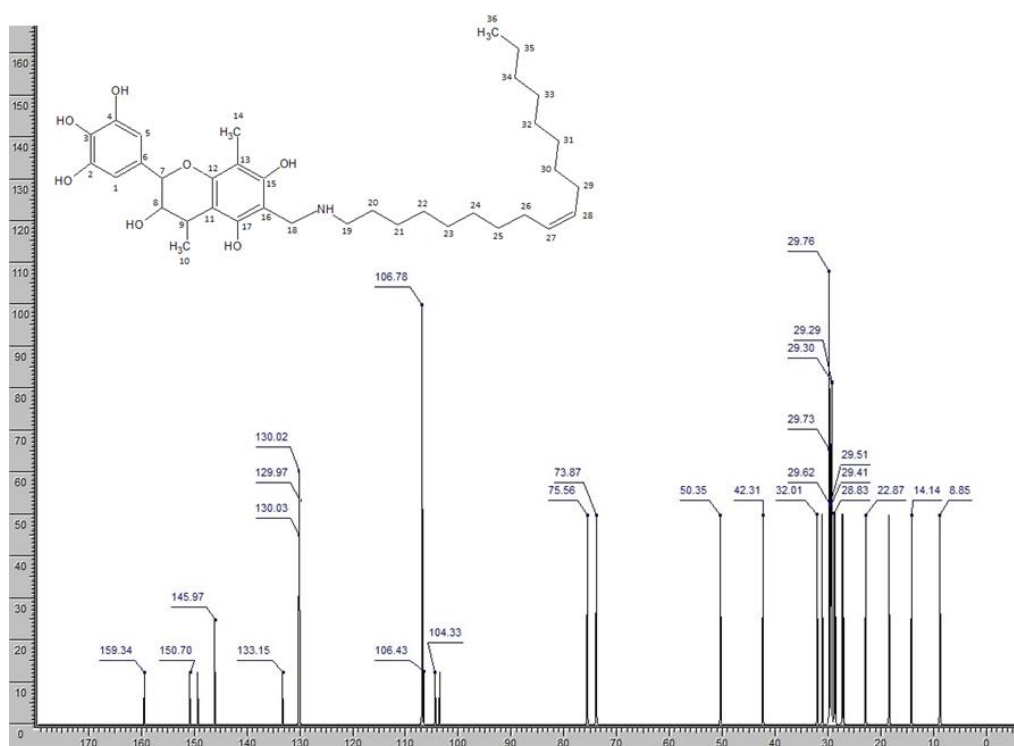
**Tabela 5.** Descrição das bandas presentes nos infravermelhos.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Descrição
3294 a 3400	vibração axial da ligação N-H /O-H
3005 a 3007	vibração axial de C-H de aromáticos
2924 e 2852	vibração axial de CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>
1610 e 1510	estiramento da ligação C=C de anéis aromáticos
1350	vibração angular da ligação O-H
1230 a 1075	vibrações angulares C-O

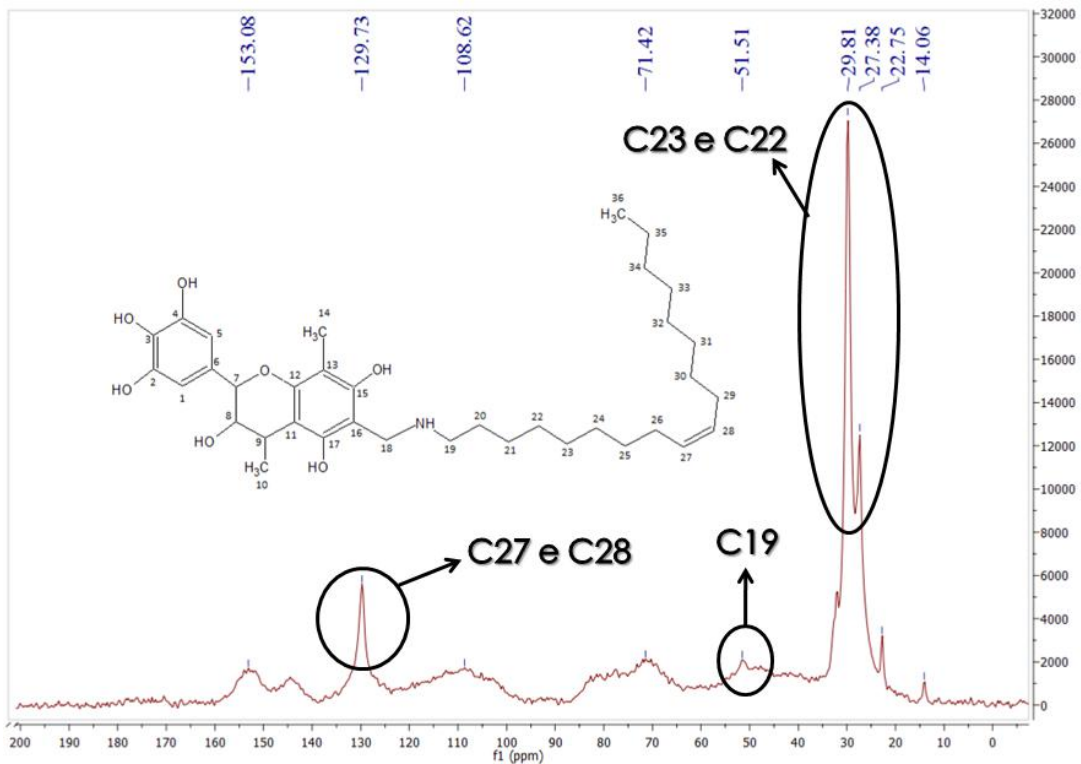
Os espectros de infravermelho dos reagentes e demais produtos sintetizados estão presentes no apêndice A. Como esperado, os espectros de todos os produtos obtidos apresentaram perfis semelhantes, havendo diferenças somente na intensidade relativa entre as bandas, devido aos diferentes graus de hidrofobização. Vale ressaltar que a diferença entre a intensidade das bandas referentes à vibração axial de CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> é muito evidente de uma reação para outra.

### 6.2.2 Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (CP-MAS de <sup>13</sup>C)

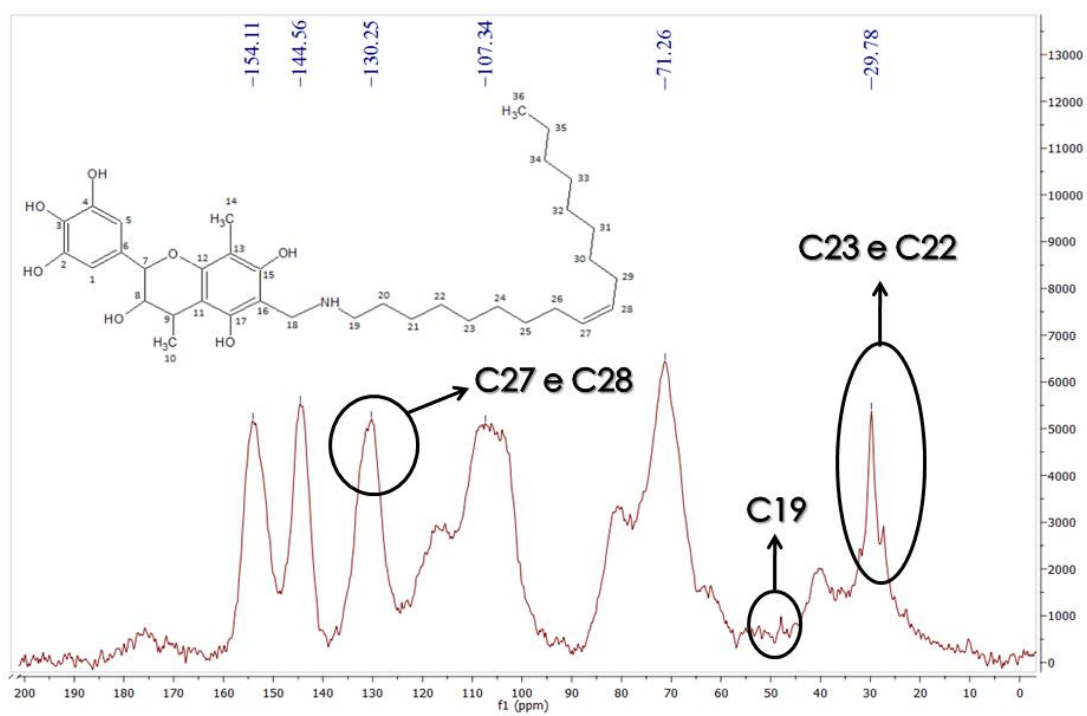
A figura 17 ilustra o espectro simulado de RMN<sup>13</sup>C referente ao Tanfood hidrofobizado e as figuras 18 e 19 mostram os espectros reais de RMN<sup>13</sup>C CP-MAS dos produtos hidrofobizados Tan-mod5 e Tan-mod9, respectivamente. O espectro simulado foi obtido através do programa ACD/CNMR. No apêndice B são apresentados os espectros dos demais produtos hidrofobizados.



**Figura 17.** Espectro simulado de RMN<sup>13</sup>C do Tanfood hidrofobizado.



**Figura 18.** Espectro experimental de RMN<sup>13</sup>C CPMAS do produto TAN-MOD5.



**Figura 19.** Espectro experimental de RMN<sup>13</sup>C CPMAS do produto TAN-MOD9.

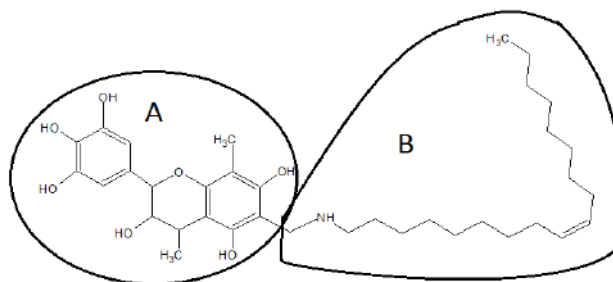
Nas figuras 18 e 19 utiliza-se para comparação uma representação simplificada do produto, mostrando uma unidade monomérica do Tanino modificado. A tabela 6 apresenta os sinais teóricos do espectro de RMN<sup>13</sup>C CPMAS do Tanfood hidrofobizado e os principais sinais dos produtos Tan-mod5 e Tan-mod9. Foram escolhidos esses dois produtos, pois o Tan-mod5 é o produto com maior grau de hidrofobização e o Tan-mod9 com menor grau de hidrofobização. Os sinais referentes aos carbonos C1 a C6 e C11 a C17 estão na faixa de 106 a 149 ppm, C7 e C8 por volta de 70 ppm e C10 em 18ppm. Os carbonos C24 a C26 e C29 a C36 em torno de 30ppm.

**Tabela 6.** Descrição dos principais sinais presentes nos espectros de RMN<sup>13</sup>C dos produtos Tan-mod5 e Tan-mod9.

Sinais Teóricos (ppm)	Sinais Experimentais		Carbono
	Tan-mod5 (ppm)	Tan-mod9 (ppm)	
42,31	42,63	42,75	C18
50,35	51,50	50,46	C19
28,63	27,38	27,36	C20
29,76	29,81	29,77	C21
28,83	27,38	27,36	C22
29,76	29,81	29,77	C23
129,97	129,72	130,25	C27
130,02	129,72	131,19	C28

### 6.2.3 Análise Elementar (CHN)

A partir da estrutura simplificada do Tanfood hidrofobizado representada na figura 20 e dos resultados obtidos na análise elementar calculou-se os graus de hidrofobização de cada produto sintetizado. Os cálculos estão apresentados no apêndice C.



**Figura 20.** Representação simplificada da estrutura do Tanfood Hidrofobizado.

Na tabela 7 são apresentados os teores de N, C e H obtidos através da análise elementar do Tanfood e dos produtos hidrofobizados: Tan-mod5, Tan-mod6, Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9. A tabela 8 apresenta os graus de hidrofobização para os produtos obtidos, calculados a partir dos resultados da análise elementar. Vale ressaltar que o grau de hidrofobização é referente ao percentual de unidades de tanfood que tiveram a incorporação de oleilamina. Assim, um grau de hidrofobização maior que 100% significaria apenas que em algumas unidades de Tanfood mais de uma molécula de oleilamina foi incorporada.

