



Rubia de Albuquerque e Vasconcelos Bôdas

Estudo do processo de gelificação do silicato de sódio e seu controle através do uso de microcápsulas

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio, do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marcio da Silveira Carvalho
Co-orientador: Jorge Antonio Avendaño Benavides

Rio de Janeiro

Julho de 2021



Rubia de Albuquerque e Vasconcelos Bôdas

Estudo do processo de gelificação do silicato de sódio e seu controle através do uso de microcápsulas

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Dr. Jorge Antonio Avendaño Benavides

Co-orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof.^a Ana Maria Percebom

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Luis Fernando Alzuguir Azevedo

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de Julho de 2021

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

Rubia de Albuquerque e Vasconcelos Bôdas

Rubia de Albuquerque e Vasconcelos Bôdas graduou-se em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro [2018].

Ficha Catalográfica

Bôdas, Rubia de Albuquerque e Vasconcelos

Estudo do processo de gelificação do silicato de sódio e seu controle através do uso de microcápsulas / Rubia de Albuquerque e Vasconcelos Bôdas ; orientador: Marcio da Silveira Carvalho ; co-orientador: Jorge Antonio Avendaño. – 2021.

74 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2021.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Gelificação. 3. Gel. 4. Silicato de sódio. 5. Reologia. 6. Microcápsulas. I. Carvalho, Marcio da Silveira. II. Avendaño Benavides, Jorge Antonio. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

À minha família, Cynthia, Luiz e Lorenzo, por me apoiarem e incentivarem na minha longa caminhada acadêmica. Sem o seu suporte, eu não estaria completando mais esta etapa da minha vida e certamente não teria chegado tão longe.

Ao amor da minha vida, João Felipe, que segue ao meu lado desde o primeiro período da graduação. Você vem sendo meu porto seguro desde então, sempre com muito amor, companheirismo, amizade e carinho.

Ao meu orientador, Marcio, e co-orientador, Jorge, pelos inúmeros ensinamentos, pela paciência e pelo suporte durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Vocês foram meus professores e amigos nesta árdua jornada.

Aos meus amigos queridos. Em especial minha melhor amiga, Marina, que há 10 anos me apoia em todos os momentos, sejam bons ou ruins. Sem dúvidas é uma amizade que levarei para sempre.

A todos os colegas do LMMP, funcionários, alunos, pesquisadores e professores, sempre muito colaborativos e solícitos quando precisei. Obrigada por todo auxílio e carinho.

Ao CNPq e à Shell, pelo incentivo à pesquisa e desenvolvimento. Certamente é um apoio importantíssimo não só para mim, mas para a ciência brasileira.

À PUC-Rio, por me acolher da melhor forma possível e se tornar também a minha casa. Em especial aos professores, uma classe muitas vezes desvalorizada no Brasil, mas que possui um papel essencial na formação de um país melhor.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Bôdas, Rubia de Albuquerque e Vasconcelos; Carvalho, Marcio da Silveira. **Estudo do processo de gelificação do silicato de sódio e seu controle através do uso de microcápsulas**. Rio de Janeiro, 2021. 74p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Em um reservatório de petróleo, a eficiência do deslocamento do óleo é bastante reduzida pela presença de fraturas e camadas de alta permeabilidade. Quando uma fase aquosa é injetada, esta flui preferencialmente por caminhos de baixa resistência, deixando grandes volumes do reservatório não afetados pelo processo de injeção. Uma alternativa para minimizar esse problema é bloquear as fraturas com um sistema líquido que forma um gel após algum tempo, forçando a fase aquosa a fluir pela matriz porosa. Os géis de silicato de sódio são uma das formulações que podem ser utilizadas para esse fim. No entanto, a cinética do processo de formação do gel de silicato é difícil de controlar, pois depende de muitas variáveis. Essa incerteza do processo de gelificação pode levar à formação de uma fase de gel fora da posição desejada, levando a diversos problemas, como perda de injetividade. Uma formulação líquida utilizando microcápsulas é uma proposta com um método inovador que tem como objetivo controlar o tempo de liberação do agente ativador e, consequentemente, melhorar o controle sobre o início do processo de gelificação. O primeiro passo no desenvolvimento desta técnica foi estudar a evolução da reologia do gel formado a partir do silicato de sódio com ácido clorídrico para avaliar a taxa de formação do gel em função de diferentes parâmetros do processo, como a concentração de Na-Si e HCl. Os resultados mostram que o processo de gelificação é função do pH da solução e que o tempo de gelificação é menor quanto maior a concentração de ácido clorídrico. No método proposto, a solução de ácido clorídrico é encapsulada e a gelificação só se inicia após o rompimento do invólucro da cápsula, que é desencadeado pela imposição de um gradiente de pressão osmótica.

Palavras-chave

Gelificação; gel; silicato de sódio; reologia; microcápsulas; microfluídica

Abstract

Bôdas, Rubia de Albuquerque e Vasconcelos; Carvalho, Marcio da Silveira (Advisor). **Study of the sodium silicate gelation process and its control through the use of microcapsules.** Rio de Janeiro, 2021. 74p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In an oil reservoir, the efficiency of oil displacement is greatly reduced by the presence of fractures and high permeability layers. When an aqueous phase is injected, it flows preferentially through low resistance paths, leaving large volumes of the reservoir not affected by the injection process. An alternative to minimize this problem is to block fractures with a liquid system that forms a gel after some time, forcing the water phase to flow through the porous matrix. Sodium silicate gels are one of the formulations that can be used for this purpose. However, the kinetics of the silicate gel formation process is difficult to control, since it depends on many different variables. This uncertainty of the gelation process in the subsurface may lead to the formation of a gel phase away from the desired position, leading to many different problems, such as loss of injectivity. A liquid formulation using microcapsules is proposed as an innovative method designed to control the release time of the activating agent and, consequently, to improve control over the start of the gelation process. The first step in the development of this technique was to study evolution of the rheology of the gel formed from sodium silicate with hydrochloric acid in order to evaluate the rate of the gel formation as a function of different process parameters, such as the concentration of Na-Si and HCl. The results show that the gelation process is a strong function of the solution pH and that the gelation time is shorter the higher the concentration of hydrochloric acid. In the proposed method, the hydrochloric acid solution is encapsulated and the gelation only starts after the bursting the capsule shell, which is triggered by imposing a gradient of osmotic pressure.

Keywords

Gelation; gel; sodium silicate; rheology; microcapsules; microfluidics

Sumário

1.	Introdução.....	12
1.1.	Descrição geral do problema	12
1.2.	Motivação	15
2.	Revisão Bibliográfica	19
2.1.	Gel de silicato de sódio	19
2.2.	Microcápsulas	24
3.	Abordagem Experimental.....	28
3.1.	Materiais	28
3.2.	Equipamentos.....	28
3.3.	Métodos	32
4.	Resultados.....	36
4.1.	Estudo do processo de gelificação	36
4.2.	Testes Oscilatórios	47
4.3.	Testes de força de penetração	51
4.4.	Gelificação utilizando microcápsulas	60
5.	Conclusões.....	68
5.1.	Sugestões e próximos passos	69
6.	Bibliografia.....	71

Lista de Figuras

Figura 1: Injeção de água em reservatório de petróleo. Fonte: [4].....	13
Figura 2: Fenômeno de <i>viscous fingering</i> . Fonte: [5].....	14
Figura 3: ilustração do mecanismo de bloqueio de fraturas para alterar o caminho preferencial do fluido de recuperação. Adaptado de: [4]	16
Figura 4: Tempos de gelificação em função do pH para 3 %, 4 %, 5 % e 6 %. Fonte: [21]	23
Figura 5: microcápsulas com diâmetro médio de 500µm vistas a partir do microscópio. Fonte: [26]	25
Figura 6: Geometria microcapilar para gerar emulsões duplas a partir de jatos coaxiais. Fonte: [27]	26
Figura 7: Solução de silicato de sódio da <i>Sigma-Aldrich</i> utilizada nos experimentos.....	28
Figura 8: Reômetro DHR-3 da <i>TA Instruments</i> utilizado nos experimentos	29
Figura 9: Geometria utilizada nos experimentos do reômetro	29
Figura 10: Tensiômetro de anel e placa <i>Dataphysics</i> utilizado nos experimentos	30
Figura 11: Placa utilizada para medições no tensiômetro	30
Figura 12: Dimensões da superfície da placa que entra em contato com a amostra	31
Figura 13: Ilustração do experimento realizado no tensiômetro	31
Figura 14: Medidor de pH da <i>Mettler Toledo</i> utilizado nos experimentos	32
Figura 15: Fabricação das microcápsulas	35
Figura 16: Medidas de viscosidade em função do tempo para 3 % Na-Si com 10 % HCl 2M.....	37
Figura 17: Medidas de viscosidade em função do tempo para 4,6 % Na-Si com 12,5 % HCl 2M.....	37
Figura 18: Medidas de viscosidade em função do tempo para 6,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M.....	38

Figura 19: Medidas de viscosidade em função do tempo para 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M.....	38
Figura 20: Gráfico de viscosidade em função do tempo a $\gamma=10s^{-1}$ para diferentes concentrações de Na-Si	39
Figura 21: Gráfico de viscosidade em função do tempo a $\gamma=15s^{-1}$ para diferentes concentrações de Na-Si	40
Figura 22: Gráfico de viscosidade em função do tempo a $\gamma=20s^{-1}$ para diferentes concentrações de Na-Si	40
Figura 23: Viscosidade máxima atingida em função da taxa de cisalhamento	42
Figura 24: Gráfico da viscosidade em função do tempo para 3 % de Na-Si com variação da quantidade de ativador	44
Figura 25: Gráfico da viscosidade em função do tempo para 4,6 % de Na-Si com variação da quantidade de ativador	44
Figura 26: Gráfico da viscosidade em função do tempo para 6,7 % de Na-Si com variação da quantidade de ativador	45
Figura 27: Gráfico da viscosidade em função do tempo para 7,7 % de Na-Si com variação da quantidade de ativador	45
Figura 28: Gráficos do tempo de gelificação em função da concentração de ativador	46
Figura 29: Tempo de gelificação do silicato de sódio em função do pH	47
Figura 30: Módulos elástico e viscoso em função do tempo para 3 % Na-Si com 10 % HCl 2M.....	49
Figura 31: Módulos elástico e viscoso em função do tempo para 4,6 % Na-Si com 12,5 % HCl 2M.....	49
Figura 32: Módulos elástico e viscoso em função do tempo para 6,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M.....	50
Figura 33: Módulos elástico e viscoso em função do tempo para 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M.....	50
Figura 34: Ciclo 2 da amostra de 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M.....	52
Figura 35: Ciclo 33 da amostra de 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M.....	53
Figura 36: Ciclo 70 da amostra de 7,7 % de Na-Si com 15 % de HCl 2M.....	54
Figura 37: Gráfico da área em função do número de ciclos para 3 % Na-Si com 10 % HCl 2M.....	55

Figura 38: Gráfico da área em função do número de ciclos para 4,6 % Na-Si com 12,5 % HCl 2M.....	55
Figura 39: Gráfico da área em função do número de ciclos para 6,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M.....	56
Figura 40: Gráfico da área em função do número de ciclos para 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M.....	56
Figura 41: Amostra de silicato de sódio no estado líquido, anterior à formação de gel	57
Figura 42: Amostra de silicato de sódio em um estado de princípio de formação de gel	57
Figura 43: Amostra de silicato de sódio após a completa transformação em gel..	58
Figura 44: ilustração do esquema de utilização das microcápsulas para gelificar o silicato de sódio	61
Figura 45: Bomba de seringa extraindo a sacarose da amostra com microcápsulas	62
Figura 46: <i>Vial</i> com todas as microcápsulas, após remoção da sacarose	62
Figura 47: Foto do experimento da amostra de Na-Si com microcápsulas no tensiômetro	63
Figura 48: Gráfico de força de penetração em função do tempo no teste da amostra de silicato de sódio com microcápsulas	64
Figura 49: A gelificação ocorreu apenas na camada superior da amostra, em torno das microcápsulas	64
Figura 50: <i>Cluster</i> formado pelas microcápsulas e gel.....	65
Figura 51: Teste de viscosidade em função do tempo da amostra de Na-Si com microcápsulas	66
Figura 52: Gel formado a partir do teste com microcápsulas.....	67
Figura 53: Microcápsulas excêntricas. Fonte: [27]	70

Lista de Tabelas

Tabela 1: Medições de pH das amostras antes e depois da adição de HCl 2M.....	33
Tabela 2: Parâmetros utilizados nos experimentos do tensiômetro.....	34
Tabela 3: Quantidade de ativador para cada concentração de silicato de sódio....	43
Tabela 4: Relação entre a concentração de silicato de sódio e o tempo de gelificação para os testes oscilatórios e de viscosidade.....	51
Tabela 5: Resultados dos testes de força de penetração para cada concentração de Na-Si.....	59
Tabela 6: Forças de penetração para cada amostra de silicato de sódio.....	59

1. Introdução

1.1. Descrição geral do problema

A recuperação de petróleo envolve uma série de operações com alto custo que visa extrair o máximo possível de óleo do reservatório. Historicamente, os métodos de recuperação de petróleo têm sido subdivididos basicamente em três estágios: primário, secundário e terciário, transmitindo uma ideia cronológica de intervenção da produção do reservatório [1].

Os termos “primária” e “secundária” remetem ao início da indústria petrolífera, quando os reservatórios inicialmente eram produzidos sem realizar a injeção de fluidos, até atingirem as vazões mínimas econômicas nos poços produtores; essa fase de produção era conhecida “primária” [2]. Esta consiste em extração de óleo por mecanismos naturais, os quais dependem das condições do reservatório como volume, porosidade, permeabilidade, pressão e temperatura [3]. Na segunda fase eram instalados equipamentos e poços associados à injeção de gás e/ou água para fornecer energia adicional ao reservatório, com objetivo principal de manutenção da pressão e deslocamento do óleo pelo fluido injetado. Portanto, essa tecnologia era associada a uma fase “secundária”, ilustrada na Figura 1. O termo recuperação terciária é associado aos processos realizados após uma injeção de água ou gás. Entretanto, essas tecnologias também podem ser utilizadas no início da produção do campo, como geralmente ocorre nos casos com aplicação de métodos térmicos. Portanto, a denominação “recuperação terciária” não é adequada para muitos casos, e em publicações mais recentes tem sido substituída por “recuperação melhorada” ou “recuperação avançada” [2].

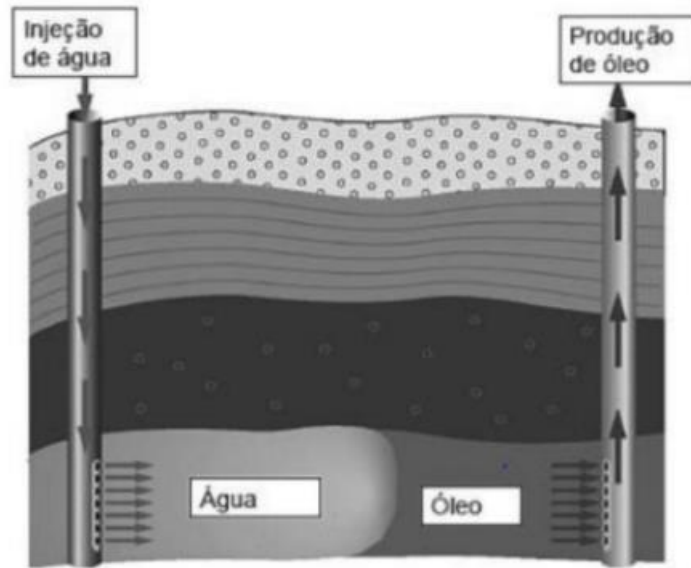


Figura 1: Injeção de água em reservatório de petróleo. Fonte: Cajazeiras, 2018 [4]

A utilização do processo de injeção de água é responsável por mais da metade da produção mundial de óleo, porém esta metodologia possui uma eficiência de varredura do reservatório limitada, deixando normalmente uma considerável quantidade de óleo no reservatório. Isso ocorre, dentre outros motivos, devido à razão desfavorável de mobilidade entre a água e o óleo, causada pela menor viscosidade da água em comparação com o óleo, na maioria dos reservatórios [3].

$$M = \frac{(k_{\text{água}}/\mu_{\text{água}})}{(k_{\text{óleo}}/\mu_{\text{óleo}})} \quad (1)$$

Onde:

M é a razão de mobilidade;

$k_{\text{água}}$ é a permeabilidade efetiva a água;

$k_{\text{óleo}}$ é a permeabilidade efetiva ao óleo;

$\mu_{\text{água}}$ é a viscosidade da água;

$\mu_{\text{óleo}}$ é a viscosidade do óleo [3].

A alta razão de mobilidade M leva ao aparecimento de um fenômeno conhecido como *viscous fingering*, que é a formação de padrões em uma interface morfologicamente instável entre dois fluidos em um meio poroso. A frente de deslocamento torna-se instável, formando caminhos preferenciais para a fase aquosa, como esquematizado na Figura 2.

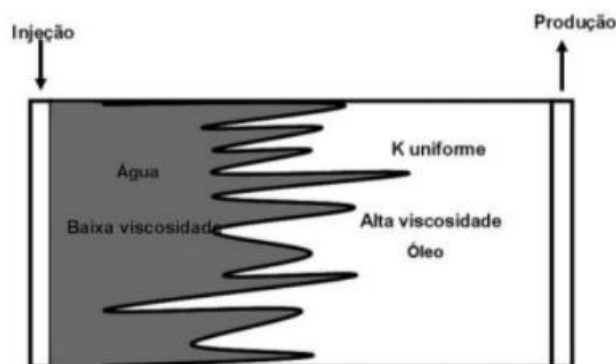


Figura 2: Fenômeno de *viscous fingering*. Fonte: Santos, 2010 [5]

O excesso de produção de água, especialmente em campos de petróleo maduros, tem sérias implicações nas operações do campo e no ambiente no qual a água produzida pode ser descartada. A água produzida é separada no fundo do poço e injetada em outra formação ou trazida junto com óleo/gás para a superfície e separada lá. Despesas operacionais, incluindo levantamento, separação, tratamento, bombeamento e reinjeção e/ou descarte aumentam o custo geral de produção de petróleo. Uma vez que a água é separada do óleo, ela pode ser reinjetada na formação ou descartada no meio ambiente. Em 2002, estimou-se que a água produzida custaria à indústria do petróleo aproximadamente US\$ 45 bilhões anuais [6].

O problema de deslocamento não uniforme torna-se ainda mais crítico no caso de reservatórios fraturados. Em uma definição mais geral, fratura é qualquer descontinuidade dentro de uma massa rochosa que se desenvolveu como resposta ao estresse [7]. A presença de fraturas tem um forte efeito no comportamento dos reservatórios naturalmente fraturados, visto que elas apresentam abruptas mudanças nas propriedades de porosidade e permeabilidade do meio, agindo como paredes, ou caminhos preferenciais para os fluidos em escoamento [8], a

água injetada flui preferencialmente através das fraturas. Caso as fraturas sejam próximas aos poços injetores, quase toda a água injetada escoar pelas fraturas, comprometendo fortemente a eficiência de todo o processo de deslocamento de óleo.

1.2. Motivação

Algumas soluções podem ser aplicadas para retardar a produção e controlar o excesso de volume de água trazida à superfície devido ao escoamento preferencial pelas fraturas próximas aos poços injetores. A redução da produção de água reduz grandemente os custos totais de produção de fluidos (levantamento, tratamento de água produzida, armazenamento e reinjeção), o impacto ambiental das operações de petróleo e gás, e riscos associados a poços de reinjeção. Injeção de polímeros gelificantes pode ser usada para aumentar a viscosidade da água que flui pelas fraturas, bloqueando os caminhos preferenciais e evitando o rompimento precoce da água, melhorando a eficiência de varredura da formação [6]. De acordo com Portwood [9], um tratamento de bloqueio de água típico poderia reduzir a produção de água em 75% a 90%.

