



Gustavo Gorenstein Martins

**Análise e caracterização de microcápsulas
frente a modificações de salinidade e acidez**

Projeto de Graduação

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de
Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Orientador : Márcio da Silveira Carvalho
Co-Orientador: Débora Freitas do Nascimento

Rio de Janeiro, 10 de dezembro de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Agradecimentos

Agradeço à minha família, mãe, pai e irmã, que sempre me apoiaram em minhas escolhas e sempre ofereceram ajuda, independente se entendiam do assunto.

Agradeço ao meu orientador, Márcio, que acreditou no meu potencial e me ofereceu toda a infraestrutura dos seus laboratórios para que eu pudesse realizar tal pesquisa.

Agradeço à minha co-orientadora, Débora, que sempre teve toda paciência do mundo para me ensinar, ouvir minhas dúvidas e esclarecê-las, sempre com a maior alegria. Além disso, sempre esteve disposta a me ajudar e sempre acreditou no meu potencial.

Agradeço a todos meus amigos e amigas de infância, que estão sempre ao meu lado em todos os momentos: Anna B., Maria Fernanda, Rafael, João Pedro, João Gabriel, Ronike, Diogo, Ricardo, André, Tiago, China, Patá e várias outras pessoas.

Agradeço ao meu professor de música, André, que sempre fez da aula um ambiente de descontração, com foco e aprendizado.

Agradeço à minha outra família, TDM, que sempre estiveram presentes em praticamente todas as etapas da minha vida e mudaram-a positivamente: Buba, Moe, Bueno, Chiade, Cristiano, Cury, Diego, Guilherme, Eric, Hans, Izeck, Lug, Luiz Felipe, Machado, Nathan, Pedrinho, Sid, Valente, Zeca, Furquim, Victinho, Joana, Yasmin e Argento.

Agradeço aos diversos grupos presentes na minha vida. À minha banda, ao meu grupo da academia, ao grupo de pessoas que fazem e fizeram engenharia mecânica junto comigo na PUC-Rio, ao grupo de pessoas do estágio e ao TDM.

Resumo

Análise e caracterização de microcápsulas frente a modificações de salinidade e acidez.

A pesquisa sobre métodos eficazes para aumentar a eficiência da extração de petróleo tem tido amplo interesse da comunidade científica. Neste contexto, microcápsulas revestidas por uma camada de *polidimetilsiloxano* (PDMS) estão cumprindo muito positivamente tal papel, sendo o foco de estudo deste trabalho. O escoamento da fase aquosa em meio poroso possui um caminho preferencial em que o fluido percorre, na indústria do petróleo não seria diferente. Sendo assim, a atuação das microcápsulas de PDMS consiste em escoar juntamente com um certo fluido para dentro dos poros das rochas onde o petróleo se encontra, obstruí-los, causar um aumento de pressão em seu interior e forçar o fluido injetado a percorrer uma trajetória diferente de seu caminho preferencial de escoamento. Dessa forma, tal fluido percorre outros trajetos, antes não percorridos, retirando o óleo que ficaria ali depositado, antes inalcançável. Portanto, a quantidade de petróleo extraído em se utilizando as microcápsulas de PDMS seria maior do que a quantidade extraída nos procedimentos convencionais sem o emprego das mesmas. O estudo a seguir trata-se de uma análise, ao longo tempo, da forma e do comportamento mecânico de tais microcápsulas em condições que se aproximam das aplicações reais, ou seja, em ambientes salinos, ácidos e básicos.

Palavras-chave

Microcápsulas; PDMS; petróleo; recuperação avançada;

Abstract

Analysis and characterization of microcapsules exposed to changes in salinity and acidity.

The research for effective methods to increase the efficiency of oil recovery has had wide interest in the scientific community. In this context, microcapsules coated by a layer of polydimethylsiloxane (PDMS) are fulfilling very positively such role, being the focus of study of this thesis. The flow of the aqueous phase in porous medium has a preferred path in which the fluid flows, in the petroleum industry it would not be different. Thus, the performance of the PDMS microcapsules consists of flowing along with a certain fluid into the pores of the rocks where the oil is found, clogging them, causing an increase in pressure inside them and forcing the injected fluid to flow through a different trajectory from its preferred flow path. In this way, this fluid flows along other routes, not previously traveled, removing the oil that would be deposited there before unattainable. Therefore, the amount of oil extracted using the PDMS microcapsules would be greater than the amount extracted in conventional procedures without the use thereof. The following study deals with a four-week analysis of the shape and mechanical behavior of such microcapsules under conditions that approximate real applications, ie in saline, acidic and basic environments.

Keywords

Microcapsules; PDMS; petroleum; enhanced oil recovery;

Sumário

1	Introdução	8
1.1	Motivação	9
2	Métodos de Recuperação de Petróleo	10
2.1	Recuperação Primária	10
2.2	Recuperação Avançada	10
3	Emulsões & Suspensões	13
3.1	Emulsões	13
3.2	Suspensões de Microcápsulas	14
3.2.1	Microcápsulas de PDMS	14
4	Fluidos de Trabalho	16
4.1	Fluido Interno	16
4.2	Fluido Intermediário	17
4.3	Fluido Externo	19
4.4	Fluidos de Coleta	20
5	Materiais & Equipamentos Utilizados	21
5.1	Materiais	21
5.2	Equipamentos	22
6	Procedimento Experimental	23
6.1	Construção dos Dispositivos	23
6.2	Produção & Coleta das Cápsulas	24
6.3	Testes de Compressão (Reômetro)	25
6.4	Caracterização do Diâmetro das Cápsulas	26
7	Resultados & Discussão	27
7.1	Análise Morfológica	27
7.1.1	Amostras de 10:1	27
7.1.2	Amostras de 20:1	31
7.2	Testes de Compressão	34
7.2.1	Amostras de 10:1	35
7.2.2	Amostras de 20:1	36
8	Considerações Finais	38
8.1	Conclusões	38
8.2	Trabalhos Futuros/Sugestões	39

Lista de figuras

2.1	Formação de "fingers" durante o escoamento [8]	11
2.2	Escoamento uniforme durante a recuperação de petróleo [5]	11
3.1	Gota de óleo estabilizada em água pela ação de surfactante [9]	13
3.2	Ilustração da suspensão de microcápsulas flexíveis de PDMS	14
4.1	Seringa BD 20 mL já com a fase interna, pronta para ser conectada ao sistema	17
4.2	Setup do sistema antes da introdução dos fluidos (a) e a seringa fixada no rotator no final do procedimento (b)	18
4.3	Seringa BD 20 mL (apenas ilustrativa) já com a fase externa, pronta para ser conectada ao sistema	19
6.1	Modelo de dispositivo microfluídico com capilares de vidro	23
6.2	Ilustração do <i>setup</i> de produção de microcápsulas montado	24
6.3	Reômetro em atividade durante um teste de compressão	25
6.4	<i>Dongle</i> com a extensão do software LASX, da Leica Microsystems (a) e <i>display</i> do programa (b)	26
7.1	Amostra inicial 10:1 antes de ser submetida a qualquer solução salina, ácida ou básica	27
7.2	Visualização das amostras 10:1 em meio isotônico (a), hipertônico (b) e hipotônico (c) após 4 semanas	28
7.3	Visualização das amostras 10:1 em meio ácido (a) e básico (b) após 4 semanas	29
7.4	Resultados morfológicos quanto ao diâmetro das amostras 10:1	29
7.5	Resultados morfológicos quanto à espessura e à excentricidade das amostras 10:1	30
7.6	Amostra inicial 20:1 antes de ser submetida a qualquer solução salina, ácida ou básica	31
7.7	Visualização das amostras 20:1 em meio isotônico (a), hipertônico (b) e hipotônico (c) após 4 semanas	32
7.8	Visualização das amostras 20:1 em meio ácido (a) e básico (b) após 4 semanas	33
7.9	Resultados quantitativos relativos à morfologia das amostras 20:1 quanto ao diâmetro	33
7.10	Resultados quantitativos relativos à morfologia das amostras 20:1 quanto à espessura e à excentricidade	34
7.11	Resultados dos testes de compressão para as amostras 10:1	35
7.12	Resultados dos testes de compressão para as amostras 20:1	36

1

Introdução

O petróleo, do latim *petroleum* (*petrus* = pedra e *oleum* = óleo), é de extrema importância no mundo de hoje, pois é matéria prima de uma vasta gama de compostos, movimentando uma enorme parcela da economia mundial em diversos setores do mercado nacional e internacional. Os produtos mais conhecidos derivados do petróleo são os combustíveis e os plásticos.

O petróleo é um fluido altamente viscoso, formado por compostos orgânicos de seres vivos marinhos decompostos, que é retirado dos poros de rochas. Estima-se que o tempo da formação do petróleo pode variar em torno de 10 à 400 milhões de anos, logo, é possível perceber que o petróleo é uma matéria prima finita, o que gera uma intensa competição entre países ao redor do globo para se tornarem detentores deste material.

Após a extração do petróleo do interior dos poros de rochas, ele passa pela etapa de destilação, no interior de torres de destilação, para separar os compostos mais leves dos mais pesados e, assim, dar origem a diversos produtos. De acordo com a ANP, Agência Nacional do Petróleo, alguns deles são: gasolina automotiva, querosene, óleo diesel, óleos lubrificantes, gás liquefeito de petróleo (GLP) e produtos asfálticos.

De acordo com a Administração de Informação de Energia (EIA) dos Estados Unidos, a produção mundial de petróleo, atualmente, flutua em torno de 80 milhões de barris por dia, no qual os três maiores países produtores (EUA, Arábia Saudita e Rússia, respectivamente) possuem, juntos, mais de 40% deste total. O Brasil encontra-se entre os 10 maiores produtores de petróleo do mundo, com uma produção de mais de 2,6 milhões de barris por dia no ano passado (2017), segundo a ANP.

A principal empresa nacional de óleo e gás, a Petrobras, emitiu uma nota afirmando que pretende aumentar em quase 40% sua produção de petróleo entre 2018 e 2022, chegando a produzir cerca de 3,4 milhões de barris diários em 2022.

É possível realizar um cálculo bem simples para se ter uma ideia de quanto capital é movimentado pela indústria do petróleo nos dias de hoje. Por questões estatísticas, utiliza-se o preço atual (11/2018) do barril do petróleo: **US\$50,40/barril**.

Sendo assim, com uma produção mundial diária de petróleo de 80 milhões de barris, têm-se uma movimentação diária de US\$4,03 bilhões, o que equivale a cerca de R\$15 bilhões por dia.

