

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Nanoemulsão Estabilizada com Quitosana Modificada e  
Nanocelulose Aplicadas na Recuperação Avançada de  
Petróleo**

**Modified Chitosan and Nanocellulose Stabilized Nanoemulsion with  
Application in Enhanced Oil Recovery**

**Roberta Tristão Pinto**

**Tese de Doutorado em Química**

**VITÓRIA  
2025**

Roberta Tristão Pinto

Nanoemulsão Estabilizada com Quitosana Modificada e  
Nanocelulose Aplicados na Recuperação Avançada de Petróleo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutora em Química.

**Área de Concentração:** Química.

**Linha de Pesquisa:** Química Orgânica

**Orientador:** Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior

**Coorientador:** Prof. Dr. Andreas Nascimento

**VITÓRIA**

**2025**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

T838n Tristão Pinto, Roberta, 1993-  
Nanoemulsão Estabilizada com Quitosana Modificada e Nanocelulose Aplicadas na Recuperação Avançada de Petróleo / Roberta Tristão Pinto. - 2025.  
133 p. : il.

Orientador: Valdemar Lacerda Júnior.  
Coorientador: Andreas Nascimento.  
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Biopolímeros. 2. Síntese orgânica. 3. Nanopartículas. 4. Petróleo. 5. Celulose. I. Lacerda Júnior, Valdemar. II. Nascimento, Andreas. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54


---

# Nanoemulsão Estabilizada com Quitosana Modificada e Nanocelulose Aplicados na Recuperação Avançada de Petróleo

Roberta Tristão Pinto


Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Aprovada em 01/04/2025 por:

Documento assinado digitalmente  
 VALDEMAR LACERDA JUNIOR  
Data: 01/04/2025 18:43:20-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior  
Orientador(a)  
UFES

Documento assinado digitalmente  
 LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS  
Data: 02/04/2025 10:55:56-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos  
UFBA

Documento assinado digitalmente  
 LORRAINE LOUISE GRECO CAVALCANTI DE ARAI  
Data: 02/04/2025 13:27:58-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof.(a) Dra. Lorraine Louise Greco Cavalcanti de Araujo  
UFRJ

Documento assinado digitalmente  
 VAGNER TEBALDI DE QUEIROZ  
Data: 02/04/2025 10:15:30-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Vagner Tebaldi de Queiroz  
UFES

Documento assinado digitalmente  
 ALVARO CUNHA NETO  
Data: 02/04/2025 13:54:08-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto  
UFES

Universidade Federal do Espírito Santo  
Vitória, abril de 2025

Aos meus pais, irmão e esposo por todo amor, apoio e incentivo incondicional ao longo da minha trajetória. Aos amigos e familiares, que sempre acreditaram em mim e me motivaram nos momentos mais desafiadores. Esta conquista é de todos vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Elissandra e Roberto, por todo apoio nesta jornada. Ao meu irmão Gustavo, por todo carinho e parceria.

Agradeço ao meu esposo, Victor. Pela paciência, companheirismo e amparo em tantos momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior, por ser essencial em minha formação, dando todo suporte e apoio. Ao meu coorientador Prof. Dr. Andreas Nascimento pelo apoio.

Aos membros da banca de qualificação e defesa, que gentilmente aceitaram o convite para participar da avaliação e contribuíram para este trabalho.

Aos meus queridos amigos do LabPetro Thays, Clara, Ramon, Eliomar, Karol, Carla, Milena, Erica, Kelly, Marla e Valéria pelos bons momentos, apoio e risadas.

Aos alunos do laboratório CMVV, do Ifes Vila Velha, pelo auxílio nas análises de IFT e ângulo de contato. Aos técnicos Daniel e Guto, pelas análises de DRX, TGA e RMN. Ao Tonny e Prof. Cleocir pelo auxílio no desenvolvimento da bancada experimental. A Kelly, Valéria e Guilherme, pelas análises de reologia, DLS e potencial zeta no LabReo.

A minha amiga Karla, por todo seu apoio e amizade. Agradeço por toda orientação, parceria, companheirismo e ensinamentos durante esta jornada.

Ao Prof. Dr. Cleocir, por contribuir com o desenvolvimento desta pesquisa, ajudando com análises, dúvidas e ensinamentos. Ao Prof. Dr. Oldrich Joel, que me ensinou sobre esta nova linha de pesquisa e contribuiu com seu conhecimento. Ao Prof. Dr. Álvaro, por todo suporte no laboratório e fornecimentos de amostras.

Ao grupo PRH 53.1, pelo apoio contínuo, pelos valiosos seminários, palestras e pelo acompanhamento essencial ao longo desta jornada.

Ao LabPetro por toda sua infraestrutura e recursos, em especial ao Laboratório Multiusuários de Instrumentação – LabMInst-Ufes (Acordo técnico de cooperação N° 5900.0112399.19.9 e FAPES N° 08/2021) pelas análises de FTIR e TGA. Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear pelas análises de RMN do estado sólido. Ao Laboratório de Polímeros (LabPol) pelas análises de tensão superficial e bancada experimental. Ao Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRÁS) pelas análises fornecidas.

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Biomoleculares (LABIOM) pelas análises de DLS e potencial zeta. Aos DRX e TGA obtidos pelo LMC e LPT/Ufes (Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos/Laboratório de Plasma Térmico). Ao LabReo pelas análises de reologia, DLS e potencial zeta. Ao laboratório Centro Multiusuário para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (IFES) pelas análises de tensão interfacial e molhabilidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo.

A todos os docentes e funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo.

Por fim, meus sinceros agradecimentos a UFES, FAPES, FAPESP, Petrobras, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação (MCTI) por meio ao Programa ANP de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo e Gás Gás – PRH-ANP/MCTI, em especial PRH-ANP 53.1 UFES, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém  
ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação da molhabilidade de um sistema óleo/água/rocha. .	27
<b>Figura 2.</b> Tipos de recuperação de petróleo e comportamento da produção por tempo. ....	29
<b>Figura 3.</b> Reação de desacetilação da quitina.....	33
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da estrutura básica dos surfactantes.	35
<b>Figura 5.</b> Estrutura química da celulose e representação das interações de hidrogênio inter e intramolecular. ....	39
<b>Figura 6.</b> Representação da estrutura da celulose em biomassa vegetal com lignina e hemicelulose e representação esquemática da produção de CNCs e CNFs. ....	40
<b>Figura 7.</b> Aceitadores comuns de ligações de hidrogênio e doadores de ligações de hidrogênio usados para preparação de DES.....	41
<b>Figura 8.</b> Esquema que ilustra a produção de nanoemulsão pelo método de ultrassonicação. Inicialmente, são formadas ondas acústicas que criam bolhas de cavitação. Essas bolhas implodem e colapsam, causando altas tensões de cisalhamento localizadas, capazes de quebrar gotículas de emulsão em gotículas de tamanho nano (a). O mecanismo de quebra de gotas ocorre quando a bolha estoura na região interfacial. A bolha de ar fica presa na interface óleo-água (b1), o filme de óleo é drenado (b2) antes que a bolha estoure. Uma vez que a bolha estoura (b3), forma-se uma pequena cavidade, com a erupção de gotículas de emulsão (<100 nm) na fase aquosa (b4). ....	46
<b>Figura 9.</b> Esquema de vários mecanismos de desestabilização de nanoemulsões.....	48
<b>Figura 10.</b> Imagem ilustrativa da película de óleo em rocha molhada por óleo. ....	51
<b>Figura 11.</b> Imagem ilustrativa de óleo em beco sem saída e sua recuperação com injeção de água (a), injeção de espuma de CO <sub>2</sub> (b) e injeção de espuma de CO <sub>2</sub> estabilizada por material particulado (c, d) <sup>107</sup> . ....	52
<b>Figura 12.</b> Imagem ilustrativa de óleo preso na garganta dos poros em rocha molhada com água (a) e molhada com óleo (b) em micromodelos.....	53
<b>Figura 13.</b> Imagem ilustrativa de aglomerados de óleo residual: regiões cinzas e pretas em (a,b) e regiões vermelhas em (c,d).....	53