**Tabela 7.** Resultados das Análises de CHN do Tanfood e dos produtos sintetizados.

<b>Amostra</b>	<b>N%</b>	<b>C%</b>	<b>H%</b>
<b>Tanfood</b>	0,36*	50,20	5,05
<b>Tan-Mod5</b>	2,66	66,64	8,70
<b>Tan-Mod6</b>	2,18	63,76	7,98
<b>Tan-Mod7</b>	1,63	58,72	6,75
<b>Tan-Mod8</b>	0,72	52,57	5,56
<b>Tan-Mod9</b>	0,51	51,73	5,36

\* Valor consideravelmente baixo para esta técnica para ser considerado significativo.

**Tabela 8.** Grau de hidrofobização obtido para cada produto sintetizado.

<b>Amostra</b>	<b>Grau de Hidrofobização (%)</b>
<b>Tan-Mod5</b>	101,35
<b>Tan-Mod6</b>	69,00
<b>Tan-Mod7</b>	42,92
<b>Tan-Mod8</b>	9,90
<b>Tan-Mod9</b>	0,04

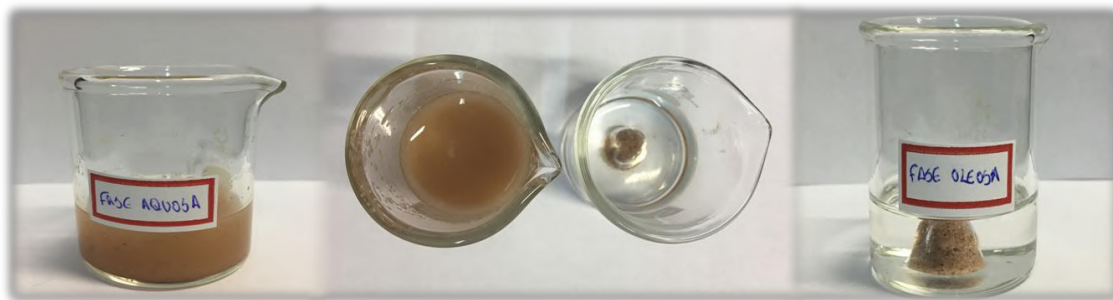
---

## 6.3 Caracterização das Emulsões

### 6.3.1 Testes de Miscibilidade

Os testes de miscibilidade foram feitos em todas as emulsões preparadas, a fim de confirmar o tipo de emulsão formada. Como descrito anteriormente, o teste assume que quando uma pequena quantidade da emulsão A/O é colocada em solvente apolar ou óleo, a fase contínua é diluída, confirmando que a emulsão é realmente água em óleo. Em contrapartida, se uma pequena quantidade dessa emulsão for adicionada em água, ela não dispersará nessa fase, pois a fase contínua é apolar. O inverso acontece com emulsão O/A. Quando adicionada em pequena quantidade em água, a fase contínua é diluída, salientando que a emulsão é efetivamente óleo em água. No entanto, quando uma pequena quantidade de emulsão O/A é adicionada em solvente apolar ou óleo, a fase contínua não se dispersa, pois é polar. Resumindo, solventes apolares e óleo dispersam emulsão água em óleo (A/O) e solventes polares e água dispersam emulsão óleo em água (O/A).

A figura 21 mostra o resultado do teste em uma emulsão preparada com 60% de óleo e com um dos emulsificantes sintetizados. Verifica-se que a emulsão preparada com o produto hidrofobizado é do tipo óleo em água (O/A).



**Figura 21.** Teste de miscibilidade realizada na emulsão O/A 60:40 (v/v) contendo 2g do produto Tan-mod9 para 50 mL de emulsão. À esquerda, gota da emulsão em água. À direita, gota da emulsão em óleo.

Os testes de miscibilidade realizados nas demais emulsões preparadas com os produtos hidrofobizados confirmaram que todas são do tipo óleo em água (O/A).



---

### 6.3.2 Testes de Estabilidade das Emulsões

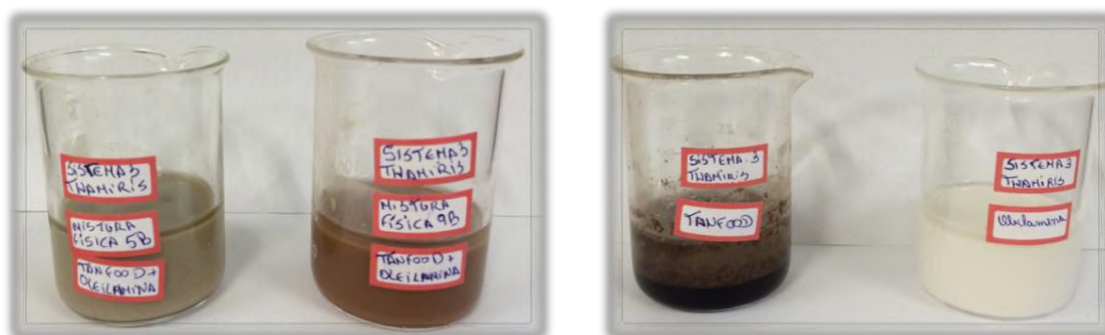
O objetivo dos testes de estabilidade é verificar a estabilidade visível e o aspecto das emulsões. As emulsões diretas (O/A) foram preparadas com as seguintes razões óleo em água (v/v): 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 e 10/90. Todas as emulsões obtidas apresentaram-se opacas e com coloração marrom. O aspecto das emulsões variou de acordo com a quantidade de óleo, onde quanto maior o teor de óleo maior a cremosidade da emulsão. O critério usado para avaliar o tempo de estabilidade da emulsão foi o início da separação de fases.

As emulsões diretas (O/A) preparadas nas razões óleo em água 60/40 (v/v) e com as maiores concentrações de emulsificante apresentaram maior estabilidade (acima de 24 horas). Conforme, variaram-se as razões óleo em água 50/50 e 40/60 (v/v), independente das concentrações de emulsificante, a estabilidade das emulsões diminuiu (em torno de 2 horas). Já as emulsões preparadas nas razões óleo em água 30/70 e 20/80 (v/v), apresentaram estabilidade em torno de 30 minutos, mesmo sendo preparadas com a maior concentração de emulsificante. Nestes sistemas os emulsificantes utilizados eram os produtos com menor grau de hidrofobização, Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9. Os produtos com maior grau de hidrofobização, Tan-mod5 e Tan-mod6, não apresentaram eficiência em formar emulsões O/A, pois apresentam balanço hidrofílico - lipofílico menor do que os produtos com menor grau de hidrofobização. Sabe-se da literatura que quanto menor o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) da molécula, mais solúvel em óleo ela será. [6] As emulsões O/A são favorecidas por emulsificantes que apresentam HLB alto. Dessa forma, os produtos Tan-mod5 e Tan-mod6 que apresentam maior grau de hidrofobização podem ser úteis em trabalhos futuros como emulsificantes para emulsões inversas água em óleo. A figura 22 mostra as emulsões preparadas com os produtos Tan-mod8 e Tan-mod9 obtidas nas mesmas proporções O/A.



**Figura 22.** Emulsões preparadas com as mesmas razões volumétricas de óleo e água, 60 e 40 , respectivamente, e contendo 2g de emulsificante para 50 mL de emulsão. Os sistemas foram preparados utilizando os produtos Tanmod-8 e 9 como emulsificantes.

Vale ressaltar que as emulsões preparadas com mistura física do tanfood e oleilamina, assim como as emulsões preparadas somente com tanfood e oleilamina separadamente, não formaram emulsões, confirmando assim a eficácia do produto sintetizado. A figura 23 mostra alguns exemplos de mistura física e emulsões preparadas somente com tanfood e outra com oleilamina, onde é possível observar nitidamente a separação de fases.



**Mistura Física: Tanfood + Oleilamina**

**Emulsão preparada com tanfood e outra somente com oleilamina.**

**Figura 23.** À esquerda, ilustração da mistura física preparada e à direita, ilustração de emulsão preparada somente com tanfood e outra com oleilamina.

### 6.3.3 Análises Reológicas

Sabe-se que os fluidos de perfuração devem apresentar comportamento reológico não-newtoniano, do tipo pseudoplástico, para que possam assegurar o carregamento dos cascalhos gerados durante a perfuração para a superfície. Os produtos

sintetizados neste trabalho, além de atuarem como emulsificantes, como já discutido, levaram à formação de emulsões com acentuada característica pseudoplástica. Na seção a seguir, são apresentados os resultados referentes às análises reológicas das emulsões óleo em água (O/A) preparadas.

### 6.3.3.1 Emulsões O/A

Nesta seção serão apresentadas as análises reológicas realizadas nos sistemas preparados utilizando os produtos Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9 como emulsificantes. Durante este trabalho, foram preparadas diversas emulsões do tipo O/A, variando tanto a razão volumétrica O/A quanto a concentração e a natureza do emulsificante. Contudo, não foi possível obter as curvas de viscosidade de todos os sistemas, uma vez que em alguns deles a quebra da emulsão ocorreu em um tempo extremamente curto e em outros os sistemas obtidos apresentaram viscosidade excessivamente alta. As tabelas 9, 10 e 11 mostram um quadro geral sobre os sistemas preparados, distinguindo aqueles onde foi possível avaliar a reologia daqueles onde não foi possível, explicitando as razões em cada caso.

**Tabela 9.** Quadro geral referente às análises reológicas das emulsões O/A dos sistemas preparados com o produto Tan-mod7.

Razão (O/A)	Massa do produto Tan-mod7 (g)/50ml de emulsão		
	0,5	1,0	2,0
60/40	Não realizada.	✓	✓
	Quebra da emulsão.		
50/50	Não realizada.	Não realizada.	✓
	Quebra da emulsão.	Quebra da emulsão.	
40/60	Não realizada.	Não realizada.	✓
	Quebra da emulsão.	Quebra da emulsão.	
30/70	Não realizada.	Não realizada.	Não realizada. Quebra da emulsão.
20/80	Não realizada.	Não realizada.	Não realizada. Quebra da emulsão.
10/90	Não realizada.	Não realizada.	Não realizada. Quebra da emulsão.

**Tabela 10.** Quadro geral referente às análises reológicas das emulsões O/A dos sistemas preparados com o produto Tan-mod8.

Razão (O/A)	Massado produto Tan-mod8 (g)/50ml de emulsão		
	0,5	1,0	2,0
60/40	✓	Não realizada. Emulsão muito viscosa.	Não realizada. Emulsão muito viscosa.
50/50	✓	✓	✓
40/60	✓	✓	✓
30/70	Não realizada.	Não realizada.	✓
20/80	Não realizada.	Não realizada.	✓
10/90	Não realizada.	Não realizada.	Não realizada. Quebra da emulsão.

**Tabela 11.** Quadro geral referente às análises reológicas das emulsões O/A dos sistemas preparados com o produto Tan-mod9.

Razão (O/A)	Massa do produto Tan-mod9 (g)/50ml de emulsão		
	0,5	1,0	2,0
60/40	✓	Não realizada. Emulsão muito viscosa.	Não realizada. Emulsão muito viscosa.
50/50	✓	✓	✓
40/60	✓	✓	✓
30/70	Não realizada.	Não realizada.	✓
20/80	Não realizada.	Não realizada.	✓
10/90	Não realizada.	Não realizada.	Não realizada. Quebra da emulsão.