Sabe-se, porém, que os combustíveis fósseis, produzidos a partir do petróleo, são extremamente poluentes e nocivos ao meio ambiente. Por isso, fontes de energia limpas e renováveis estão crescendo expressivamente, assim como automóveis movidos à eletricidade, por exemplo.

1.1 Motivação

Sabe-se que uma grande quantidade de petróleo ainda fica retida no interior dos poros das rochas e não consegue ser extraída, por isso, ao redor do mundo inteiro são desenvolvidas pesquisas para aumentar a eficiência da extração de petróleo, como o caso da injeção de microcápsulas flexíveis, objeto do estudo em questão [2,3].

Esta baixa eficiência pode ser explicada pela alta mobilidade da água injetada durante o processo de recuperação, quando comparada à mobilidade da fase oleosa. Desta forma, a água cria caminhos preferenciais, deixando um grande volume de óleo preso nos poros da rocha reservatório.

O aumento da eficiência da extração de petróleo reduzirá os custos deste processo e aumentará a quantidade de produtos gerados na destilação, ou seja, movimentará mais ainda a economia global.

Segundo Thomas (2001), a eficiência da extração de petróleo gira em torno dos **50%**, havendo ainda bastante desperdício durante este processo. Sendo assim, empresas buscam aumentar esta porcentagem para conseguir extrair a maior quantidade possível de óleo, produzindo, assim, mais produtos derivados deste fluido. Por isso, diversas técnicas e tecnologias estão sendo estudadas e aplicadas para reverter este quadro atual [11].

Apesar de quase 20 anos terem se passado desde a descoberta deste valor de 50% de eficiência da recuperação de petróleo, outras pesquisas mais recentes confirmam estes dados [4].

2

Métodos de Recuperação de Petróleo

Existem diversos métodos e etapas de extração de petróleo. Com o avanço das tecnologias, novos processos puderam ser estudados para aumentar cada vez mais a quantidade de óleo retirado, aumentando, assim, a eficiência da extração.

2.1

Recuperação Primária

Inicialmente, o reservatório encontra-se em equilíbrio, podendo conter óleo, gás e água, separados por suas diferentes densidades. Ao perfurar o reservatório, gera-se um gradiente de pressão entre a superfície e o ambiente poroso subterrâneo, fazendo com que o petróleo seja deslocado para a superfície espontaneamente. Com a diminuição da quantidade de fluidos no reservatório, ocorre uma diminuição da pressão interna, fazendo com que esta extração espontânea de petróleo cesse. Este processo é conhecido como produção primária, e alcança uma eficiência de, no máximo, 30%. A média global, porém, é de cerca de apenas 15% [4,6,12].

2.2

Recuperação Avançada

Como a quantidade extraída espontaneamente é muito pequena, alguns métodos foram desenvolvidos para melhorar a recuperação, os quais são conhecidos como técnicas de recuperação avançada ou secundária. Estes métodos consistem em aumentar os níveis de energia no interior das rochas através da injeção de certos fluidos. Este processo é responsável por causar uma diferença de pressão maior ainda no interior das mesmas e, dessa forma, deslocar o petróleo para a superfície. Estas técnicas são, teoricamente, capazes de aumentar em até 30% da quantidade de óleo inicial dos reservatórios. Entretanto, a média global de óleo retirado nessa etapa é aumentada de 15% para 30% da quantidade inicial das reservas de petróleo [2-4,6,12].

O método de recuperação secundária mais utilizado é a injeção de água, porém há uma grande diferença de viscosidade da água em relação ao petróleo, o que acaba por prejudicar a eficiência do deslocamento do óleo nos poros das rochas, e ocasiona, assim, o fenômeno conhecido como "fingers", como mostra a figura 2.1 [1,3,6].

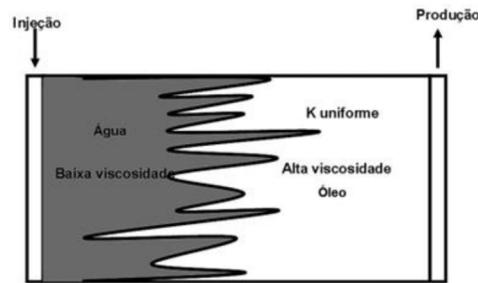


Figura 2.1: Formação de "fingers" durante o escoamento [8]

Ao buscar um escoamento mais uniforme e a diminuição do fenômeno de "fingers", algumas empresas passaram a injetar soluções poliméricas, que são capazes de aumentar a viscosidade do fluido deslocante, reduzindo, assim, a razão de mobilidade e, conseqüentemente, impactando em um melhor deslocamento de óleo, ilustrado na figura 2.2 [1,3,13].

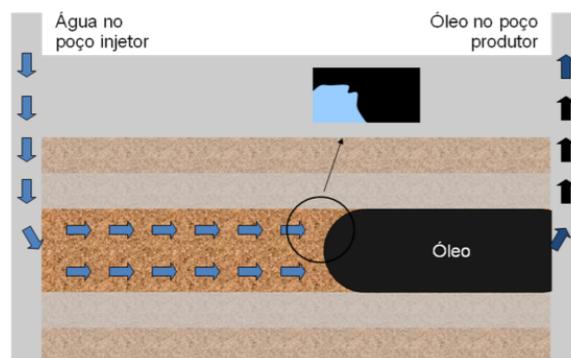


Figura 2.2: Escoamento uniforme durante a recuperação de petróleo [5]

Em 1964, Sandiford já estudava a injeção polimérica para recuperação de petróleo, utilizando como fluido de injeção uma solução de poliácridamida parcialmente hidrolisada em água. Desde então, diversos outros pesquisadores tentaram aprimorar e desenvolver novas técnicas mais eficientes de extração de petróleo [13,14].

Um exemplo bastante específico e peculiar de injeção polimérica é o BrightWater[®], um polímero particulado que aumenta cerca de 10 vezes seu tamanho inicial ao entrar em contato com o calor, assim como sua viscosidade. Estas partículas são injetadas com água fria para dentro dos reservatórios e, quando entram em contato com as rochas quentes, expandem, bloqueando os poros dos caminhos preferenciais de escoamento, e deslocando o óleo remanescente para

a superfície, uniformemente . Algumas desvantagens deste método, porém, são o maior custo em relação ao método anterior, a degradação e adsorção de polímeros nas rochas [1,3,5].

Sendo assim, métodos mais elaborados de recuperação avançada começaram a ser estudados, como a injeção de emulsões. As emulsões injetadas geralmente são gotas de óleo em água estabilizadas por surfactantes, as quais possuem fácil deslocamento pelos poros da rocha, proporcionando uma diminuição no aparecimento de "fingers" durante o escoamento. Além disso, possuem um menor custo e uma maior resistência a altas temperaturas, quando comparados às injeções poliméricas. Como as emulsões possuem certa fragilidade ao escoar pelos poros do reservatório, e acabam se rompendo, e as suas membranas não podem ser modificadas, por serem compostas por agentes surfactantes, surgiu a inovadora pesquisa relacionada à utilização de microcápsulas com membranas poliméricas [1,3,7].

As microcápsulas flexíveis são compostas por uma fase líquida envolta por uma membrana polimérica, a qual pode ser modificada para atingir maiores resistências mecânicas quando comparadas às emulsões. Além disso, o polímero que constitui a membrana pode ser alterado para atingir maiores estabilidades térmicas, à salinidade, à acidez ou basicidade, inclusive. Outros fatores que podem ser modificados, de acordo com a necessidade, são tamanho e espessura das membranas dessas cápsulas. Diversos desses fatores não são manipuláveis nas gotas de emulsão. O que promove um avanço considerável nesse ramo de pesquisa. Estas cápsulas agem por bloquear alguns poros da rocha, ocasionando uma diferença de pressão e promovendo uma modificação no caminho preferencial do fluido injetado [1,3,10].

3

Emulsões & Suspensões

Como dito anteriormente, a utilização de emulsões e suspensões de microcápsulas para recuperação avançada de petróleo é bastante estudada e possui como objetivos principais um escoamento mais regular no interior dos poros das rochas visando recuperar uma maior quantidade de petróleo do interior das mesmas e a obstrução dos poros, o que direciona o escoamento do fluido injetado por caminhos diferentes daqueles já varridos preferencialmente no início.

3.1

Emulsões

Emulsões consistem em um sistema heterogêneo em que há a presença de, pelo menos, um líquido imiscível em forma de gotas (fase descontínua), disperso em outro fluido (fase contínua). Geralmente, utilizam-se surfactantes para estabilizar emulsões, pois estes são responsáveis por reduzir a tensão interfacial entre os líquidos, evitando a coalescência das gotas, como indica a figura 3.1 [6].

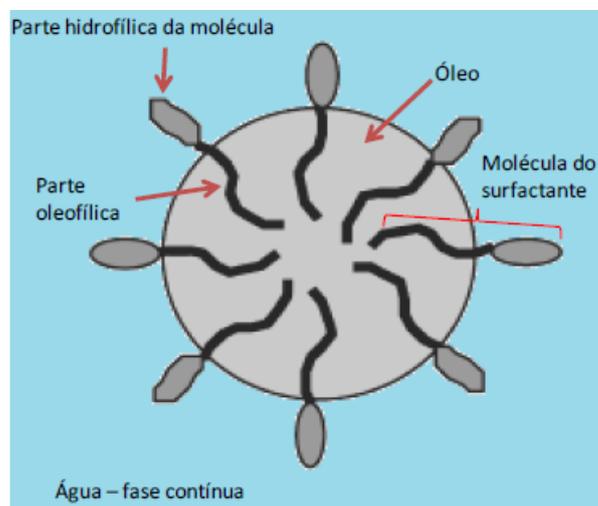


Figura 3.1: Gota de óleo estabilizada em água pela ação de surfactante [9]

3.2 Suspensões de Microcápsulas

Visando uma maior flexibilidade e resistência mecânica, uma outra abordagem foi desenvolvida: o uso de suspensões de microcápsulas. Estas, são formadas por um líquido em seu interior, envolto por um revestimento polimérico que promove maior estabilidade ao fluido interno quando comparado às emulsões [10].

Através da figura 3.2, é possível perceber que, diferentemente das emulsões, as suspensões de microcápsulas são sistemas heterogêneos bifásicos nos quais, ao invés de um único fluido compondo a fase dispersa, temos dois componentes, um núcleo líquido aquoso, e uma membrana sólida e flexível. Essas microcápsulas estão dispersas em uma fase contínua líquida [10].