As soluções químicas têm uma grande gama de aplicação em termos de profundidade e podem resolver vários problemas relacionados à água. Sistemas químicos apropriados podem ser usados tanto na área próxima ao poço para bloquear as camadas mais produtivas de água (com uma maior eficiência em comparação com técnicas mecânicas) ou tratamentos em profundidade para bloquear fraturas originadas longe de um poço de produção [6].

Gelantes de polímero e silicato de sódio são os produtos químicos mais populares para o bloqueio de água. Esses produtos são injetados como soluções para formar géis no reservatório [6]. Os géis são projetados para serem suficientemente fortes por longos períodos na temperatura, salinidade e pH da formação; além disso, são capazes de suportar a pressão aplicada durante a produção de hidrocarbonetos. A modificação de perfil resultante ou controle de conformidade desvia a água injetada para zonas de reservatório não varridas e melhora a distribuição de fluidos em reservatórios heterogêneos [10]. Como

consequência, pode-se obter um maior volume de petróleo recuperado. Uma ilustração do mecanismo é apresentada na Figura 3. Antes da inserção do gel, o fluido de recuperação segue caminhos preferenciais, como fraturas, deixando poros não varridos. Com o gel, pode-se bloquear esses caminhos e forçar o fluido a percorrer espaços ainda não varridos.

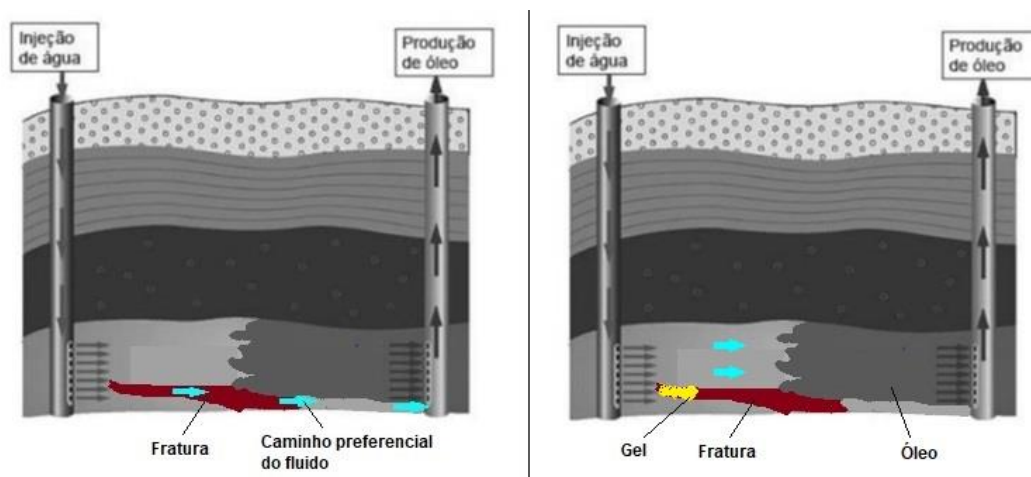


Figura 3: ilustração do mecanismo de bloqueio de fraturas para alterar o caminho preferencial do fluido de recuperação. Adaptado de: Cajazeiras, 2018 [4]

No entanto, a cinética do processo de formação do gel de silicato é difícil de controlar, pois depende de muitas variáveis diferentes, como temperatura e pH do meio. Essa incerteza do processo de gelificação pode levar à formação de uma fase de gel fora da posição desejada, levando a diversos problemas, como perda de injetividade. Para evitar empecilhos, é importante desenvolver um sistema que permite um maior controle da reação de gelificação, tornando possível o bloqueio profundo de fraturas.

Além disso, uma característica importante a ser estudada é a facilidade de remover o gel. Um mau posicionamento deste dentro do reservatório e a não remoção do mesmo poderia causar perda de injetividade ou mesmo obstruir o caminho do fluido de perfuração no local incorreto e ocasionar problemas graves como *kick* e *blowout*. O fluxo de fluidos, gás, óleo ou água, da rocha para o interior do poço, também conhecido como *kick*, ocorre quando a pressão exercida pelo fluido de perfuração é inferior à pressão de formação (pressão pré-existente nos poros da rocha a ser perfurada). Quando há falha no controle deste problema,

pode ocorrer o *blowout*, ou seja, fluxo descontrolado de fluido da formação para a superfície [11], podendo resultar até mesmo na inutilização do poço, um prejuízo financeiro de enormes proporções. Um dos acidentes provocados por *blowout* mais conhecidos é o da Plataforma *Deep Water Horizon*, no Golfo do México, em 20 de Abril de 2010. O *blowout* foi seguido por explosões e incêndio, provocando a morte de onze pessoas e dezessete feridos. A plataforma afundou dois dias depois. O poço em perfuração ficou fora de controle durante três meses e ocorreu o vazamento de quase cinco milhões de barris de óleo, causando um enorme desastre ambiental [12].

O objetivo deste trabalho é propor um processo que permita um maior controle do início da gelificação de um sistema de silicato de sódio através do uso de microcápsulas. A base do processo é o encapsulamento do agente ativador da reação e a entrega do mesmo, através do rompimento da membrana das microcápsulas, somente após o sistema estiver no local desejado. O processo assim evitaria os problemas associados a gelificação fora da posição desejada e consequente perda de injetividade bem como o processo de gelificação de fraturas profundas.

O comportamento do gel de Na-Si combinado com o ativador ácido clorídrico 2M foi estudado, a fim de ampliar os conhecimentos sobre este mecanismo. As concentrações de ambos componentes foram variadas, os perfis de viscosidade ao longo do tempo foram mapeados, bem como as curvas dos módulos elástico e viscoso. Além disso, foi estudada a força de penetração de uma haste durante a formação do gel para diferentes concentrações de Na-Si.

Por fim, o agente ativador (ácido clorídrico) foi encapsulado para testes de gelificação em contato com o silicato de sódio, demonstrando que a reação ocorre apenas após o rompimento do invólucro da cápsula, que é desencadeado pela imposição de um gradiente de pressão osmótica.

No capítulo 2 deste trabalho, é apresentada uma revisão bibliográfica acerca do gel de silicato de sódio e sua aplicação no controle de fluxo de água em meios porosos, além de uma revisão breve de diferentes aplicações de microcápsulas. No capítulo 3, é retratada a abordagem experimental, detalhando os materiais e equipamentos utilizados; seguido dos resultados experimentais

obtidos, no capítulo 4. Por fim, são descritas as conclusões deste trabalho no capítulo 5.

2. Revisão Bibliográfica

Polímeros foram estudados e usados mais do que sistemas de sal para formação de géis em operações de bloqueio de água. No entanto, esses sistemas químicos robustos e eficazes são listados como “pretos” ou “vermelhos” de acordo com os regulamentos ambientais e, portanto, não podem ser usados em plataformas continentais norueguesas, por exemplo [13]. Existem alguns tipos de géis utilizados na indústria de petróleo como sistemas gelificantes como, por exemplo, o sistema à base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e citrato de alumínio; e o gel de silicato de sódio. Os silicatos são classificados como produtos químicos “verdes” e são mais ecológicos do que a maioria dos outros produtos químicos usados para desvio de fluidos, por isso é o foco de interesse deste trabalho.

2.1. Gel de silicato de sódio

Os géis de silicato são formados com base no princípio de redução do pH do gelante, o que normalmente é feito com a adição de ativadores ácidos à solução aquosa de silicato de sódio. O uso de géis de silicato para aplicações de petróleo é documentado desde 1922 [6]. Contudo, seus benefícios e potencial de campo não foram apreciados por muito tempo. Um dos motivos é que o mecanismo de gelificação do silicato, particularmente em condições de reservatório, é pouco compreendido [14]; [15].

Muitos estudos foram realizados para entender melhor o comportamento dos diferentes sistemas que levam a formação de géis e diferentes aditivos foram testados para melhorar o desempenho desses sistemas [15]; [16]. Foram realizados também vários experimentos de laboratório com sistemas de silicato para aplicação em reservatórios profundos [17]. A possibilidade de simular e combinar resultados laboratoriais de tratamento de gel de silicato usando um simulador

comercial foi demonstrada por Hatzignatiou et al [18]. Além disso, Hatzignatiou et al. [18] recentemente fizeram uma avaliação laboratorial completa de sistemas de silicato de sódio em combinação com polímeros para melhor controle de conformidade em formação altamente condutiva.

Como qualquer outro sistema, o gel de silicato tem suas próprias vantagens e desvantagens. As principais vantagens são a baixa viscosidade das soluções, tempo de bombeamento curto a moderado antes do início da gelificação, mecanismo químico flexível, alta estabilidade química, alta resistividade térmica e mecânica, fácil “quebra” do gel em caso de falha técnica e produto químico ambientalmente “verde” [6]. Várias tecnologias baseadas em silicato foram usadas em aplicações de campo em todo o mundo, exibindo uma boa experiência de campo e fornecendo lições valiosas para implantações futuras. Até 2012, mais de 80 aplicações foram realizadas, com 60-65% dos tratamentos considerados tecnicamente bem-sucedidos [14].

Em junho de 2011, uma injeção de silicato de sódio em um poço no campo de Snorre, na Noruega, foi realizada com sucesso; ácido clorídrico (HCl) foi usado como ativador nesse procedimento. O objetivo da operação era reduzir a permeabilidade em uma região de 40 metros de distância do poço. A efetividade da operação foi confirmada com medições de injetividade e testes de transientes de pressão [17]. Outro estudo realizado em 2013 no mesmo campo demonstrou sucesso operacional para realizar injeção de silicato de sódio em grande escala sem obstrução do poço e confirmou a capacidade de controlar o início da gelificação [17].

No entanto, também há desvantagens: o gel formado é rígido e sujeito a fraturas; pode exibir rachaduras e, portanto, ter eficiência de bloqueio reduzida; os silicatos são propensos a formar precipitados em vez de gel; e o tempo de gelificação é difícil de controlar [14]. É importante reconhecer essas desvantagens para superar as deficiências mencionadas. Os trabalhos realizados mostraram que, por causa de um mecanismo de gelificação único, as propriedades do gel e a chance de ter uma formação de barreira permanente e eficiente sob condições severas de reservatório foram significativamente melhoradas [14].

O pH das soluções comerciais de silicato varia aproximadamente de 10 a 13, dependendo da razão molar $SiO_2 : Na_2O$. A estabilidade de uma solução de silicato de sódio depende muito do pH. Todas as soluções de silicato de sódio se polimerizam para formar um gel de sílica quando o valor de pH é reduzido. O desenvolvimento do gel pode ser descrito com as seguintes etapas:

- (a) polimerização do monômero para formar partículas;
- (b) crescimento de partículas;
- (c) ligação das partículas entre si em cadeias ramificadas, depois redes, finalmente estendendo-se por todo o meio líquido, tornando-o um gel mais consistente [6].

A taxa e a extensão da polimerização do silicato de sódio são afetadas por vários fatores. Para entender e controlar o tempo de gelificação, deve-se considerar os seguintes aspectos e saber como eles afetam o sistema de gel:

- (a) pH: quando o pH das soluções diminui, o processo de gelificação é mais rápido;
- (b) razão molar: um aumento na razão de sílica resulta em maior grau de polimerização;
- (c) taxa de diluição: em um pH constante, a diluição despolimeriza a sílica, então o processo de gelificação ocorre mais lentamente;
- (d) sais: atuam como catalisadores e aumentam a taxa de polimerização;
- (e) temperatura: o processo de gelificação é acelerado em temperaturas mais altas [6].

Stavland et al. [19] apresentou a seguinte equação para o tempo de gelificação (t_g) em um sistema de gel de silicato (silicato de sódio com solução de HCl 2M como ativador):

$$t_g = A e^{\alpha[Si]} e^{\beta[HCl]} e^{\gamma\sqrt{[Ca^{2+}]}} e^{E_a/RT} \quad (2)$$

Onde:

t_g é o tempo de gelificação (dias);

A é o fator de multiplicação ($A = 2,1 \cdot 10^{-8}$);

$[Si]$ é a concentração em massa de silicato;

$[HCl]$ é a concentração em massa de ácido clorídrico 2M;

$[Ca^{2+}]$ é a concentração de íon de cálcio (ppm);

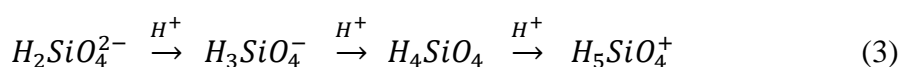
E_a é a energia de ativação ($E_a = 77 \text{ kJ/mol}$);

R é a constante dos gases ($R = 8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}$);

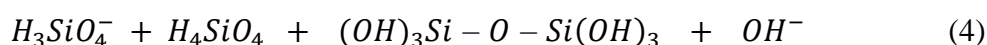
T é a temperatura absoluta (K);

α , β e γ são constantes empíricas ($\alpha = -0,6$; $\beta = -0,7$; $\gamma = -0,1$). [6]

An-Peng [20] apresentou as seguintes reações conforme o pH é reduzido e o ácido silícico é formado:



Em um pH mais baixo (levemente alcalino ou neutro), $H_3SiO_4^-$ e H_4SiO_4 são dominantes. Então, o processo de condensação começa de acordo com a seguinte reação:



Dois grupos de silanol formam uma nova ligação na qual um átomo de oxigênio liga os átomos de silício para produzir siloxano (Si-O-Si). De acordo com a Equação (4), um íon hidroxila é liberado como resultado da reação de condensação. Os dímeros resultantes polimerizam reagindo com $H_3SiO_4^-$. O processo de polimerização continua e, finalmente, forma uma rede de gel [21].

De acordo com Hamouda et. al [21], para controlar melhor o tempo de gelificação, o pH da amostra deve ser controlado. Os autores apresentam o gráfico do tempo de gelificação em função do pH da amostra, reproduzido na Figura 4 a seguir:

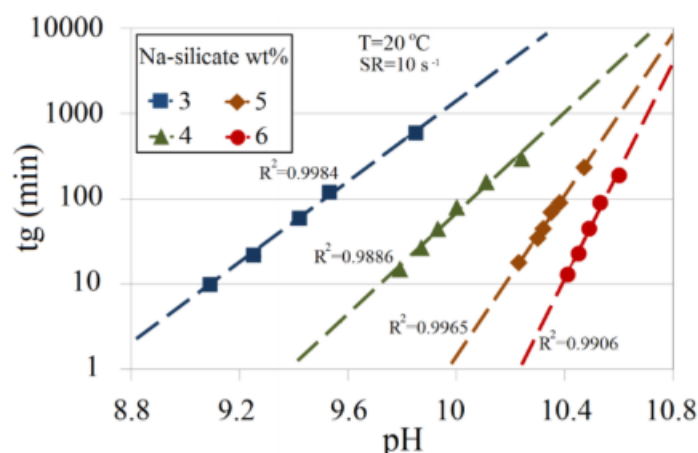


Figura 4: Tempos de gelificação em função do pH para 3 %, 4 %, 5 % e 6 %. Fonte: Hamouda, 2014 [21]

Pham et al. [22] realizaram experimentos de gelificação do silicato de sódio utilizando cloreto de sódio como agente ativador, chegando a uma conclusão de que uma concentração mais alta de silicato de sódio tende a encurtar o tempo de transição entre líquido e gel, mas em uma taxa mais baixa em comparação com o ativador. Além disso, constataram que a presença de íons divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) também encurta o tempo de transição; assim como um aumento de temperatura tem a mesma consequência.

Hatzignatiou et al. [23] comparou dois tipos de silicato de sódio presentes no mercado nos aspectos filtrabilidade, injetividade, tempo de gelificação, força do gel e retração do gel. O primeiro tipo, chamado pelos autores de Silicato A, é um produto químico à base de silicato. Géis de silicato A são formados quando ele é misturado com um ativador, como uma solução de NaCl. Já o Silicato B (vidro de água ou vidro líquido) possui a fórmula $(SiO_2)_x : (Na_2O)_y$, com suas propriedades determinadas principalmente pela razão molar $x : y$. O silicato B pode formar géis quando misturado (normalmente) com um ativador como o ácido clorídrico (HCl). Os resultados dos autores mostraram que a filtrabilidade do silicato B é significativamente melhor do que a do silicato A. Testes de núcleo fraturado usando gel de silicato A revelaram que a permeabilidade média do núcleo é reduzida em três ordens de magnitude das condições anteriores à pós-gelificação. Os géis de silicato B exibiram “dificuldades” de gelificação e

exibiram uma resistência inferior em comparação com os géis de silicato A. No geral, o Silicato A supera o Silicato B e mostra propriedades promissoras para sua potencial utilização em aplicações de campo [23].

Por conta da incerteza dos valores de variáveis como a temperatura e o pH do meio dentro de um reservatório, o controle do processo de gelificação do silicato de sódio é difícil. Como o principal gatilho é a diminuição do pH, as condições do meio influenciam diretamente neste sistema, e a cinética do processo de gelificação pode apresentar um comportamento inesperado.

2.2. Microcápsulas

As microcápsulas são estruturas com dimensões sub-milimétricas contendo uma fase interna e um invólucro de polímero (Figura 5). Em geral, elas são obtidas após uma etapa de solidificação da fase intermediária à base de polímero de uma emulsão dupla. Emulsões múltiplas são tipicamente feitas em um processo de duas etapas, primeiro emulsionando as gotículas internas no fluido intermediário e, em seguida, realizando uma segunda etapa de emulsificação para a dispersão. As microcápsulas são candidatas promissoras para encapsular, entregar e liberar de forma controlada ingredientes ativos, incluindo surfactantes para recuperação melhorada de óleo, substâncias agrícolas, componentes cosméticos, materiais de construção, aditivos alimentares e produtos farmacêuticos [24]. Elas são utilizadas também para prolongar a vida útil dos ingredientes ativos, retardando sua degradação ou para protegê-los de substâncias que poderiam interagir ou reagir prematuramente com eles. Alternativamente, as cápsulas são usadas para transportar os ingredientes ativos para locais específicos onde são liberados de forma que sua concentração seja localmente muito alta [25].

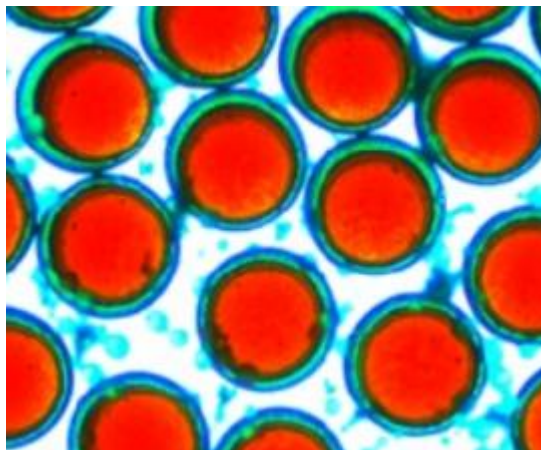


Figura 5: microcápsulas com diâmetro médio de 500 μ m vistas a partir do microscópio. Fonte: do Nascimento, 2017 [26]

Utada et al. [27] documentaram que a fabricação tradicional por meio de duas etapas de emulsificação leva a um conjunto de microcápsulas polidispersas, com pouco controle na distribuição de diâmetros e espessura da membrana sólida. Usando um dispositivo microcapilar, os autores fabricaram emulsões duplas monodispersas que continham uma única gota interna em uma geometria de concha. Além disso, foi mostrado que o tamanho da gota pode ser previsto quantitativamente a partir da vazão de cada uma das fases que compõem a emulsão dupla. As emulsões duplas foram usadas para gerar estruturas de encapsulamento, manipulando as propriedades do fluido que compõe a casca. O alto grau de controle proporcionado por este método e os fluxos de fluido completamente separados tornam esta técnica flexível e promissora [27].