---

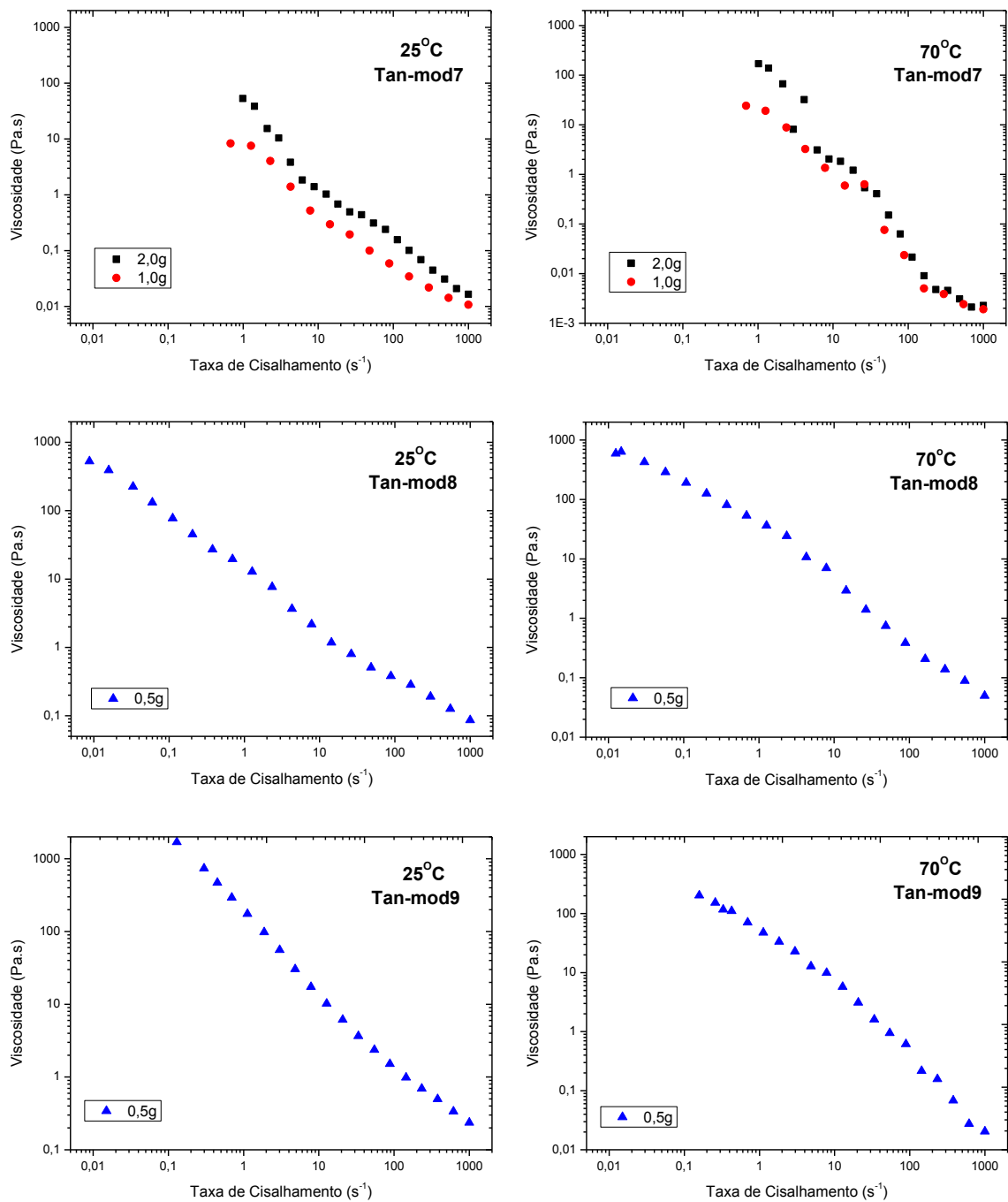
- **Efeito da concentração de emulsificante nas Emulsões O/A**

As figuras 24 a 28 apresentam as curvas de viscosidade referentes às emulsões O/A preparadas com diferentes concentrações dos produtos Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9 para diferentes razões volumétricas O/A. Os sistemas foram analisados a 25°C e 70°C.

- **Emulsões O/A a 60:40**

Na figura 24, referente às emulsões óleo em água 60:40 v/v, observa-se que independente da concentração de emulsificante as emulsões apresentaram comportamento pseudoplástico, demonstrado pela diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Nota-se que a emulsão preparada com o emulsificante Tan-mod7 em maior concentração apresentou comportamento reológico mais pronunciado do que a emulsão preparada com menor concentração. As emulsões feitas com os emulsificantes Tan-mod8 e Tan-mod9 em maiores concentrações apresentaram viscosidade excessiva, inviabilizando a análise reológica. Os produtos Tan-mod8 e Tan-mod9, ainda que em baixas concentrações, continuaram exibindo viscosidade alta. Emulsões preparadas com maiores concentrações de emulsificante apresentam gotas menores, devido à maior disponibilidade de emulsificante para interagir com a fase dispersa.

De acordo com a literatura, emulsões que possuem gotas pequenas apresentam aumento da área disponível da fase dispersa, quando comparadas às que possuem gotas maiores e um mesmo volume de fase dispersa. O aumento da área disponível traz como consequência o aumento das interações inter-partículas (gota-a-gota), afetando diretamente o comportamento reológico das emulsões, levando ao comportamento pseudoplástico observado. [51]

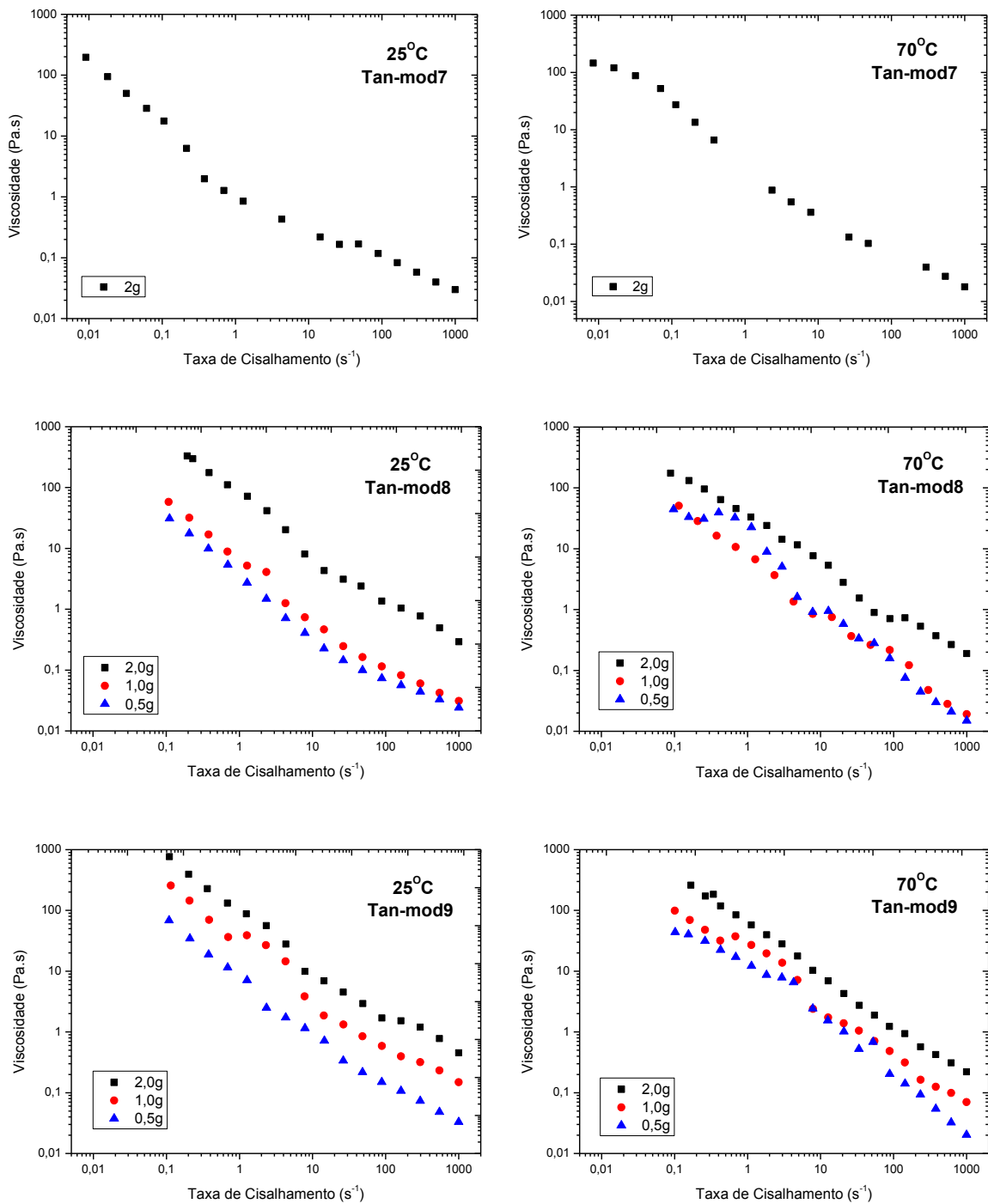


**Figura 24.** Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 60:40 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante.

---

### ➤ Emulsões O/A a 50:50

A figura 25 exibe os resultados referentes às análises reológicas das emulsões óleo em água 50:50 v/v e novamente em todas as concentrações de emulsificantes as emulsões apresentaram viscosidade elevada em baixas taxas de cisalhamento. As emulsões preparadas com os produtos Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9 apresentaram comportamento similares e os sistemas com as maiores concentrações de emulsificante foram os que obtiveram valores de viscosidade mais elevados. Como explicado anteriormente, isso se justifica pela quantidade e tamanho de gotas formadas nas emulsões. Nas emulsões com maiores concentrações de produto, há formação de maior quantidade de gotas e conseqüentemente, gotas menores do que em emulsões com menores concentrações de emulsificantes, aumentando assim a viscosidade da emulsão.



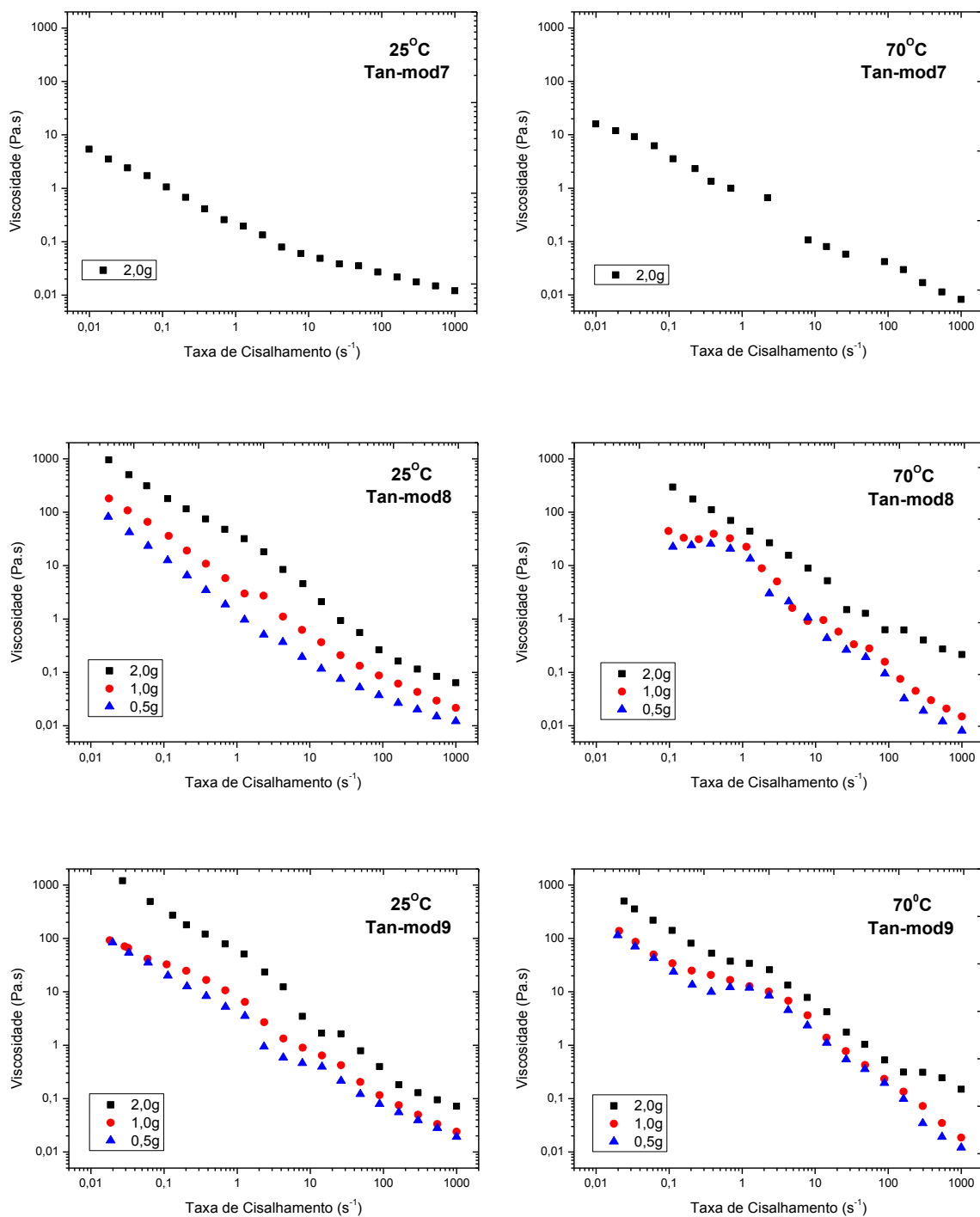
**Figura 25.** Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 50:50 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante.