<b>Figura 14.</b> Imagem ilustrativa de gota de óleo presa.....	54
<b>Figura 15.</b> Mecanismo de alteração da molhabilidade para surfactantes catiônicos com formação de pares iônicos entre o monômero catiônico e os grupos aniônicos do óleo bruto (a). Representação esquemática da estruturação de nanopartículas formando filme em cunha, resultando em um gradiente de pressão estrutural de separação (b).....	56
<b>Figura 16.</b> Curvas reológicas do fluido newtoniano, fluido plástico, fluido pseudoplástico e fluido dilatante. ....	58
<b>Figura 17.</b> Razão de mobilidade de um processo de inundação de água ( $M > 1,0$ ) (a) e processo de inundação de polímero ( $M \leq 1,0$ ) (b).....	59
<b>Figura 18.</b> Rota sintética para obtenção de NaP-CMQ a partir da quitosana. .	61
<b>Figura 19.</b> Fibra bruta do pseudocaule da banana após o processo de coleta, secagem, moagem, branqueamento, hidrólise, diálise e sonicação. ....	66
<b>Figura 20.</b> Representação esquemática para síntese das nanoemulsões. ....	73
<b>Figura 21.</b> Testemunho sintético de rocha carbonática .....	76
<b>Figura 22.</b> Esquema da bancada experimental. ....	77
<b>Figura 23.</b> Espectro de FTIR da quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ.....	82
<b>Figura 24.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS da quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ.....	83
<b>Figura 25.</b> Termogramas de TGA (a) e DTG (b) para quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ.....	84
<b>Figura 26.</b> Imagens MEV de quitosana (a), NaO-CMQ (b) e NaP-CMQ (c). Todas as imagens foram tiradas com tensão de aceleração de 2 ou 3 kV com barras de escala de 5 $\mu\text{m}$ e ampliação de 10,00 K. ....	85
<b>Figura 27.</b> Regressão linear para viscosidades reduzidas e inerente em função da concentração de NaP-CMQ. ....	86
<b>Figura 28.</b> Etapas de preparação do pseudocaule da bananeira. (a) Pseudocaule in natura; (b) Pseudocaule cortado e seco; (c) Pseudocaule moído em pó.....	88
<b>Figura 29.</b> Processamento do pseudocaule da bananeira após tratamento alcalino. (a) Mistura em aquecimento durante o tratamento alcalino; (b) Solução de “licor negro” rico em lignina obtida após o tratamento; (c) Resíduo sólido de fibra bruta tratada após separação.....	88
<b>Figura 30.</b> Processo de branqueamento da fibra do pseudocaule da bananeira.	

(a) Meio reacional antes da adição do agente de branqueamento; (b) Mistura em aquecimento após a adição do agente de branqueamento; (c) Fibra branqueada obtida após o tratamento.....	89
<b>Figura 31.</b> Etapas do processo de hidrólise para obtenção de nanocristais de celulose (CNC). (a) Meio reacional durante a hidrólise com DES ácido; (b) Suspensão obtida após centrifugação, com CNC disperso e precipitado no fundo, referente a celulose que não reagiu; (c) Diálise para remoção de impurezas e ajuste do pH; (d) Tratamento ultrassônico em banho de gelo; (e) Efeito Tyndall observado ao passar um feixe de laser através da suspensão de CNC, comparado com um tubo contendo apenas água, onde o efeito Tyndall não é visível. ....	90
<b>Figura 32.</b> Espectro de FTIR da fibra bruta (FBB) (a) e fibra de celulose após o processo de branqueamento para remoção de lignina (CMC) (b).....	91
<b>Figura 33.</b> Espectro de FTIR da celulose nanocristalina após hidrólise (CNC). ....	92
<b>Figura 34.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C CP/MAS da FBB, FBT e CMC.....	93
<b>Figura 35.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C CP/MAS da CNC.....	94
<b>Figura 36.</b> Difratoograma de DRX (a) e índice de cristalinidade (b) para a fibra bruta (FBB), fibra tratada com DES alcalino (FBT), fibra de celulose após o processo de branqueamento para remoção de lignina (CMC) e celulose nanocristalina após hidrólise e tratamento mecânico (CNC).....	95
<b>Figura 37.</b> Micrografias de fibra bruta - FBB (a), fibra tratada - FBT (b) e celulose branqueada/deslignificada ou celulose microcristalina - CMC (c). ....	95
<b>Figura 38.</b> Imagens MEV da morfologia das amostras de CNC, realizadas com tensão de aceleração de 10 kV com barras de escala de 100 (a) e 200 nm (b) e ampliação de 2,00 K.....	96
<b>Figura 39.</b> Curvas TGA, DTG e DSC da CNC. ....	97
<b>Figura 40.</b> Imagens DLS (a) e curva de potencial zeta (b) da CNC.....	98
<b>Figura 41.</b> O diâmetro médio de gotículas de sistemas de nanoemulsão obtidos a partir de espalhamento dinâmico de luz (DLS) com alterações nas concentrações de NaP-CMQ 0,05 % (a), NaP-CMQ 0,1 % (b) e NaP-CMQ 0,15 % (c). ....	99
<b>Figura 42.</b> O diâmetro médio de gotículas de sistemas de nanoemulsão obtidos a partir de espalhamento dinâmico de luz (DLS) contendo 0,1 % de NaP-CMQ e	

com variação nas concentrações de CTAB 0,05 % (a), CTAB 0,1 % (b) CTAB 0,15 % (c).....	100
<b>Figura 43.</b> O diâmetro médio de gotículas de sistemas de nanoemulsão obtidos a partir de espalhamento dinâmico de luz (DLS) contendo 0,1 % de NaP-CMQ + 0,1 % CTAB e com variação nas concentrações de CNC 0,05 % (a), CNC 0,07 % (b) e CNC 0,1 % (c).....	101
<b>Figura 44.</b> Medida de potencial zeta das nanoemulsões.....	105
<b>Figura 45.</b> Imagens de comportamento de fase dos sistemas de emulsões em intervalos regulares a 70 °C para (a) NaP-CMQ 0,10% (b) NaP-CMQ 0,10% + CTAB 0,1% e (c) NaP-CMQ 0,10% + CTAB 0,1% + CNC 0,1%. .....	106
<b>Figura 46.</b> Medida de tensão superficial das nanoemulsões à 25 °C e 60 °C. ....	107
<b>Figura 47.</b> Valores de tensão interfacial para nP2 (0,1% NaP-CMQ), nPS5 (0,1% NaP-CMQ + 0,1% CTAB) e nPSN9 (0,1% NaP-CMQ + 0,1% CTAB + 0,1% CNC). ....	109
<b>Figura 48.</b> Variação do ângulo de contato em função do tempo (a) e perfis de gotas sésseis dos sistemas nanoemulsionados para nP2 (0,1 % NaP-CMQ), nPS5 (0,1 % NaP-CMQ + 0,1 % CTAB) e nPSN9 (0,1 % NaP-CMQ + 0,1 % CTAB + 0,1 % CNC) em superfície de rocha carbonática saturada com óleo em diferentes intervalos de tempo. ....	110
<b>Figura 49.</b> Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para (a) e tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de cisalhamento (b) para NaP-CMQ 0,05 %, NaP-CMQ 0,10 % e NaP-CMQ 0,15 %.....	112
<b>Figura 50.</b> Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para (a) e tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de cisalhamento (b) para NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,05 % NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,1 % e NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,15 %. .....	113
<b>Figura 51.</b> Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para (a) e tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de cisalhamento (b) para NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,15 % + CNC 0,05 %, NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,15 % + CNC 0,07 % e NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,15 % + CNC 0,1 % . .....	113
<b>Figura 52.</b> Imagens em diferentes intervalos de tempo demonstrando o comportamento da miscibilidade do petróleo bruto a 70 °C para (a) NaP-CMQ 0,10% (b) NaP-CMQ 0,10% + CTAB 0,1% e (c) NaP-CMQ 0,10% + CTAB 0,1% + CNC 0,1%. ....	115

**Figura 53.** Gráfico comparativo da eficiência de recuperação para injeção convencional (salmoura) e nanoemulsões nP2, nPS5 e nPSN9..... 118

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificação do petróleo de acordo com o Grau API.....	23
<b>Tabela 2.</b> Análise elementar de quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ por Análise Elementar.....	86
<b>Tabela 3.</b> Caracterização química da fibra bruta do pseudocaule da banananeira. ....	87
<b>Tabela 4.</b> Nomenclaturas e composições das nanoemulsões formuladas. Cada amostra foi nomeada de acordo com a composição específica de NaP-CMQ, CTAB e CNC.....	98
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros físico-químicos das nanoemulsões imediatamente após a preparação e após 30 dias de armazenamento. São apresentados os valores de Índice de Polidispersidade (Pdl), pH inicial e após 30 dias, além da condutividade elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) medida nos mesmos períodos. ....	102
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros reológicos obtidos pela modelagem das nanoemulsões. ....	111
<b>Tabela 7.</b> Descrição das propriedades dos testemunhos sintéticos de rocha carbonática e suas especificações geométricas. ....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**API** - *American Petroleum Institute*