3.2.1 Microcápsulas de PDMS

As microcápsulas usadas nesta tese foram obtidas com o emprego da microfluídica a partir de emulsões duplas usadas como *templates*. Ao fabricar as emulsões duplas, há o envolvimento de quatro fluidos distintos: interno, intermediário, externo, e de coleta. O fluido interno não se modifica durante todo o processo. Entretanto, o fluido intermediário é constituído pelo polímero, denominado *polidimetilsiloxano* (PDMS), e o agente de reticulação em diferentes proporções. Essa fase intermediária se solidificará com o tempo, devido à ação dos dois componentes. Além disso, como o estudo se baseia na análise do comportamento das microcápsulas ao longo do tempo em diferentes condições, existem diversos fluidos de coleta, pois eles representam os meios em que as cápsulas estarão inseridas.

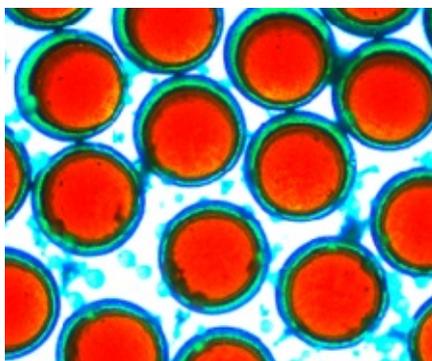


Figura 3.2: Ilustração da suspensão de microcápsulas flexíveis de PDMS

O método de produção das microcápsulas possibilita manipular a flexibilidade das mesmas, alterando as concentrações de polímero e agente reticulante. Foram produzidos dois grupos de microcápsulas, um mais flexível (20:1), com 500 μm de diâmetro e outro um pouco mais rígido (10:1), com dimensão diametral de 560 μm . Essas medidas de proporções serão explicadas na seção seguinte: "*Fluidos de Trabalho*", na subseção "*Fluido Intermediário*".

Inicialmente, durante a produção, as microcápsulas encontram-se totalmente na fase líquida. Após 7 dias em movimento rotatório constante, o fluido intermediário (PDMS), que reveste a cápsula, reticula e se torna uma casca polimérica flexível, fazendo com que tenha uma certa resistência mecânica e consiga escoar por dentro dos poros das rochas "protegendo" o fluido interno.

Sabe-se que, em aplicações reais, o fluido no qual as rochas de petróleo estão inseridas possui certa acidez ou basicidade, além de certa concentração salina. Por isso, no estudo em questão, as cápsulas foram mantidas em fluidos com características variadas que mimetizam essas variações do ambiente para avaliar seu comportamento mecânico e morfológico ao longo do tempo, de forma a aproximar o meio ao real.

Alguns pontos negativos da utilização de microcápsulas flexíveis de PDMS seriam o alto custo em relação aos outros métodos de recuperação avançada de petróleo, a provável interferência da elevada salinidade na atuação das cápsulas e a difícil penetração, ainda, das mesmas nos meios porosos [10].

Apesar disso, é importante frisar que houve uma diminuição da saturação de óleo residual em se utilizando as microcápsulas poliméricas flexíveis em processos de recuperação avançada, comprovando-se a eficiência deste método no mercado petrolífero. Outro ponto importante nos métodos de extração envolvendo polímeros é que, ao se trocar o material polimérico, é possível obter comportamentos completamente diferentes frente às variações testadas em se utilizando o PDMS [10].

4

Fluidos de Trabalho

4.1

Fluido Interno

Para aproximar o estudo às aplicações reais, foi utilizado como fluido interno das microcápsulas uma solução de água do mar sintética.

Para tal, foram adicionados os seguintes compostos em água Milli-Q (água deionizada ultra-pura), nas seguintes concentrações:

- Cloreto de sódio (NaCl) – 24,53 g/L;
- Cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂) – 5,20 g/L;
- Sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) – 4,09 g/L;
- Cloreto de cálcio anidro (CaCl₂) – 1,16 g/L;
- Cloreto de potássio (KCl) – 0,695 g/L;
- Bicarbonato de sódio (NaHCO₃) – 0,201 g/L;
- Brometo de potássio (KBr) – 0,101 g/L;
- Ácido bórico (H₃BO₃) – 0,027 g/L;
- Cloreto de estrôncio hexahidratado (SrCl₂) – 0,025 g/L;
- Fluoreto de sódio (NaF) – 0,003 g/L;

Foi produzida tal solução de uma só vez, em quantidade suficiente para todo o experimento, para que fosse possível a obtenção de maior precisão da adição dos sais.

Dessa forma, somando as concentrações de sais, obtém-se uma solução de água do mar sintética com **36,032 g/L** de sais.

Para uma melhor visualização do fluido interno durante a produção das cápsulas e para ter um maior controle durante o experimento, adiciona-se um corante à mistura.

Seguiu-se o procedimento padrão para a produção do fluido interno:

- i. Encheu-se um frasco com a solução salina acima descrita e pingou-se algumas gotas do corante líquido desejado, até obter a tonalidade de cor desejada;
- ii. Em uma seringa BD de 20 mL, conectou-se na agulha um filtro de seringa de $0,22 \mu\text{m}$, para evitar que eventuais partículas sólidas do corante atrapalhassem o experimento, e um pedaço do tubo plástico de conexão (O tamanho do tubo deve ser aproximadamente a distância entre a bomba onde a seringa em questão vai ser posicionada e o lugar do dispositivo no microscópio);
- iii. Transferiu-se o máximo possível da solução salina já com o corante para a seringa, evitando perda pela agulha;
- iv. Apertou-se o êmbolo até passar a trava e, depois, eliminou-se todas as bolhas de ar que, eventualmente, tenham ficado presas na seringa ou no tubo.



Figura 4.1: Seringa BD 20 mL já com a fase interna, pronta para ser conectada ao sistema

4.2

Fluido Intermediário

O fluido intermediário é composto pelo polímero em questão, o polidimetilsiloxano (PDMS). Este é responsável por manter aprisionado o fluido interno, assim como garantir as propriedades mecânicas da microcápsula, como rigidez e flexibilidade, por exemplo. Este fluido é composto por uma mistura do polímero base com o agente reticulante, para que o produto consiga reticular e formar um revestimento sólido ao redor da cápsula.

Dependendo da quantidade de polímero e de agente reticulante, é possível manipular sua rigidez após a reticulação do mesmo. No atual estudo, analisou-se dois grandes grupos de amostras, um com proporção de **20:1**, ou seja, a cada 20 g de polímero, há 1 g de agente reticulante, portanto, há 5% de reticulante no fluido

intermediário utilizado, e outro com a proporção de **10:1** (com 10% de reticulante). Quanto menor for a concentração de reticulante no fluido, menor é a rigidez da estrutura polimérica formada e, conseqüentemente, maior será a sua flexibilidade.

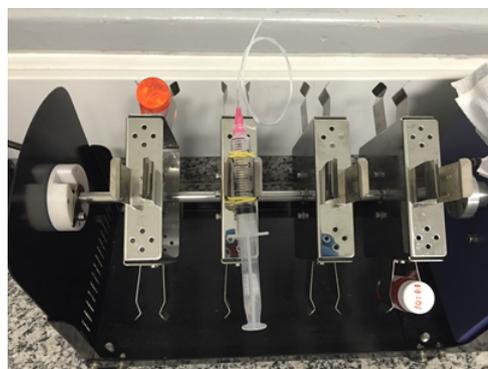
Produziu-se este fluido por meio do seguinte procedimento:

- i. Em uma balança, posicionou-se um béquer de apoio (250mL) e uma seringa plástica da BD de 10 mL sem o êmbolo. Acoplou-se à ela uma agulha e um pedaço de tubo plástico vedado para evitar vazamentos;
- ii. Zerou-se a balança com o sistema descrito acima dentro da mesma;
- iii. Com o auxílio de uma pipeta plástica, pingou-se gota a gota o polímero "*Sylgard 184 Silicone Elastomer Base*" (PDMS) dentro da seringa, até alcançar a massa desejada, em gramas;
- iv. Com o auxílio de uma outra pipeta plástica, pingou-se gota a gota o agente reticulante "*Sylgard 184 Elastomer Curing Agent*" dentro da mesma seringa, respeitando a proporção desejada;
- v. Depois de pesar o PDMS e o agente reticulante, fechou-se a seringa, encaixando-se o êmbolo, deixando, porém, um espaço para a solução poder se homogeneizar;
- vi. Em seguida, prendeu-se a seringa, com o auxílio de um elástico, no rotator, a uma velocidade de 10 rpm, deixando-a girar por cerca de 1 hora.

Após este procedimento, o fluido intermediário está pronto para ser utilizado e suas propriedades estão asseguradas.



(a)



(b)

Figura 4.2: Setup do sistema antes da introdução dos fluidos (a) e a seringa fixada no rotator no final do procedimento (b)

4.3 Fluido Externo

Como fluido externo, utilizou-se uma solução aquosa contendo outro polímero: o Poli Álcool Vinílico (PVA). Para a produção desta solução de PVA (10% m/m) e água, seguiu-se o seguinte procedimento:

- i. Pesou-se 900 g de água MilliQ em um frasco de vidro;
- ii. Com o auxílio de uma espátula e um funil, adicionou-se PVA aos poucos, até atingir 1 kg de solução;
- iii. Colocou-se o frasco destampado em uma placa de agitação magnética à 90 °C, com um agitador magnético em seu interior;
- iv. Quando a solução atingiu um aspecto límpido (por volta de 40 minutos de agitação), cessou-se o aquecimento, mantendo-se apenas a agitação;
- v. Após o total resfriamento da solução, filtrou-se a mesma com filtros plásticos e bomba de vácuo;
- vi. Em uma seringa BD de 60 mL, conectou-se na agulha um pedaço do tubo de conexão (O tamanho do tubo deve ser aproximadamente a distância entre a bomba onde a seringa em questão vai ser posicionada e o lugar do dispositivo no microscópio);
- vii. Apertou-se o êmbolo até passar a trava e, depois, eliminou-se todas as bolhas de ar que, eventualmente, tenham ficado presas na seringa ou no tubo.