O dispositivo de fabricação de microcápsulas apresentado por Utada et. al [27] consiste em tubos capilares de vidro cilíndricos alinhados em um tubo de vidro quadrado. Ao garantir que o diâmetro externo dos tubos redondos seja igual à dimensão interna do tubo quadrado, é possível alcançar um bom alinhamento para formar uma geometria coaxial [27]. O fluido mais interno é bombeado através de um tubo capilar cilíndrico cônico, e o fluido do meio é bombeado através da região coaxial externa, que forma um fluxo coaxial na saída do tubo cônico. O fluido mais externo é bombeado através da região coaxial externa da direção oposta, e todos os fluidos são forçados através do orifício de saída formado pelo

tubo interno restante (Figura 6). Esta geometria resulta em focalização hidrodinâmica do fluxo coaxial [27].

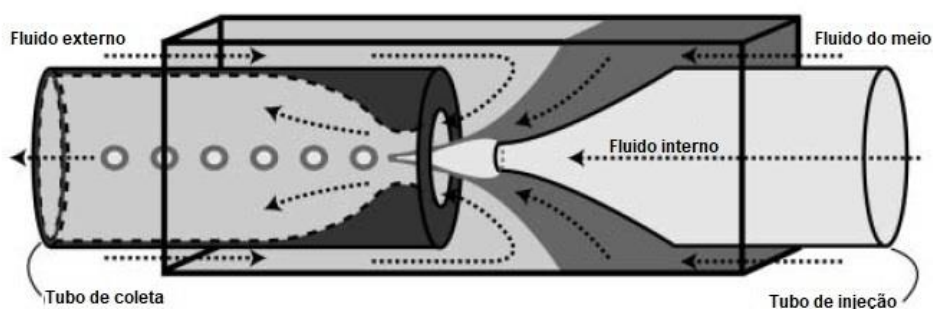


Figura 6: Geometria microcapilar para gerar emulsões duplas a partir de jatos coaxiais. Fonte: Utada, 2005 [27]

Chen. et al. [28] mostraram que as dimensões das microcápsulas podem ser grosseiramente ajustadas com o diâmetro do capilar coletor e finamente ajustadas variando as taxas de vazão. A espessura do invólucro pode ser prevista e controlada de forma semelhante através da razão de taxa de vazão dos fluidos intermediários e internos. Verificou-se que a permeabilidade das microcápsulas à base de polímero resultantes depende da reticulação do invólucro polimérico.

Datta et al. [29] descreveram a fabricação direta de microcápsulas de casca sólida usando o esquema de emulsão dupla produzido em microfluídica. Essa abordagem produz bom controle sobre o tamanho, composição e estrutura geométrica da microcápsula. Isso permite fabricar microcápsulas que encapsulam de maneira robusta um material ativo, liberando-o apenas quando exposto a um estímulo desejado, como mudança de temperatura, exposição à luz, mudança no ambiente químico ou estresse externo; além disso, pode-se ajustar exatamente quando o ativo encapsulado é liberado e a que taxa.

A microfluídica, particularmente a microfluídica capilar de vidro, oferece flexibilidade e escolha de materiais das diferentes fases que compõem as microcápsulas. Um elastômero como o polidimetilsiloxano (PDMS) é um material de revestimento ideal porque tem alta deformação elástica. Além disso, as propriedades mecânicas do PDMS podem ser facilmente ajustadas alterando a proporção do precursor PDMS de dois componentes [26]. Apesar do potencial

para ajustar a rigidez das micropartículas de PDMS, este parâmetro permanece inalterado para PDMS sólido, microcápsulas preenchidas com gás e com líquido [26].

3. Abordagem Experimental

3.1. Materiais

Em todos os experimentos, foi utilizada a solução de silicato de sódio da marca *Sigma-Aldrich* (Figura 7), cuja composição é 10,6 % de Na_2O e 26,5 % de SiO_2 , totalizando 37,1 % de silicato de sódio; e a densidade é 1,39 g/ml a 25°C. O ativador usado foi ácido clorídrico com concentração 2M. Para diluição, água deionizada. Todas as concentrações retratadas neste trabalho são referentes à porcentagem em massa.



Figura 7: Solução de silicato de sódio da *Sigma-Aldrich* utilizada nos experimentos

3.2. Equipamentos

Nos testes de viscosidade em função do tempo e nos testes oscilatórios (medição de módulos elástico e viscoso), um reômetro modelo DHR-3 da marca

TA *Instruments*, Figura 8, foi utilizado. Estes testes foram utilizados para caracterizar a evolução do processo de gelificação.



Figura 8: Reômetro DHR-3 da TA *Instruments* utilizado nos experimentos

A geometria utilizada no reômetro foi o cone de diâmetro 40mm, com ângulo de $1^{\circ}59'31''$, apresentado na Figura 9.



Figura 9: Geometria utilizada nos experimentos do reômetro

Já nos testes de força de penetração de uma placa no fluido, foi utilizado o tensiômetro de anel e placa da marca *Dataphysics* (Figura 10) com uma placa (Figura 11) cuja superfície que entra em contato com a amostra possui dimensões apresentadas na Figura 12. Este equipamento é utilizado usualmente para medição de tensão interfacial, no entanto, neste trabalho, o mesmo foi usado para caracterizar o processo de gelificação do silicato de sódio. Aproveitou-se a alta precisão da balança e o fato do equipamento poder controlar a imersão no fluido para fazer um teste inovador.



Figura 10: Tensiômetro de anel e placa *Dataphysics* utilizado nos experimentos

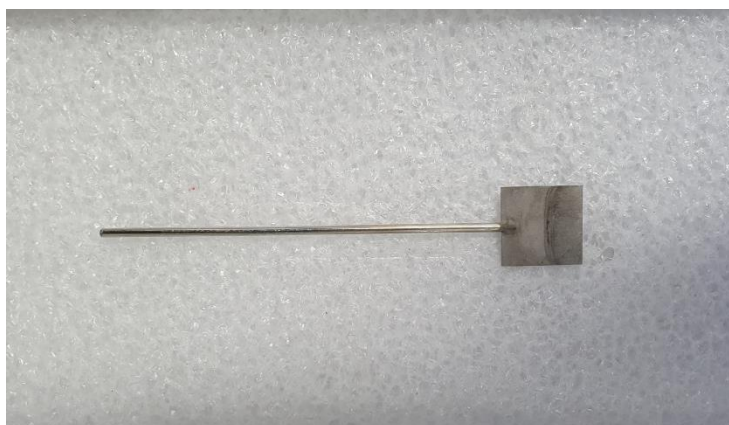


Figura 11: Placa utilizada para medições no tensiômetro

O experimento está ilustrado na Figura 13. A placa penetra 2mm verticalmente na amostra, e o tensiômetro mede a força durante a entrada (avanço) e a saída (recuo) do instrumento.

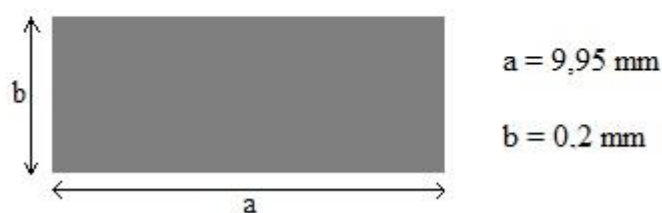


Figura 12: Dimensões da superfície da placa que entra em contato com a amostra

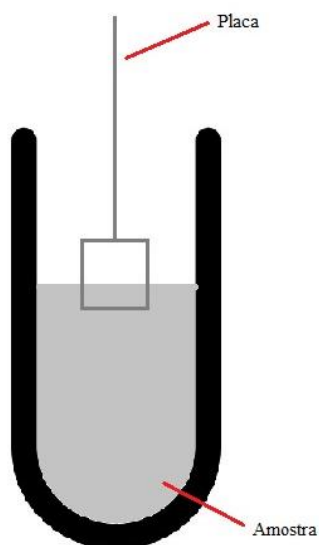


Figura 13: Ilustração do experimento realizado no tensiômetro

Para medição de pH, foi utilizado o medidor da marca *Mettler Toledo*, mostrado na Figura 14.



Figura 14: Medidor de pH da *Mettler Toledo* utilizado nos experimentos

3.3. Métodos

Primeiramente, foram feitas tentativas de gelificação utilizando o cloreto de sódio de concentração 1M como ativador, assim como fizeram Pham et al [18]. As soluções foram preparadas em uma proporção de massa de 4:1 de solução de silicato de sódio e solução de NaCl 1 mol/L, respectivamente. As amostras foram deixadas em temperaturas de 23 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C por 24, 72 e até 168 horas. No entanto, nenhuma apresentou comportamento gelificado. Mesmo quando a concentração do ativador foi aumentada para 2 mol/L e depois para 4 mol/L, as amostras não mostraram gelificação.

Após o insucesso na gelificação de soluções usando NaCl como ativador, foi decidido usar HCl de concentração 2 mol/L para diminuir o pH das amostras. Os testes foram realizados com amostras contendo 1 g, 2 g, 3 g e 4 g de solução de silicato de sódio, com concentrações de 3, 4,6, 6,7 e 7,7 % respectivamente, onde o HCl 2 mol/L foi adicionado gradativamente para controle do pH. A solução de

Na-Si da *Sigma-Aldrich* já contém 62,9 % de água, porém foi adicionada mais água deionizada para padronizar as concentrações. As quantidades totais e medições de pH antes e depois da adição de HCl estão na Tabela 1 e todos os testes foram realizados a 25 °C. Nesta tabela, a concentração de água corresponde ao total proveniente da solução comercial da *Sigma-Aldrich* somada à adição de água deionizada feita nos testes.

Tabela 1: Medições de pH das amostras antes e depois da adição de HCl 2M

Antes da adição de HCl 2M			Depois da adição de HCl 2M			
Na-Si [%]	Água [%]	pH antes	Na-Si [%]	HCl 2M [%]	Água [%]	pH depois
3,3	96,7	11,71	3,0	10,4	86,5	9,43
5,3	94,7	11,7	4,6	12,5	82,9	10,45
7,8	92,2	11,92	6,6	14,9	78,5	10,65
9,0	91,0	11,4	7,7	15,0	77,3	10,76

Estas quantidades de ácido clorídrico documentadas foram as mínimas necessárias para ocorrer a gelificação. Quanto menor a concentração de Na-Si, maior a razão $\frac{[\%_{HCl}]}{[\%_{Na-Si}]}$; e, conseqüentemente, o pH dessas amostras fica mais reduzido.

No reômetro, os testes de viscosidade em função do tempo foram realizados no modo *Flow Peak Hold*, a diferentes taxas de cisalhamento (10 s^{-1} , 15 s^{-1} e 20 s^{-1}), tomando pontos de 30 em 30 segundos. E os testes oscilatórios no modo *Oscillation Time*, com *strain*=0,5 % e frequência de 10 Hz.

No tensiômetro, os experimentos foram realizados no modo *Contact Angle/Surface Free Energy* dentro do subgrupo *Dynamic CA*, com os parâmetros detalhados na Tabela 2. A velocidade de aproximação da placa até entrar em contato com a amostra é de 0,5 mm/s. A partir do momento que há o contato, são aplicadas as velocidades de avanço e recuo respectivamente no percurso de entrada da placa na amostra e no de saída. O limiar de peso corresponde à sensibilidade mínima de medida do tensiômetro, que é de 6 mg. A profundidade de imersão é o quanto a placa penetra na amostra. A taxa de amostragem corresponde à quantidade de dados coletados por segundo. O número de ciclos foi escolhido a fim de que o tempo fosse suficiente para detectar o processo completo

de gelificação. E a espera entre os ciclos foi definida com objetivo de permitir que a amostra ficasse estática por um período suficiente para obter as características do gel, sem quebrá-lo.

Tabela 2: Parâmetros utilizados nos experimentos do tensiômetro

Velocidade [mm/s]	0,5
Limiar de peso [mg]	6
Profundidade de imersão [mm]	2
Taxa de amostragem [1/s]	4
Velocidade de avanço [mm/s]	0,1
Velocidade de recuo [mm/s]	0,1
Número de ciclos	80
Espera entre ciclos [s]	30

Para produzir microcápsulas de PDMS monodispersas, foi utilizado um dispositivo capilar de vidro de dupla emulsão, que consiste em um capilar quadrado externo, um capilar de injeção cônico e um capilar de coleta redondo, conforme mostrado na Figura 15. O capilar de injeção cônico e o capilar de coleta redondo são inseridos a partir de extremidades opostas no capilar quadrado e coaxialmente alinhados dentro do quadrado, como mostrado esquematicamente na Figura 15. A geometria do dispositivo capilar de vidro de dupla emulsão é mantida constante, enquanto as taxas de vazão de fluido são independentemente variadas e controladas por meio do uso de bombas de seringa acopladas ao dispositivo por tubulação. A fase aquosa interna composta por ácido clorídrico tingido com azul de metileno é bombeada através do capilar redondo cônico, enquanto a fase intermediária, PDMS, co-flui no espaço entre o capilar quadrado e redondo cônico. O fluido externo, uma solução de PVA 10 %, flui na direção oposta no espaço entre o capilar quadrado e o capilar redondo de extremidade cega para focar os fluidos e permitir a formação de microcápsulas [26].

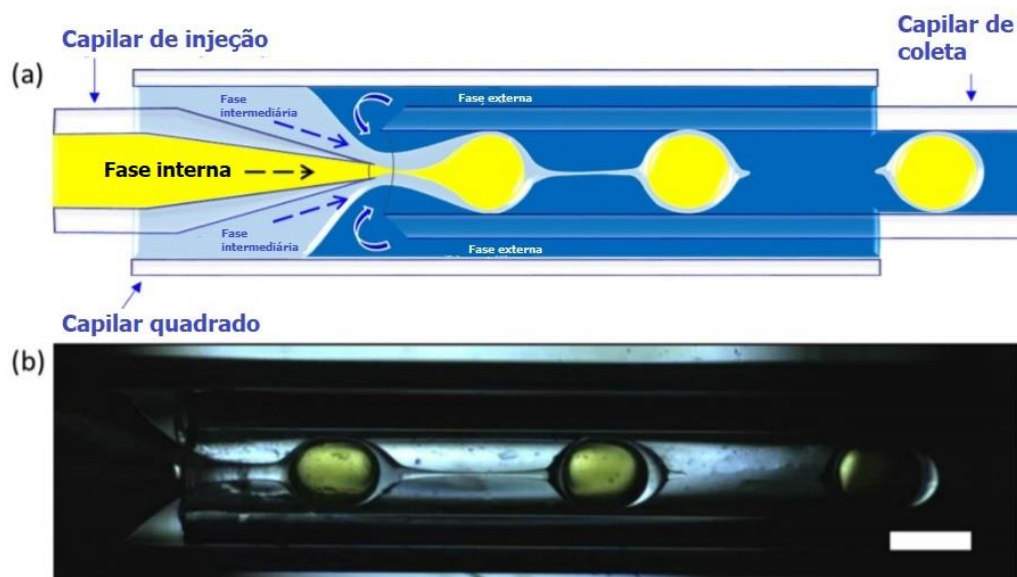


Figura 15: Fabricação das microcápsulas

4. Resultados

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais. Foram realizados diferentes tipos de testes de caracterização para entender o mais indicado para a comprovação da formação do gel e, posteriormente, ser possível assegurar que o conteúdo das microcápsulas foi liberado.

4.1. Estudo do processo de gelificação

Nesta seção, foi estudada a formação do gel através da medição da viscosidade em função do tempo após a adição do agente ativador, ácido clorídrico 2M.

- Variação da taxa de cisalhamento

Os resultados dos experimentos para cada amostra documentada na Tabela 1 estão apresentados nas Figura 16, Figura 17, Figura 18 e Figura 19; o tempo é contado a partir da adição do HCl 2 mol/L. As taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) utilizadas foram 10 s^{-1} , 15 s^{-1} e 20 s^{-1} em cada teste, enquanto a concentração de ativador foi mantida constante.

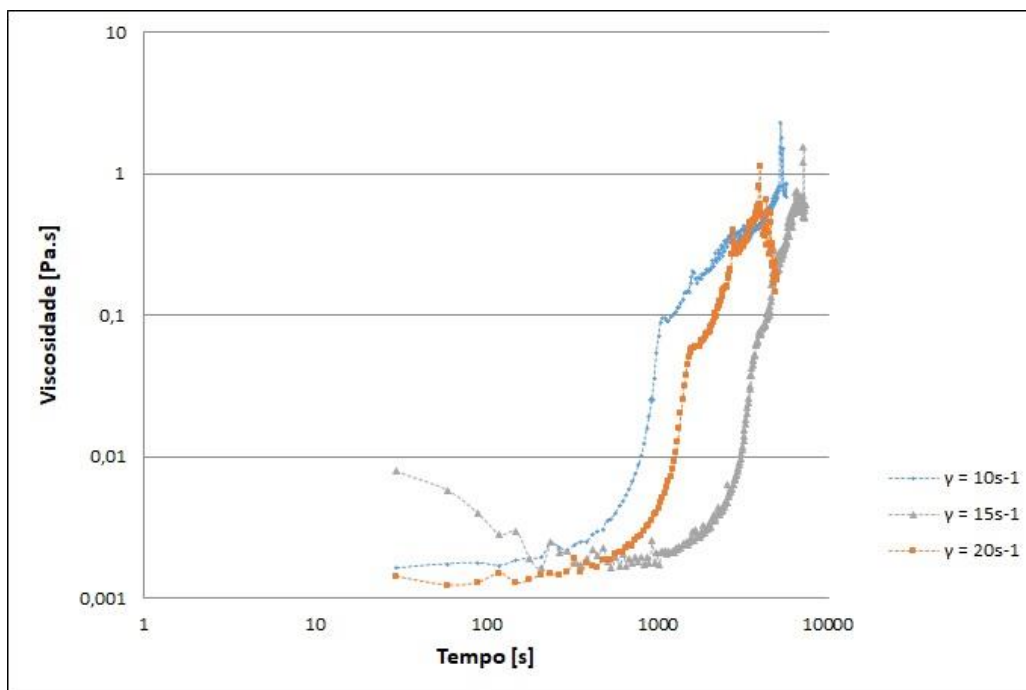


Figura 16: Medidas de viscosidade em função do tempo para 3 % Na-Si com 10 % HCl 2M

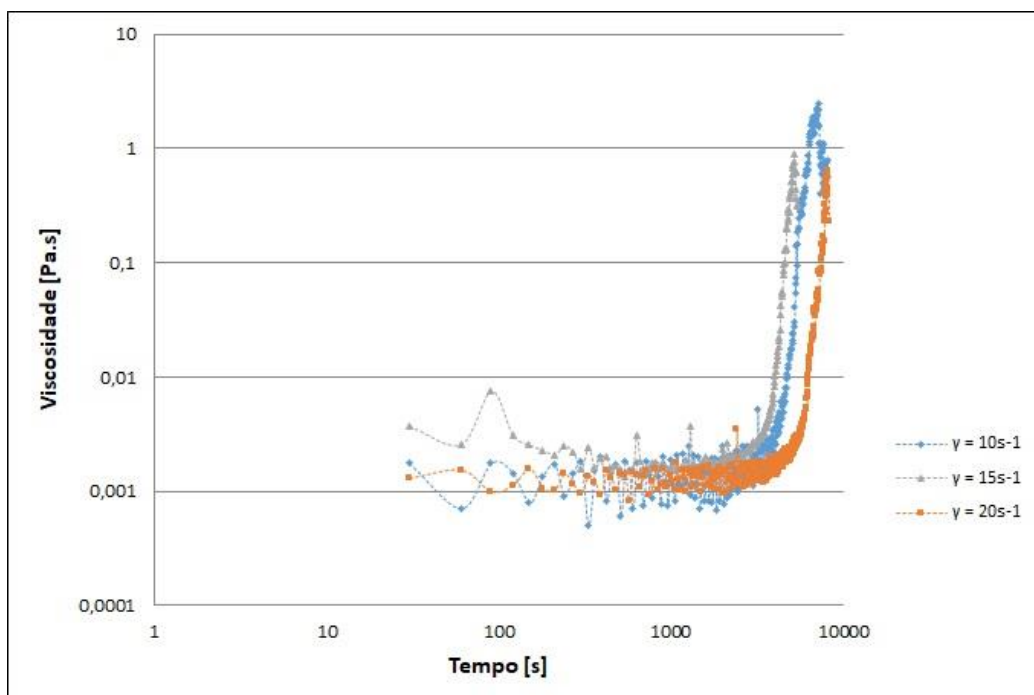


Figura 17: Medidas de viscosidade em função do tempo para 4,6 % Na-Si com 12,5 % HCl 2M