**ASP** - Álcali/surfactante/polímero

**c.m.c.** - Concentração micelar crítica

**CNC** - Celulose nanocristalina

**CNF** - Celulose nanofibrilada

**CTAB** - Brometo de cetiltrimetilamônio

**DES** - *Deep eutetic solvente*

**EOR** - *Enhanced oil recovery*

**FE-MEV** - Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo

**FA** - Fase aquosa

**FO** - Fase orgânica

**FR** - Fator de Recuperação

**FTIR** - Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

**HBA** - *Hydrogen Bond Acceptor*

**HBD** - *Hydrogen Bond Donor*

**HMPA** - Poliacrilamida parcialmente hidrolisada

**IFT** - Tensão interfacial

**NaO-CMQ** - Carboximetilquitosana de sódio

**NaP-CMQ** - Palmitoil-carboximetilquitosana de sódio

**NC** - Nanocelulose

**NP** - Nanopartícula

**OOIP** - Óleo original *in place*

**PdI** - Índice de polidispersão

**RMN de <sup>13</sup>C** - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono do estado sólido

**SDS** - Dodecil sulfato de sódio

**TGA** - Análise Termogravimétrica

**XRD** - Análise de difração de raios X

## RESUMO

No cenário atual de esgotamento das reservas de petróleo, a injeção química é uma técnica vital de recuperação avançada de petróleo (EOR). Esta pesquisa apresenta uma abordagem para o desenvolvimento de fluido de recuperação de petróleo por meio de investigações experimentais e descrições mecanísticas de sistemas nanoemulsionados. As nanoemulsões foram estabilizadas por um surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), um polímero anfifílico aniônico sintetizado a partir da quitosana (NaP-CMQ) e nanopartículas de celulose (CNC) extraídas do pseudocaule da bananeira. Os compostos utilizados foram submetidos a uma caracterização abrangente. As propriedades físico-químicas das nanoemulsões incluem tensão superficial, pH, condutividade, tamanho das gotículas (DLS), potencial zeta, comportamento reológico, comportamento de fase, IFT, molhabilidade e miscibilidade com o petróleo bruto. Os resultados de DLS confirmaram a formação de gotículas nanométricas de óleo (<500 nm) na fase de nanoemulsão para todos os sistemas. As nanoemulsões estabilizadas com polímero e surfactante foram mais eficientes em reduzir a IFT (1,88 mN/m), enquanto as nanoemulsões estabilizadas por polímero/surfactante e nanopartícula promoveram maior alteração da molhabilidade (19°). Experimentos reológicos demonstraram comportamento pseudoplástico para as nanoemulsões por meio do ajuste de parâmetros de fluxo pelo modelo de lei de potência. Estudos de emulsificação do petróleo bruto revelaram uma miscibilidade favorável com as nanoemulsões a 70°C, com interações sinérgicas entre polímero, surfactante e nanopartícula. O fator de recuperação foi de 48,1 % de óleo original *in place* (OOIP) para nanoemulsão estabilizada com NaP-CMQ+CTAB+CNC. Em suma, as nanoemulsões desenvolvidas apresentam características físico-químicas e de estabilização promissoras para aplicação em EOR.

**Palavras-Chave:** Injeção química. Surfactante polimérico. Nanocelulose. Comportamento miscível. Fluido pseudoplástico.

## ABSTRACT

In the current scenario of petroleum reserve depletion, chemical injection is a vital technique for enhanced oil recovery (EOR). This article presents an approach for developing an oil recovery fluid through experimental investigations and mechanistic descriptions of nanoemulsified systems. The nanoemulsions were stabilized by a cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), an anionic amphiphilic polymer synthesized from chitosan (NaP-CMQ), and cellulose nanoparticles (CNC) extracted from banana pseudostem. The utilized compounds underwent comprehensive characterization. The physicochemical properties of the nanoemulsions include surface tension, pH, conductivity, droplet size (DLS), zeta potential, rheological behavior, phase behavior, IFT, wettability, and miscibility with crude oil. DLS results confirmed the formation of nanometric oil droplets (<500 nm) in the nanoemulsion phase for all systems. Nanoemulsions stabilized with polymer and surfactant were more efficient in reducing IFT (1.88 mN/m), while nanoemulsions stabilized with polymer/surfactant and nanoparticles promoted greater wettability alteration (19°). Rheological experiments demonstrated pseudoplastic behavior of the nanoemulsions through the adjustment of flow parameters using the power-law model. Crude oil emulsification studies revealed favorable miscibility with crude oil at 70°C, with synergistic interactions between polymer, surfactant, and nanoparticle. The recovery factor was 48.1 % of the original oil in place (OOIP) for the nanoemulsion stabilized with NaP-CMQ+CTAB+CNC. In summary, the developed nanoemulsion-based systems exhibit promising physicochemical and stabilization characteristics for EOR applications.

**Keywords:** Chemical injection. Polymeric surfactant. Nanocellulose. Miscible behavior. Pseudoplastic fluid.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1. Propriedades da rocha e petróleo .....</b>	<b>22</b>
2.1.1. Classificação e grau API do petróleo .....	22
2.1.2. Rocha reservatório.....	23
2.1.3. Porosidade.....	24
2.1.4. Saturação .....	24
2.1.5. Permeabilidade .....	25
2.1.6. Mobilidade dos fluidos .....	26
2.1.7. Molhabilidade.....	26
2.1.8. Mecanismo de forças capilares .....	27
<b>2.2. Recuperação de Petróleo .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3. Método Químico de Recuperação Avançada de Óleo .....</b>	<b>31</b>
2.3.1. Polímero .....	32
2.3.1.1. Quitina e quitosana.....	33
2.3.2. Surfactante .....	34
2.3.4. Nanopartículas.....	37
2.3.4.1. Nanocelulose.....	38
2.3.5. Emulsões, microemulsões .....	42
2.3.6. Nanoemulsões .....	43
2.3.6.1. Métodos de síntese de nanoemulsões .....	44
2.3.6.2. Estabilidade das nanoemulsões .....	47
2.3.7. Mecanismos de cEOR .....	51
2.3.7.1. Redução da tensão interfacial e emulsificação do óleo bruto in situ .....	54
2.3.7.2. Alteração da molhabilidade .....	56
2.3.7.3. Controle de reologia .....	57
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>60</b>
<b>3.1. Objetivo Geral.....</b>	<b>60</b>

<b>3.2. Objetivos Específicos .....</b>	<b>60</b>
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1. Reagentes .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2. Síntese de NaP-CMQ.....</b>	<b>61</b>
4.2.1. Síntese de carboximetilquitosana de sódio (NaO-CMQ) .....	61
4.2.2. Síntese de palmitoil-carboximetilquitosana de sódio (NaP-CMQ) ...	62
4.2.3. Caracterizações .....	62
4.2.3.1. Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.2.3.2. Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono do estado sólido RMN de <sup>13</sup> C.....	62
4.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-MEV) .....	63
4.2.3.4. Análise Elementar .....	63
4.2.3.6. Viscosimetria .....	64
<b>4.3. Extração de celulose e hidrólise para obtenção de nanocelulose a partir do pseudocaule da banana .....</b>	<b>65</b>
4.3.1. Pré-tratamento alcalino com DES (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :glicerina).....	66
4.3.2. Branqueamento .....	66
4.3.3. Hidrólise ácida com DES (cloreto de colina:ácido oxálico) .....	67
4.3.4. Análise lignocelulósica do pseudocaule da bananeira.....	67
4.3.4.1. Determinação do teor de umidade .....	68
4.3.4.2. Determinação do teor de cinzas .....	68
4.3.4.3. Determinação do teor de extrativos .....	69
4.3.4.4. Determinação do teor de lignina solúvel e insolúvel .....	69
4.3.4.5. Determinação do teor de holocelulose .....	71
4.3.5. Caracterização.....	71
4.3.5.1. Conteúdo do grupo carboxílico .....	71
4.3.5.2. Análise de difração de raios X (XRD) .....	71
4.3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-	

MEV) .....	72
4.3.5.4. Análises de tamanho de partícula e potencial zeta .....	72
<b>4.4. Síntese das nanoemulsões .....</b>	<b>72</b>
4.4.1.1. Análises de tamanho de partícula, potencial zeta, pH e condutividade .....	73
4.4.1.2. Estabilidade por observação visual .....	74
<b>4.5. Investigação do comportamento reológico .....</b>	<b>74</b>
<b>4.6. Medição da IFT e ângulo de contato .....</b>	<b>75</b>
<b>4.7. Testes de miscibilidade do petróleo bruto .....</b>	<b>76</b>
<b>4.8. Teste de injeção para recuperação avançada de óleo.....</b>	<b>76</b>
4.8.1. Síntese do testemunho de rocha carbonática e descrição da bancada experimental .....	76
4.8.2. Caracterização do óleo e do testemunho sintético de rocha reservatório.....	77
4.8.3. Ensaio de deslocamento unifásico em testemunho saturado com óleo .....	78
<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>80</b>
<b>5.1. Síntese de NaP-CMQ.....</b>	<b>80</b>
5.1.1. Caracterização.....	81
5.1.1.2. Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono do estado sólido RMN de <sup>13</sup> C.....	82
5.1.1.3. Análise termogravimétrica (TGA) .....	83
5.1.1.4. Análises de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-MEV).....	84
5.1.1.5. CHNS Grau de substituição.....	85
5.1.1.6. Viscosimetria .....	86
<b>5.2. Extração, caracterização e síntese de nanocelulose (CNC).....</b>	<b>87</b>
5.2.1. Caracterização.....	91
5.2.1.1. Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	91