Figura 4.3: Seringa BD 20 mL (apenas ilustrativa) já com a fase externa, pronta para ser conectada ao sistema

4.4 Fluidos de Coleta

Foram utilizados cinco (5) diferentes fluidos de coleta para as microcápsulas, cada um em um béquer diferente, visando analisar o comportamento das mesmas quando imersas em soluções com um único agente atuante. Para estes fluidos, utilizou-se como solvente, a mesma água do mar sintética utilizada como fluido interno, entretanto sem o corante citado anteriormente e manipulando a concentração de sais.

Os fluidos utilizados foram:

- A) Água do mar sintética **isotônica** em relação ao fluido interno (36,032 g/L & $pH = 8,0$);
- B) Água do mar sintética **hipotônica** em relação ao fluido interno (18,016 g/L & $pH = 8,0$);
- C) Água do mar sintética **hipertônica** em relação ao fluido interno (72,064 g/L & $pH = 8,0$);
- D) Água do mar sintética **ácida** isotônica em relação ao fluido interno (36,032 g/L & $pH = 4,0$);
- E) Água do mar sintética **básica** isotônica em relação ao fluido interno (36,032 g/L & $pH = 10,0$).

5

Materiais & Equipamentos Utilizados

Ao longo de todo o experimento, foram utilizados diversos materiais e equipamentos.

5.1

Materiais

- Lâminas de vidro;
- Agulhas de seringa;
- Cola epóxi;
- espátula;
- Pilot;
- Tubos de silicone;
- Capilares de vidro de seção transversal redonda;
- Capilares de vidro de seção transversal quadrada;
- "Cortador de vidro";
- Lixa;
- Água Milli-Q;
- Lâmina para cortar os tubos;
- Soluções hidrofílicas e hidrofóbicas;
- Frascos (para soluções acima);
- Placa de Venturi;
- Pipeta de plástico;
- Pipeta de vidro;
- Bequer;
- Seringas;
- Presilha;
- Água do mar sintética;
- Polidimetilsiloxano (PDMS);
- Solução de Ácido Clorídrico (HCl) 0,1M;
- Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1M;
- Corante verde;
- Estrutura para bombas de seringa.
- Micropipeta;

5.2

Equipamentos

- Microscópio Omax (dispositivos);
- Puller (cortar capilares);
- Laptop (Omax);
- Bombas de seringa;
- Microscópio Leica;
- Computador (Leica);
- Plataforma elevatória;
- Rotator;
- Laptop com software Dongle;
- Reômetro;
- pHmetro;
- Balança;
- Filtro (Água Milli-Q);

6 Procedimento Experimental

6.1 Construção dos Dispositivos

Para construir os dispositivos, ilustrados na figura 6.1, necessários para a produção das microcápsulas, seguiu-se o seguinte procedimento:

- i. Utilizou-se a lâmina de aço para realizar dois(2) cortes na parte plástica das agulhas de seringa num formato de fenda triangular;
- ii. Com um cortador de vidro, cortou-se um capilar de seção transversal quadrada para que este ficasse com, aproximadamente, $2/3$ do tamanho da lâmina de vidro;
- iii. Centralizou-se o pedaço do capilar na lâmina e fixou-o com um pouco de cola epóxi;
- iv. Colou-se as agulhas na lâmina de forma que cada extremidade do capilar de seção quadrada ficasse exatamente no meio das agulhas;
- v. Cortou-se um capilar de seção transversal redonda para que este ficasse com, aproximadamente, $2/3$ de seu tamanho original;
- vi. Colocou-se o capilar no *Puller* para dividi-lo em dois(2) capilares pontiagudos;
- vii. Lixou-se as pontas dos capilares até atingir o diâmetro desejado e colocou-se cada um em uma extremidade do capilar de seção transversal quadrada;
- viii. Com o auxílio do microscópio Omax, alinhou-se os capilares de acordo com as medidas escolhidas e fixou-os com a cola epóxi;
- ix. Espalhou-se mais cola epóxi na agulha para vedar a fenda na mesma;
- x. Após 24h da etapa anterior, cortou-se o excesso de capilar para fora da lâmina de vidro e testou-o com uma seringa de água Milli-Q para assegurar que não havia vazamento durante a produção das microcápsulas.

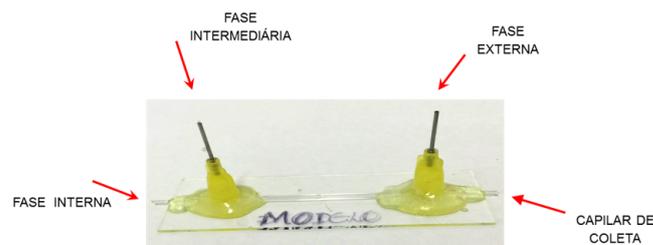


Figura 6.1: Modelo de dispositivo microfluídico com capilares de vidro

6.2 Produção & Coleta das Cápsulas

Com os fluidos de trabalho finalizados e os frascos de coleta devidamente identificados, pode-se iniciar, através do *setup* indicado na figura 6.2, o procedimento de coleta das microcápsulas. Para isso, seguiu-se as seguintes etapas:

- i. Fixou-se as seringas em suas respectivas bombas, deixando a extremidade livre do tubo de coleta dentro de um bequer de rejeitos;
- ii. Colocou-se as bombas com suas respectivas seringas na estrutura e alocou-as ao lado do microscópio Leica;
- iii. Definiu-se as vazões e acompanhou-se a produção das cápsulas pelo computador no qual o microscópio estava instalado;
- iv. Quando o escoamento se estabilizou, substituiu-se o bequer de rejeitos por um vial de coleta, iniciando-se, de fato, o experimento;
- v. Após cada coleta, colocava-se o respectivo vial no rotator à 10 rpm, deixando-o girar por uma (1) semana para que o fluido intermediário completasse o processo de reticulação sem deformações;
- vi. Uma (1) semana após o dia da coleta, as cápsulas estavam prontas para o início das análises.

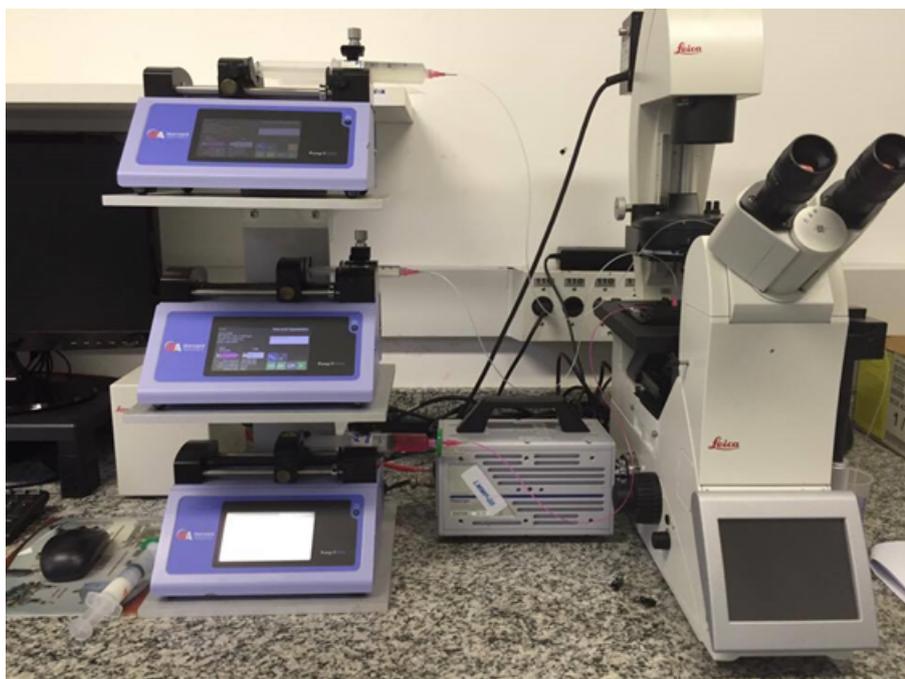


Figura 6.2: Ilustração do *setup* de produção de microcápsulas montado

6.3 Testes de Compressão (Reômetro)

Para analisar e estudar o comportamento mecânico das microcápsulas flexíveis de PDMS, utilizou-se um reômetro para a realização semanal de testes mecânicos de compressão em cada cápsula.

Inicialmente, antes de qualquer procedimento, foi necessário que higienizasse a superfície em que as amostras estarão submetidas, para certificar que não houvesse nenhuma influência externa nos dados deste estudo. Logo, após limpar com etanol a superfície de compressão, seguiu-se o seguinte procedimento:

- i. Separou-se uma pipeta de vidro para cada frasco de coleta;
- ii. Com o auxílio da pipeta de vidro, capturou-se uma única microcápsula, colocando-a sobre a superfície de compressão. (Deixe-a com a menor quantidade de fluido possível);
- iii. Utilizando o software **Trios**, foi possível traçar as curvas de força normal de reação da cápsula ao longo do tempo ($F \times t$) até a possível ruptura da cápsula, utilizando as configurações e protocolos apropriados;
- iv. O item acima foi repetido, no mínimo, três(3) vezes para cada frasco, ou seja, com três cápsulas de cada amostra, com o objetivo de minimizar os possíveis erros;
- v. Exportou-se os dados gerados pelo software para uma tabela Excel;
- vi. No Excel, a partir dos valores do diâmetro da cápsula ao longo do tempo, assim como da força de reação das cápsulas durante o teste, foi possível construir as curvas de tensão-deformação para cada amostra.

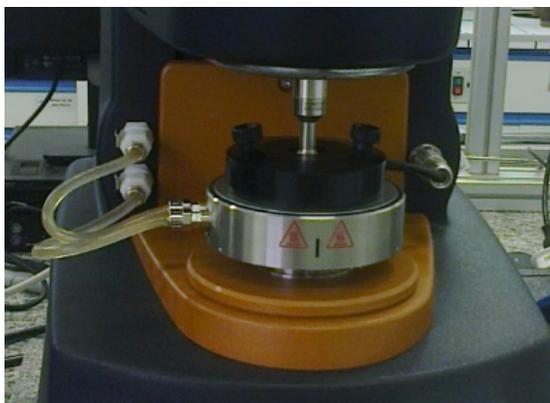


Figura 6.3: Reômetro em atividade durante um teste de compressão

6.4 Caracterização do Diâmetro das Cápsulas

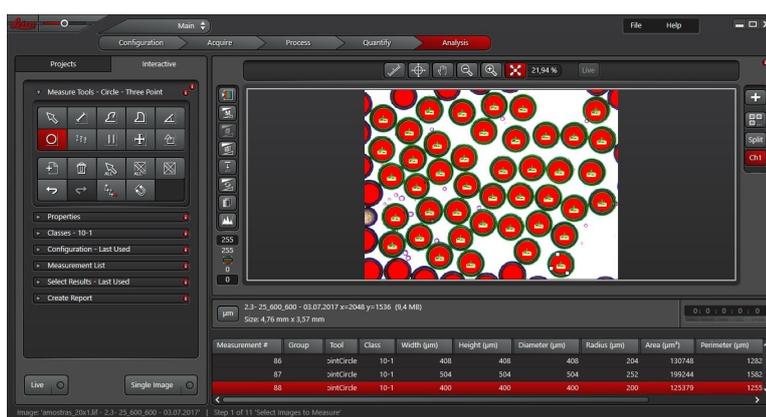
Antes de iniciar o processo de caracterização das microcápsulas flexíveis, foram capturadas, semanalmente, imagens de cada amostra através do microscópio DMi8, da Leica Microsystems.