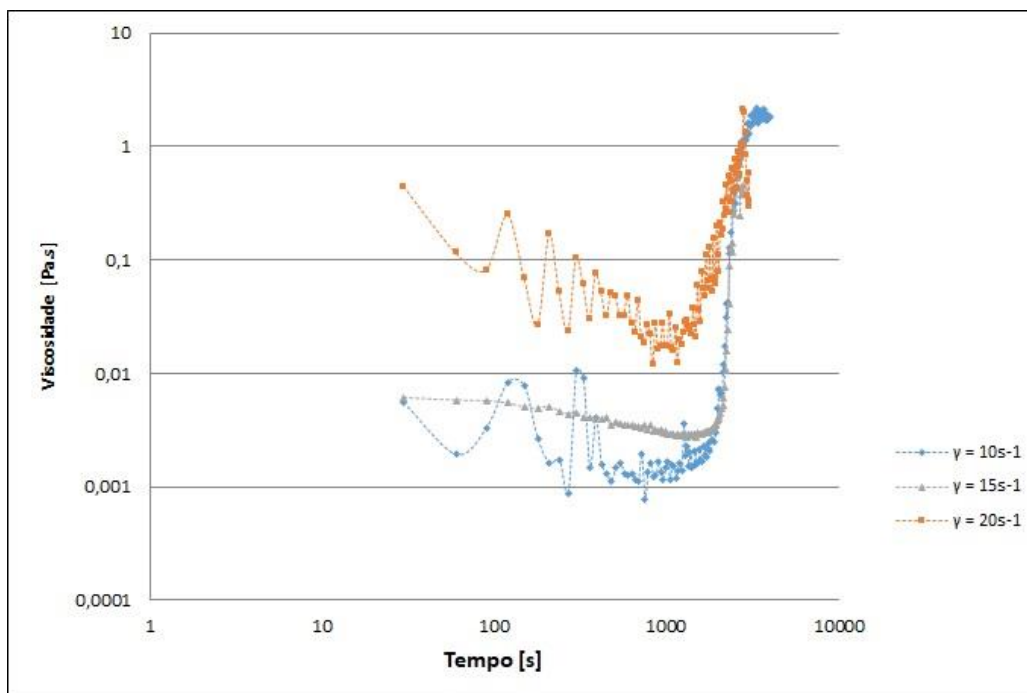


Figura 18: Medidas de viscosidade em função do tempo para 6,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M

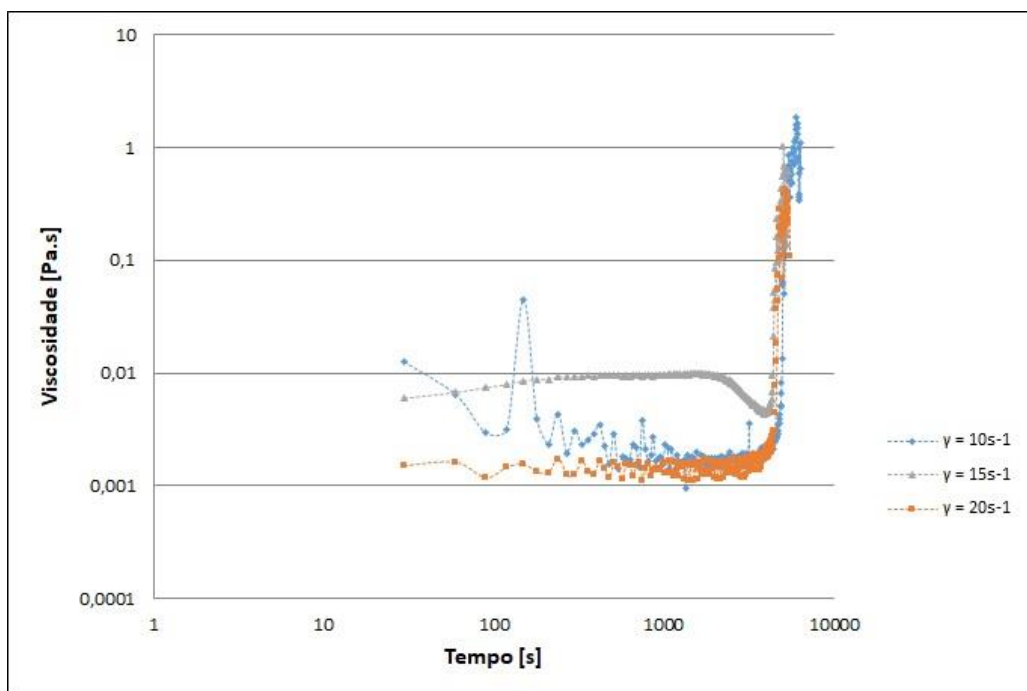


Figura 19: Medidas de viscosidade em função do tempo para 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M

Em todos os casos, pode-se observar um crescimento rápido da viscosidade após um determinado tempo. Esse aumento da viscosidade pode ser

relacionado à formação do gel. Não foi possível observar uma relação entre a taxa de cisalhamento e o tempo necessário para a formação do gel.

As Figura 20, Figura 21 e Figura 22 apresentam a evolução da viscosidade em função da concentração da solução de silicato de sódio para diferentes taxas de cisalhamento.

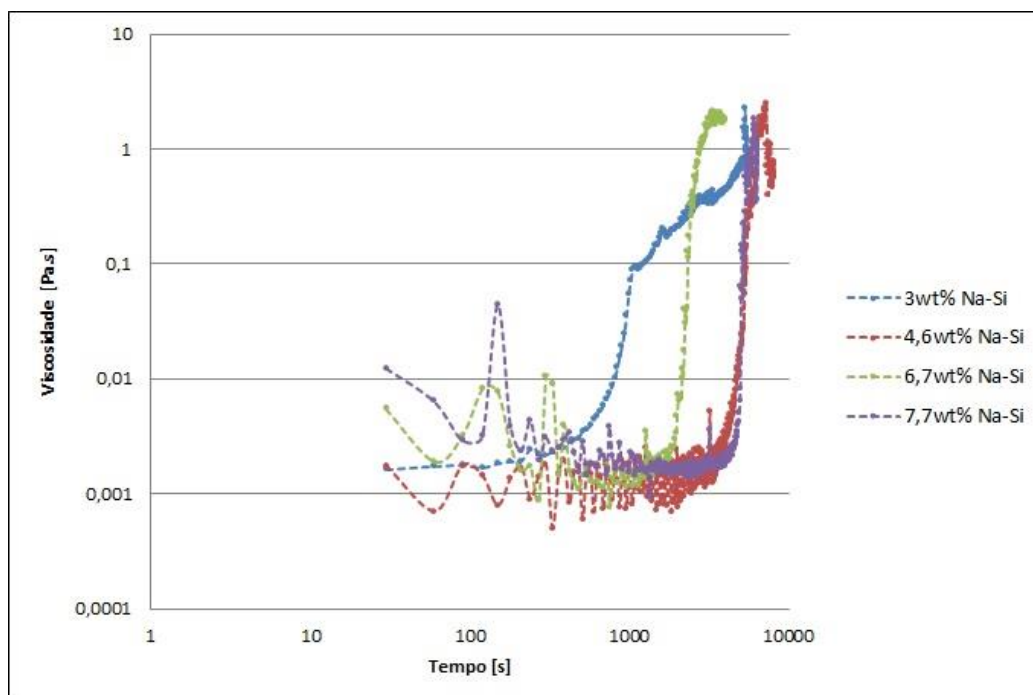


Figura 20: Gráfico de viscosidade em função do tempo a $\dot{\gamma}=10 \text{ s}^{-1}$ para diferentes concentrações de Na-Si

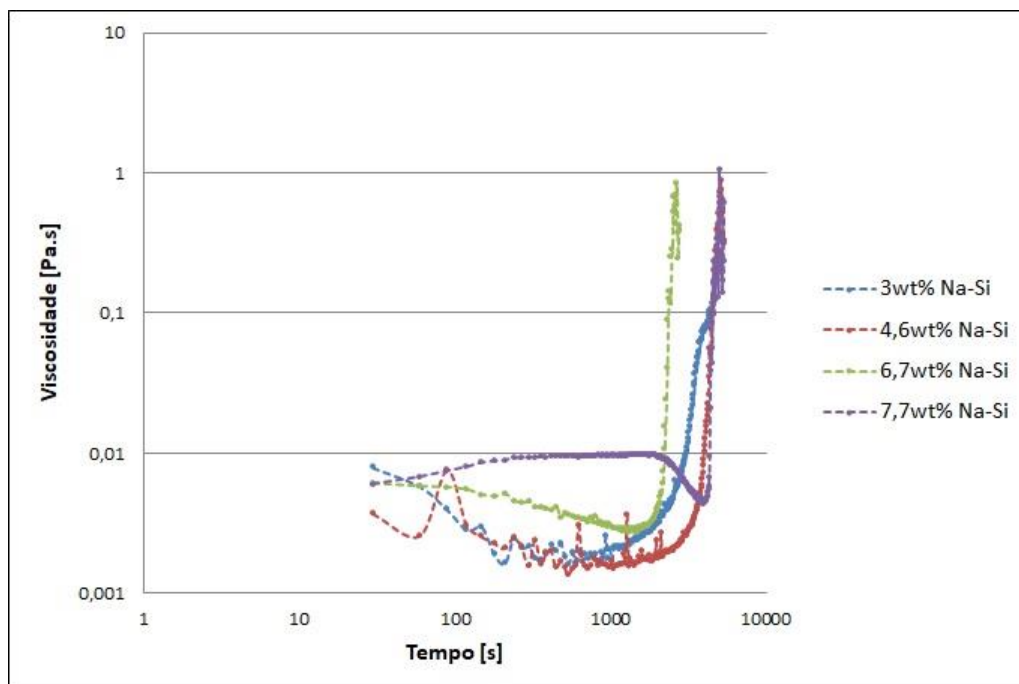


Figura 21: Gráfico de viscosidade em função do tempo a $\dot{\gamma}=15 \text{ s}^{-1}$ para diferentes concentrações de Na-Si

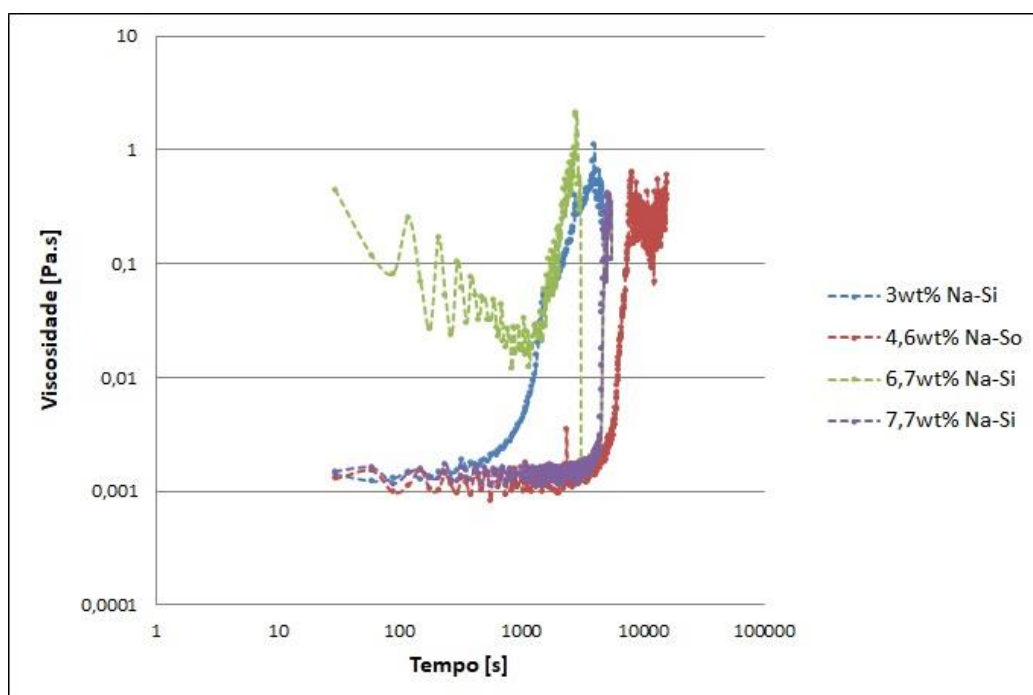


Figura 22: Gráfico de viscosidade em função do tempo a $\dot{\gamma}=20 \text{ s}^{-1}$ para diferentes concentrações de Na-Si

Vemos que o gel leva pelo menos cerca de 500 s para se formar; sua formação é clara à medida que a viscosidade aumenta pelo menos 100 vezes para todos os sistemas estudados.

Observando as Figura 20, Figura 21 e Figura 22, percebemos que não é possível determinar um padrão de tempo para a formação do gel em função da concentração de silicato de sódio por meio da viscosidade. O que se pode perceber pelos resultados é que, quanto menor a concentração de Na-Si, mais reduzido precisa ser o pH para que aconteça o processo de gelificação em um tempo semelhante. Contudo, é necessária uma quantidade menor de ácido clorídrico para provocar essa redução, ou seja, a amostra de silicato de sódio menos concentrada é mais sensível à adição de HCl, necessitando de quantidade menor de ácido. Essa característica pode ser útil em termos de aplicações no campo, fazendo-se possível utilizar, transportar e armazenar menos aditivos químicos. No caso específico do HCl, uma substância corrosiva, é importante levar estes aspectos em consideração.

A Figura 23 apresenta o tempo de gelificação em função da concentração da solução de Na-Si. Em geral, quanto maior a taxa de cisalhamento, mais rápido o gel “quebra”. Quando isso acontece, a amostra não demonstra mais um comportamento sólido homogêneo, ela fica em partículas ou pedaços de gel. Esta característica do gel de silicato de sódio foi citada em trabalhos prévios [6] e pode ser considerada uma vantagem em caso de falha técnica, pois seria fácil removê-lo nestes casos. Um mau posicionamento do gel dentro do reservatório e a não remoção do mesmo poderia causar perda de injetividade ou mesmo obstruir o caminho do fluido de perfuração no local incorreto e ocasionar problemas graves como *kick* e *blowout*, conforme relatado na Introdução deste trabalho. Logo, uma remoção facilitada do gel evita que haja esses problemas gravíssimos.

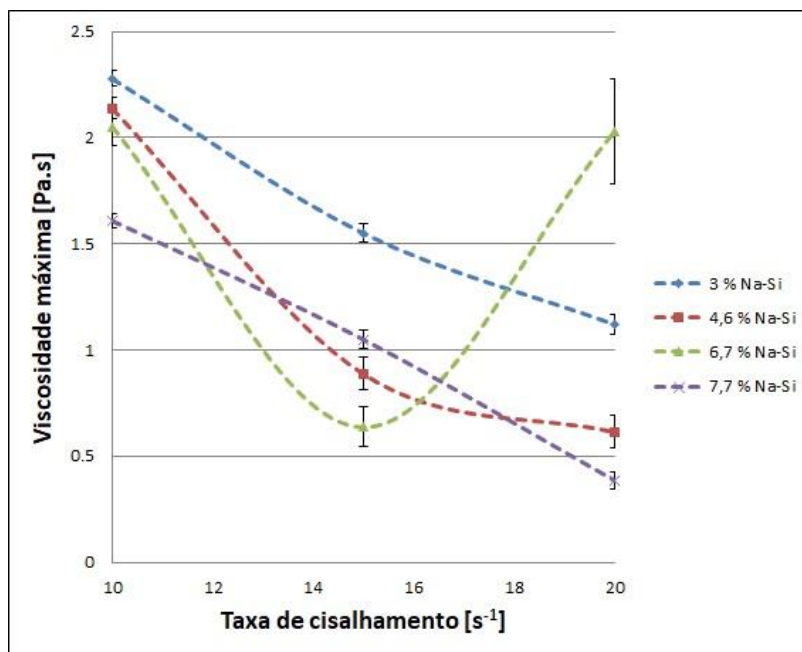


Figura 23: Viscosidade máxima atingida em função da taxa de cisalhamento

Analisando de forma mais profunda, podemos perceber que, a uma taxa de cisalhamento de $20 s^{-1}$, a amostra passa a apresentar um comportamento inesperado, indicando que deve-se realizar os estudos subsequentes deste trabalho na taxa menor, $10 s^{-1}$.

Pode-se perceber que não existe uma correlação direta entre o tempo de gelificação e a concentração da solução de silicato de sódio. Como apresentado na literatura, o parâmetro importante que define o tempo de gelificação é o pH da solução, que será analisado a seguir.

- Variação da concentração do ativador

Para analisar o efeito da quantidade de ácido clorídrico na gelificação das soluções de silicato de sódio, sua porcentagem em massa foi aumentada enquanto a quantidade de água deionizada foi diminuída para manter a concentração de Na-Si constante, conforme valores apresentados na Tabela 3, a qual apresenta as concentrações em massa de cada substância da amostra. Como descrito anteriormente, a concentração de água corresponde ao total proveniente da solução comercial somada à água deionizada adicionada nos testes.

Tabela 3: Quantidade de ativador para cada concentração de silicato de sódio

Na-Si [%]	HCl 2M [%]	Água [%]
3	10	87
	11	86
	11,2	85,8
	11,5	85,5
	12	85
4,6	12,5	82,9
	13	82,4
	13,3	82,1
	13,6	81,8
	14	81,4
	14,5	80,9
6,7	15	78,3
	15,7	77,6
	16,4	76,9
	17,2	76,1
7,7	15	77,3
	15,8	76,5
	16,6	75,7
	17,4	74,9
	18	74,3

Os resultados dos testes de viscosidade em função do tempo a uma taxa de cisalhamento constante de $10s^{-1}$ com variação da quantidade de HCl 2 mol/L estão apresentados nas Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27.