5.2.1.2. Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono do estado sólido RMN de <sup>13</sup> C.....	92
5.2.1.3. Análise de difração de raios X (XRD) .....	94
5.2.1.4. Microscopia .....	95
5.2.1.5. Comportamento térmico .....	96
5.2.1.6. Análises de tamanho de partícula e potencial zeta .....	97
<b>5.3. Síntese das emulsões.....</b>	<b>98</b>
5.3.1. Caracterização.....	98
5.3.1.1. Análises de tamanho de gota, Pdl, pH, condutividade e potencial zeta.....	99
5.3.1.3. Observação visual de diferentes emulsões .....	105
5.3.1.4. Tensão Superficial .....	106
<b>5.4. Medidas de IFT e ângulo de contato .....</b>	<b>108</b>
<b>5.5. Comportamento de fluxo sob taxas de cisalhamento variáveis ....</b>	<b>110</b>
<b>5.6. Miscibilidade do petróleo bruto .....</b>	<b>114</b>
<b>5.7. Testes de recuperação avançada de óleo .....</b>	<b>115</b>
5.7.2. Ensaio de deslocamento unifásico em testemunho saturado com óleo por injeção de solução salina e nanoemulsões .....	117
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>119</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>120</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo, vital para atender à crescente demanda energética global, encontra-se retido nos poros das rochas reservatório. Tradicionalmente, sua extração se baseia em processos de acionamento natural (recuperação primária) e na manutenção da pressão por injeção de água ou gás imiscível (recuperação secundária), permitindo recuperar apenas uma fração que varia de 10 % a 30 % do óleo original *in place* (OOIP)<sup>1,2</sup>. Após a recuperação primária e secundária, a maioria dos poços são abandonados devido à sua baixa viabilidade econômica, deixando para trás uma quantidade significativa de petróleo bruto aprisionado nos poros da rocha reservatório. Este cenário levou à necessidade de desenvolver técnicas mais avançadas, conhecidas como Recuperação Avançada de Petróleo (do inglês, *Enhanced Oil Recovery* - EOR)<sup>3-5</sup>.

O objetivo central das técnicas de EOR (química, térmica, miscível) é mobilizar o petróleo bruto remanescente, para aumentar a produtividade do reservatório. As investigações nesta esfera sugerem que a injeção de fluidos químicos (*chemical-EOR* ou cEOR) seja uma abordagem eficaz para aumentar a produção de petróleo após a recuperação secundária<sup>6</sup>.

A técnica de cEOR envolve a injeção de substâncias específicas, como surfactantes, polímeros e álcalis, muitas vezes combinados, para modificar as propriedades físico-químicas da rocha e dos fluidos<sup>7</sup>. Essa injeção química reduz a saturação residual do óleo ao (i) aumentar a viscosidade do fluido injetado, (ii) alterar o comportamento de molhabilidade das superfícies rochosas, (iii) reduzir a tensão interfacial entre o óleo e água presentes no reservatório, (iv) emulsificar o óleo bruto (v) e controlar a mobilidade dos fluidos<sup>8-10</sup>.

Apesar das tentativas de aprimorar a produção de petróleo por meio de injeções químicas em campos petrolíferos, persistem desafios significativos. Na injeção de surfactantes, ocorre perda devido à adsorção nas superfícies rochosas, os polímeros podem se degradar em altas temperaturas, enquanto inundações com polímero-surfactante-álcali (ASP) podem causar poluição na camada de óleo e formar incrustações<sup>2,11</sup>. Para superar as deficiências associadas ao processo convencional de EOR baseado em produtos químicos, tem-se explorado a aplicação de emulsões como uma alternativa viável<sup>10</sup>. A injeção dos compostos emulsionados tem demonstrado maior eficiência quando

comparada a injeção do mesmo composto como solução aquosa. No entanto, a fraca estabilidade das emulsões, devido à rápida coalescência das gotículas, tem limitado sua viabilidade a longo prazo<sup>12</sup>. Como resposta a essas limitações, pesquisas contínuas buscam aprimorar as técnicas de EOR, incorporando novas tecnologias, com destaque para a nanotecnologia, micro e nanoemulsões<sup>6,13,14</sup>.

As nanoemulsões são dispersões homogêneas de líquidos imiscíveis, cineticamente estáveis, com gotículas de tamanhos na faixa de 20 a 500 nm e alta estabilidade cinética. A vantagem das nanoemulsões são as gotículas de tamanho nano que conferem estabilidade robusta, elevada área superficial por unidade de volume, redução da tensão interfacial, emulsificação do óleo, alteração da molhabilidade para condições favoráveis e comportamento reológico ajustável<sup>1,10,15</sup>.

Diante do exposto, este trabalho trata da síntese e aplicação funcional de um biopolímero aniônico modificado hidrofobicamente, derivado da quitosana, explorando suas interações com o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e nanopartículas de celulose (NC) na forma de nanoemulsões. Inicialmente, as nanoemulsões foram preparadas por ultrassom e caracterizadas por análises de distribuição de tamanho de gotas, pH e condutividade. A estabilidade foi investigada por medidas de potencial zeta e observação do comportamento de fase. A avaliação do desempenho foi avaliada por redução da tensão superficial e interfacial, comportamento reológico, molhabilidade e miscibilidade do petróleo bruto. A eficiência das nanoemulsões em EOR foi testada em experimentos de injeção em núcleo sintético de rocha carbonática. Em resumo, essas abordagens visam otimizar e desenvolver novos sistemas de fluidos químicos nanoemulsionados para aumentar a recuperação de petróleo.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE

Nesse tópico, serão abordados os conceitos teóricos necessários para desenvolvimento e compreensão desta pesquisa. De modo geral, são descritas as propriedades da rocha, fluidos presentes no reservatório, recuperação de petróleo e compostos químicos, que são objetos de estudo desta pesquisa.

### 2.1. Propriedades da rocha e petróleo

#### 2.1.1. Classificação e grau API do petróleo

O petróleo possui em sua composição uma variedade de hidrocarbonetos, como cíclicos, alifáticos, aromáticos e parafinas, utilizados para a produção de diferentes tipos de materiais. Essa mistura complexa pode se apresentar no estado sólido (asfalto e betume), líquido (óleo) ou gasoso (gás natural), essas condições variam conforme a composição, pressão e temperatura. O petróleo é composto majoritariamente por carbono (11 a 14%) e hidrogênio (83 a 87%), e outros elementos em menor quantidade. Esses fluidos se encontram no subsolo, em grandes depósitos de rochas subterrâneas, denominados reservatórios. Eles ocupam o espaço dos poros conectados dentro das rochas, tipicamente arenitos ou carbonatos<sup>16,17</sup>.

Quanto aos seus constituintes, o petróleo pode ser classificado de forma geral em parafínicos, naftênicos e aromáticos. Outra forma de classificar o petróleo é de acordo com seu valor de grau API e viscosidade. Este valor é obtido a partir da **Equação 1**, onde é medido diretamente a massa específica ( $\rho$ ) a uma temperatura de 20 °C. A massa específica é definida como a relação da massa de um fluido e o volume que o mesmo ocupa<sup>2</sup>.

$$API^{\circ} = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (1)$$

O Grau API é uma escala desenvolvida pelo *American Petroleum Institute*, que expressa a densidade de petróleo e de seus derivados líquidos, sob condições específicas de temperatura, sendo a água o fluido de referência. O

petróleo avaliado a 20 °C é classificado conforme descrito na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Classificação do petróleo de acordo com o Grau API.

Classificação	Grau API	Viscosidade cP
Extra-pesado	< 10	< 10.000
Pesado	10 - 22,3	> 100
Mediano	22,3 - 31,1	< 100
Leve	> 31,1	< 100

FONTE: Druetta; Raffa; Picchioni<sup>2</sup>.

### 2.1.2. Rocha reservatório

A rocha reservatório é responsável por armazenar o petróleo, entretanto, para ser considerada um reservatório, deve apresentar poros conectados entre si e possuir permeabilidade. Sua estrutura é semelhante a uma esponja e o tamanho dos poros pode variar de 0,1 – 100 µm. A litologia do reservatório é fundamental na triagem de métodos EOR, podendo até limitar a aplicabilidade de métodos específicos<sup>18</sup>. As rochas mais comuns são os arenitos e carbonatos, sendo os carbonatos o foco desta pesquisa.

As rochas carbonáticas se dividem em calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), e possuem argila e quartzo como minerais secundários. Sua porosidade pode ser do tipo horizontal, vertical, por fraturas ou intergranular. Os poros destas rochas possuem tamanhos e formas irregulares, sendo divididos em primários (resultante da deposição original das rochas) ou secundários (com processos de solução, dolomitização e fraturamento)<sup>18</sup>.

Os reservatórios de carbonato possuem baixa porosidade e podem ser fraturados, conseqüentemente, as taxas de recuperação de óleo são baixas. Isso ocorre porque, ao injetar um fluido de recuperação, os mesmos irão fluir pela rede de fraturas de alta permeabilidade e contornarão o óleo na matriz da rocha, ou seja, grande parte do óleo permanecerá retido na rocha. Diante disso, é necessário o uso de métodos EOR capazes de deslocar esse óleo retido para o poço produtor<sup>19</sup>.