Visando analisar a geometria das microcápsulas quando imersas em diferentes meios, utilizou-se o software **LASX**, da Leica Microsystems, para caracterizar as amostras a partir das imagens capturadas semanalmente pelo microscópio DMi8, da Leica Microsystems. Com este software foi possível calcular o diâmetro das cápsulas e compará-los ao longo do experimento para cada meio. Seguiu-se o seguinte procedimento:

- i. Conectou-se o *Dongle* com a extensão do software em um computador ou laptop (Figura 6.4A);
- ii. Abriu-se os arquivos ".lif" com as imagens das amostras;
- iii. Selecionou-se, então, a ferramenta "*Circle Tool*", em "*Measure Tools*", dentro da aba "*Analysis*", para calcular o diâmetro de cada microcápsula a partir de três pontos de sua circunferência (Figura 6.4B);
- iv. Exportou-se os dados gerados pelo software para uma tabela Excel;
- v. No Excel, foi possível traçar curvas e calcular novos parâmetros a partir das medidas geradas pelo software *LASX*, da Leica Microsystems.



(a)



(b)

Figura 6.4: *Dongle* com a extensão do software LASX, da Leica Microsystems (a) e *display* do programa (b)

7

Resultados & Discussão

Esta seção é responsável por apresentar os resultados obtidos no final do experimento apresentado ao longo deste trabalho.

7.1

Análise Morfológica

O conteúdo abaixo diz respeito aos resultados morfológicos das microcápsulas, ou seja, às variações das formas das mesmas. Todas as imagens foram adquiridas através dos microscópios da marca Leica System utilizados ao longo do experimento.

7.1.1

Amostras de 10:1

A figura 7.1 mostra as microcápsulas após 24 horas de sua fabricação, respeitando o tempo de reticulação do PDMS. Como dito, após estas imagens, foram adquiridas novas imagens semanalmente (de 7 em 7 dias) para analisar as mudanças morfológicas das cápsulas ao longo do tempo.

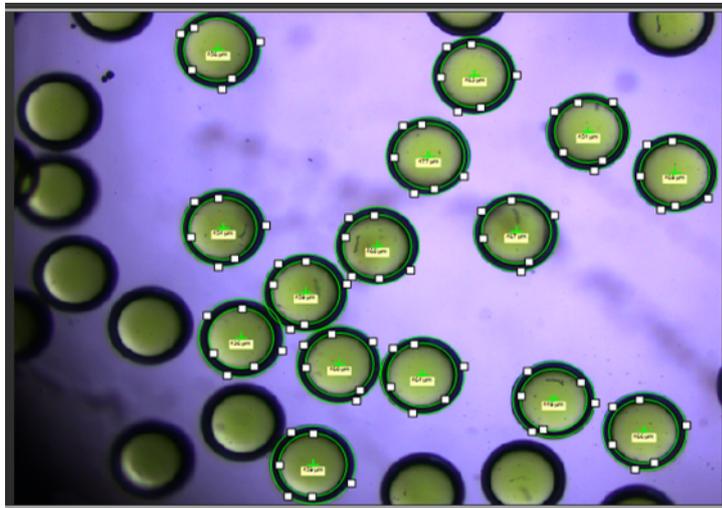


Figura 7.1: Amostra inicial 10:1 antes de ser submetida a qualquer solução salina, ácida ou básica

As imagens contidas na figura 7.2 retratam o estado final das microcápsulas ao final do experimento, no que diz respeito apenas à salinidade.

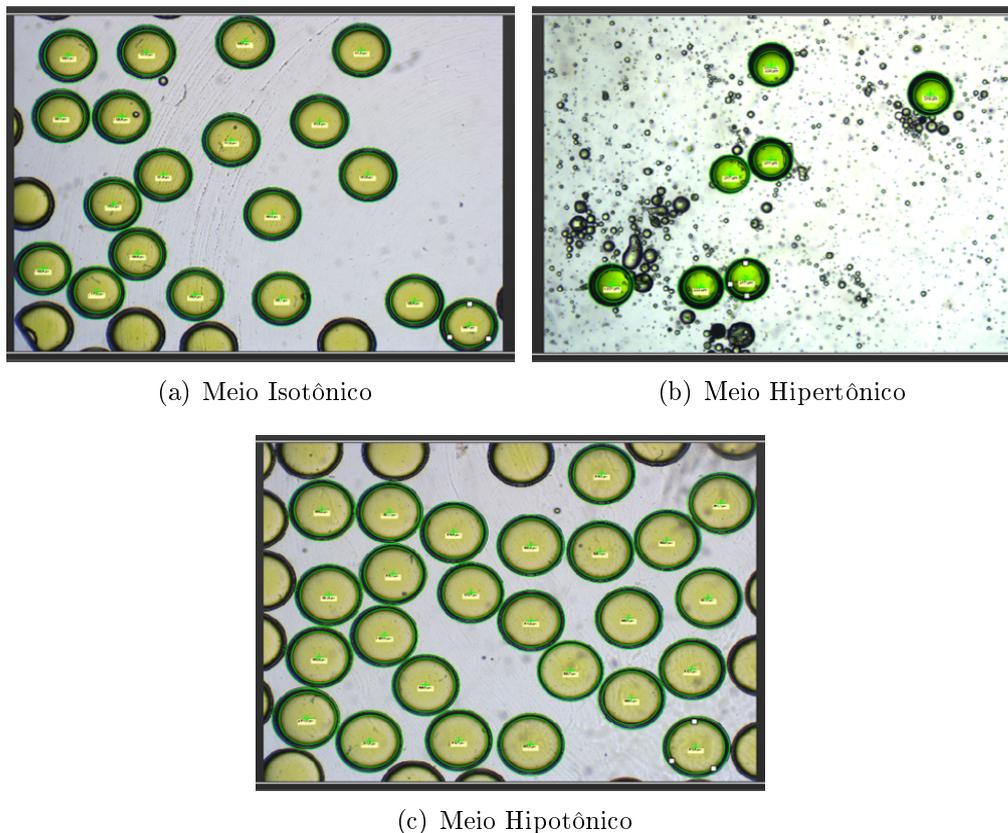


Figura 7.2: Visualização das amostras 10:1 em meio isotônico (a), hipertônico (b) e hipotônico (c) após 4 semanas

Foi possível perceber que, ao longo de quatro semanas, quando as cápsulas encontram-se imersas em um ambiente hipotônico, ou seja, em um fluido menos salino, seu diâmetro aumentou significativamente. Quando imerso, porém, em um ambiente hipertônico, ou seja, em um fluido mais salino que sua composição, seu comportamento é exatamente o contrário, reduzindo seu diâmetro significativamente.

A espessura das microcápsulas, porém, se comportou de modo contrário ao diâmetro, ou seja, quando as amostras encontram-se em um meio hipotônico, sua espessura diminuiu e quando estão em um meio hipertônico, aumentou.

Outro ponto bastante notório é que, nos ambientes mais salinos, o número de microcápsulas é bastante reduzido. Isto ocorre, pois o sal dificultou a completa reticulação do PDMS, impossibilitando sua estabilização.

Já as imagens contidas na figura 7.3 retratam o estado final das microcápsulas ao final do experimento, no que diz respeito apenas aos diferentes valores de pH dos fluidos de coleta.

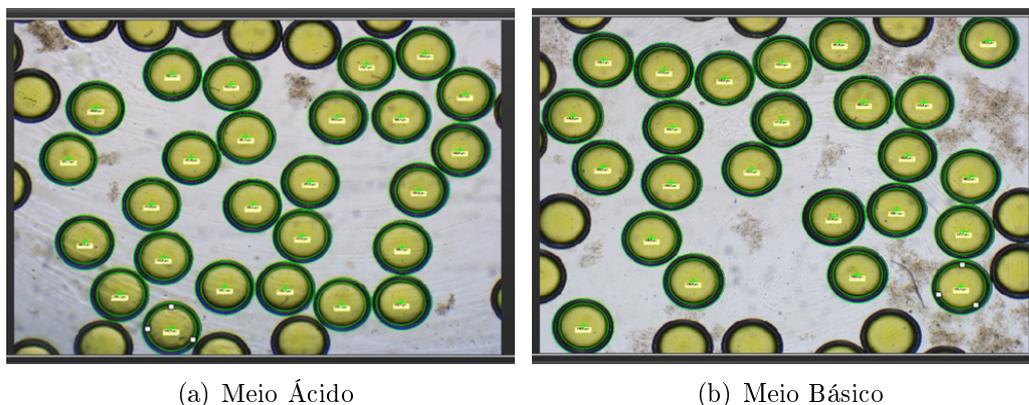


Figura 7.3: Visualização das amostras 10:1 em meio ácido (a) e básico (b) após 4 semanas

Através das análises das imagens acima, percebeu-se que não houve nenhuma alteração significativa quanto à forma das amostras submersas em ambientes ácidos e básicos.

As imagens a seguir das figuras 7.4 e 7.5 indicam a variação do diâmetro, espessura e excentricidade ao longo do experimento.