---

➤ **Emulsões O/A 40:60**

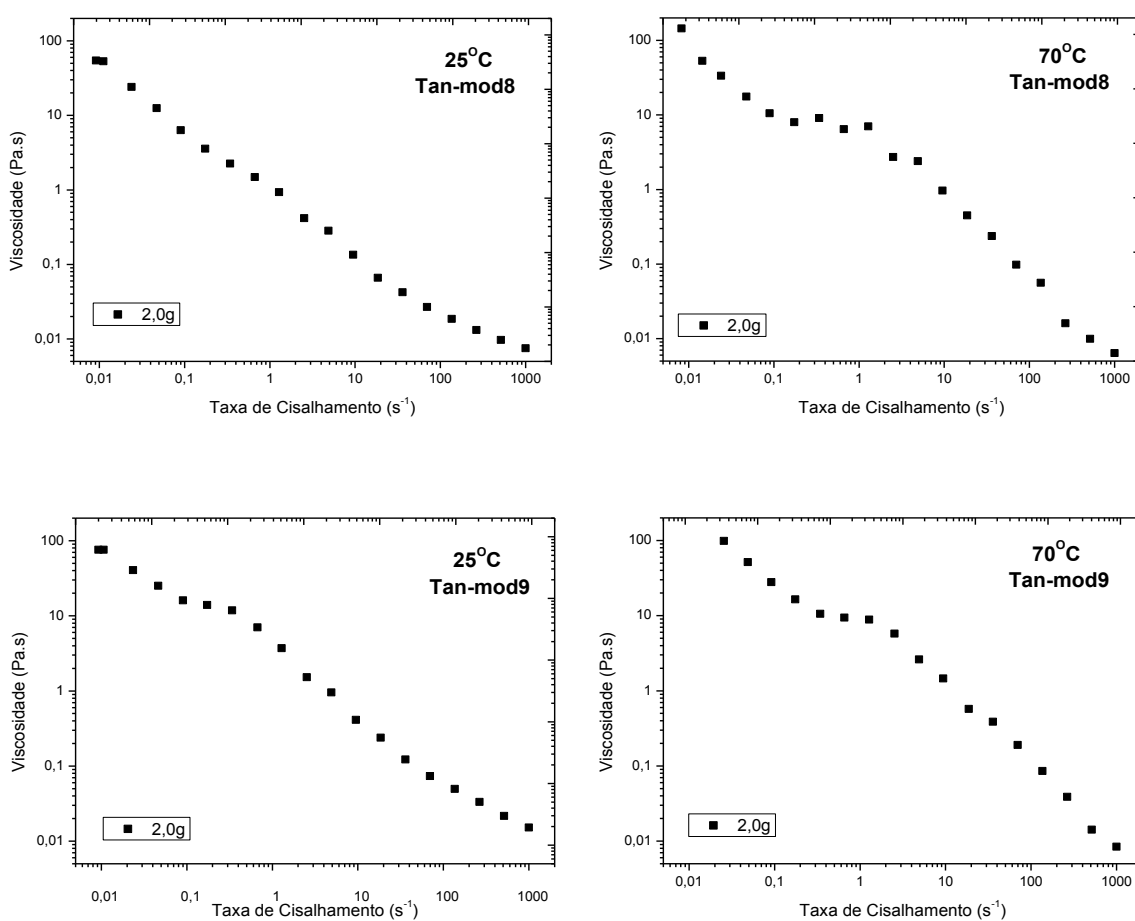
A figura 26 mostra os resultados das análises reológicas referentes às emulsões óleo em água 40:60 v/v preparadas com os produtos Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9 em diferentes concentrações. O comportamento dessas emulsões também é similar ao das emulsões apresentadas anteriormente. As emulsões preparadas com as maiores concentrações de produto apresentam valores de viscosidade mais elevados do que as preparadas com menores concentrações de produto. Vale ressaltar que as emulsões com menores concentrações de emulsificante apresentam comportamento reológico parecido e também exibem viscosidade alta.



**Figura 26.** Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 40:60 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante.

## ➤ Emulsões O/A 30:70

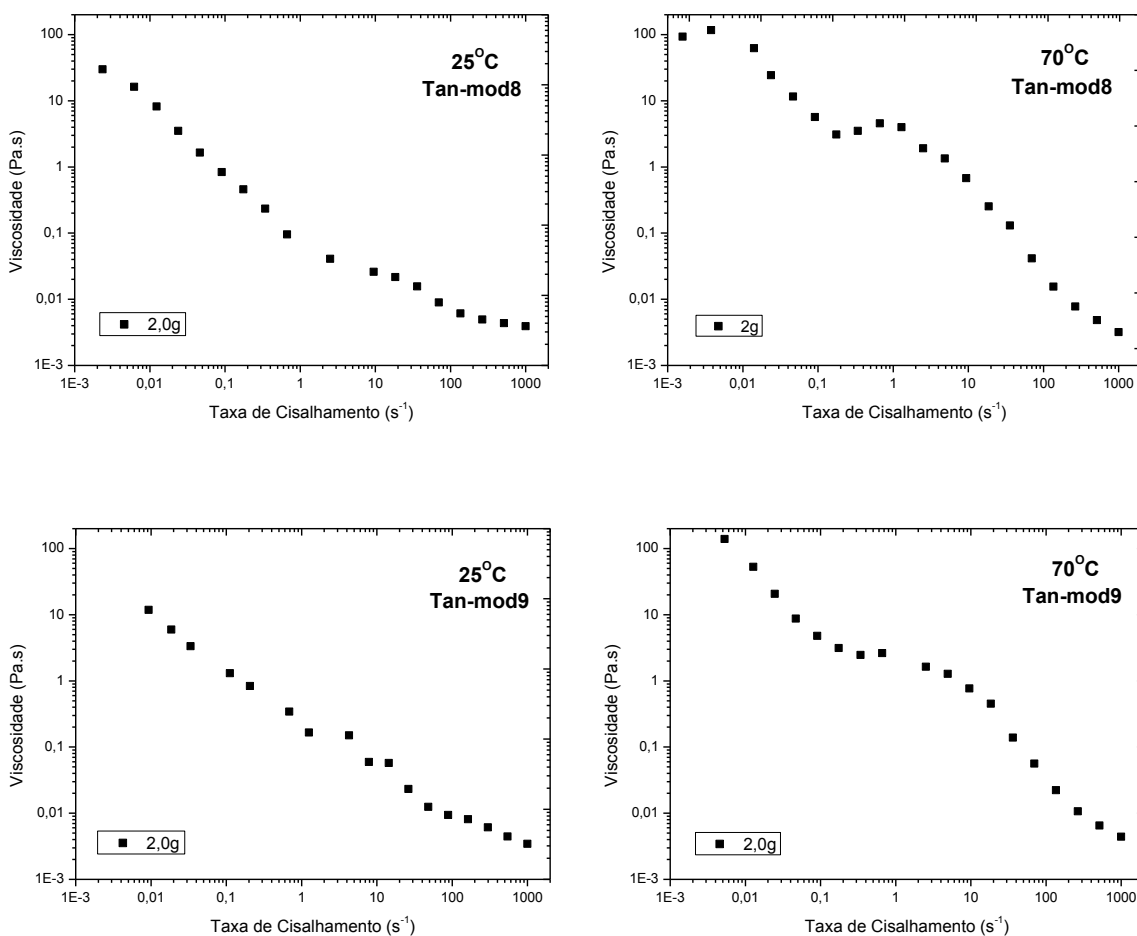
Na figura 27 observa-se o comportamento reológico das emulsões óleo em água 30:70 v/v preparadas com os produtos Tan-mod8 e Tan-mod9. Nesse sistema não houve formação de emulsão com o produto Tan-mod7 em nenhuma das concentrações de trabalho. As emulsões foram preparadas com os produtos Tan-mod8 e Tan-mod9 na maior quantidade utilizada no trabalho (2g) e conforme os sistemas anteriores, também apresentaram viscosidade elevada e comportamento reológico pronunciado.



**Figura 27.** Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 30:70 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante.

## ➤ Emulsões O/A 20:80

A figura 28 mostra os resultados de reologia das emulsões óleo em água 20:80 v/v preparadas com os produtos Tan-mod8 e Tan-mod9 em altas concentrações (2g para 50ml de emulsão). Assim como nos sistemas anteriores, as emulsões apresentam comportamento reológico pronunciado, porém com viscosidade menor do que as emulsões anteriores.



**Figura 28.** Curvas de viscosidade das emulsões O/A a 20:80 v/v preparadas em diferentes concentrações de emulsificante.

---

- **Efeito do grau de hidrofobização nas Emulsões O/A**

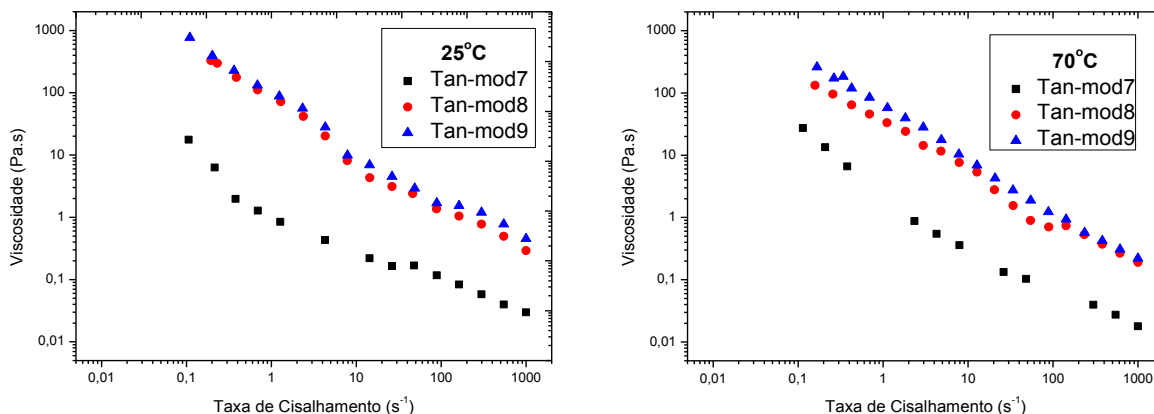
O grau de hidrofobização foi discutido apenas nos sistemas onde houve formação de emulsão com as mesmas concentrações de produtos Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9 e mesma proporção de óleo em água.

- **Emulsões O/A 50:50v/v**

Os resultados apresentados na figura 29 mostram que os produtos com menor grau de hidrofobização, Tan-mod8 e Tan-mod9, resultaram em emulsões com comportamento pseudoplástico consideravelmente similar. Já o produto Tan-mod7, que apresenta um grau de hidrofobização maior, apresentou comportamento pseudoplástico menos pronunciado que os demais.

A literatura nos diz que quanto maior o balanço hidrofílico - lipofílico (HLB), mais solúvel em água é a molécula e quanto menor o balanço hidrofílico - lipofílico mais solúvel em óleo é a molécula. [6]

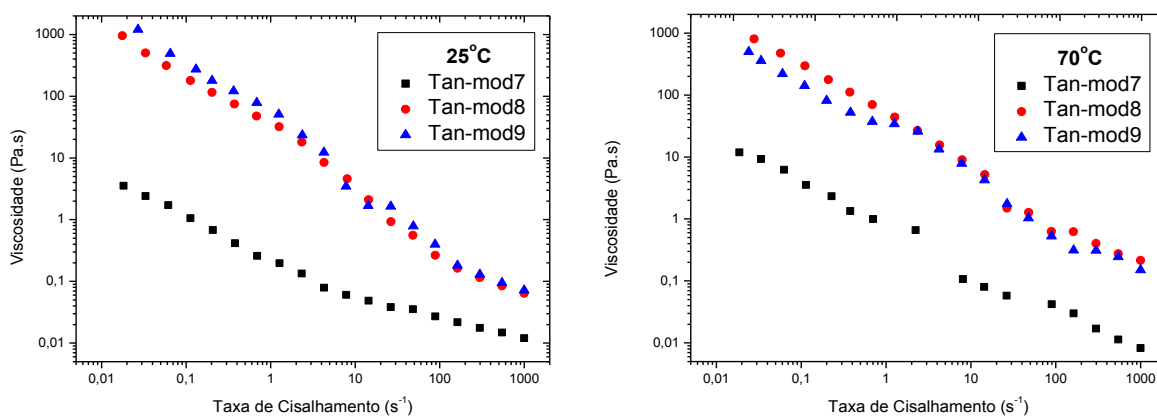
Os produtos Tan-mod8 e Tan-mod9, como são menos hidrofóbicos, apresentam balanço hidrofílico - lipofílico maior do que o produto Tan-mod7, sendo portanto mais solúveis em água. Emulsões do tipo óleo em água (O/A) são favorecidas por emulsificantes com HLB elevado, mais hidrofílicos, pois em meio aquoso formam-se micelas, que são então preenchidas com o óleo adicionado, formando a emulsão. Um HLB mais alto, no caso dos produtos sintetizados neste trabalho, significa uma menor incorporação de segmentos hidrofóbicos provenientes da oleilamina. Conseqüentemente a contribuição da parte polar dos emulsificantes, provenientes do tanino original, é maior na micela. Sendo assim, possivelmente o número de moléculas de produto na interface óleo/água é menor no caso de produtos com maior HLB, devido à grande contribuição da parte hidrofílica. Este efeito faria com que para uma mesma concentração de emulsificantes com HLBs diferentes, aquele com maior HLB formaria um maior número de gotículas, pois menos emulsificante seria utilizado por gota. Isso pode justificar o fato dos produtos Tan-mod8 e Tan-mod9 apresentarem viscosidade mais alta em baixas taxas de cisalhamento do que o Tan-mod7.