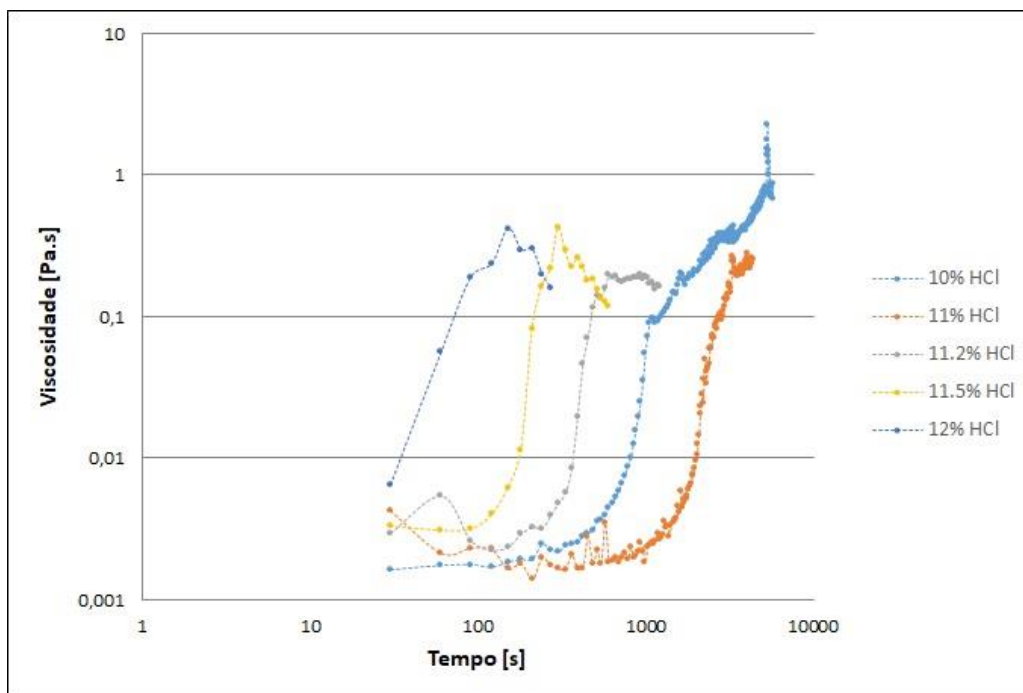


Figura 24: Gráfico da viscosidade em função do tempo para 3 % de Na-Si com variação da quantidade de ativador

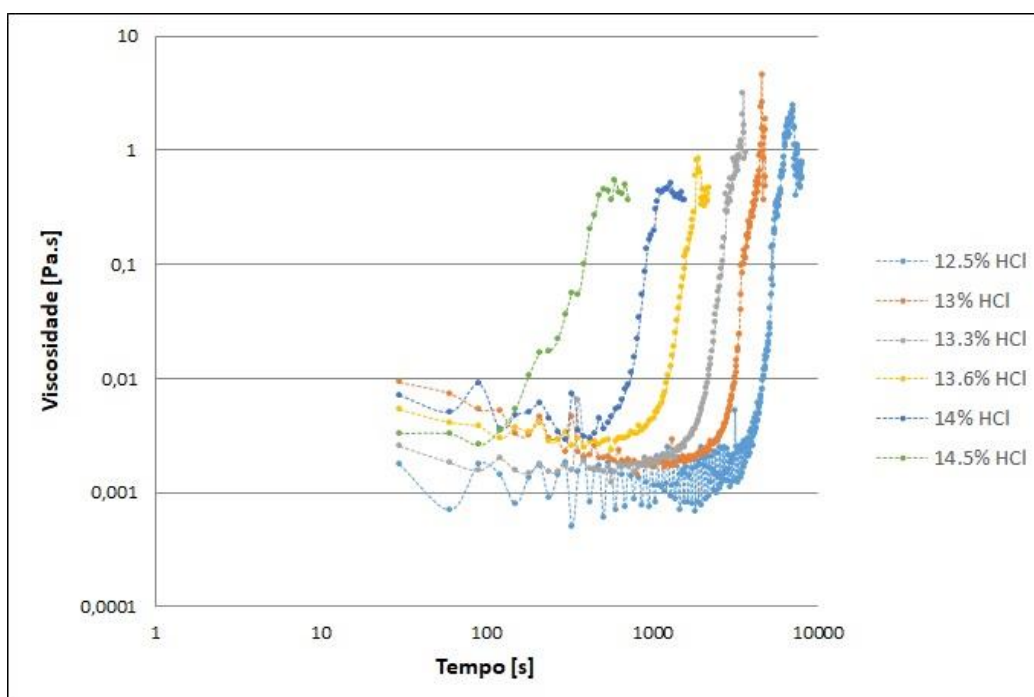


Figura 25: Gráfico da viscosidade em função do tempo para 4,6 % de Na-Si com variação da quantidade de ativador

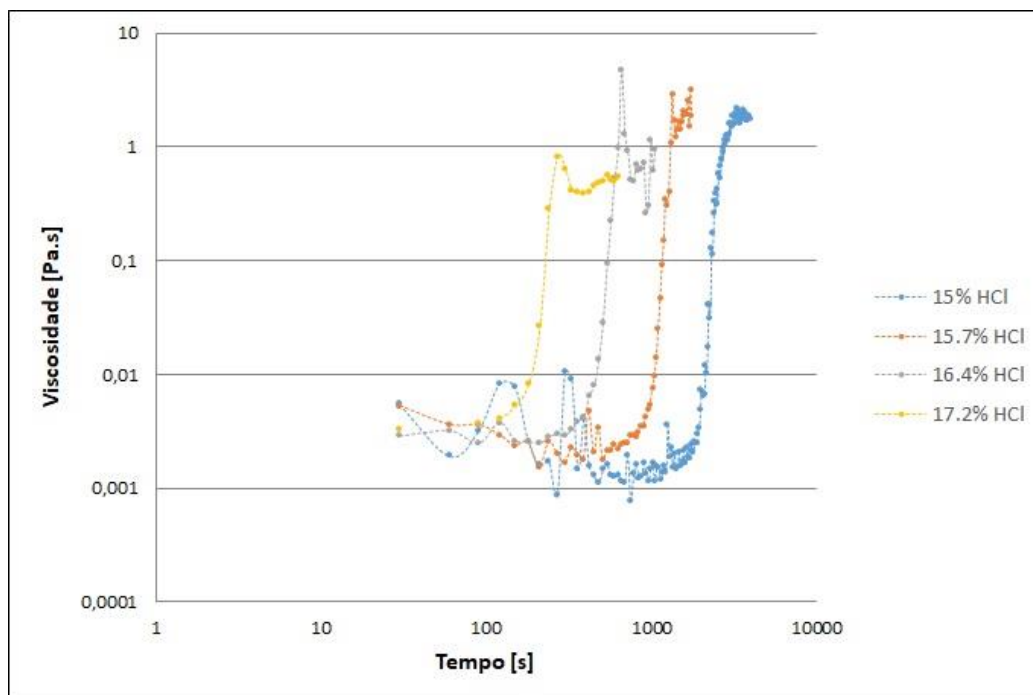


Figura 26: Gráfico da viscosidade em função do tempo para 6,7 % de Na-Si com variação da quantidade de ativador

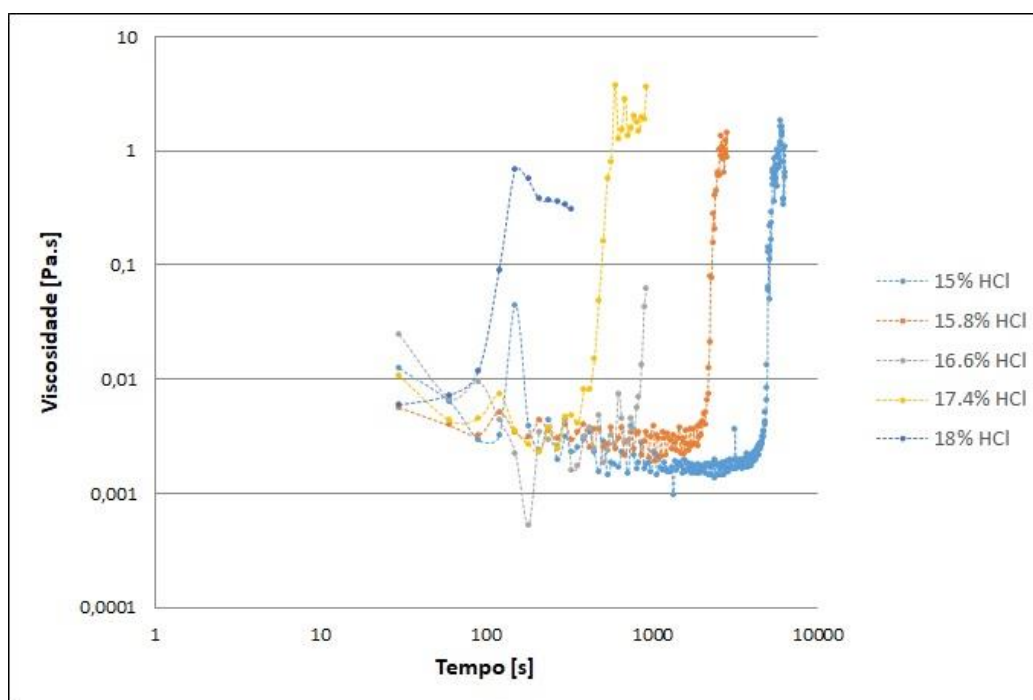


Figura 27: Gráfico da viscosidade em função do tempo para 7,7 % de Na-Si com variação da quantidade de ativador

Podemos observar na Figura 28 os gráficos do tempo de gelificação em função da concentração de ativador HCl 2 mol/L para cada amostra. Este tempo foi arbitrado como o instante em que ocorre um ponto de inflexão na curva de viscosidade. Claramente a concentração de ácido interfere no tempo de gelificação, porém não foi possível encontrar uma correlação com a concentração de Na-Si. Em geral, quanto maior a concentração de ácido, mais rápida a formação do gel.

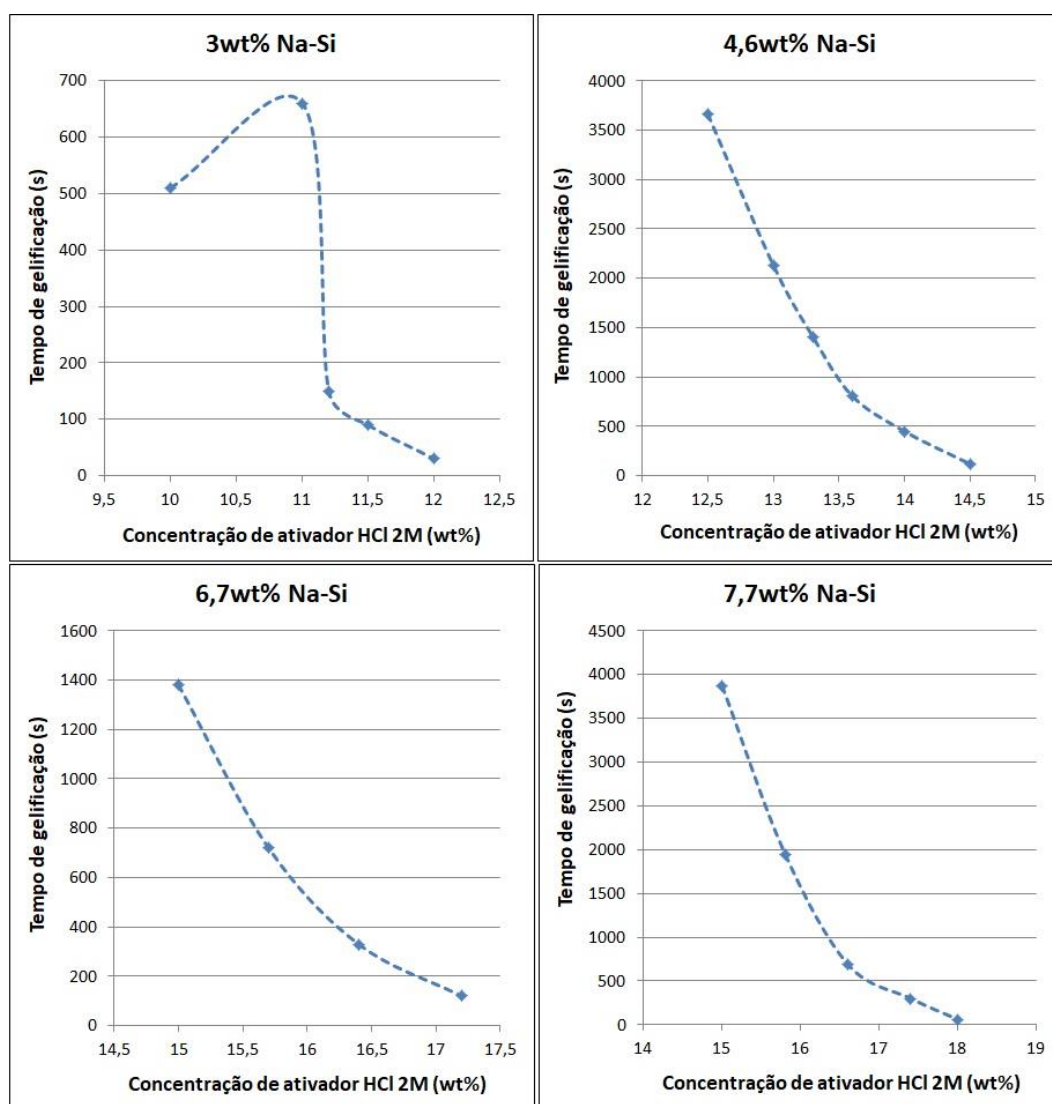


Figura 28: Gráficos do tempo de gelificação em função da concentração de ativador

Seguindo a mesma linha de raciocínio, observa-se na Figura 29 o gráfico do tempo de gelificação em função do pH da amostra para cada concentração de

silicato de sódio testada. Conforme demonstrado previamente por Hamouda et al. [21] e documentado na revisão bibliográfica deste trabalho, o pH é um importante gatilho na formação do gel de Na-Si. Quanto menor o pH, menor o tempo de gelificação. Além disso, destaca-se que, para atingir um mesmo tempo de gelificação, o pH necessário é uma função da concentração inicial de Na-Si, algo que é relevante para controlar tempos de gelificação se o pH for, por exemplo, constante.

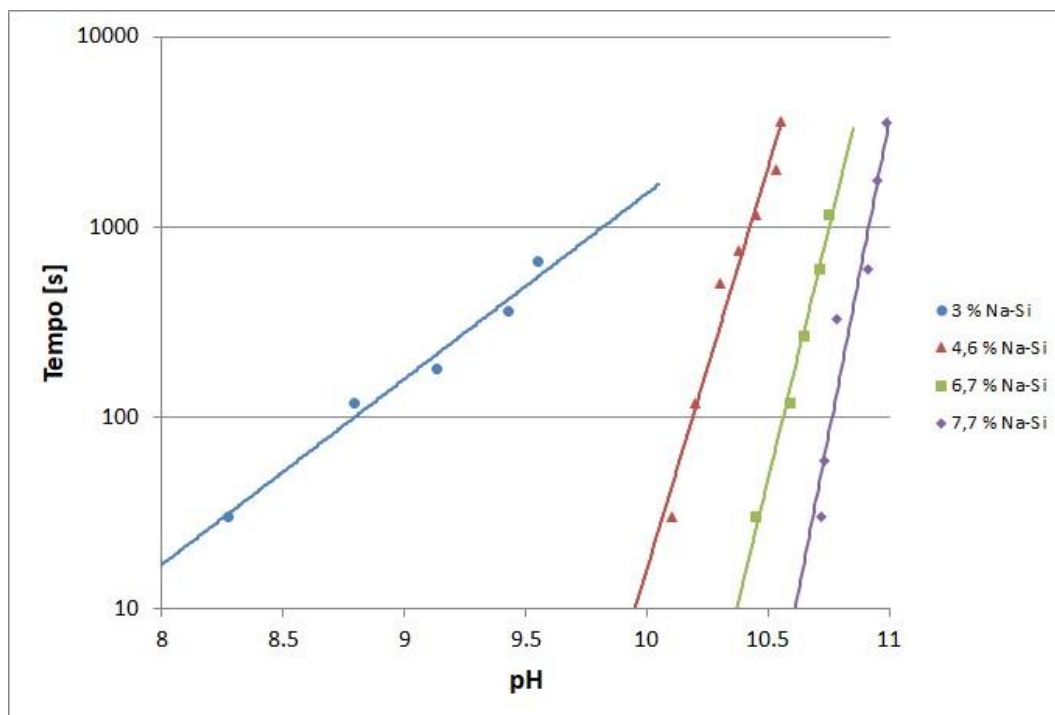


Figura 29: Tempo de gelificação do silicato de sódio em função do pH

Estes testes de viscosidade em função do tempo são simples. Portanto, decidiu-se por realizar testes oscilatórios, que são mais precisos, e a definição da formação do gel pode ser mais clara, com o módulo elástico superando o viscoso.

4.2. Testes Oscilatórios

Nestes experimentos, foram medidos os módulos elástico (G') e viscoso (G'') das amostras de silicato de sódio com as quantidades de ativador ácido clorídrico 2 mol/L retratadas na Tabela 1. Decidiu-se realizar estes experimentos com a

concentração mínima de HCl porque o processo de gelificação ocorre mais lentamente, sendo possível captar a transformação de maneira mais completa.

Primeiro foi feita a varredura de deformação (*strain*) a uma frequência constante para encontrar a zona linear dos módulos elástico e viscoso. Após isso, a deformação é fixa e a varredura é feita em frequência para encontrar os módulos.

O módulo elástico ou de armazenamento (G') descreve a intensidade da resposta elástica do material, ou seja, a capacidade que o material possui de armazenar energia; basicamente representa o comportamento sólido do material. Considerando-se uma mesma amostra, à medida que o módulo elástico diminui, a resistência à deformação e a dureza também diminuem. O módulo viscoso ou de perda (G'') determina a capacidade do fluido em dissipar energia pela forma de calor; basicamente representa o comportamento viscoso do material [30].

O princípio deste método é:

- Inicialmente, antes da formação do gel, a amostra exibe o comportamento de um líquido com $G'' > G'$.
- No ponto de transição, o gel começa a se solidificar.
- Com $G' > G''$, a amostra exibe cada vez mais um comportamento semelhante a um gel e, eventualmente, um comportamento semelhante a um sólido.

Estes testes oscilatórios fornecem um tempo característico mais específico que a janela de tempo obtida nos testes de viscosidade, pois captam o momento exato de transição. O tempo de gelificação é considerado o instante no qual o módulo elástico fica mais alto do que o módulo viscoso.

Nas Figura 30, Figura 31, Figura 32 e Figura 33, podemos observar os resultados obtidos para cada concentração de silicato de sódio.