### 2.1.3. Porosidade

Os poros da rocha são os espaços vazios encontrados em seu interior, onde os fluidos são armazenados. Esses espaços podem ou não estar interconectados. Quando o total de poros é avaliado, estando interconectados ou não, tem-se a porosidade absoluta ( $\Phi_t$ ) (**Equação 2**). Esse parâmetro mede a relação entre o volume poroso e o volume total de uma rocha. Já a relação entre os poros que estão interconectados é denominada porosidade efetiva ( $\Phi_e$ ) (**Equação 3**), sendo o parâmetro de interesse utilizado nos cálculos referentes aos reservatórios, pois permitem o fluxo do óleo<sup>20,21</sup>.

$$\Phi_t = \frac{V_p}{V_t} \quad (2)$$

$$\Phi_e = \frac{V_i}{V_t} \quad (3)$$

Sendo,  $V_p$  – Volume de poros vazios;  $V_t$  – Volume total;  $V_i$  – Volume de poros vazios interconectados.

### 2.1.4. Saturação

Ao analisar a porosidade de uma rocha, não é possível definir a quantidade de óleo em seu interior, pois existem outros fluidos presentes. Normalmente, os poros estão parcialmente preenchidos por um ou mais fluidos imiscíveis, como óleo bruto, água e gás. Com isso, definiu-se um parâmetro que descreve a porcentagem de volume poroso que um determinado fluido ocupa, sendo denominado saturação. A saturação de cada fluido presente na rocha é calculada a partir das **Equações 4, 5 e 6**<sup>20</sup>.

$$\text{Saturação do Óleo} \rightarrow S_o(\%) = \frac{V_o}{V_p} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Saturação do Gás} \rightarrow S_g(\%) = \frac{V_g}{V_p} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Saturação da Água} \rightarrow S_w(\%) = \frac{V_w}{V_p} \times 100 \quad (6)$$

Sendo,  $V_o$  – Volume de óleo;  $V_p$  – Volume poroso;  $V_g$  – Volume de gás;  $V_w$

– Volume de água. Outro parâmetro importante é a saturação de óleo residual ( $S_{or}$ ), que representa a saturação mínima de óleo em uma injeção de recuperação convencional (água ou gás) com fluidos imiscíveis. O  $S_{or}$  refere-se ao óleo que permanece retido nos poros e não pode ser deslocado pelo fluido injetado. A saturação de cada fluido define o valor econômico do reservatório. Na aplicação de métodos EOR é fundamental determinar as diferentes saturações de cada fluido<sup>21</sup>.

#### 2.1.5. Permeabilidade

A extração de petróleo dos poros das rochas reservatório só irá ocorrer se esses poros estiverem conectados, permitindo o fluxo dos fluidos, esse fluxo é chamado de permeabilidade. A permeabilidade é um parâmetro que define o deslocamento do fluido no meio poroso, é determinada como o inverso da resistência que a rocha oferece à passagem de fluxo. Quando apenas um fluido escoar pelos poros da rocha, é dito como permeabilidade absoluta ( $K$ ), sendo calculada a partir da Lei de Darcy (**Equação 7**)<sup>17,20,21</sup>.

$$K = \frac{q\mu l}{A\Delta P} = \frac{\alpha\mu l}{A} \quad (7)$$

Sendo,  $K$  – Permeabilidade absoluta do meio poroso em Darcy (D);  $\mu$  – Viscosidade do fluido, em centiPoise (cP);  $l$  – Comprimento do meio poroso, em centímetros (cm);  $A$  – Área transversal aberta ao fluxo, em  $\text{cm}^2$ ;  $q$  – Vazão do fluido através do meio poroso, em  $\text{cm}^3/\text{s}$ ;  $\Delta P$  – Diferencial de pressão/perda de carga, em atm.

A permeabilidade é uma constante de proporcionalidade característica do meio poroso. Se houver dois ou mais fluidos no meio poroso, tem-se a permeabilidade efetiva, pois a partir da permeabilidade absoluta não é possível determinar o fluxo dos fluidos no meio poroso. A permeabilidade efetiva de um fluido específico irá depender de sua saturação no meio poroso, sendo definida como ( $K_o$ ), ( $K_w$ ) e ( $K_g$ ) para óleo, água e gás respectivamente<sup>20</sup>.

### 2.1.6. Mobilidade dos fluidos

A mobilidade é definida como a razão entre a permeabilidade efetiva de um fluido no meio poroso e sua viscosidade. Esta propriedade está relacionada à saturação dos fluidos. Sendo assim, a razão de mobilidade entre o fluido deslocante (água) e o fluido deslocado (óleo) pode ser calculada utilizando a **Equação 8**<sup>22</sup>.

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{\frac{k_w}{\mu_w}}{\frac{k_o}{\mu_o}} = \frac{k_w \mu_o}{\mu_w k_o} \quad (8)$$

Sendo,  $M$  – Razão de mobilidade;  $\lambda_o$  – Mobilidade do óleo, em D/cP;  $k_o$  – Permeabilidade efetiva do óleo, em Darcy;  $\mu_o$  – Viscosidade do óleo, em centiPoise;  $\lambda_w$  – Mobilidade da água, em D/cP;  $k_w$  – Permeabilidade efetiva da água, em Darcy;  $\mu_w$  – Viscosidade da água, em centiPoise.

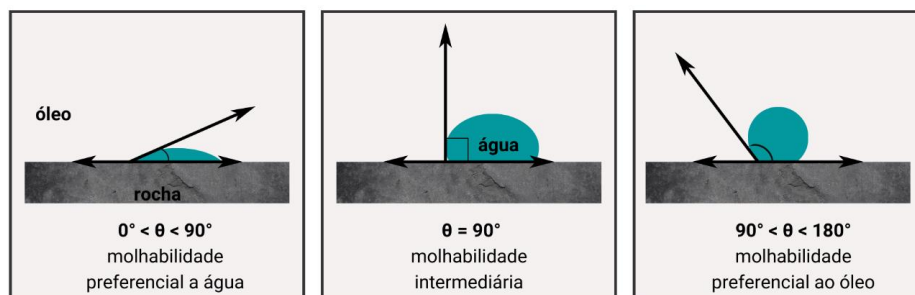
Quanto maior a razão de mobilidade, menor é a eficiência de deslocamento de óleo no meio poroso. Isso ocorre porque a água tem menor viscosidade e maior mobilidade, com isso, seu escoamento ocorre por caminhos preferenciais, denominados *viscous fingering*, chegando mais rápido que o óleo ao poço produtor. Para uma recuperação eficiente, a razão de mobilidade deve ser menor que 1. O aumento da viscosidade do fluido deslocante ou a redução da viscosidade do fluido deslocado melhora a razão de mobilidade<sup>22</sup>.

### 2.1.7. Molhabilidade

Molhabilidade é a tendência que um fluido tem de aderir à superfície da rocha na presença de outros fluidos imiscíveis. A fase aderida à rocha é denominada fase molhante e a fase não aderida é fase não molhante. A fase molhante forma um filme (baixa tensão superficial) na superfície da rocha e a fase não molhante forma uma gota esférica (alta tensão superficial). A molhabilidade da rocha influencia no deslocamento e distribuição dos fluidos no meio poroso, além disso, afeta diversos parâmetros do reservatório, como a permeabilidade relativa e saturação dos fluidos. No geral, a rocha reservatório molhável à água favorece maior recuperação de óleo<sup>17,21</sup>.

A molhabilidade pode ser analisada de forma qualitativa a partir da determinação do ângulo de contato, com escala arbitrária entre  $0^\circ$  e  $180^\circ$ . Sendo assim, ao analisar o ângulo  $\theta$  formado entre a superfície e a fase aquosa é possível identificar qual fluido será a fase molhante, como representado na **Figura 1**.

**Figura 1.** Representação da molhabilidade de um sistema óleo/água/rocha.



FONTE: Próprio autor.

O ângulo de contato é calculado a partir da **Equação de Young (9)**. A relação entre as tensões interfaciais de cada interface do sistema determina o ângulo de contato<sup>17</sup>.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{or} - \sigma_{ar}}{\sigma_{oa}} \quad (9)$$

Sendo,  $\theta$  – Ângulo de contato;  $\sigma_{or}$  – Tensão interfacial óleo/rocha;  $\sigma_{ar}$  – Tensão interfacial água/rocha;  $\sigma_{oa}$  – Tensão interfacial água/óleo. Cerca de 80% dos reservatórios carbonáticos são preferencialmente molhados ao óleo. Devido a essa condição desfavorável, a água injetada fluirá através das fraturas direto para o poço produtor. Portanto, para esses reservatórios é fundamental utilizar métodos eficientes em alterar a molhabilidade para uma condição molhável à água<sup>9</sup>.

#### 2.1.8. Mecanismo de forças capilares

Capilaridade é o parâmetro que norteia a distribuição dos fluidos e mecanismo de fluxo no meio poroso, esse mecanismo se dá pela ação existente entre as forças coesivas e atrativas dos fluidos com a superfície da rocha. O

número capilar ( $N_c$ ) é definido como a razão entre as forças viscosas e as forças capilares, calculado a partir da **Equação 10**<sup>17</sup>.

$$N_c = \frac{F_v}{F_c} = \frac{v_i \mu_d}{\sigma_{oa}} \quad (10)$$

Sendo,  $F_v$  – Força viscosa;  $F_c$  – Força capilar;  $v_i$  – Velocidade intersticial;  $\mu_d$  – Viscosidade da fase deslocante;  $\sigma_{oa}$  – Tensão interfacial entre a fase deslocada e deslocante. Após a injeção de água, parte do óleo permanece retido no reservatório, (óleo residual,  $S_{or}$ ), essa retenção é causada por forças capilares na escala de poros. À medida que o  $N_c$  aumenta, a saturação de óleo residual diminui, favorecendo o seu deslocamento no meio poroso. Isso pode ser alcançado aumentando a viscosidade e velocidade do fluido de deslocamento, reduzindo a tensão interfacial e/ou alterando a molhabilidade da rocha. A forma mais prática de aumentar o  $N_c$  é através dos métodos químicos EOR, que possibilitam a recuperação do óleo residual<sup>23,24</sup>.