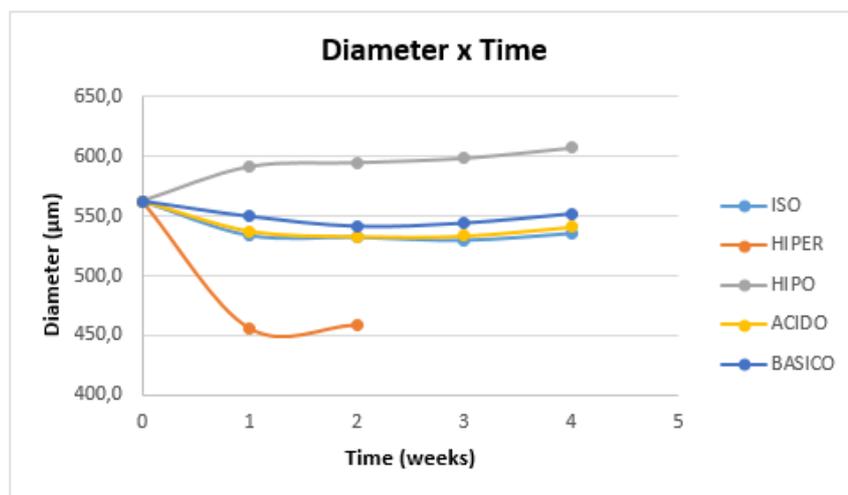
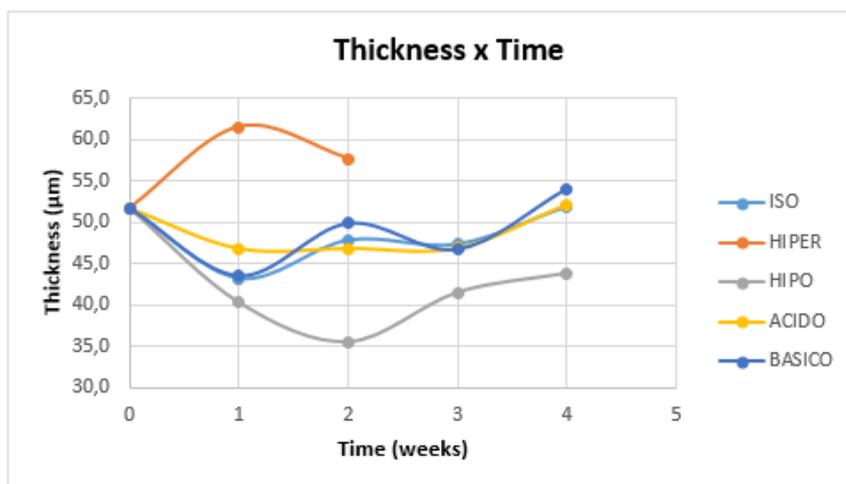
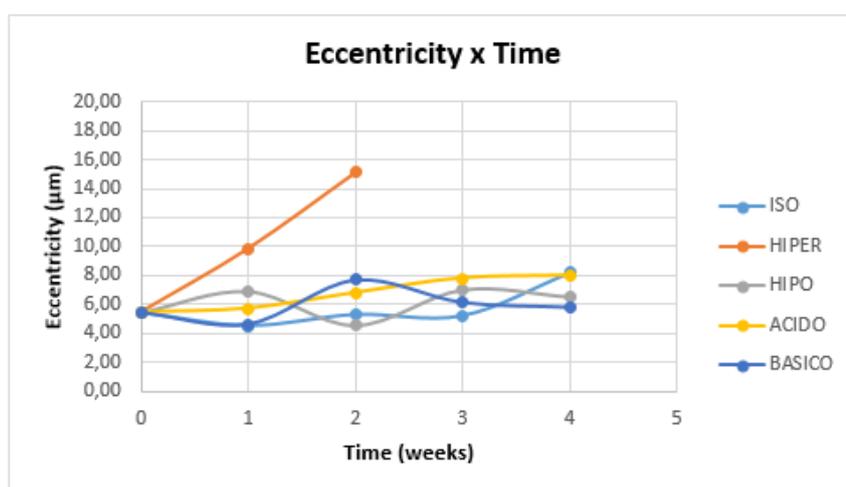


Figura 7.4: Resultados morfológicos quanto ao diâmetro das amostras 10:1



(a)



(b)

Figura 7.5: Resultados morfológicos quanto à espessura e à excentricidade das amostras 10:1

Notou-se, novamente, que a única amostra que obteve resultados imprecisos é a imersa em um meio hipertônico. Isso se explica pela dificuldade de reticulação do PDMS nesses meios altamente salinos.

7.1.2

Amostras de 20:1

Assim como as imagens iniciais referentes às amostras 10:1, a figura 7.6 mostra as microcápsulas após 24 horas de sua fabricação, respeitando o tempo de cura do PDMS. Como dito, após estas imagens, foram adquiridas novas imagens semanalmente (7 em 7 dias) para analisar as mudanças morfológicas das cápsulas ao longo do tempo.

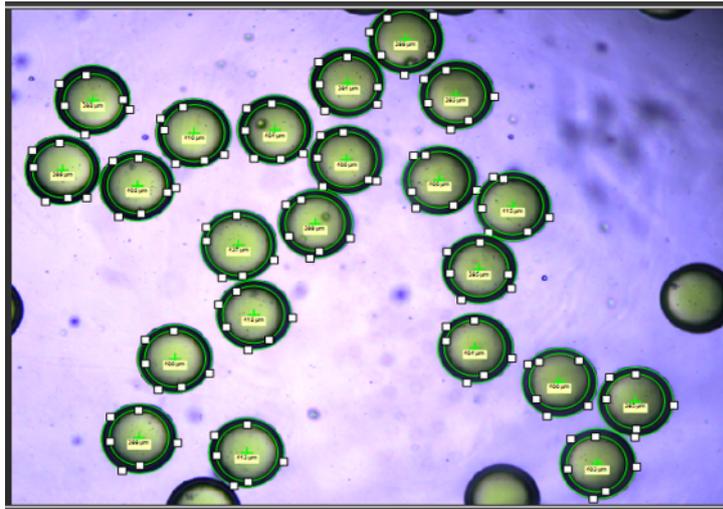


Figura 7.6: Amostra inicial 20:1 antes de ser submetida a qualquer solução salina, ácida ou básica

As imagens contidas na figura 7.7 retratam o estado final das microcápsulas ao final do experimento, no que diz respeito apenas à salinidade.

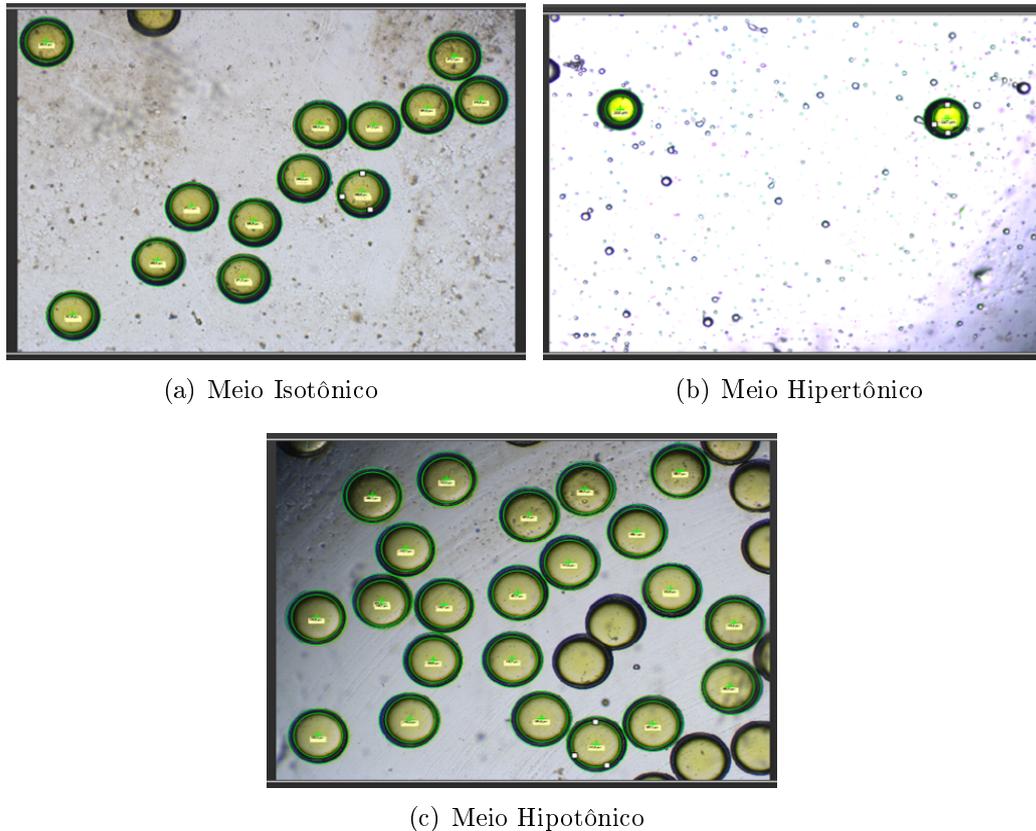


Figura 7.7: Visualização das amostras 20:1 em meio isotônico (a), hipertônico (b) e hipotônico (c) após 4 semanas

Os resultados morfológicos para as três amostras acima foram semelhantes aos resultados das amostras de 10:1 nestas mesmas situações: houve aumento do diâmetro e diminuição da espessura em meio hipotônico; e diminuição do diâmetro e aumento da espessura em meio hipertônico.

A grande diferença, neste caso, é que as amostras 20:1 possuem menos agente reticulante em sua fase intermediária, logo, ela acaba sendo mais flexível do que as amostras 10:1 e, conseqüentemente, o impacto negativo da salinidade foi maior.

Assim como esquematizado anteriormente para as amostras 10:1, as imagens contidas na figura 7.8 retratam o estado final das microcápsulas ao final do experimento, no que diz respeito apenas aos diferentes valores de pH dos fluidos de coleta.

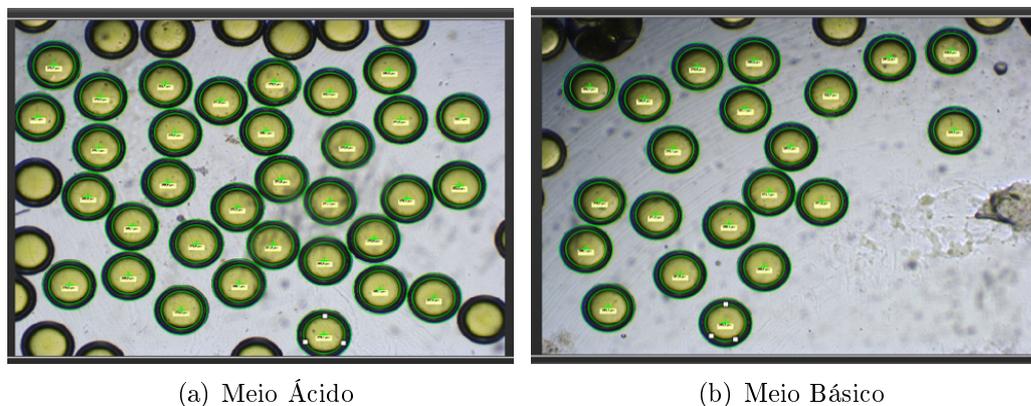


Figura 7.8: Visualização das amostras 20:1 em meio ácido (a) e básico (b) após 4 semanas

Assim como os resultados das amostras de 10:1, percebeu-se que não houve nenhuma alteração significativa quanto à forma das amostras submersas em ambientes ácidos e básicos.