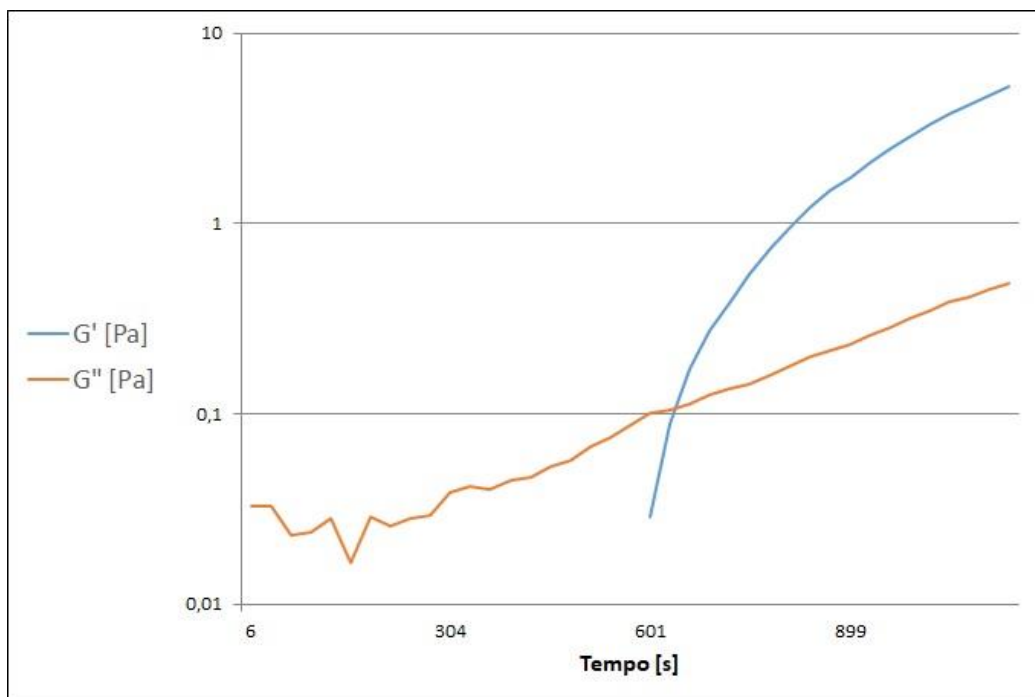


Figura 30: Módulos elástico e viscoso em função do tempo para 3 % Na-Si com 10 % HCl 2M

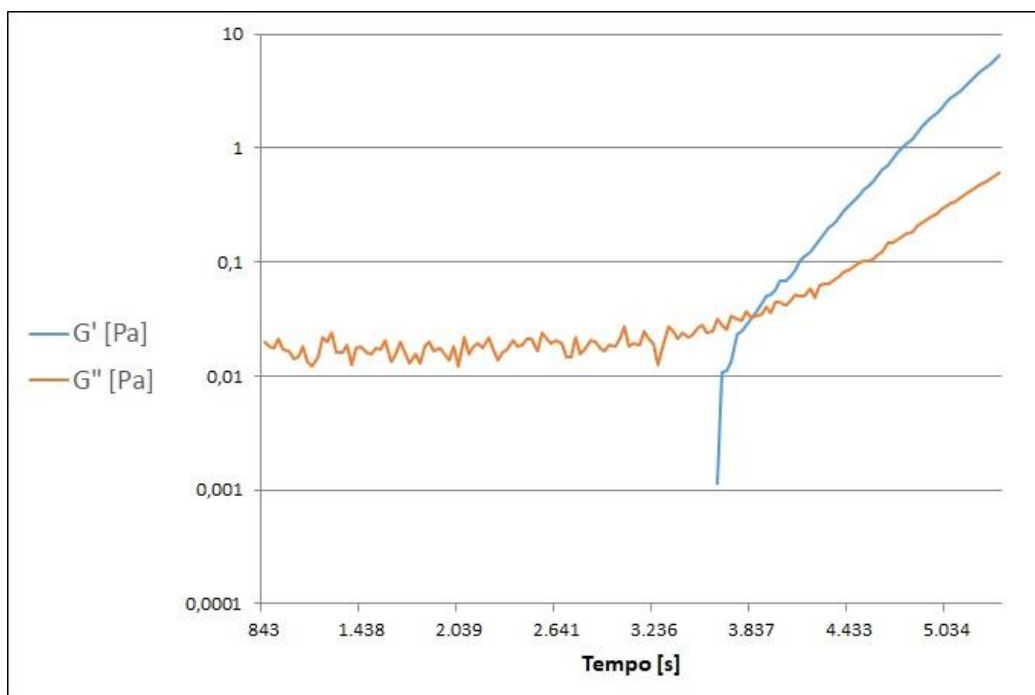


Figura 31: Módulos elástico e viscoso em função do tempo para 4,6 % Na-Si com 12,5 % HCl 2M

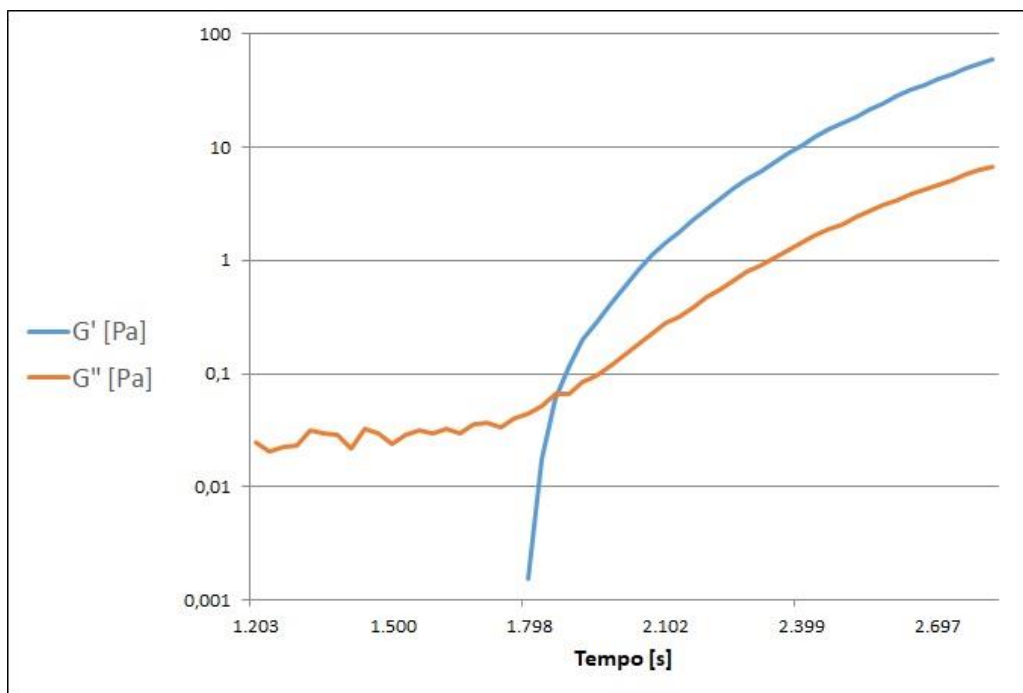


Figura 32: Módulos elástico e viscoso em função do tempo para 6,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M

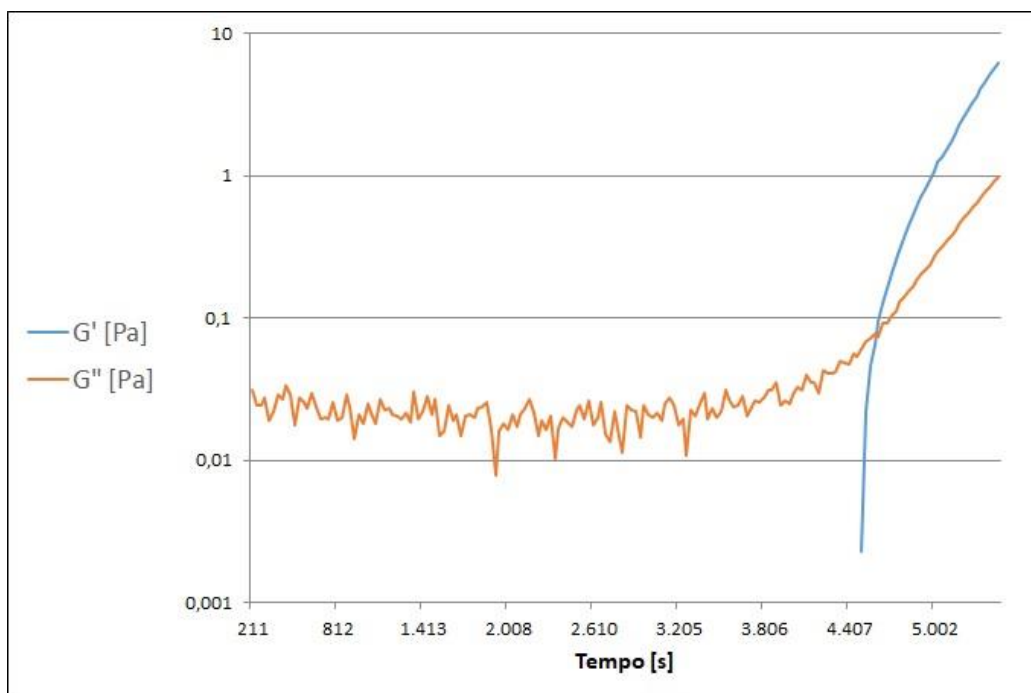


Figura 33: Módulos elástico e viscoso em função do tempo para 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M

Todos eles apresentam o módulo elástico superando o módulo viscoso, indicando formação de gel.

Tabela 4: Relação entre a concentração de silicato de sódio e o tempo de gelificação para os testes oscilatórios e de viscosidade

Na-Si [%]	Tempo [s] (Teste oscilatório)	Tempo [s] (Teste de viscosidade)
3,0	632	870
4,6	3837	4900
6,7	1860	2130
7,7	4556	4680

Na Tabela 4 acima são apresentados os tempos em que os módulos viscoso e elástico levam para se cruzar, para cada concentração de silicato de sódio; e o tempo em que há o ponto de inflexão nas curvas de viscosidade. Podemos observar que, apesar de mostrarem certa proximidade, as amostras não apresentaram o mesmo tempo de gelificação comparados aos testes de viscosidade. Portanto, decidiu-se pela realização de mais um tipo de teste, os de força de penetração, para ampliar a avaliação deste sistema de gelificação.

4.3. Testes de força de penetração

Nestes testes, é medida a força em cada posição nos movimentos de entrada e saída da amostra de silicato de sódio após a colocação do agente ativador. Foram utilizadas as quantidades relatadas na Tabela 1. Cada ciclo do experimento é composto por um movimento de avanço e um de recuo, onde há medição da força nos dois momentos. Os percursos formados resultam em uma área para cada ciclo.

Para calcular a área, foi formulada a Regra dos Trapézios no *software* Microsoft Excel. Para determinar a área entre as curvas de avanço e recuo, basta calcular a área de cada uma pelo método e subtrair.

Enquanto a amostra é líquida, essa área é mínima. Podemos ver um exemplo na Figura 34, onde é mostrado o ciclo 2 da amostra de 7,7 % de Na-Si com 15 % de HCl 2M.

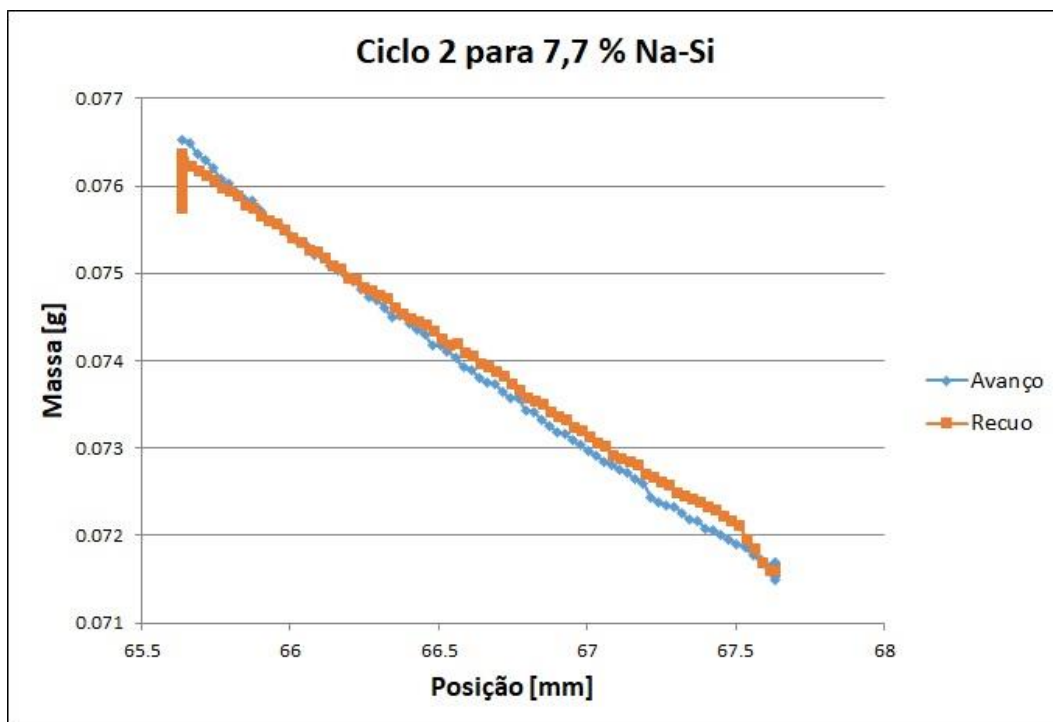


Figura 34: Ciclo 2 da amostra de 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M

Conforme a amostra se gelifica, a força medida pelo tensiômetro aumenta, assim como a área do gráfico. Podemos ver um exemplo na Figura 35, onde é mostrado o ciclo 33 da mesma amostra. Esse resultado é esperado, pois, conforme vimos nas seções 4.1 e 4.2, as características do material aproximam-se de um comportamento sólido, por conta da transformação em gel. Logo, a resistência para penetrar a amostra é maior do que quando ela ainda é líquida.

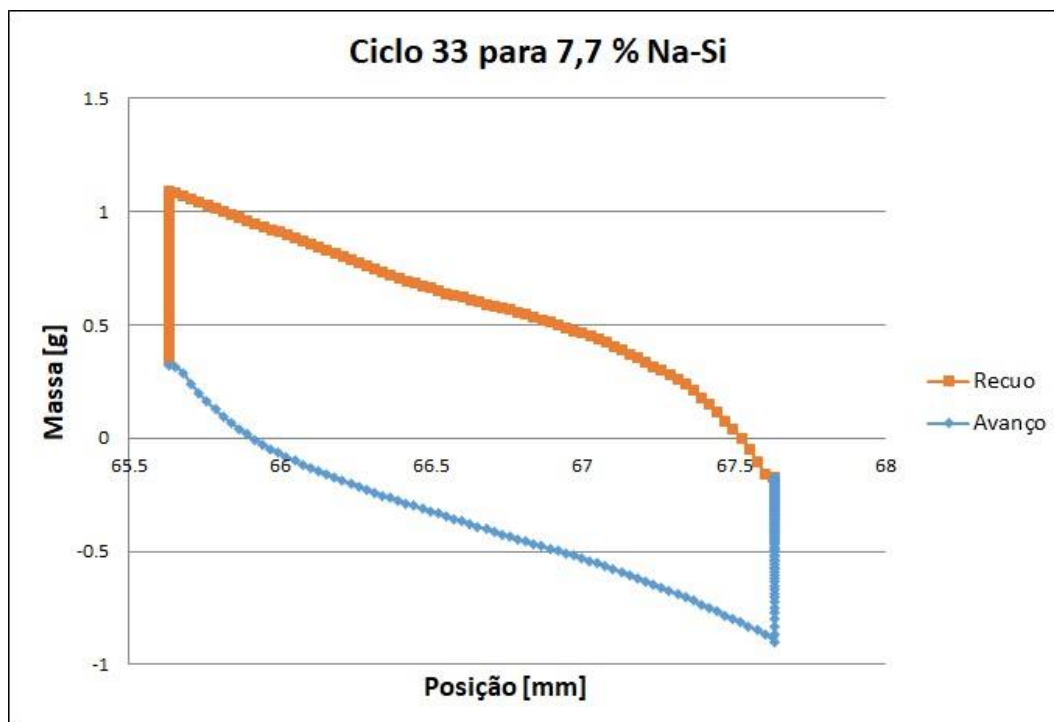


Figura 35: Ciclo 33 da amostra de 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M

Com a transformação completa em gel, a placa usada no experimento forma um vão na amostra e passa a fazer os percursos de avanço e recuo com pouca resistência. Portanto, a área do gráfico volta a ser mínima. Podemos ver um exemplo na Figura 36, onde é mostrado o ciclo 70 da mesma amostra.

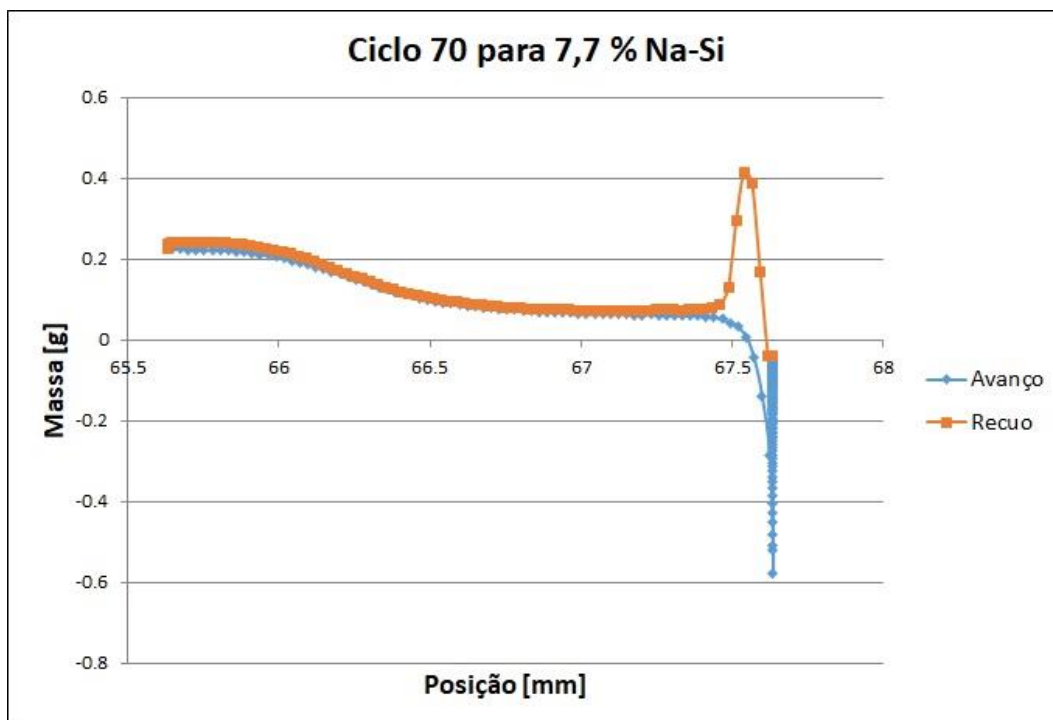


Figura 36: Ciclo 70 da amostra de 7,7 % de Na-Si com 15 % de HCl 2M

Com objetivo de avaliar a resistência para cada concentração de silicato de sódio, foram realizados três experimentos de cada. Os gráficos das áreas entre as curvas de avanço e recuo em função do número de ciclos estão apresentados nas Figura 37, Figura 38, Figura 39 e Figura 40 a seguir.