## 2.2. Recuperação de Petróleo

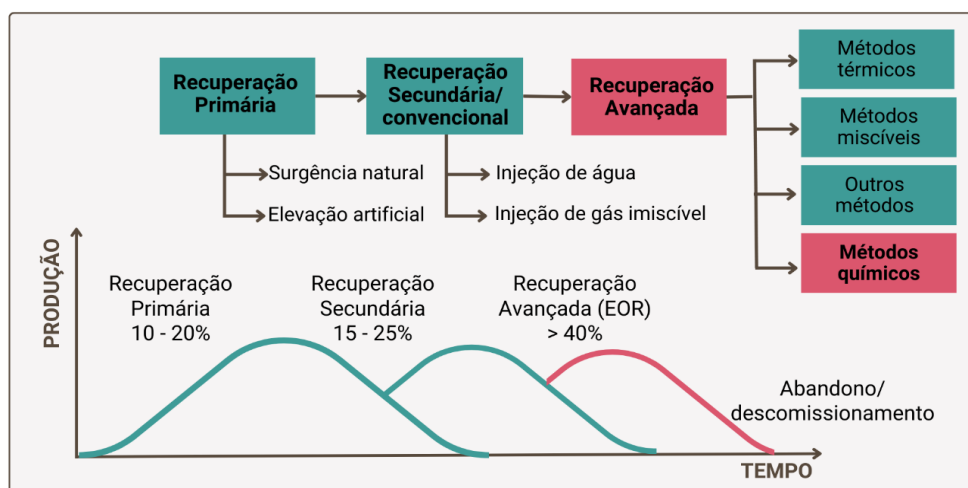
O óleo e o gás são extraídos criando gradientes de pressão dentro do reservatório, que fazem com que o óleo flua através dos poros interligados para o poço de produção. Existem três fases distintas durante a produção de um campo de petróleo. A primeira fase (recuperação primária) produz o óleo por pressão natural e utiliza dispositivos de bombeamento (elevação artificial), até que a pressão não seja suficiente para manter a operação lucrativa. Estima-se que 10 a 20 % do óleo é extraído ao final da recuperação primária. Posteriormente, ocorre a segunda fase (recuperação secundária ou convencional), onde um fluido (água ou gás imiscível) é injetado a fim de repressurizar o reservatório e atuar como agente de deslocamento, empurrando o óleo ao poço produtor. Estima-se que 15 a 25 % do óleo é extraído ao final da recuperação secundária<sup>2,4,25</sup>.

Após as etapas de recuperação primária e secundária, a produção se torna economicamente inviável, pois, com o tempo, a água começa a sair nos poços de produção (corte de água). O aumento do corte de água torna a

produção cara, pois é necessário instalar equipamentos de superfície para separar o óleo da água. Após esses estágios existem duas opções, abandono do poço ou novos métodos de produção<sup>4,26</sup>.

O percentual de óleo retido no meio poroso se dá por propriedades entre a rocha e o fluido, que dificultam o seu deslocamento. Dentre as principais propriedades, destacam-se a elevada viscosidade do óleo, a molhabilidade da rocha ao óleo e as tensões interfaciais elevadas. Para amenizar essa queda na produção, são utilizadas técnicas EOR, cujo objetivo é aumentar o fator de recuperação (FR), a produção e a vida útil de campos produtores de petróleo. Os métodos EOR são divididos em: térmicos, miscíveis, químicos e outros (Figura 2)<sup>25,27</sup>.

**Figura 2.** Tipos de recuperação de petróleo e comportamento da produção por tempo.



FONTE: Adaptado de Druetta; Raffa; Picchioni<sup>2</sup>; Olajire<sup>17</sup>.

**Métodos térmicos:** o objetivo principal desta técnica é aquecer o reservatório para reduzir a viscosidade do óleo bruto e facilitar o seu deslocamento. Este aquecimento se dá pela injeção de vapor, fluidos quentes ou combustão *in situ*. Os métodos térmicos são amplamente utilizados em reservatórios de óleo pesado<sup>28</sup>.

**Métodos miscíveis:** Consiste na injeção de gases miscíveis ou parcialmente miscíveis, como gás natural, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, com objetivo de reduzir as tensões interfaciais, manter a pressão e aumentar o deslocamento do óleo. Esses métodos são suscetíveis a parâmetros físicos e químicos, como mobilidade, gravidade, temperatura, pressão e composição de fase. As

desvantagens associadas a esses métodos incluem oxidação do óleo, risco de explosões e corrosão de equipamentos, tubulações e poços<sup>17,28</sup>.

Métodos químicos: Este método se baseia na injeção de produtos químicos no reservatório que buscam alterar as propriedades fluido-fluido e rocha-fluido, aumentando a recuperação do petróleo<sup>7,28</sup>.

Métodos microbiológicos: Esta técnica emprega o uso de microorganismos com o objetivo principal de decompor hidrocarbonetos complexos, produzir gases que melhoram o deslocamento do petróleo e gerar biosurfactantes *in situ*<sup>17,28</sup>.

Para avaliar os métodos de recuperação de petróleo, são utilizados cálculos relacionados à eficiência do processo extrativo. A eficiência geral de recuperação de óleo ( $E$ ) pode ser definida utilizando a **Equação 11**, na qual se multiplica a eficiência de deslocamento ( $E_D$ ) x eficiência volumétrica ( $E_V$ )<sup>21</sup>.

$$E = E_D E_V \quad (11)$$

A eficiência de deslocamento (microscópica) refere-se ao deslocamento do óleo na escala dos poros, ou seja, avalia a eficiência do fluido injetado de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha. Esse parâmetro depende das tensões interfaciais entre o fluido injetado, a rocha e os fluidos do reservatório, da molhabilidade e do volume injetado. É a razão entre a quantidade de óleo recuperado e a quantidade de óleo inicial, que pode ser expressa em termos de saturação, calculado a partir da **Equação 12**<sup>17,21</sup>.

$$E_D = \frac{S_{oi} - S_{or}}{S_{oi}} \quad (12)$$

Sendo,  $S_{oi}$  – Saturação de óleo inicial;  $S_{or}$  – Saturação de óleo residual. Já a eficiência volumétrica (macroscópica) é referente à eficiência que o fluido injetado tem em varrer todo o reservatório, até chegar óleo ao poço produtor. Esse parâmetro é influenciado por diversos fatores, como volume de fluido injetado, permeabilidade e razão de mobilidade. A eficiência volumétrica indica quanto do reservatório foi varrido pelo fluido injetado, mas não é capaz de determinar a quantidade de óleo deslocado. A eficiência volumétrica ( $E_V$ ) é

definida como o produto entre a eficiência de varrido horizontal ou areal ( $E_A$ ) e a eficiência de varrido vertical ( $E_{VV}$ ), como descrito na **Equação 13**. A eficiência de varrido horizontal está relacionada à área total do reservatório varrido pelo fluido de deslocamento injetado. A eficiência de varrido vertical é a fração do volume total do reservatório no plano vertical varrido pelo fluido de deslocamento injetado<sup>17,21</sup>.

$$E_v = E_A E_V \quad (13)$$

Sendo assim, a eficiência volumétrica pode ser calculada a partir da relação entre o volume invadido pelo fluido deslocante e o volume total do reservatório, utilizando a **Equação 14**<sup>17,21</sup>.

$$E_V = \frac{\text{volume invadido}}{\text{volume total do reservatório}} \quad (14)$$

### 2.3. Método Químico de Recuperação Avançada de Óleo

Conhecido como *Chemical Enhanced Oil Recovery* – cEOR, os métodos químicos têm o objetivo de modificar o fluido injetado para melhorar a eficiência de extração do petróleo. A adição de produtos químicos como polímeros<sup>29</sup>, surfactantes<sup>30</sup>, nanopartículas<sup>31</sup>, micro/nanoemulsões<sup>32</sup> e álcalis<sup>33</sup> exerce influência sob parâmetros importantes como mobilidade, molhabilidade da rocha e tensão interfacial. Esses métodos são de grande aplicabilidade quando métodos convencionais falham em melhorar a produtividade do reservatório<sup>17</sup>.

Na cEOR, os compostos químicos são injetados na forma de misturas ou separados em sequências, denominadas *slug-wise*, projetados com objetivos específicos. No entanto, a injeção de vários *slugs* são processos caros e desafiadores operacionalmente, principalmente em reservatórios heterogêneos, onde os componentes podem falhar, devido à segregação por gravidade<sup>34</sup>. Portanto, é fundamental avaliar as características do reservatório e entender os mecanismos de atuação dos compostos químicos utilizados em cEOR.