As figuras 7.9 e 7.10 indicam a análise quantitativa do que foi observado microscopicamente quanto à variação do diâmetro, espessura e excentricidade ao longo do experimento, desta vez para as amostras cuja proporção de PDMS e agente reticulante é de 20:1.

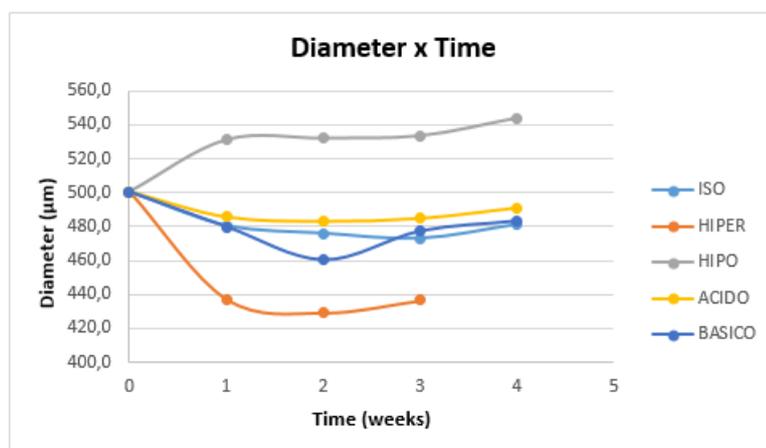
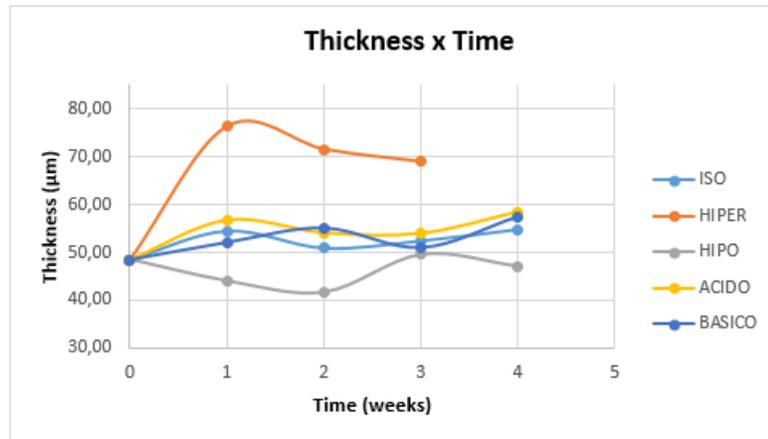
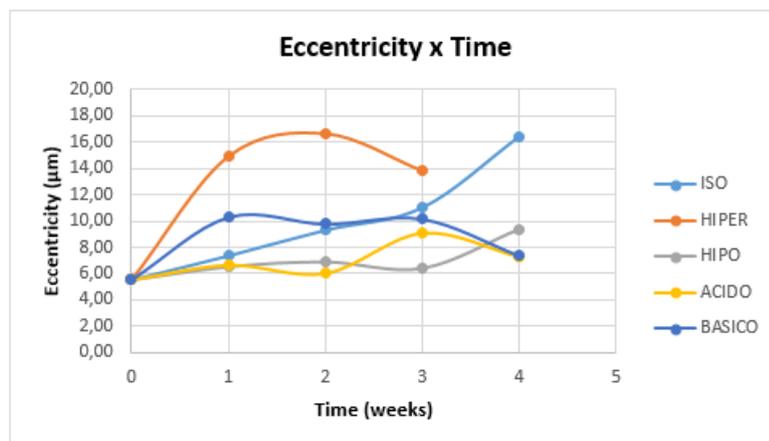


Figura 7.9: Resultados quantitativos relativos à morfologia das amostras 20:1 quanto ao diâmetro



(a)



(b)

Figura 7.10: Resultados quantitativos relativos à morfologia das amostras 20:1 quanto à espessura e à excentricidade

Diferentemente das análises de diâmetro e espessura, percebeu-se que a excentricidade das amostras de 20:1 não seguiram um padrão.

7.2 Testes de Compressão

De forma complementar às análises morfológicas, foram realizados testes de compressão com o objetivo de obter informações sobre a resistência mecânica das microcápsulas ao longo de quatro semanas, em diferentes meios.

O conteúdo a seguir diz respeito aos resultados de compressão mecânica das microcápsulas flexíveis de PDMS. Todos os gráficos das figuras 7.11 e 7.12 foram gerados através do Excel, a partir de dados extraídos do reômetro, da marca **TA Instruments** utilizados ao longo do experimento.

7.2.1 Amostras de 10:1

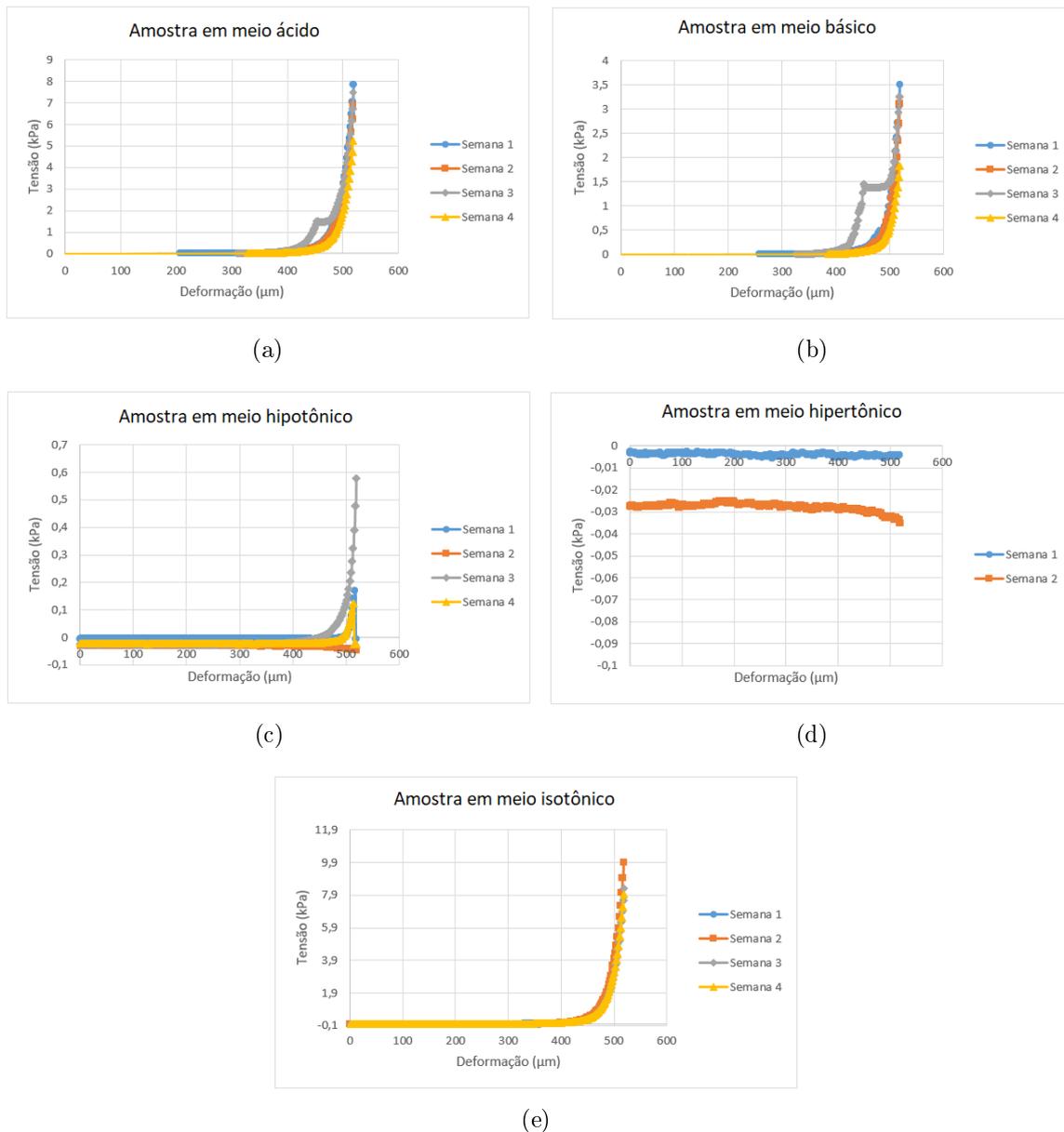


Figura 7.11: Resultados dos testes de compressão para as amostras 10:1

Primeiramente, foi possível identificar imprecisões nos resultados dos testes de compressão das microcápsulas de PDMS. Isto se deve por causa da interferência dos sais no processo de reticulação das cápsulas.

De forma geral, percebeu-se que, ao passar do tempo, as microcápsulas foram perdendo sua flexibilidade, se rompendo com tensões cada vez menores.

Descartando as amostras em meios hipertônicos, percebeu-se que as cápsulas imersas em ambientes hipotônicos possuem a menor resistência mecânica, seguido pelo meio básico, ácido e, por fim, o meio isotônico neutro, sendo este o mais flexível.