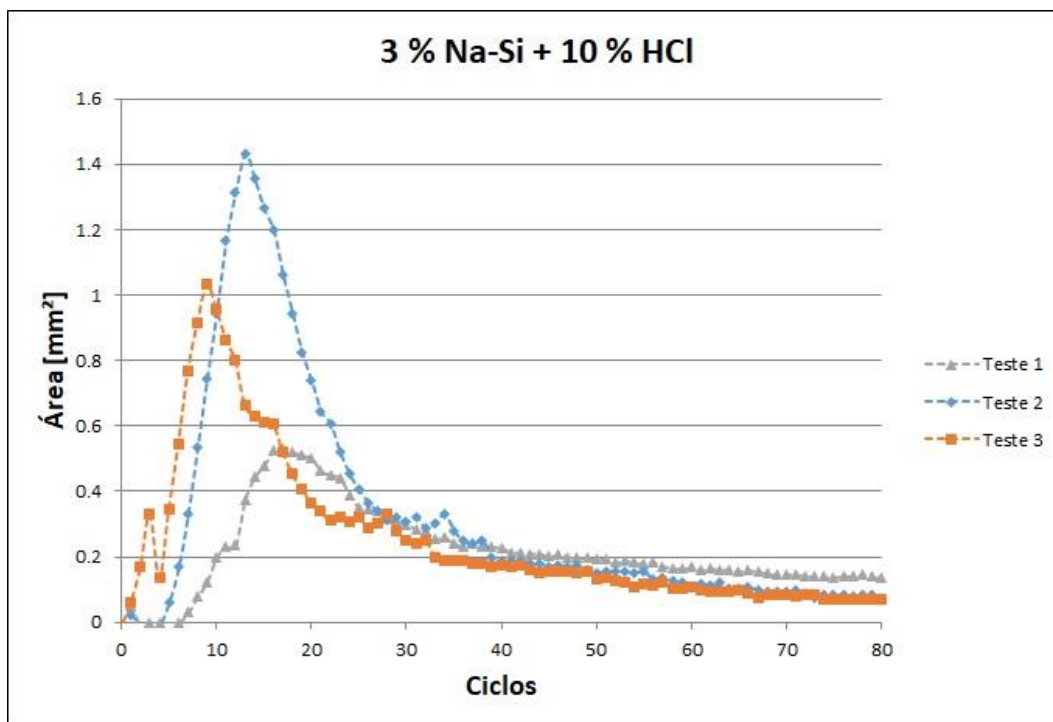


Figura 37: Gráfico da área em função do número de ciclos para 3 % Na-Si com 10 % HCl 2M

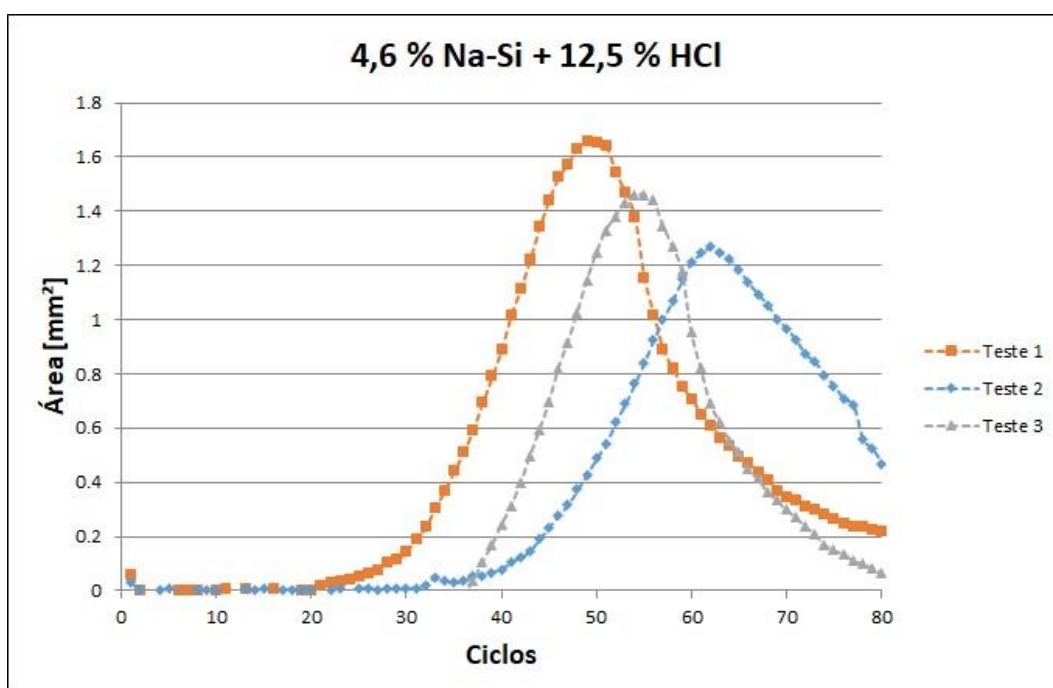


Figura 38: Gráfico da área em função do número de ciclos para 4,6 % Na-Si com 12,5 % HCl 2M

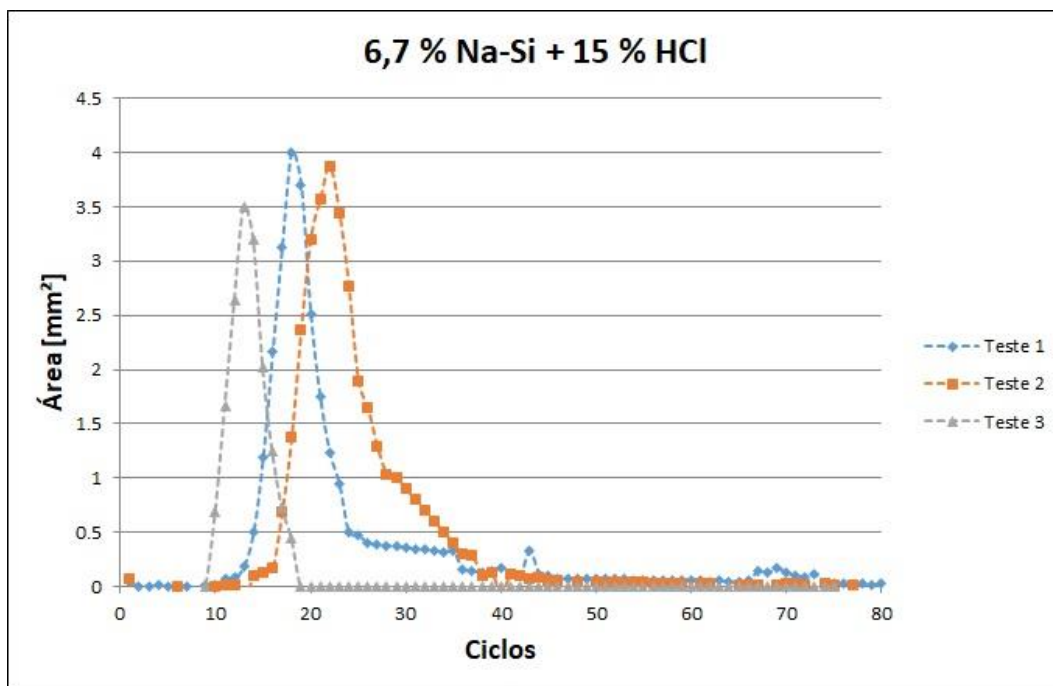


Figura 39: Gráfico da área em função do número de ciclos para 6,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M

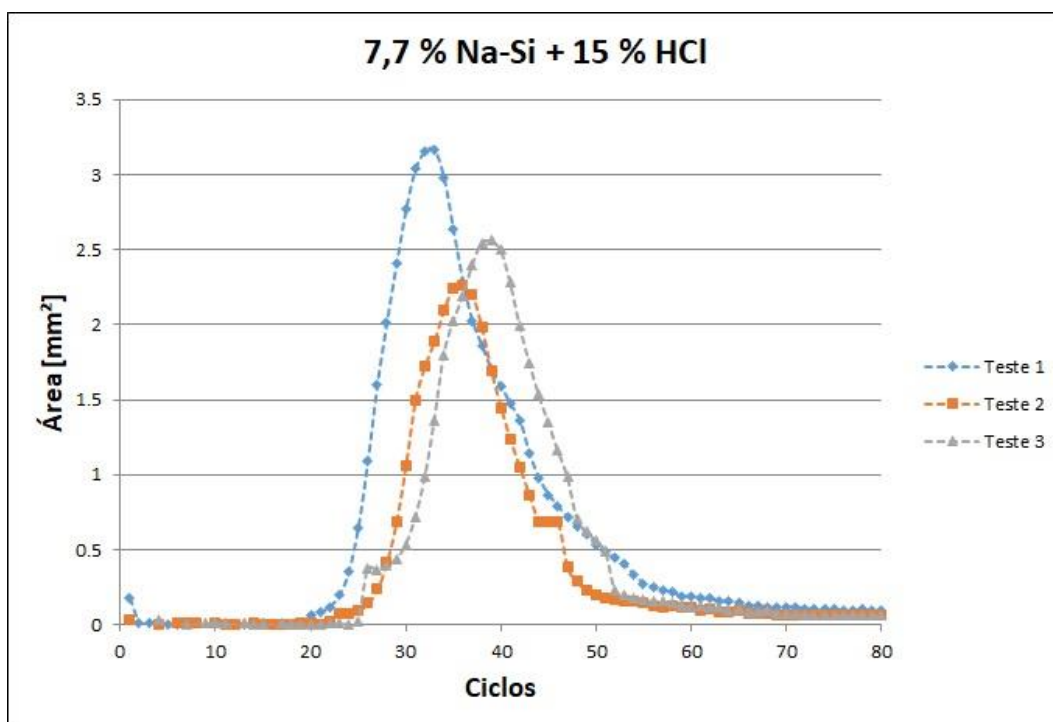


Figura 40: Gráfico da área em função do número de ciclos para 7,7 % Na-Si com 15 % HCl 2M

Podemos observar que todas as amostras de Na-Si demonstram comportamentos parecidos no qual a área começa a aumentar, atinge um valor

máximo e depois passa a diminuir. Portanto, há repetibilidade de comportamento nos testes realizados.

A seguir podemos ver as imagens dos diferentes estágios da amostra de silicato de sódio, nas Figura 41, Figura 42 e Figura 43:

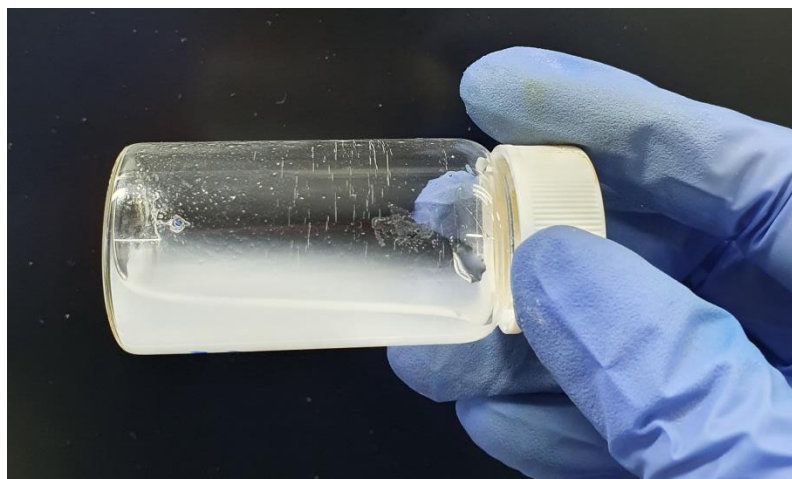


Figura 41: Amostra de silicato de sódio no estado líquido, anterior à formação de gel

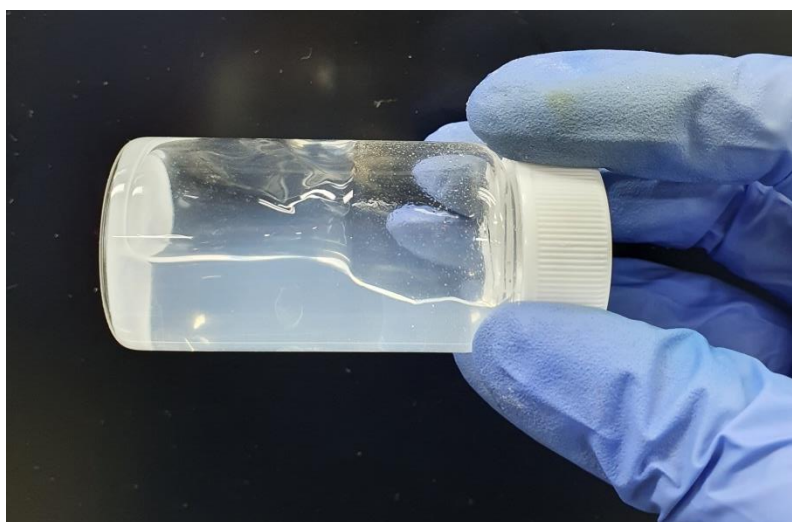


Figura 42: Amostra de silicato de sódio em um estado de princípio de formação de gel

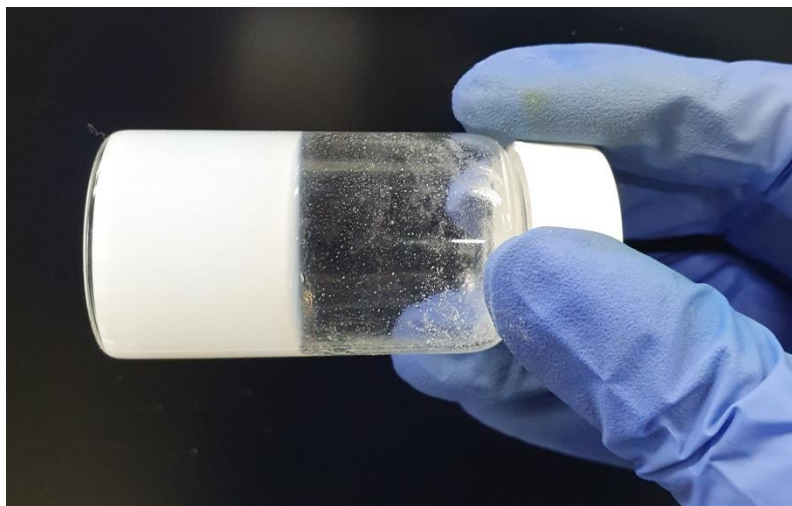


Figura 43: Amostra de silicato de sódio após a completa transformação em gel

A Tabela 5 confirma os resultados obtidos na seção 4.1 de que não é possível obter um padrão de tempo de gelificação em função da concentração de silicato de sódio. Podemos interpretar o ciclo em que se atinge a maior área como o momento em que houve completa transformação em gel e, conseqüentemente, demanda de maior força para penetrar na amostra. Para cada concentração individualmente, o ciclo em que se atinge maior área é próximo nos três testes, indicando repetibilidade dos resultados. Como cada ciclo possui 100 segundos, podemos estimar o tempo médio de transformação em gel para cada amostra.

Tabela 5: Resultados dos testes de força de penetração para cada concentração de Na-Si

Na-Si [%]	Teste	Área [mm ²]	Média das Áreas [mm ²]	Ciclo Quando se Atinge Maior Área	Tempo Médio Quando se Atinge Maior Área [s]
3	1	0,52	0,99	17	1300
	2	1,43		13	
	3	1,03		9	
4,6	1	1,63	1,44	48	5400
	2	1,24		61	
	3	1,46		54	
6,7	1	5,19	4,95	25	2600
	2	4,97		33	
	3	4,69		20	
7,7	1	3,16	2,63	32	3500
	2	2,19		36	
	3	2,55		38	

Analisando a Tabela 6, vemos que a força de penetração máxima ocorre na concentração de 6,7 % de silicato de sódio com 15 % de ácido clorídrico 2M. Para calcular a maior força, foi multiplicada a maior massa medida pelo tensiômetro de anel e placa, em kg, pela gravidade (9,81 m/s²).

Tabela 6: Forças de penetração para cada amostra de silicato de sódio

Na-Si [%]	Teste	Maior Força de Penetração Atingida [N]	Média da Maior Força [N]
3	1	0,005	0,009
	2	0,013	
	3	0,008	
4,6	1	0,015	0,016
	2	0,018	
	3	0,016	
6,7	1	0,056	0,055
	2	0,056	
	3	0,054	
7,7	1	0,021	0,018
	2	0,015	
	3	0,020	

Para cada concentração de silicato de sódio individualmente, os valores das forças nos três testes mostram-se próximos entre si, indicando que há uma repetibilidade dos resultados. O conhecimento dessas forças pode ser importante na aplicação do gel em campo, tanto visando o objetivo de conseguir quebrá-lo quanto o de mantê-lo no local desejado. Se o propósito for remover o gel do lugar em que está, pode-se aplicar um fluido em uma vazão que provoque uma força maior do que a máxima documentada na Tabela 6. Seguindo o mesmo raciocínio, caso o propósito seja mantê-lo no lugar, a força do fluido deve ser mantida menor que a documentada.

Analisando todos os resultados de caracterização do gel, percebemos que provavelmente a condição ótima é a formação a partir da concentração de 6,7 % de silicato de sódio. Isso porque os testes dessa amostra demonstram formar o gel mais forte, mesmo a uma taxa de cisalhamento mais alta. No entanto, há uma limitação na fabricação das microcápsulas, pois é difícil encapsular ácido clorídrico e manter a estrutura, dadas as suas propriedades corrosivas. Por conseguinte, a amostra escolhida para os testes da próxima seção foi o de concentração 3 % Na-Si, o qual demanda uma quantidade menor de ácido clorídrico para gelificar e, consequentemente, uma quantidade menor de microcápsulas.

4.4. Gelificação utilizando microcápsulas

Uma formulação líquida utilizando microcápsulas (Figura 5) tem como objetivo controlar o tempo de liberação do agente ativador e, consequentemente, melhorar o controle sobre o início do processo de gelificação.

O processo escolhido para o rompimento da membrana das cápsulas foi a diferença de pressão osmótica. A osmose é a passagem de solvente por uma membrana semipermeável para um meio mais concentrado. Já a pressão osmótica é a pressão que deve ser exercida sobre a solução de maior concentração para evitar que a osmose ocorra. Quando há um gradiente de pressão osmótica, o solvente passa para o meio mais concentrado, visando equilibrar a pressão. Este é o mecanismo utilizado para as microcápsulas liberarem o seu conteúdo: ao serem

expostas a um gradiente de pressão osmótica em um meio hipotônico, elas absorvem o solvente e incham até romperem o seu invólucro. As microcápsulas são compostas de um núcleo e uma casca; dentro há o agente ativador e, ao entrar em contato com a solução de silicato de sódio, as cápsulas se rompem por pressão osmótica e liberam o HCl para dar início ao processo de gelificação. O esquema está ilustrado na Figura 44. Desta forma, o início do processo de gelificação pode ser controlado pelas características das cápsulas, que irão determinar o tempo de rompimento da membrana quando as mesmas são expostas a uma determinada diferença de pressão osmótica.

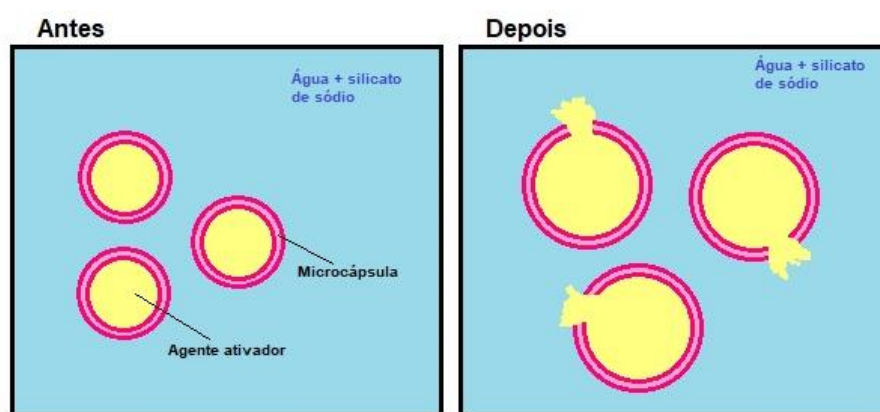


Figura 44: ilustração do esquema de utilização das microcápsulas para gelificar o silicato de sódio

Nos testes, foi utilizada a amostra de silicato de sódio com concentração de 3 %. As microcápsulas possuem aproximadamente 550 μm de diâmetro antes do início do experimento; e ficam suspensas em sacarose com alta concentração, para tornar mínimo o gradiente de pressão osmótica e evitar que elas absorvam ou liberem o conteúdo antes do contato com o silicato de sódio. Elas foram fabricadas em uma proporção de 10:1 de PDMS e agente reticulante.

As microcápsulas são coletadas em diversos *vials*, e correspondem a aproximadamente 0,35 % do volume total. Para utilizá-las no experimento, é necessário concentrá-las em um mesmo *vial*. Para isso, utiliza-se uma bomba de seringa com um tubo plástico, que extrai a sacarose a uma taxa de 5mL/min. O esquema está apresentado na Figura 45; e o *vial* com todas as microcápsulas concentradas é mostrado na Figura 46.

Um dos principais objetivos desse trabalho é a prova de conceito que o início do processo de gelificação pode ser longamente atrasado se o tempo de ruptura das cápsulas for muito maior do que o tempo de gelificação. Importante também verificar que o processo de gelificação ocorre após o rompimento das cápsulas.



Figura 45: Bomba de seringa extraindo a sacarose da amostra com microcápsulas



Figura 46: Vial com todas as microcápsulas, após remoção da sacarose

- Teste de força de penetração

Com as microcápsulas já concentradas, é adicionada a solução de silicato de sódio para dar início ao teste de força de penetração no tensiômetro. A amostra é mantida sob uma agitação de 180 rpm. Mesmo assim, as microcápsulas ficaram suspensas na superfície superior, como podemos observar na Figura 47.



Figura 47: Foto do experimento da amostra de Na-Si com microcápsulas no tensiômetro

Na Figura 48, podemos perceber que houve um aumento da força de penetração medida pelo tensiômetro, indicando que as microcápsulas começaram a liberar o conteúdo. No entanto, foi uma alteração pequena, o que demonstra que o tempo do teste deveria ser mais dilatado. Além disso, a gelificação ocorreu apenas na camada superior da amostra, em torno das microcápsulas, como pode ser observado na Figura 49. Por conta disto, decidiu-se por realizar testes de viscosidade no reômetro.