**Figura 29.** Curvas de viscosidade das emulsões O/A 50:50 v/v contendo 2g do produto hidrofobizado por 50ml de emulsão.

➤ **Emulsões O/A 40:60v/v**

A figura 30 mostra os resultados das emulsões óleo em água 40:60 v/v preparadas com 2g dos produtos Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9 para 50ml de emulsão. Assim como no sistema anterior, as emulsões preparadas utilizando os produtos Tan-mod8 e Tan-mod9 apresentam valores de viscosidade maiores do que as emulsões preparadas a partir do produto Tan-mod7. Isso se deve ao fato dos produtos Tan-mod8 e Tan-mod9 apresentarem menor grau de hidrofobização do que o Tan-mod7.



**Figura 30.** Curvas de viscosidade das emulsões O/A 40:60 v/v contendo 2g do produto hidrofobizado por 50ml de emulsão.

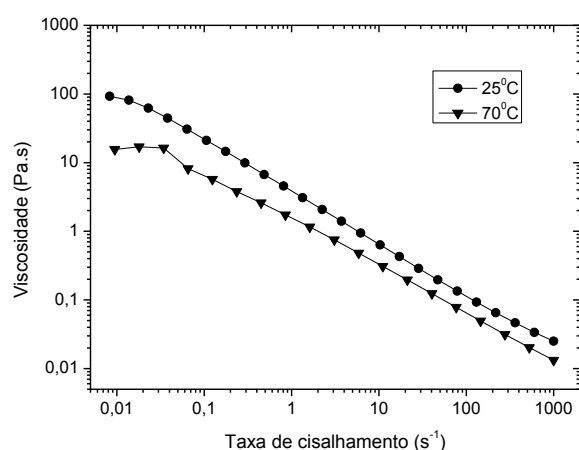
---

### ➤ Discussão geral acerca dos resultados obtidos

Com base nos resultados apresentados, observa-se que com o aumento da razão volumétrica de água nas emulsões O/A ocorre uma pequena diminuição na viscosidade das emulsões em baixas taxas de cisalhamento, o que é razoável, considerando que nestes sistemas água é a fase contínua. Aumentar a concentração da fase contínua implica em afastar as gotas, diminuindo as interações associativas e consequentemente a viscosidade.

Conforme a quantidade de água aumentava, no caso dos sistemas preparados com o produto Tan-mod7, que apresenta maior grau de hidrofobização do que o Tan-mod8 e Tan-mod9, não houve formação de emulsão, devido à sua baixa interação com a água. Quanto ao efeito da temperatura, não houve variação relevante na viscosidade das emulsões. Os emulsificantes sintetizados resultaram em sistemas com baixa dependência da viscosidade com a temperatura, o que é consideravelmente importante para a aplicação em fluidos de perfuração, uma vez que durante o processo o fluido varia desde a temperatura ambiente até cerca de 70°C ou mais.

Para efeito de comparação com os sistemas desenvolvidos neste trabalho, a figura 31 apresenta as curvas de viscosidade de sistemas contendo goma de xantana, que é um modificador reológico comercial comumente utilizado em formulações de fluidos de base água. A concentração de 0,6% m/v corresponde a 2 libras por barril (lb/bbl), unidade comum em fluidos de perfuração.



**Figura 31.** Curvas de viscosidade de sistemas aquosos contendo goma de xantana em concentração 0,6% m/v (2lb/bbl) a 25°C e 70°C.

---

Nas duas temperaturas de análise foi verificado que a goma dexantana apresenta comportamento pseudoplástico pronunciado e baixa dependência da viscosidade com a temperatura, tal qual foi observado nos sistemas desenvolvidos neste trabalho.

Os resultados das figuras 24 a 30 mostraram os comportamentos reológicos referentes às emulsões óleo em água (O/A) preparados com os emulsificantes sintetizados Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9. Os sistemas foram analisados a 25°C e 70°C. Nota-se que as emulsões preparadas com os produtos sintetizados apresentaram valores de viscosidade similares ou em muitos casos maiores que a viscosidade obtida com o sistema contendo goma de xantana, independente da temperatura. Vale ressaltar que embora as emulsões preparadas com os produtos sintetizados estejam em concentração superior ao sistema contendo goma de xantana, eles apresentam dupla função: atuam como emulsificantes e como modificador reológico.



---

## 7. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, foi possível chegar a diversas conclusões em relação aos novos aditivos emulsificantes sintetizados. As principais conclusões desta monografia são listadas a seguir:

- Os produtos obtidos a partir do tanfood (derivado do tanino) com oleilamina são uma alternativa promissora para aditivos de fluidos de perfuração de poços de petróleo. Além disso, são produtos de fácil obtenção, provenientes de matéria-prima nacional de baixo custo e ambientalmente correta.
- Os produtos obtidos com menor grau de hidrofobização, Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9, atuaram como agentes emulsificantes eficientes no preparo de emulsões O/A.
- As emulsões preparadas utilizando os produtos Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9 como emulsificantes apresentaram comportamento pseudoplástico, propriedade importante para aplicação em fluidos de perfuração.
- As emulsões preparadas com os produtos hidrofobizados mostraram baixa dependência da viscosidade em relação à temperatura, o que é de extrema importância, visto que no decorrer do processo do fluido pode atingir até 70°C ou mais.
- As emulsões preparadas com os produtos Tan-mod7, Tan-mod8 e Tan-mod9 apresentaram valores de viscosidade comparáveis àqueles obtidos com o sistema aquoso contendo goma de xantana utilizado como referência.
- As emulsões preparadas com maiores concentrações de emulsificante foram as que apresentaram maior viscosidade, possivelmente devido à formação de gotas menores em maiores quantidades.
- Vale ressaltar que as emulsões contendo menores concentrações de emulsificantes também exibiram viscosidade elevada.
- Nas emulsões com proporções O/A 30/70 e 20/80 não houve formação de emulsão com o produto Tan-mod7, apenas com os produtos Tan-mod8 e Tan-mod9. Nas emulsões O/A 10/90 não houve formação de emulsão com nenhum produto sintetizado.
- Quanto ao grau de hidrofobização os sistemas preparados utilizando o produto Tan-mod7, que possui maior caráter hidrofóbico que os produtos Tan-mod8 e Tan-mod9,

---

apresentaram comportamento pseudoplástico menos pronunciado, pois possui menor HLB. Emulsões do tipo O/A são favorecidas por emulsificantes com HLB maior.

- A estabilidade das emulsões O/A diminuía à medida que se diminuía a razão óleo em água. As emulsões O/A 60:40 com maior teor de emulsificante apresentaram estabilidade em torno de 24h em temperatura ambiente. Nas emulsões O/A 50:50 e 40:60 a estabilidade foi em torno de 2 horas. E nas proporções O/A 30:70 e 20:80 foi em torno de 30 minutos. Quanto maior a razão O/A nos sistemas, maiores os valores de viscosidade obtidos, o que também contribui de maneira indireta para a maior estabilidade das emulsões.

Em suma, os taninos possuem grande potencial como precursores de novos aditivos para fluidos de perfuração, originando produtos capazes de atuar não apenas como emulsificantes para emulsões diretas, mas também como modificadores reológicos. Além disso, os produtos Tan-mod5 e Tan-mod6 que apresentam maior grau de hidrofobização, são promissores emulsificantes para emulsões A/O a serem testados em trabalhos futuros.

---

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRASIL. Decreto-lei nº 9.478, de agosto de 1997. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 6 agosto 1997. Seção II, ART 6º § 1º.
- [2] **SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL**. Edição especial: Petróleo, v.3, p. 28-35, São Paulo: Duetto Editorial, 2004.
- [3] THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2001.
- [4] THOMAS, J.E.et al Perfuração. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002.
- [5] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). RP 13B-1 **API recommended practice standard procedure for field testing drilling fluids**. American Petroleum Institute. First edition. Jun.1990.23p
- [6] DARLEY, H.C.H. and Gray, G.R. Composition and properties of drilling and completion fluids. 6th Ed., Gulf Professional Publishing, Houston, Texas. 2011
- [7] DYKE, K.V. Rotary Drilling - Drilling Fluids, Petroleum Extension Service, 1<sup>st</sup> Edition, 2000.
- [8] **M-I Drilling Fluids, Engineering Manual**, 1st Edition, 1998.
- [9] APALEKE, A. S. AL-MAJED, A., HOSSAIN, E. **Drilling Fluid: State of The Art and Future Trend**.SPE.2012 Civil June 1995.
- [10] CAENN, R.,CHILLINGAR, G. V. *Drilling Fluids: State of the Art.. Journal of Petroleum Science and Enginnering*.USA: Westport technology Center, University of Southern California. June 1995.
- [11] APALEKE,A.S.AL-MAJED, A., HOSSAIN, E. **Drilling Fluid: State of The Art and Future Trend**. SPE. 2012 CivilJune 1995.
- [12] SERRA, A.C.S. **A influência de aditivos de lama de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos**. Rio de Janeiro: Tese de doutorado -UFRJ.2003.
- [13] PRISTA, L.n.; et al. Técnica farmacêutica e farmácia galênica, 4<sup>a</sup> ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v.1 , p. 147-171,1992.
- [14] HOLMBERG, Krister et al. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2. ed. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [15] MYERS, Drew. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2. ed. New York: Wiley -vch, 1999.

- 
- [16] ROSEN, Milton J.. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [17] SCHRAMM, Gebhard. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. 2<sup>a</sup>.ed. SP, Artliber, 2006.
- [18] Hagerman A.E. Tannins handbook. MUOHIO, 1989. Disponível em: <http://www.users.miamioh.edu/hagermae/> . Acessado em: 07 de fevereiro de 2017.
- [19] BATE-SMITH, E.C. & SWAIN, T. 1962. Flavonoid compounds. In Comparative biochemistry. (H.S. Mason & A.M. Florkin, eds.) v.3A. Academic Press, New York.
- [20] HASLAM, E. **Chemistry of Vegetable tannins**, Academic Press. London and New York, 1966.
- [21] MARTINEZ, F. L. "Taninos Vegetais e suas aplicações". Universidade de Havana/ Cuba. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Outubro de 1996.
- [22] **TANINOS: UMA ABORDAGEM DA QUÍMICA À ECOLOGIA**. Recife, Pe: Química Nova, v. 28, n. 5, 13 abr. 2005.
- [23] SCHOFIELD, P., MBUGUA, D.M., PELL, A.N. **Analysis of condensed tannins: a review in Animal Feed Science and Technology**, v 91, p 21-40, 2001
- [24] Brown, A.G.; Ko, H.C.; *Black Wattle and Its Utilisation*, Rural Industries Research and Development Corporation: Barton, 1997.
- [25] *Caracterização Química e Tecnológica de Taninos da Casca das Leguminosas Florestais Mora paraensis Ducke e Stryphnodendron guianense (Aubl.) Benth*, dos Santos, A. S.; **Dissertação de mestrado** - Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais e Ambientais (UFAM), 2008.
- [26] Simon, C.; Pizzi, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 1889.
- [27] Rahim, A. A.; Kassim, J.; *Recent Patents on Materials Science* **2008**, 1, 223.
- [28] Jorge, F.C.; Brito, P.; Pepino, L.; Portugal, A.; Gil, H.; Costa, R. P.; *Silva Lusitana* **2001**, 9, 225.
- [29] Pizzi, A.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1982, 21, 359.
- [30] BATTESTIN, V.; MATSUDA, L.K.; MACEDO, G.A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. *Alim. Nutr. Araraquara*, v.15, n.1, p.63-72, 2004.
- [31] JORGE, Fernando Caldeira et al. **Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos: Uma Revisão**. Lisboa: Silva Lusitana, 2001. 12 p.
- [32] SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 87p. Dissertação (Mestrado em

---

Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 1999.