7.2.2 Amostras de 20:1

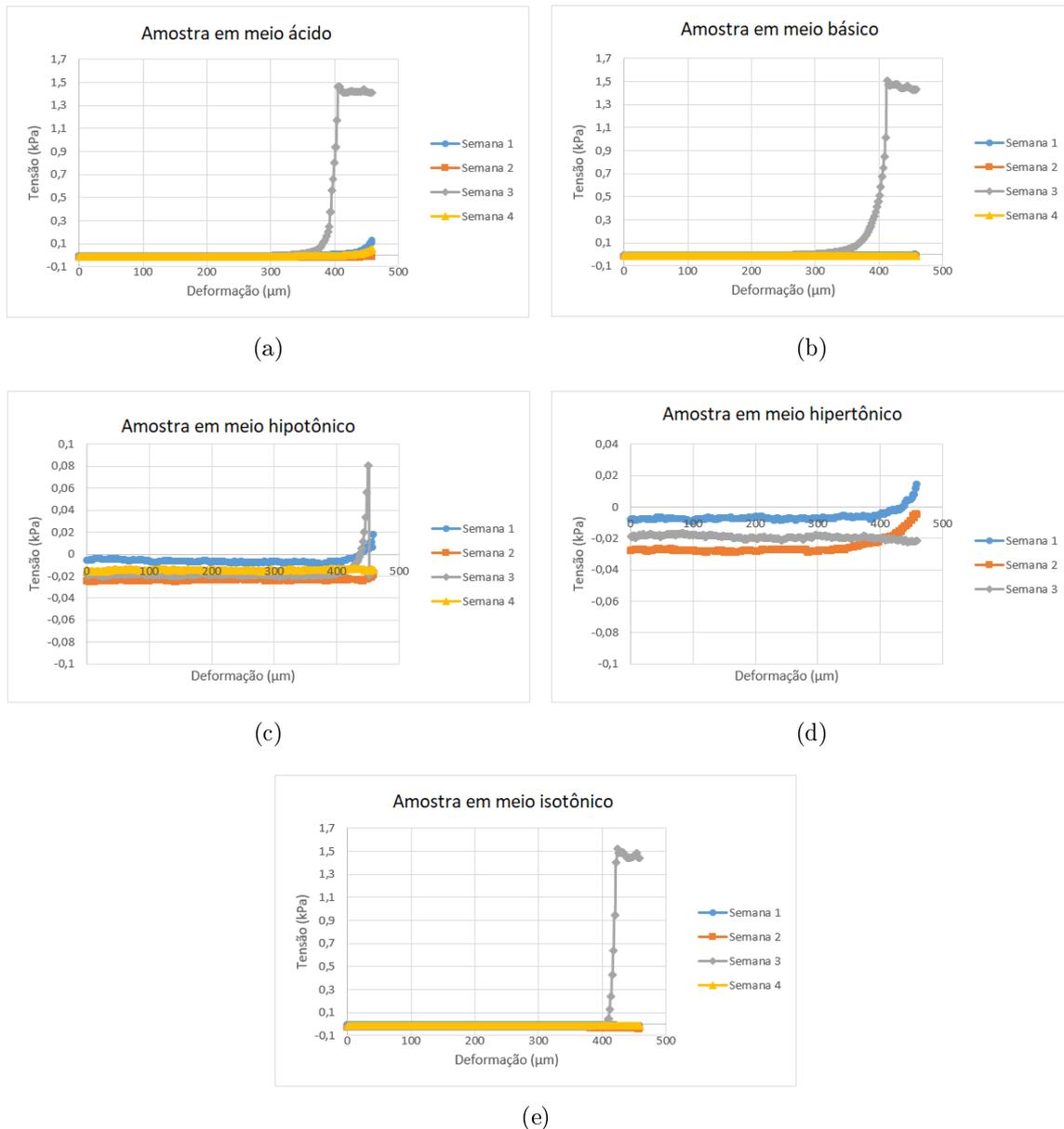


Figura 7.12: Resultados dos testes de compressão para as amostras 20:1

As imprecisões nos resultados dos testes é elevada no caso das amostras de 20:1. Como dito anteriormente, isto se deve pelo fato de que essas amostras

possuem uma quantidade menor de agente reticulante, logo, dificulta ainda mais a reticulação da fase intermediária das microcápsulas.

A conclusão que, de forma geral, as microcápsulas vão perdendo sua flexibilidade ao passar do tempo continua sendo válida para as amostras de 20:1, as quais se rompem com tensões cada vez menores.

8

Considerações Finais

8.1

Conclusões

Este trabalho consistiu na análise de microcápsulas flexíveis de PDMS através de um acompanhamento semanal, durante quatro semanas, submersas em ambientes com diferentes características isoladas que se fazem presentes em ambientes reais da atuação destas cápsulas, como salinidade e acidez variáveis, observando possíveis variações morfológicas e em suas resistências mecânicas.

Inicialmente, foram apresentados os diferentes métodos de recuperação de petróleo utilizados nos dias atuais. Em seguida, foram explicitadas as diferenças entre o objeto de estudo desta dissertação com outro método bastante viável na escala de recuperação avançada de óleo, as emulsões. Logo depois, foram apresentados os fluidos de trabalho utilizados ao longo do experimento, com o passo-a-passo da produção dos mesmos para futuras pesquisas. Os materiais e equipamentos que serviram de auxílio para o desenvolvimento deste trabalho foram listados logo em seguida e, após estes, foi apresentado e descrito, minuciosamente, o procedimento experimental em que este trabalho se baseia. Basicamente, o trabalho envolveu a produção, coleta e caracterização das microcápsulas flexíveis de PDMS, assim como seus ensaios mecânicos de compressão.

Finalmente, foram apresentados os resultados através de imagens colhidas através de microscópios e de imagens de gráficos gerados pelo equipamento de compressão utilizado.

Para organizar os resultados apresentados neste experimento, separou-se em duas seções: análise morfológica e análise mecânica das microcápsulas flexíveis de PDMS. A primeira demonstrou que a salinidade influencia diretamente no diâmetro das microcápsulas, enquanto a acidez pouco interfere nas mesmas. Assim como o primeiro grupo de resultados, o segundo grupo demonstrou que a salinidade impactou mais na resistência mecânica das mesmas quando comparada à modificação do pH do meio.

Por último, os resultados desta segunda seção estão de acordo com as previsões descritas na literatura, que fazem a utilização de outros métodos químicos de

recuperação avançada, tais como injeção de polímeros, surfactantes e emulsões.

A explicação para os resultados das amostras hipertônicas serem inconstantes é que, como a presença inicial de sais na produção das cápsulas já houve interferência negativa na reticulação das amostras, a presença de maiores concentrações salinas nos meios de coleta agravaram tal efeito, fazendo com que as cápsulas se desfizessem, retornando à fase líquida, impossibilitando a compressão das mesmas.

De acordo com os resultados gráficos, as cápsulas com proporção 10:1 são mais indicadas do que as de 20:1 para a utilização em ambientes salinos.

Como dito no decorrer deste trabalho, a presença do sal impactou negativamente os resultados, tanto nas visualizações através dos microscópios, quanto nos testes de compressão, pois impediu a reticulação completa da fase intermediária (PDMS) das microcápsulas, comprometendo os testes de algumas amostras e aumentando significativamente a incerteza e reduzindo o grau de confiabilidade dos resultados obtidos.

Neste mesmo experimento, tentou-se estudar, também, o efeito da temperatura, porém, após a primeira semana das amostras na estufa à 80 °C, todas as cápsulas coaleceram e se aglomeraram, impossibilitando o estudo individual das amostras. Fez-se, assim, necessário o descarte destas amostras.

8.2 Trabalhos Futuros/Sugestões

Esta seção tem o intuito de sugerir adaptações deste experimento para desenvolvê-lo ainda mais em trabalhos futuros.

Sendo assim, algumas sugestões para trabalhos futuros a serem desenvolvidas de forma complementar a este seriam:

- A implementação da temperatura como variável, pois sabe-se que os reservatórios naturais de petróleo não possuem temperatura ambiente de 27 °C;
- O estudo com diferentes espessuras da membrana para uma mesma proporção de PDMS e agente reticulante para avaliar a importância desta característica;

- A implementação das variáveis de pressão, para aproximar ainda mais de ambientes reais;
- A modificação do polímero utilizado como membrana para outro que se comporte com mais estabilidade frente à altas concentrações salinas;
- A realização do mesmo experimento, porém com outros sais para confirmar a interferência destes na reticulação da membrana de PDMS.

Referências Bibliográficas

- [1] GUTIÉRREZ, J. A. F. Escoamento de gotas de óleo através de micro capilares. Dissertação de mestrado, DEM, PUC-Rio, 2013.
- [2] BARILLAS, J. L. M. Estudo do processo de drenagem gravitacional de Óleo com injeção contínua de vapor em poços horizontais. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRN, 2005.
- [3] RODRIGUEZ, A. C. M. Formação de emulsões no escoamento multifásico de Óleo e Água em meios porosos. Dissertação de mestrado, DEM, PUC-Rio, 2010.
- [4] RENHA, J. F. Simulação do processo de injeção de soluções poliméricas viscoelásticas na escala de reservatório. Dissertação de mestrado, DEM, PUC-Rio, 2015.
- [5] VENÉRIO, M. C. Escoamento de polímeros em meios porosos. Dissertação de mestrado, DEM, PUC-Rio, 2009.
- [6] QUINTELLA, J. R. F. Simulação da injeção alternada Água-emulsão como processo de recuperação avançada de petróleo. Dissertação de mestrado, DEM, PUC-Rio, 2012.
- [7] LIMA, H. A. T. S. M. Simulação da injeção alternada de Água-emulsão-Água considerando efeitos capilares em modelos de reservatórios estratificados. Dissertação de mestrado, DEM, PUC-Rio, 2016.
- [8] SANTANA, A. P. S. C. DE. Recuperação suplementar. Apostila do curso de tecnologia e gás, 2008.
- [9] FARIAS, M. L. R. Recuperação avançada de Óleos pesados por injeção de emulsões diluídas de Óleo em Água. Tese de doutorado, DEM, PUC-Rio, 2013.
- [10] JÚNIOR, J. R. V. Visualização tridimensional do deslocamento de Óleo por suspensões de microcápsulas flexíveis em meios porosos. Dissertação de mestrado, DEM, PUC-Rio, 2017.
- [11] THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Editora Interciência edition, 2001.
- [12] BORGES, S. M. S. Recuperação avançada de petróleo com a utilização da glicerina bruta co-produto da produção de biodiesel. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UFBA, 2009.

- [13] LIMA, N. M. DE. Análise do deslocamento de Óleo por soluções poliméricas em microescala. Dissertação de mestrado, DEM, PUC-Rio, 2015.
- [14] SANDIFORD, B. B. Laboratory and field studies of water floods using polymer solutions to increase oil recoveries. *Journal of Petroleum Technology*, 1964.
- [15] SMITH, F. The behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions in porous media. *Journal of Petroleum Technology*, 1970.
- [16] RANJBAR, M. et al. Quantification and optimization of viscoelastic effects of polymer solutions for enhanced oil recovery. 8th symp. on enhanced oil recovery, SPE, 1992.