### 2.3.1. Polímero

Em cEOR, os polímeros atuam como um viscosificante de fase aquosa, pois seu mecanismo de atuação é reduzir a razão de mobilidade (M) água-óleo. Com isso, atuam na eficiência de varrido, devido à capacidade de diminuir a formação de *viscous fingers*<sup>2,35</sup>.

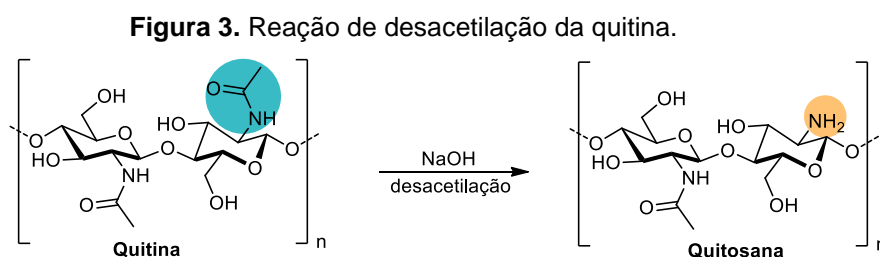
Os polímeros usados em cEOR são divididos em dois grupos: sintéticos e biopolímeros. O polímero sintético mais utilizado é a poli(acrilamida) parcialmente hidrolisada (HMPA). Entretanto, esse polímero se degrada a altas temperaturas, perdendo sua eficiência em deslocar o petróleo no meio poroso. Outra desvantagem de utilizar HMPA é o fato de se degradar lentamente, formando acrilamida tóxica, que se acumula em águas superficiais e subterrâneas por longo período<sup>2,36,37</sup>.

Já no segundo grupo, o exemplo mais utilizado de biopolímero é a goma xantana, conhecida por ter excelente desempenho em reservatórios de elevada salinidade e temperatura. O maior problema relacionado ao uso de biopolímeros é a degradação microbológica, pois esses compostos são consumidos por bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato. Com isso, é comum o uso de agentes biocidas em conjunto com biopolímeros<sup>2,37,38</sup>.

A possibilidade de desenvolver surfactantes poliméricos que combine os mecanismos de atuação de polímeros e surfactantes é uma alternativa interessante para os métodos EOR. Os surfactantes poliméricos são macromoléculas com uma estrutura composta por regiões hidrofóbicas e hidrofílicas. A partir do uso desses compostos, espera-se um efeito significativo sobre o número capilar, pois ocorrerá redução da tensão interfacial e, em simultâneo, um aumento da viscosidade<sup>39</sup>. Co *et al.*<sup>40</sup> compararam a eficiência de HPAM tradicional e HPAM modificado com monômero surfactante. Os autores observaram que, apesar de o HPAM modificado ter menor viscosidade e razão de mobilidade menos favorável, a recuperação de óleo foi maior, com FR de 18,04%, enquanto para HPAM foi de 13,43 %. Tal fato foi atribuído aos valores reduzidos de IFT óleo-água para  $10^{-1}$  mN/m e emulsificação *in situ* do óleo bruto.

### 2.3.1.1. Quitina e quitosana

A quitosana é um polímero promissor para ser utilizado em processos cEOR por ser um composto renovável, biodegradável, atóxico e de baixo custo, obtido a partir da desacetilação química da quitina – um polissacarídeo encontrado majoritariamente na carapaça de crustáceos. Além dessas características, a quitosana também possui uma estrutura funcional que possibilita modificações químicas para melhorar sua performance em ambientes de reservatório<sup>26,41,42</sup>. A quitina é o segundo biopolímero mais abundante, além disso, é um resíduo gerado em grande quantidade pela indústria pesqueira, em que seu acúmulo acarreta prejuízos ambientais. Diante disso, a reutilização da quitina para obtenção da quitosana agrega valor a esse subproduto<sup>43,44</sup>. A diferença entre a estrutura da quitina e quitosana se dá pela desacetilação na posição do carbono-2 de cada unidade glicosídica, conforme ilustrado na **Figura 3**.



A quitina é constituída por resíduos de N-acetil-D-glucosamina-( $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose e a quitosana por resíduos de 2-amino-2-desoxi-D-glicose(D-glucosamina) e 2-acetamido-2-desoxi ligados a  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) D-unidades de glicose (N-acetil-D-glucosamina)<sup>42,45</sup>. O uso da quitosana possui algumas restrições, principalmente por ser insolúvel em pH neutro ou básico. Com isso, é crescente o interesse em modificar sua estrutura, a fim de melhorar as propriedades originais e expandir sua aplicação. Diante disso, uma série de derivados têm sido propostos para produzir materiais com melhor solubilidade e características físico-mecânicas<sup>37,42,45</sup>.

A presença de grupos funcionais, como amina, hidroxila e acetamida, garantem reatividade a quitosana, sendo possível realizar inúmeras

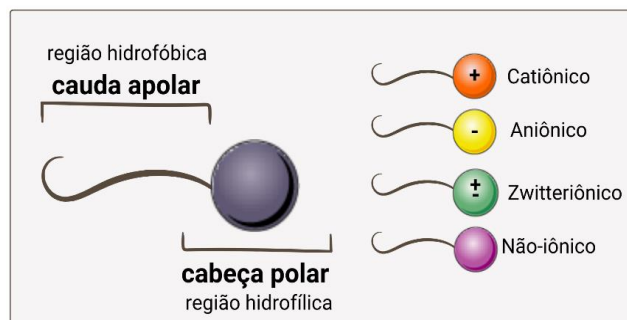
modificações químicas, como sulfonação, carboxilação, acilação e formação de complexo polieletrólítico. Dentre as modificações, a mais utilizada ocorre com o emprego de grupos carboximetil, a fim de melhorar a solubilidade em água em ampla faixa de pH — característica fundamental para uso em reservatórios. Já modificações hidrofóbicas, com a inserção de grupos com longas cadeias, como o palmitoil, uma cadeia lipofílica de 16 carbonos, aumenta a afinidade do polímero com a fase oleosa e sua atividade na interface. Além disso, a unidade D-glicosamina da quitosana é uma estrutura rígida, formada por um anel heterocíclico de seis membros, que confere um efeito estérico robusto para resistir à degradação por alta temperatura<sup>37,45</sup>.

Pu *et al.*<sup>43</sup> sintetizaram um copolímero de quitosana com enxerto anfifílico. A solução polimérica, com concentração de 1500 mg/L, exibiu comportamento viscoelástico e resistência a alta salinidade e temperatura. O fator de recuperação foi 25,1 %, com taxa de injeção de 1,2 mL/min após injeção convencional de água (com corte de água de ~98 %). Em outro estudo, Liu e Lai<sup>46</sup> sintetizaram um derivado de quitosana ramificado com poliamida-amina (HPDCS) e compararam sua eficiência com HPAM. O HPDCS demonstrou alta resistência ao cisalhamento e propriedades de espessamento. Além disso, seu fator de recuperação em uma solução de 2000 mg/L (FR = 24,12%) foi mais eficiente quando comparado a HPAM (FR = 12,74%).

### 2.3.2. Surfactante

O termo surfactante significa “agente ativo de superfície”, são moléculas anfifílicas, com dupla afinidade, conforme ilustrado na **Figura 4**. A cabeça é constituída por um grupo polar ou iônico, que possui afinidade com a fase aquosa (FA). A cauda é constituída por um grupo apolar, que possui afinidade pela fase oleosa (FO). São classificados conforme a carga da parte polar da molécula, divididos em: catiônico, aniônico, zwitteriônico e não-iônico. Em meio aquoso, a parte polar do surfactante realiza interações intermoleculares fortes, do tipo dipolo-dipolo para os não-iônicos e íon-dipolo para os iônicos. Esses compostos anfifílicos adsorvem as interfaces e contribuem para reduções significativas da energia interfacial<sup>47,48</sup>.

**Figura 4.** Representação esquemática da estrutura básica dos surfactantes.



FONTE: Próprio autor.

Os surfactantes são utilizados em métodos cEOR devido às suas habilidades hidrofílicas-hidrofóbicas, que podem ser usadas no ajuste de comportamentos da interface óleo-água. Os surfactantes atuam principalmente na eficiência microscópica, que está relacionada ao deslocamento do óleo na escala dos poros<sup>2,47</sup>.

Não é possível deslocar todo o óleo que entra em contato com a água durante a recuperação convencional, devido ao aprisionamento do óleo por forças capilares. Para aumentar o número capilar e reduzir a saturação de óleo residual, a tensão interfacial deve ser reduzida de 20–30 mN/m para valores ultrabaixos entre  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$ , que pode ser alcançado através do uso de surfactantes. Os surfactantes também influenciam a quantidade de óleo residual recuperado por meio de outros mecanismos, como emulsificação do óleo residual aprisionado, alteração de molhabilidade da rocha e melhora das propriedades reológicas interfaciais<sup>49,50</sup>.