[33] BELTRÁN-HEREDÍA, J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M. C. GÓMEZ-MUÑOZ. **New coagulant agents from tannins extracts: Preliminary optimization studies.** Chemical Engineering Journal, v 162, p 1019-1025, 2010.

[34] FARIAS, Kássie Vieira et al. **Aplicação de dispersantes tensoativados no controle de reboco, filtrado e no desenvolvimento de poços tubulares.** São Paulo: Elsevier, 2007. 14 p.

[35] SANTOS, Julio Navarro; CARVALHO, Alexandra Lima de. **Processamento de Lamas de Perfuração:** Lamas a base de água e lamas a base de óleo. Itajubá: Anp, 2005. 72 p.

[36] AMORIM, Luciana Viana. **Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo.** 2003. 290 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

[37] FARIAS, Daniele Bráz Azevedo. **Uso de taninos para o desenvolvimento de aditivos lubrificantes para fluido de perfuração de base aquosa.** Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

[38] WURM, G.; REHN, D., **Hydroxyalkoxyflavonoids, 1. Regioselective Ohydroxyethylation of quercetin.** *Archiv der Pharmazie* 1985, 318, (8), 747-753

[39] Urano, M.; Kagawa, H.; Harigaya, Y., **A total synthesis of optically pure (+)-catechin pentaacetate.** *Journal of Heterocycle Chemistry* 1991, 28, (8), 1845-1847.

[40] Mitchell, D. B.; Minnis, R. L.; Curran, T. P.; Deboo, S. M.; Kelly, J. A.; Patwardhan, R.; Tai, W. T. **Treatment of aqueous systems using a chemically modified tannin.** U.S. Patent 5,843,337, December 1, 1998.

[41] Lambusta, D.; Nicolosi, G.; Patti, A.; Piattelli, M., **Enzyme-mediated regioprotection and deprotection of hydroxyl-groups in (+)-catechin.** *Synthesis- Stuttgart* 1993 (11), 1155-1158.

[42] J. E. Quamme, A. H. Kemp, **Stable tannin based polymer compound,** US patent 4, 558, 080 (1985).

[43] S. R. Vasconcellos, P. D. Boyce, L. P. Smith, **Methods for the flocculation of coal fines and insoluble metals in coal mine waters,** US patent 4, 183, 575 (1993).

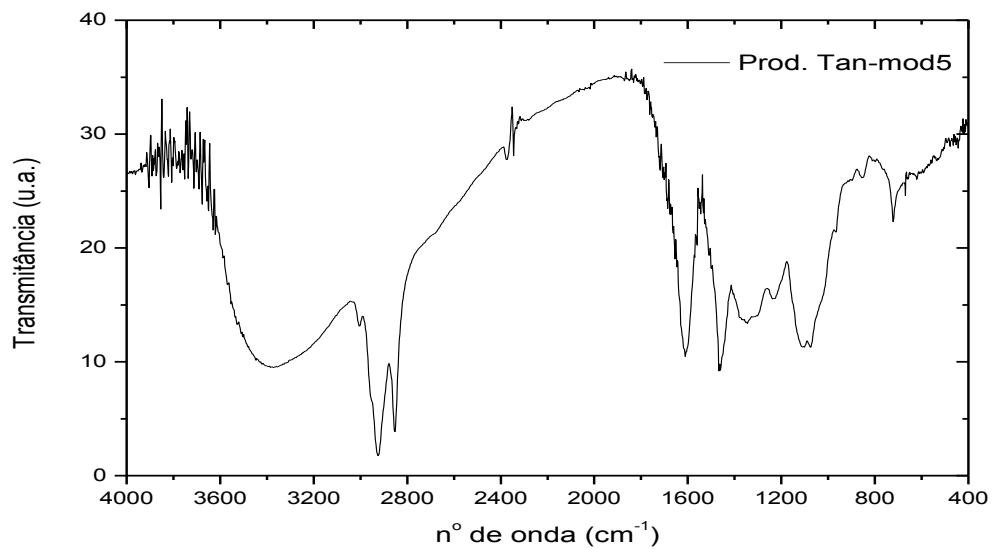
[44] P. E. Reed, M. R. Finck, **Modified tannin mannich polymers,** US patent 5, 659,002 (1997).

- 
- [45] D. B. Mitchel, R. L. Minnis, T. P. Curran, S. M. Deboo, J. A. Kelly, R. Patwardhan, W. T. Tai, **Treatment of aqueous systems using a chemically modified tannin**, US patent 5, 843, 337 (1998).
- [46] M. Tramontini, L. Angiolini, **Mannich Bases**. Chemistry and Uses, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [47] CARNEIRO, A. de C. O. **Efeito da Sulfitação de taninos de E. grandis e E. pellita para produção de chapas de flocos**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2002.
- [48] Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z. D., Brosse, N. **Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard**. Industrial Crops and Products. Volume 34, Issue 1, July 2011, Pages 907-914.
- [49] Beltrán-Heredia, P.; Sánchez-Martín, J.; Gómez-Muñoz, M.C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. *Chemical Engineering Journal*, v.162, p. 1019-1025, 2010.
- [50] PRISTA, L.n.; et al. Técnica farmacêutica e farmácia galênica, 4<sup>a</sup> ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v.1 , p. 147-171,1992.
- [51] SALAGER, J.L. "Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them". In: MARTI-MESTRES, G.; NIELLOUD, F. **Pharmaceutical emulsions and suspensions**, cap. 2 e 3, New York, Marcel Dekker Inc., 2000.

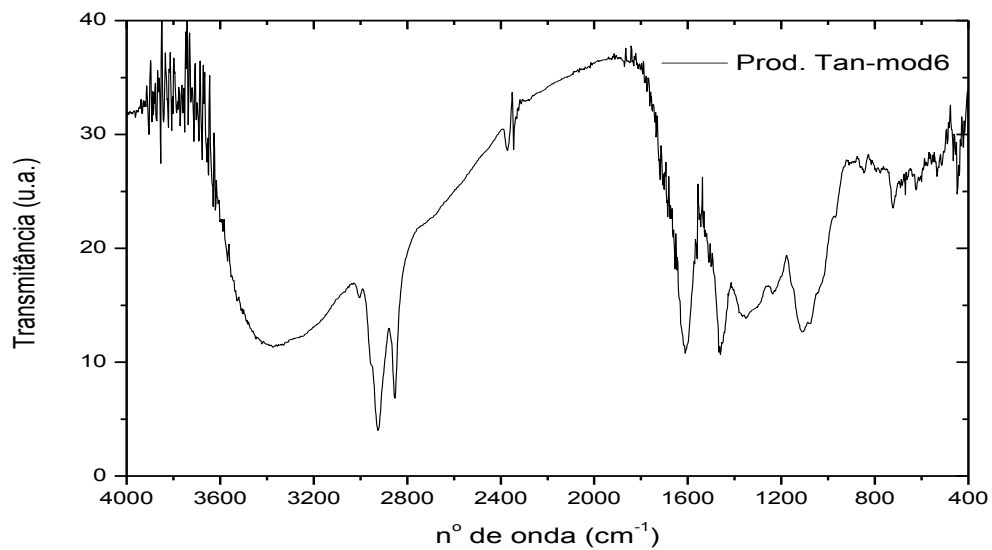
---

## 9. APÊNDICE

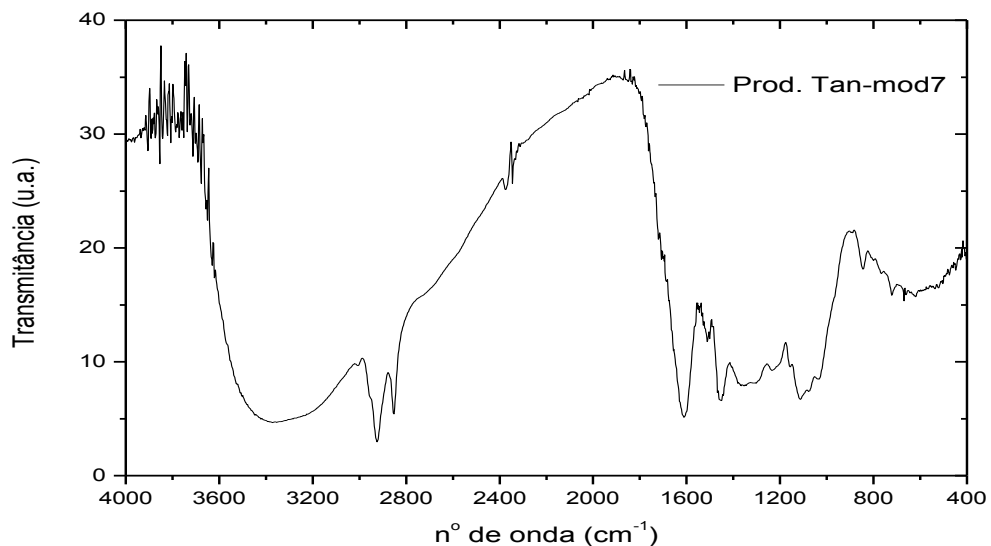
### 9.1 Apêndice A: Espectros de Infravermelho - FTIR



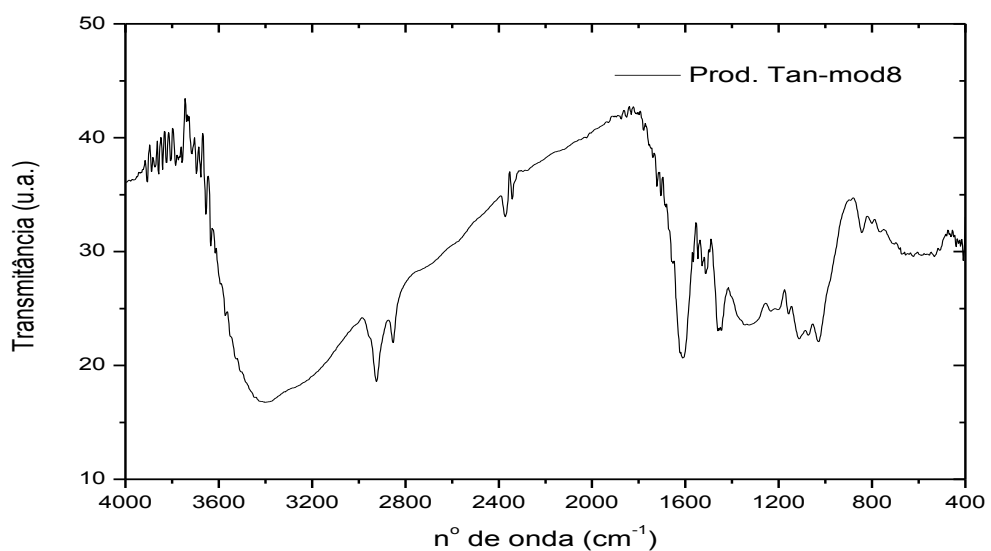
**Figura 32.** Espectro de infravermelho do Tan-mod5.



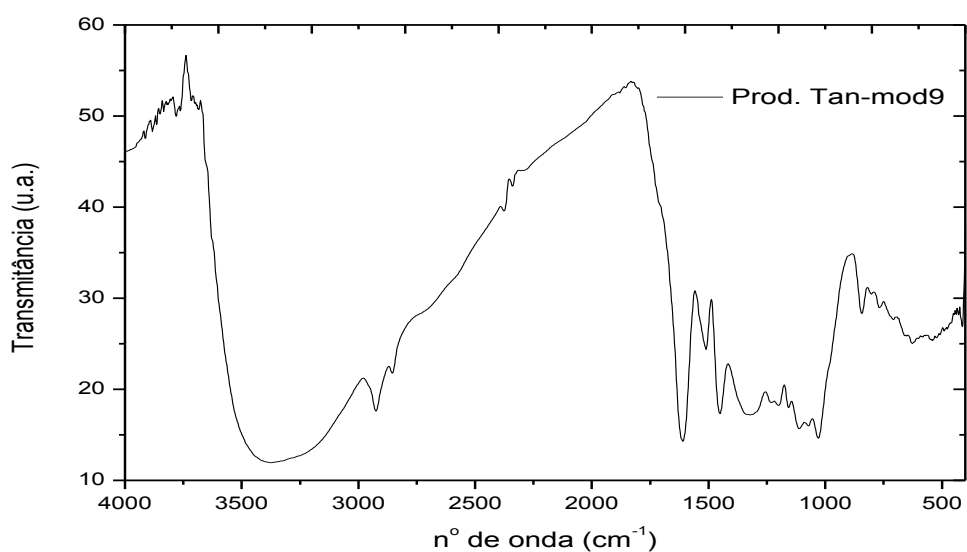
**Figura 33.** Espectro de infravermelho do Tan-mod6.