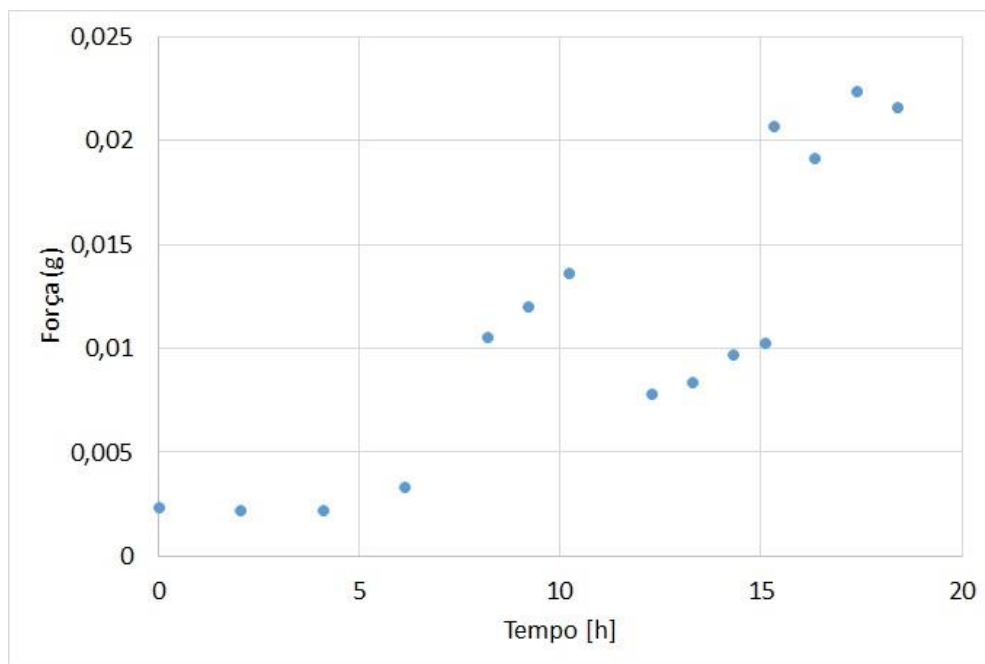


Figura 48: Gráfico de força de penetração em função do tempo no teste da amostra de silicato de sódio com microcápsulas



Figura 49: A gelificação ocorreu apenas na camada superior da amostra, em torno das microcápsulas

- Testes de viscosidade em função do tempo

Com as microcápsulas já concentradas, é adicionada a solução de silicato de sódio para dar início ao teste de viscosidade em função do tempo no reômetro, a uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} . Este teste foi repetido em intervalos de tempo determinados.

Em um primeiro experimento, a amostra foi deixada sob agitação magnética de 360 rpm, que era pausada por cinco minutos antes do início de cada teste de viscosidade. Foi retirada uma pequena amostra de 0,62 mL para cada medição. Eventualmente, as microcápsulas se aglomeraram e formaram o gel apenas em torno deste *cluster*, conforme mostrado na Figura 50.

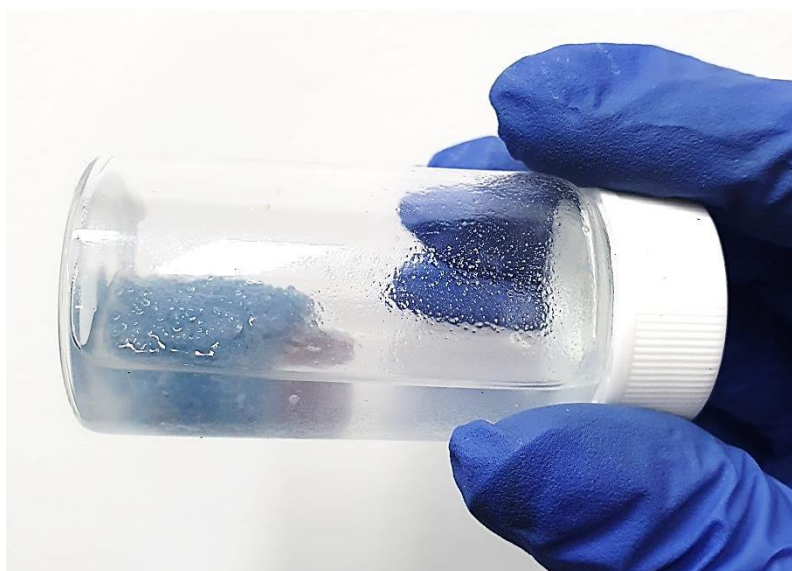


Figura 50: *Cluster* formado pelas microcápsulas e gel

O teste de viscosidade em função do tempo mostrou que houve a gelificação e que esta foi retardada com o uso das microcápsulas em comparação com os resultados obtidos na seção 4.1, em que o HCl foi adicionado diretamente à amostra. Como podemos observar na Figura 51, a viscosidade tornou-se alta após 50 horas de experimento.

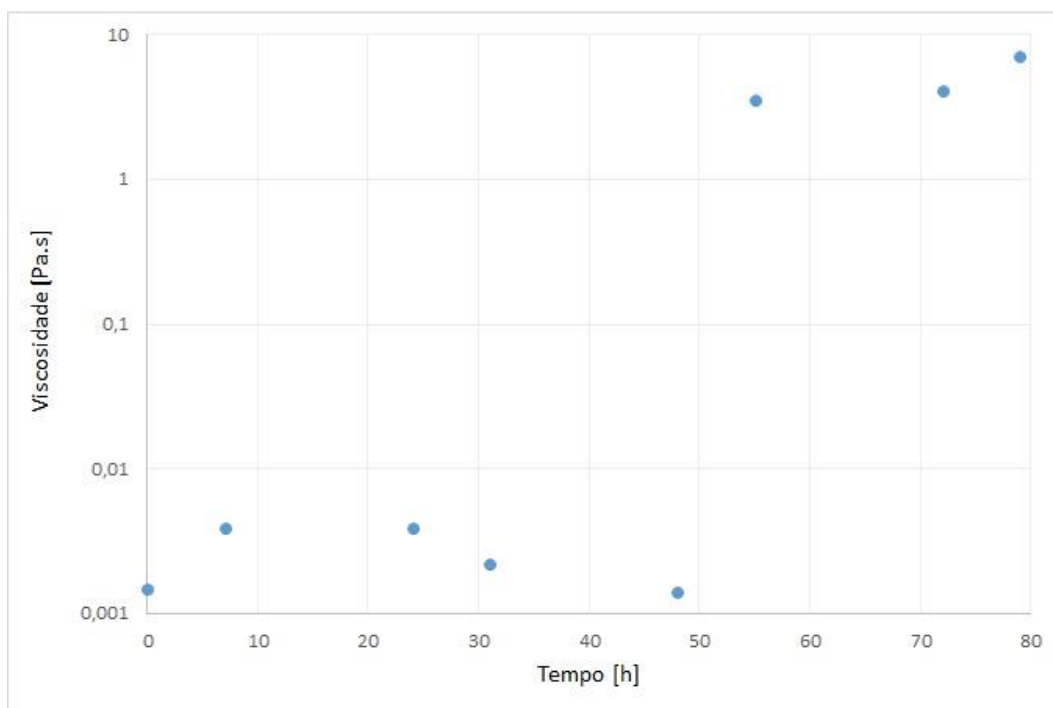


Figura 51: Teste de viscosidade em função do tempo da amostra de Na-Si com microcápsulas

- Teste conceitual de gelificação com microcápsulas

Com objetivo de evitar a formação do *cluster*, foi realizado um segundo experimento no qual, durante 10 dias, a solução de Na-Si com as microcápsulas foi mantida sob agitação magnética, a 360 rpm, ao longo de todo o tempo. Após cinco dias em que a amostra se manteve estática (tempo total decorrido de 15 dias), foi observado que toda a amostra tornou-se gel, conforme mostrado na Figura 52. Portanto, o ácido clorídrico foi liberado pelas microcápsulas e reagiu com o silicato de sódio, provocando a formação de gel. Porém, por conta do movimento constante da agitação magnética, não é possível perceber um aumento da viscosidade nos testes realizados no reômetro. Isso ocorre porque o gel não consegue se formar quando agitado, é necessário que a amostra fique estática para ocorrer a transformação.



Figura 52: Gel formado a partir do teste com microcápsulas

Estes resultados preliminares mostram que as microcápsulas possuem grande capacidade de aplicação para controle de liberação de conteúdo na formação do gel de silicato de sódio, pois retardam o início do processo de gelificação. No entanto, ainda são necessários novos estudos e testes para aprimorar o mecanismo.

Importante ressaltar que o tempo de rompimento pode ser controlado pelas características das cápsulas usadas, como a espessura da membrana, material e composição da membrana polimérica.

5. Conclusões

Um grande problema enfrentado pela indústria na extração de óleo é a presença de fraturas nos reservatórios, as quais formam caminhos preferenciais para o fluido de recuperação, deixando acúmulo de óleo. Uma alternativa para minimizar este problema é a utilização de gel de silicato de sódio para obstrução de caminhos preferenciais do fluido de recuperação, forçando-o a percorrer poros ainda não explorados. As principais vantagens do silicato de sódio são a facilidade de extraí-lo em caso de mau posicionamento e o fato de ser uma substância “verde” ambientalmente. No entanto, para que essa solução obtenha o resultado esperado, é necessário um controle muito bem feito do mecanismo de gelificação e do posicionamento do gel, a fim de evitar problemas.

Neste trabalho foram estudados o comportamento e a reologia do gel de silicato de sódio utilizando o ácido clorídrico como ativador. Foram realizados diferentes experimentos para fazer a caracterização do gel, algo que não é evidente. Além disso, foram executados testes conceituais de gelificação com microcápuas.

Os resultados mostraram que a diminuição do pH é um importante gatilho para a transformação em gel. Quanto maior a quantidade de ácido clorídrico adicionado à amostra, mais rápido ocorre a gelificação. Também foi possível observar que, em geral, uma taxa de cisalhamento mais alta provoca a “quebra” do gel mais rapidamente.

Foi comprovada a transformação em gel tanto nos testes com viscosidade rotacional quanto nos ensaios oscilatórios. Em todas as amostras, a viscosidade aumenta pelo menos cem vezes; e o módulo elástico supera o módulo viscoso, indicando que há formação de gel.

Os experimentos de força de penetração mostram comportamentos similares para as amostras, com um aumento da força medida até atingir um pico, seguida

da sua diminuição. Isto ocorre porque, enquanto a solução ainda é líquida, o esforço para penetrar é mínimo. Conforme a gelificação vai ocorrendo, este esforço vai aumentando até atingir um máximo, quando a transformação em gel está completa. Após isso, a placa forma um vão no gel e a força passa a diminuir novamente.

Não foi possível encontrar um padrão no tempo de gelificação em função da concentração de silicato de sódio por meio da viscosidade. Porém, os parâmetros estudados são importantes na aplicação do gel em campo, principalmente para mantê-lo no local adequado ou removê-lo em caso de mau posicionamento. Também são necessários na avaliação da quantidade de solução que será utilizada, visto que são aditivos químicos e seu transporte deve ser feito com cuidado.

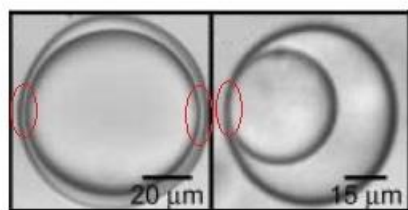
Os testes preliminares com microcápsulas demonstram que é possível utilizá-las para controle de liberação de conteúdo no processo de gelificação do silicato de sódio. Ainda é necessário aprimorar os experimentos para avaliar de maneira completa o comportamento das amostras de Na-Si com microcápsulas. Porém, foi comprovado que estas liberam o conteúdo e podem ser usadas para retardar a formação de gel a partir da solução de Na-Si.

5.1. Sugestões e próximos passos

Estudos com as microcápsulas contendo ácido clorídrico para este tipo de aplicação já foram iniciados. É necessário haver um bom controle de rompimento das mesmas para que seja aplicável em campo. Utilizando esse mecanismo, é provável que seja mais fácil controlar o processo de bloqueio do caminho preferencial do fluido de recuperação através do gel de silicato de sódio.

Seria interessante testar microcápsulas com um invólucro mais fino do que as utilizadas neste trabalho. Dessa forma, o rompimento das mesmas deve ser facilitado, bem como a liberação do agente ativador. Esta fabricação, no entanto, é difícil de ser realizada e demanda especialização e controle maiores.

Outra maneira de favorecer o rompimento é pela fabricação de microcápsulas excêntricas, forçando a formação de um ponto fraco no invólucro. Utada et. al [27] mostraram um exemplo, apresentado na Figura 53.



• Ponto fraco

Figura 53: Microcápsulas excêntricas. Fonte: Utada, 2005 [27]

Além disso, pode-se testar a fabricação de microcápsulas com uma proporção diferente de PDMS e agente reticulante, de 15:1, por exemplo. Com isso, o invólucro tende a ser menos rígido, o que pode favorecer o rompimento do mesmo. Ou obter o efeito contrário, aumentando sua elasticidade.

Com o desenvolvimento destes e outros testes, será possível avaliar a aplicabilidade das microcápsulas no controle de liberação do agente ativador, resultando em um processo de gelificação mais controlado. Os experimentos também são importantes para determinar o tipo de microcápsula a ser utilizado, bem como suas características. Dessa forma, esse mecanismo pode se tornar um importante aliado na indústria do petróleo e ser utilizado em campo, diminuindo a taxa de óleo residual nos reservatórios.

6. Bibliografia

- [1] MUSSE, A. P. S.; QUINTELLA, C. M. **Recuperação Avançada de Petróleo**. Universidade Federal da Bahia. Salvador.
- [2] FERREIRA, M. V. **AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO MELHORADA DE PETRÓLEO PARA CAMPOS MARÍTIMOS NO BRASIL: O CASO DA BACIA DE CAMPOS**. COPPE UFRJ. Rio de Janeiro. 2016.
- [3] LIMA, M. N. **Análise do Deslocamento de Óleo por Soluções Poliméricas em Microescala**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Rio de Janeiro. 2015.
- [4] CAJAZEIRAS, C. V. **ESTUDO DE PERFIL DE ESCOAMENTO MONOFÁSICO DE UM SISTEMA INJETOR DE ÁGUA EM CAMPOS DE PETRÓLEO POR SIMULAÇÕES ESTACIONÁRIAS**. Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro. 2018.
- [5] SANTOS, P. É. **Métodos de Recuperação Secundária Convencionais**. Cadernos de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas. [S.l.]. 2010.
- [6] PHAM, L. T.; HATZIGNATIOU, D. G. Rheological evaluation of a sodium silicate gel system for water management in mature, naturally-fractured oilfields. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Stavanger, Dezembro 2015. 218-233.
- [7] BONNET, E. et al. SCALING OF FRACTURE SYSTEMS IN GEOLOGICAL MEDIA. **Reviews of Geophysics**, v. 39, p. 347–383, 1999.
- [8] GENESIS, G. **Estudo Numérico dos Efeitos das Fraturas em Reservatórios de Petróleo**. Universidade Federal Rural de Pernambuco. [S.l.]. 2018.
- [9] PORTWOOD, J. T. Lessons Learned from Over 300 Producing Well Water Shut-off Gel Treatments. **SPE Annual Technical Conference and**

Exhibition, Oklahoma City, 28-31 Março 1999.

- [10] SIMJOO, M. et al. Polyacrylamide gel polymer as water shut-off system: preparation and investigation of physical and chemical properties in one of the Iranian oil reservoirs conditions. **Iram J. Chem.** 99-108.
- [11] COSTA, D. O.; LOPEZ, J. C. **Tecnologia dos Métodos de Controle de Poço e Blowout**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2011.
- [12] DE CASTRO, C. B.; MARTINS, L. D. A.; FERREIRA, G. D. S. **As Relações Entre os Acidentes na Indústria de Petróleo e o Desenvolvimento das Normas e Marcos Regulatórios Associados: um Estudo Exploratório**. Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro.
- [13] BJORN, B. et al. Development and Evaluation of a New Environmentally Acceptable Conformance Sealant. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, Noordwijk, 7-10 Junho 2011.
- [14] LAKATOS, I. et al. Application of Silicate-Based Well Treatment Techniques at the Hungarian Oil Fields. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, Houston, 3-6 Outubro 1999.
- [15] VINOT, B.; SCHECHTER, R. S.; LAKE, L. W. Formation of water-soluble silicate gels by the hydrolysis of a diester of dicarboxylic acid solubilized as microemulsions. **SPE Reserv. Eng.**, 4, 1989. 391-397.
- [16] NASR-EL-DIN, H. A.; TAYLOR, K. C. Evaluation of sodium silicate/urea gels used for water shut-off treatments. **J. Pet. Sci. Eng.**, 48, 2005. 141-160.
- [17] SKRETTINGLAND, K. et al. Snorre In-depth Water Diversion Using Sodium Silicate-Single Well Injection Pilot. **SPE Improved Oil Recovery Symposium**, Tulsa, 14-18 Abril 2012.
- [18] HATZIGNATIOU, D. G.; HELLEREN, J.; STAVLAND, A. Numerical Evaluation of Dynamic Core-Scale Experiments of Silicate Gels for Fluid Diversion and Flow-Zone Isolation. **SPE Production and Operations**, 29,

Maio 2014. 122-138.

- [19] STAVLAND, A. et al. In-Depth Water Diversion Using Sodium Silicate – Preparation for Single Well Field Pilot on Snorre. **16th European Symposium on Improved Oil Recovery**, Cambridge, 12-14 Abril 2011.
- [20] AN-PENG, T. A theory for polymerization of silica acid. **Sci. Sin.**, 1963. 1311-1320.
- [21] HAMOUDA, A. A.; AMIRI, H. A. Factors Affecting Alkaline Sodium Silicate Gelation for In-Depth Reservoir Profile Modification. **Energies**, Stavanger, 7, Janeiro 2014. 568-590.
- [22] PHAM, L. T.; HATZIGNATIOU, D. G. Rheological evaluation of a sodium silicate gel system for water management in mature, naturally-fractured oilfields. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Stavanger, v. 138, p. 218-233, May 2015.
- [23] HATZIGNATIOU, D. G.; GISKE, N. H. Sodium silicate gelants for water management in naturally fractured hydrocarbon carbonate formations. **Chemical Engineering Research and Design**, Houston, 132, Julho 2017. 40-56.
- [24] MICHELON, M.; LEOPÉRCIO, B. C.; CARVALHO, M. S. Microfluidic production of aqueous suspensions of gellan-based microcapsules containing hydrophobic compounds. **Chemical Engineering Science**, Rio de Janeiro, v. 211, Outubro 2019.
- [25] AMSTAD, E. Capsules: Their Past and Opportunities for Their Future. **ACS Macro Letters**, Lausanne, p. 841-847, 2017.
- [26] DO NASCIMENTO, D. F. et al. Flow of Tunable Elastic Microcapsules through Constrictions. **Scientific Reports**, Rio de Janeiro, v. 7, Setembro 2017.
- [27] UTADA, A. S. et al. Monodisperse Double Emulsions Generated from a

Microcapillary Device. **Science**, v. 308, p. 537-541, Abril 2005.

- [28] CHEN, P. W.; ERB, R. M.; STUART, A. R. Designer Polymer-Based Microcapsules Made Using Microfluidics. **Langmuir**, Zurich, v. 22, p. 144-152, Novembro 2011.
- [29] DATTA, S. S. et al. Double Emulsion Templated Solid Microcapsules: Mechanics And Controlled Release. **Advanced Materials**, Cambridge, v. 26, p. 2205–2218, 2014.
- [30] COSTA, C. M. **Caracterização Reológica de Fluidos Complexos**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Rio de Janeiro.
- [31] OLIVEIRA, P. R. D. **Método dos Trapézios**. Disponível em: <<http://www.raymundodeoliveira.eng.br/Trapezios.htm>>. Acesso em: 20 Fevereiro 2021.