**Figura 34.** Espectro de infravermelho do Tan-mod7.

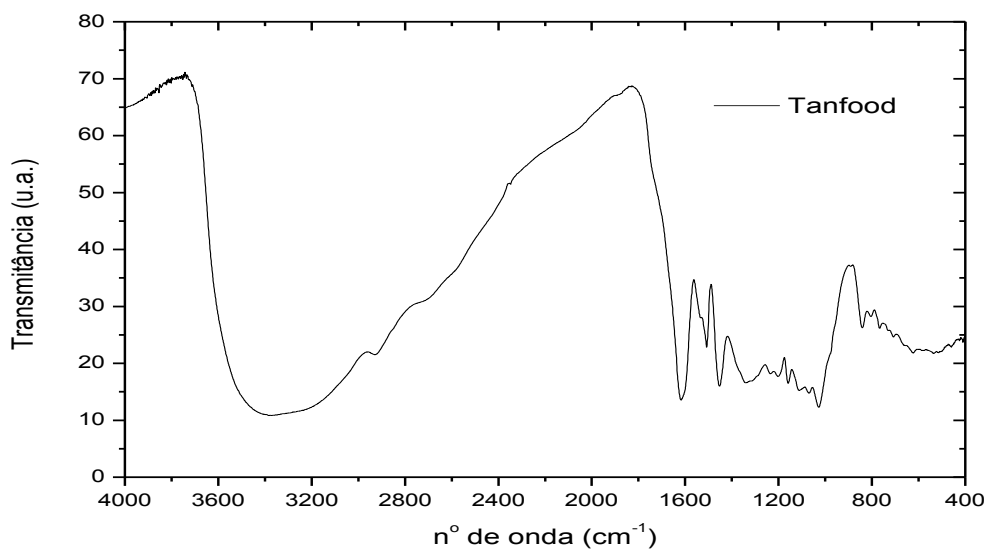


**Figura 35.** Espectro de infravermelho do Tan-mod8.



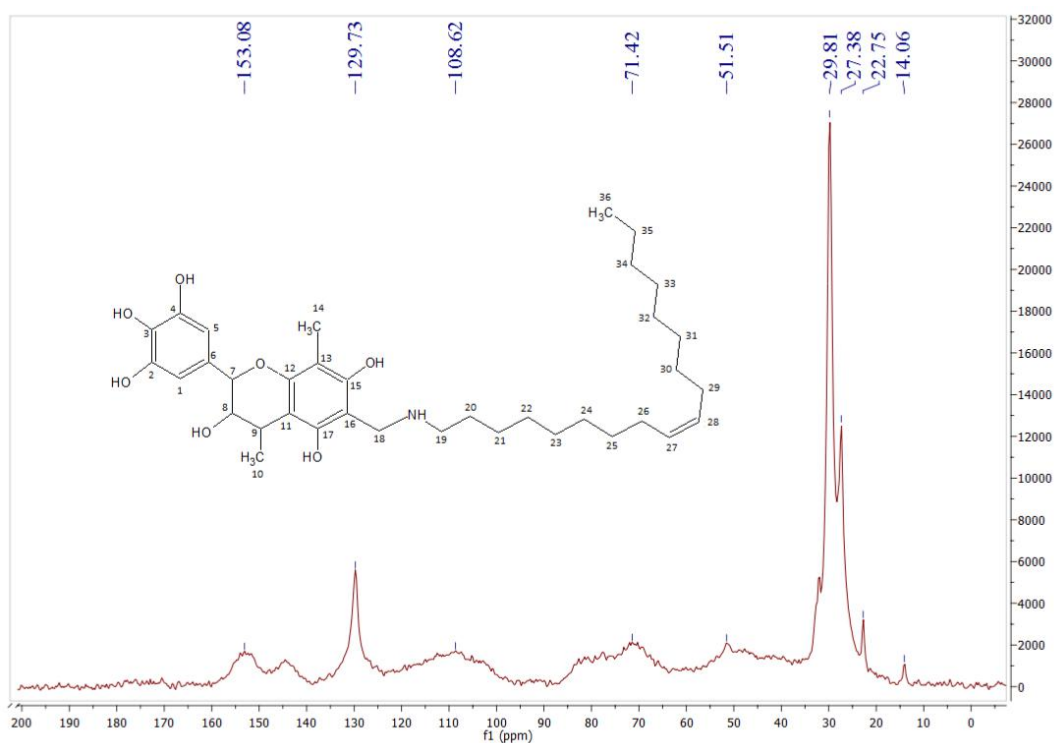
**Figura 36.** Espectro de infravermelho do Tan-mod9.



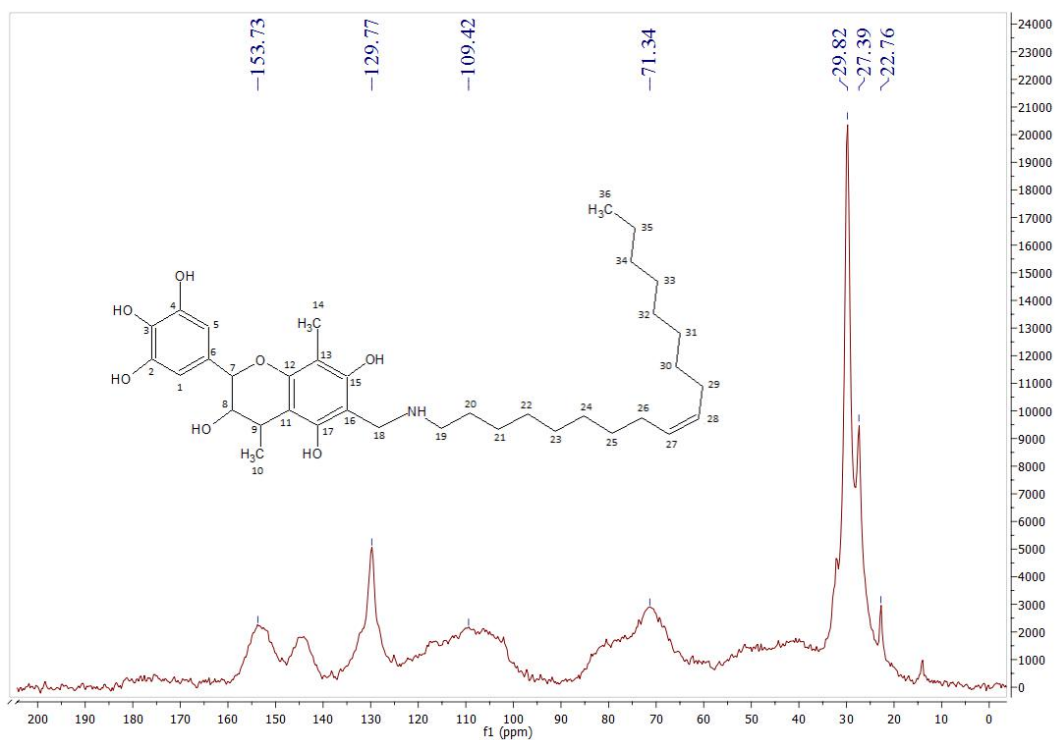


**Figura 37.** Espectro de infravermelho do Tanfood.

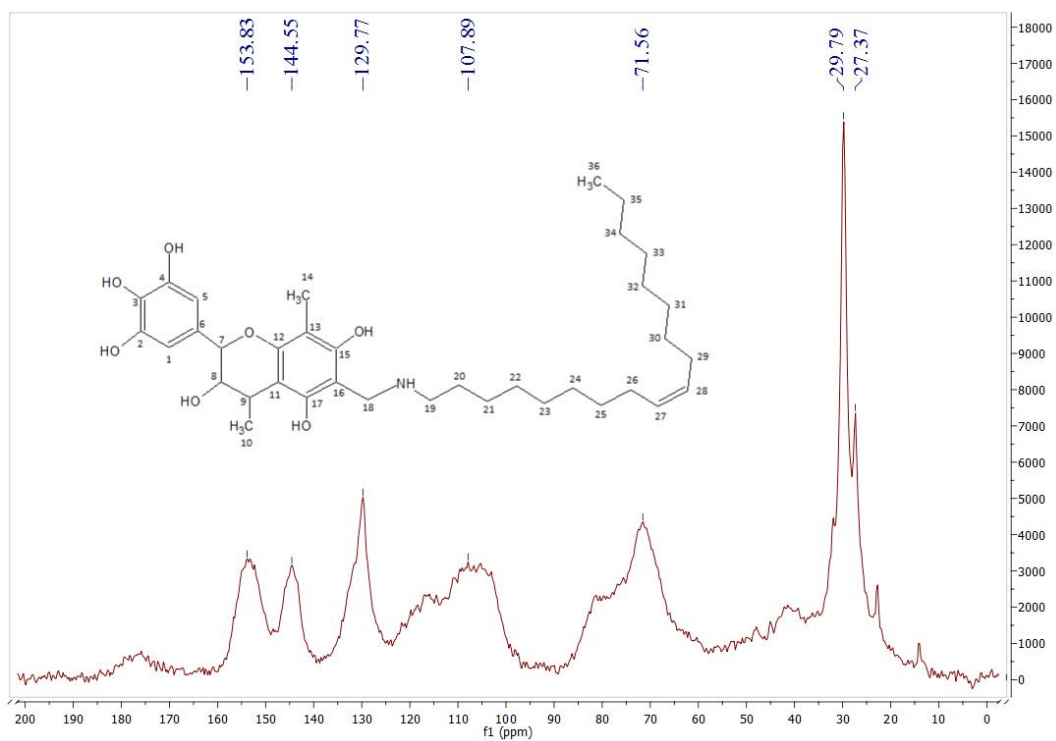
## 9.2 Apêndice B: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (CP-MAS de <sup>13</sup>C)



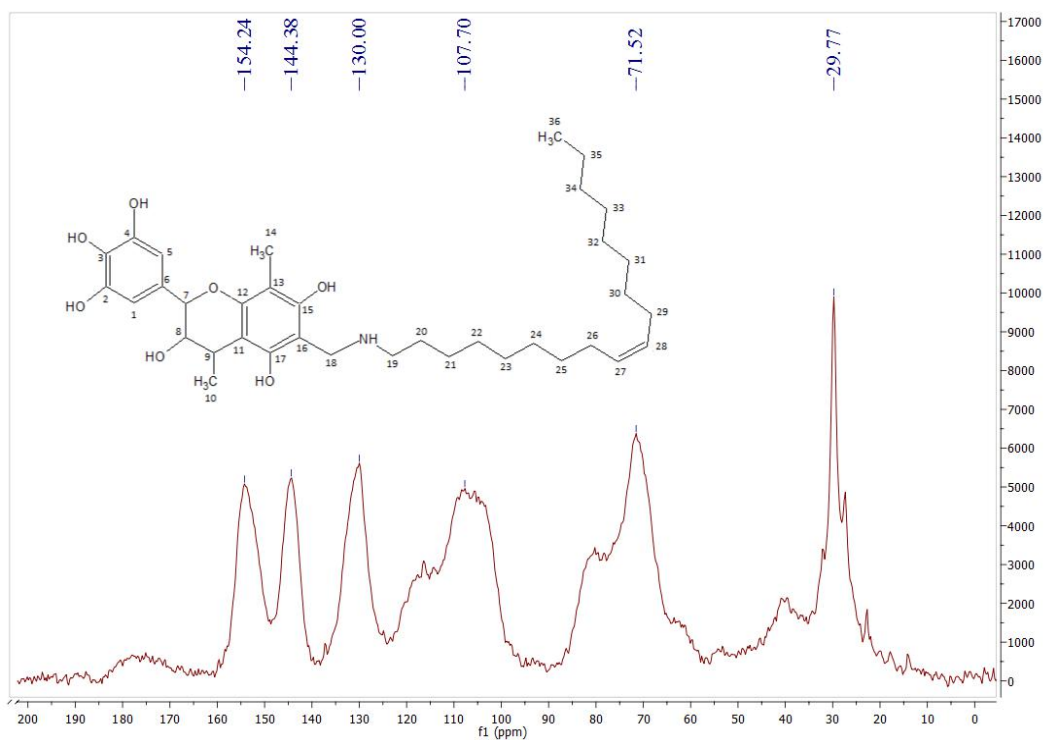
**Figura 38.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C CPMAS do Tan-mod5.



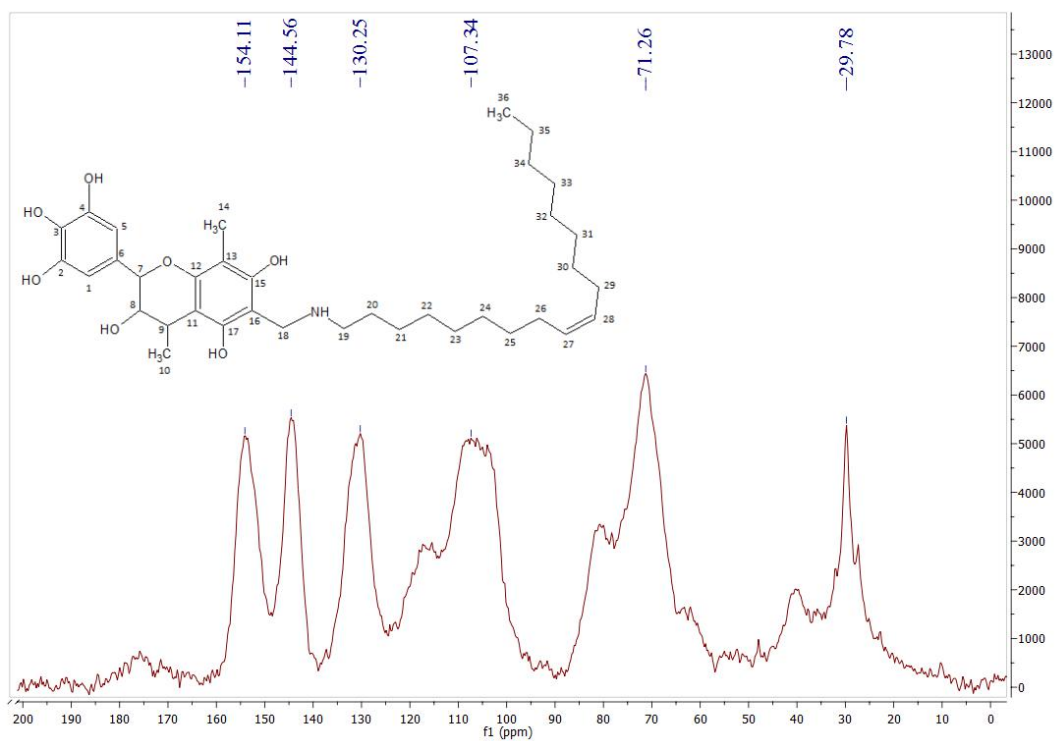
**Figura 39.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS do Tan-mod6.



**Figura 40.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS do Tan-mod7.

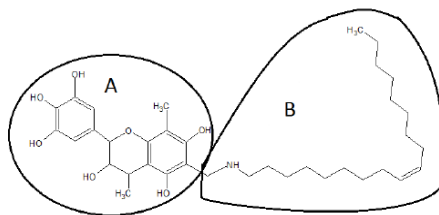


**Figura 41.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS do Tan-mod8.



**Figura 42.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS do Tan-mod9.

### 9.3 Apêndice C: Cálculo do grau de hidrofobização dos produtos sintetizados



**Figura 43.** Representação simplificada da estrutura do Tanfood Hidrofobizado.

**Tabela 12.** Resultados das Análises de CHN do Tanfood e dos produtos sintetizados.

Amostra	N%	C%	H%
Tanfood	0,36*	50,20	5,05
Tan-Mod5	2,66	66,64	8,70
Tan-Mod6	2,18	63,76	7,98
Tan-Mod7	1,63	58,72	6,75
Tan-Mod8	0,72	52,57	5,56
Tan-Mod9	0,51	51,73	5,36

\* Valor consideravelmente baixo para esta técnica para ser considerado significativo.

- Massa molar da oleilamina: 267, 493g/mol

Considerando que a molécula de tanfood apresenta as seguintes quantidades de átomos abaixo:

- ✓ C = 15
- ✓ H = 10
- ✓ O = 7

E que a massa atômica do carbono é 12 u, para sabermos a quantidade de carbono (parte A da figura 43) na molécula de tanfood, fez-se a seguinte conta:

$$15 \times 12 = 180 \text{ g de C (teórico)}$$

---

Considerando 100% de incorporação da oleilamina no tanfood, tem-se que a quantidade de:

✓  $C = 19$

✓  $H = 38$

✓  $N = 14$

Dessa forma, sabendo a quantidade de carbono e que a massa atômica do carbono é 12 u, para sabermos a quantidade de carbono (parte B da figura 43) incorporado na molécula de tanfood, fez-se a seguinte conta:

$$19 \times 12 = 228gdeC \text{ (teórico)}$$

Como a oleilamina apresenta apenas um nitrogênio, chega-se a seguinte relação:

$$14gN \text{ --- --- } 228gC$$

➤ **Contas para saber o grau de hidrofobização do Tan-mod5:**

Pela tabela 12, sabe-se que o produto Tan-mod5 (parte A e B da figura 43) tem 2,66% de N e o tanfood 0,36% de N (faixa dentro do erro). Para saber o percentual 'verdadeiro' de nitrogênio no produto tan-mod5, fez-se a seguinte conta:

$$2,66 - 0,36 = 2,30\%$$

Assim, para calcularmos a quantidade de carbono presente na parte B do produto tan-mod5, fez-se:

$$14gN \text{ --- --- } 228gC$$

$$2,30gN \text{ --- --- } x$$

$$x = 37,46gC$$

---

Sabendo a porcentagem de carbono presente no produto tan-mod 5 (tabela 12) e a fim de sabermos a quantidade de carbono presente na parte A do produto tan-mod5, fez-se:

$$66,64 - 37,46 = 29,18g C \text{ na parte A}$$

As quantidades teóricas de carbono na parte A e na parte B da molécula são conhecidas e a quantidade de carbono na parte A do produto tan-mod 5 também é conhecida. Dessa forma, se a incorporação fosse 100% ,teríamos:

$$\begin{array}{r} 180gC_A - - - - - 228gC_B \\ 29,18gC_A - - - - - x \\ x = 36,96g C_B \end{array}$$

Porém, como a modificação não foi 100%, o real teor de modificação do produto tan-mod 5 é:

$$\% = \frac{37,46}{36,96} \times 100 = 101,35\%$$

➤ **Contas para saber o grau de hidrofobização do Tan-mod6:**

Pela tabela 12, sabe-se que o produto Tan-mod6 (parte A e B da figura 43) tem 2,18% de N e o tanfood 0,36% de N (faixa dentro do erro). Para saber o percentual 'verdadeiro' de nitrogênio no produto tan-mod6, fez-se a seguinte conta:

$$2,18 - 0,36 = 1,82\%$$

Assim, para calcularmos a quantidade de carbono presente na parte B do produto tan-mod6, fez-se:

$$\begin{array}{r} 14gN - - - - - 228gC \\ 1,82gN - - - - - x \\ x = 29,64gC \end{array}$$

---

Sabendo a porcentagem de carbono presente no produto tan-mod 6 (tabela 12) e a fim de sabermos a quantidade de carbono presente na parte A do produto tan-mod6, fez-se:

$$63,76 - 29,64 = 34,12gC_{\text{na parte A}}$$

As quantidades teóricas de carbono na parte A e na parte B da molécula são conhecidas e a quantidade de carbono na parte A do produto tan-mod6 também é conhecida. Dessa forma, se a incorporação fosse 100% ,teríamos:

$$\begin{array}{l} 180gC_A \text{ --- --- } 228gC_B \\ 34,12gC_A \text{ --- --- } x \\ x = 43,22gC_B \end{array}$$

Porém, como a modificação não foi 100%, o real teor de modificação do produto tan-mod6 é:

$$\% = \frac{29,64}{43,22} \times 100 = 69\%$$

➤ **Contas para saber o grau de hidrofobização do Tan-mod7:**

Pela tabela 12, sabe-se que o produto Tan-mod7 (parte A e B da figura 43) tem 1,63% de N e o tanfood 0,36% de N (faixa dentro do erro). Para saber o percentual 'verdadeiro' de nitrogênio no produto tan-mod7, fez-se a seguinte conta:

$$1,63 - 0,36 = 1,27\%$$

Assim, para calcularmos a quantidade de carbono presente na parte B do produto tan-mod7, fez-se:

$$\begin{array}{l} 14gN \text{ --- --- } 228gC \\ 1,27gN \text{ --- --- } x \\ x = 20,68gC \end{array}$$

---

Sabendo a porcentagem de carbono presente no produto tan-mod 7 (tabela 12) e a fim de sabermos a quantidade de carbono presente na parte A do produto tan-mod7, fez-se:

$$58,72 - 20,68 = 38,04 \text{ C na parte A}$$

As quantidades teóricas de carbono na parte A e na parte B da molécula são conhecidas e a quantidade de carbono na parte A do produto tan-mod 7 também é conhecida. Dessa forma, se a incorporação fosse 100% ,teríamos:

$$\begin{array}{r} 180gC_A - - - - - 228gC_B \\ 38,04gC_A - - - - - x \\ x = 48,18gC_B \end{array}$$

Porém, como a modificação não foi 100%, o real teor de modificação do produto tan-mod 7 é:

$$\% = \frac{20,68}{48,18} \times 100 = 42,92\%$$

➤ **Contas para saber o grau de hidrofobização do Tan-mod8:**

Pela tabela 12, sabe-se que o produto Tan-mod8 (parte A e B da figura 43) tem 0,72% de N e o tanfood 0,36% de N (faixa dentro do erro). Para saber o percentual 'verdadeiro' de nitrogênio no produto tan-mod8, fez-se a seguinte conta:

$$0,72 - 0,36 = 0,36\%$$

Assim, para calcularmos a quantidade de carbono presente na parte B do produto tan-mod8, fez-se:

$$\begin{array}{r} 14gN - - - - - 228gC \\ 0,36gN - - - - - x \\ x = 5,86gC \end{array}$$



---

Sabendo a porcentagem de carbono presente no produto tan-mod8 (tabela 12) e a fim de sabermos a quantidade de carbono presente na parte A do produto tan-mod8, fez-se:

$$52,57 - 5,86 = 46,71gC \text{ na parte A}$$

As quantidades teóricas de carbono na parte A e na parte B da molécula são conhecidas e a quantidade de carbono na parte A do produto tan-mod8 também é conhecida. Dessa forma, se a incorporação fosse 100% ,teríamos:

$$\begin{array}{r} 180gC_A - - - - - 228gC_B \\ 46,71gC_A - - - - - x \\ x = 59,16gC_B \end{array}$$

Porém, como a modificação não foi 100%, o real teor de modificação do produto tan-mod8 é:

$$\% = \frac{5,86}{59,16} \times 100 = 9,90\%$$

➤ **Contas para saber o grau de hidrofobização do Tan-mod9:**

Pela tabela 12, sabe-se que o produto Tan-mod9 (parte A e B da figura 43) tem 0,51% de N e o tanfood 0,36% de N (faixa dentro do erro). Para saber o percentual 'verdadeiro' de nitrogênio no produto tan-mod9, fez-se a seguinte conta:

$$0,51 - 0,36 = 0,15\%$$

Assim, para calcularmos a quantidade de carbono presente na parte B do produto tan-mod9, fez-se:

$$\begin{array}{r} 14gN - - - - - 228gC \\ 0,15gN - - - - - x \\ x = 2,44gC \end{array}$$

---

Sabendo a porcentagem de carbono presente no produto tan-mod 9 (tabela 12) e a fim de sabermos a quantidade de carbono presente na parte A do produto tan-mod9, fez-se:

$$51,73 - 2,44 = 49,29 \text{ g C na parte A}$$

As quantidades teóricas de carbono na parte A e na parte B da molécula são conhecidas e a quantidade de carbono na parte A do produto tan-mod9 também é conhecida. Dessa forma, se a incorporação fosse 100% ,teríamos:

$$\begin{array}{r} 180gC_A - - - - - 228gC_B \\ 49,29gC_A - - - - - x \\ x = 62,43gC_B \end{array}$$

Porém, como a modificação não foi 100%, o real teor de modificação do produto tan-mod 9 é:

$$\% = \frac{2,44}{62,43} \times 100 = 0,04\%$$