Um critério importante ao trabalhar com surfactantes é a concentração micelar crítica (c.m.c.). As propriedades do surfactante mudam acima e abaixo do valor de c.m.c. A concentração micelar crítica é a menor concentração em que o surfactante forma o primeiro agregado micelar, onde os íons ativos de superfície se agregam. A c.m.c. varia de acordo com a temperatura, salinidade e comprimento da cadeia hidrofóbica. Determinar o valor de c.m.c. é fundamental para projetos cEOR, em que o surfactante precisa estar em uma concentração acima da c.m.c para reduzir a tensão interfacial. A c.m.c. é determinada por medição da tensão superficial, voltametria, condutividade, dentre outros<sup>49,49,50</sup>.

Definir o surfactante adequado é fundamental, pois sua eficiência pode ser afetada por fatores como temperatura, salinidade e pH dos fluidos, concentração do surfactante e adsorção excessiva na rocha reservatório.

Portanto, antes que o surfactante seja aplicado em processos cEOR, é necessário realizar estudos abrangentes sobre as interações fluido-fluido e rocha-fluido<sup>51</sup>. Shahrabadi *et al.*<sup>52</sup> avaliaram a adsorção dos surfactantes na rocha reservatório (adsorvente) e observaram um aumento do valor de c.m.c, pois parte dos surfactantes são perdidos por esta adsorção. Ou seja, é necessária uma concentração maior de surfactantes para atingir a micelização do que em sistema aquoso sem adsorvente. Os autores atribuíram esse comportamento às forças de atração entre a região polar do surfactante e a carga presente na rocha reservatório. Para superar as limitações dos surfactantes, muitas pesquisas aplicam a nanotecnologia para aumentar a estabilidade e reduzir sua adsorção excessiva<sup>53</sup>. Kumar e Mandal<sup>54</sup> associaram o surfactante *tween* 40 a nanopartículas de sílica, com o objetivo de reduzir a adsorção do surfactante e avaliar a eficiência em alterar a molhabilidade da rocha. Como resultado, a nanoemulsão apresentou estabilidade elevada e alterou a molhabilidade ao óleo para um estado de molhabilidade à água, com uma recuperação adicional de óleo de 34,94 %.

Os surfactantes catiônicos, como o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), são mais eficazes na embebição espontânea em rochas do tipo carbonáticas. O CTAB apresenta estrutura molecular linear, com fórmula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ <sup>55</sup>. O principal mecanismo descrito na literatura para surfactantes catiônicos é a alteração da molhabilidade a partir da dessorção de grupos carboxilato orgânicos presentes no óleo que está adsorvido na superfície da rocha. A interação do surfactante catiônico carregado positivamente com os grupos carboxilatos carregados negativamente forma par iônico. Com isso, ocorre a substituição da camada orgânica adsorvida por água, alterando assim a molhabilidade da rocha para uma condição mais favorável à recuperação de óleo. Além disso, o CTAB, por ser catiônico, sofre menor adsorção em rochas carbonáticas, que também possuem carga superficial positiva, o que reduz perdas excessivas por adsorção e favorece sua eficácia no deslocamento de óleo residual<sup>2,56,57</sup>.

Apesar da aplicabilidade dos surfactantes devido às suas propriedades intrínsecas, existem parâmetros como biodegradabilidade, bioacumulação e toxidez que devem ser considerados. Com isso, existe uma tendência em substituir os surfactantes sintéticos por derivados de origem natural. Os

surfactantes naturais de origem vegetal são fosfolipídeos, proteínas e saponinas<sup>58,59</sup>. Surfactantes naturais à base de saponinas têm sido estudados para aplicações EOR, devido à sua capacidade de alterar a molhabilidade da rocha e reduzir a tensão interfacial<sup>60</sup>.

Diante disso, Yekeen *et al.*<sup>61</sup> utilizaram *Sapindus Mukorossi*, uma saponina extraída da noz-de-sabão, e compararam seu desempenho com o surfactante comercial dodecil sulfato de sódio (SDS). A eficiência da saponina em reduzir a tensão interfacial em altas temperaturas foi de 93,2 %. Além disso, a alteração da molhabilidade e alta geração/estabilização de espuma foi comparável ao SDS. Diante disso, os autores recomendam a saponina da noz-de-sabão para aplicação eficiente em processos *cEOR*.

#### 2.3.4. Nanopartículas

Nos últimos anos, as pesquisas buscam desenvolver novas tecnologias para solucionar os desafios de EOR de forma eficaz. As nanopartículas (NPs) têm sido empregadas para aumentar a eficiência dos mecanismos EOR. São partículas sólidas com tamanho na faixa de 1-100 nm. Devido à grande área superficial e tamanho em nanoescala, as NPs apresentam características físico-químicas únicas, além de terem injeção facilitada, mesmo em reservatórios de baixa permeabilidade<sup>62</sup>.

As NPs atuam na interface e reduzem a tensão interfacial, assim como os surfactantes, porém utilizam mecanismos diferentes. Os surfactantes adsorvem na interface entre dois fluidos imiscíveis por seu caráter anfifílico, essa adsorção é reversível. Já as NPs, adsorvem na interface fluido-fluido de forma irreversível, isso ocorre porque a manutenção de uma interface partícula-fluido necessita de menos energia do sistema. Além disso, as NPs quebram as gotas de óleo e facilitam seu fluxo no meio poroso<sup>2,63</sup>.

As NPs utilizadas em EOR podem ser orgânicas ou inorgânicas. As orgânicas mais comuns incluem NPs de celulose<sup>64</sup>, amido<sup>65,66</sup> e quitosana<sup>67</sup>. Enquanto as NPs inorgânicas mais utilizadas são NPs de sílica<sup>68</sup>, dióxido de titânio<sup>69</sup>, óxido de zinco<sup>70</sup> e óxido de grafeno<sup>71</sup>. As NPs não renováveis e não biodegradáveis são as mais utilizadas, sendo inadequadas para atender

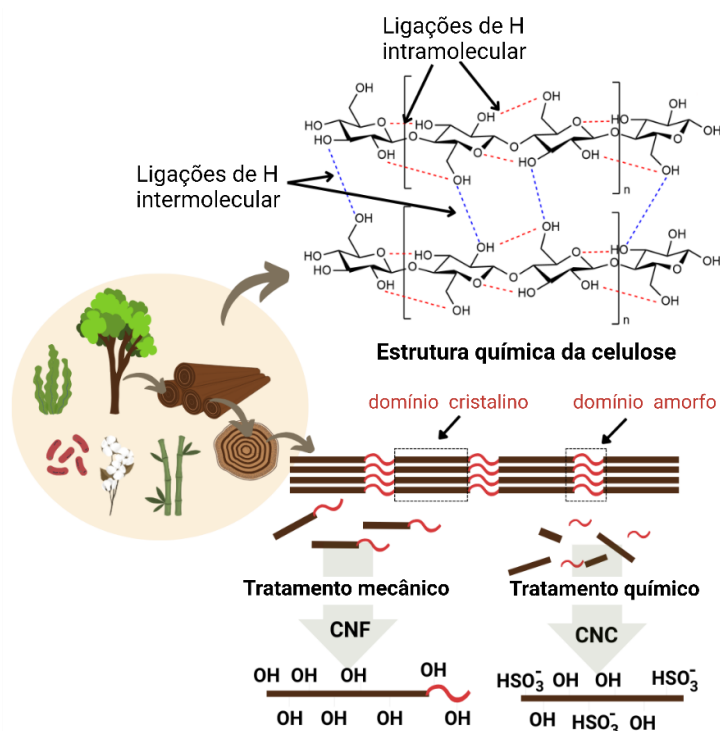
questões ambientais. Nesse contexto, as pesquisas buscam substituir esses nanomateriais por NPs orgânicas e biodegradáveis.

#### 2.3.4.1. Nanocelulose

Nanocelulose (NC) é um nanomaterial obtido de diversas fontes, como biomassa, algodão, madeira e bactérias. A NC extraída da biomassa lignocelulósica tem atraído interesse na comunidade científica e industrial, devido à sua morfologia, baixo custo, química de superfície, propriedades óticas, resistência mecânica, além de ser renovável, abundante e biodegradável. NCs são materiais com tamanho de cerca de 100 nm em pelo menos uma dimensão. São divididas em dois tipos: nanocristais de celulose (CNC), obtida via tratamento químico, e nanofibrilas de celulose (CNFs), obtida por tratamento mecânico<sup>72</sup>.

A nanocelulose é derivada da celulose, o bipolímero sustentável mais promissor, devido às suas propriedades intrínsecas, como elevada abundância, natureza verde e renovabilidade. A celulose é obtida principalmente de plantas, madeiras, fibras de algodão e algas<sup>73,74</sup>, mas também pode ser produzida por animais marinhos (tunicados)<sup>75</sup> e microrganismos<sup>76</sup>. Sua estrutura química é formada por unidades d-glicopiranoose, que consiste em dois anéis de anidroglicose (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, ligados por um oxigênio no C1 de um anel e C4 do outro anel adjacente, caracterizando uma ligação β-1-4-glicosídica (**Figura 5**). A presença abundante de grupos hidroxilas favorece a formação de interações de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, promovendo uma estrutura altamente ordenada<sup>77,78</sup>.

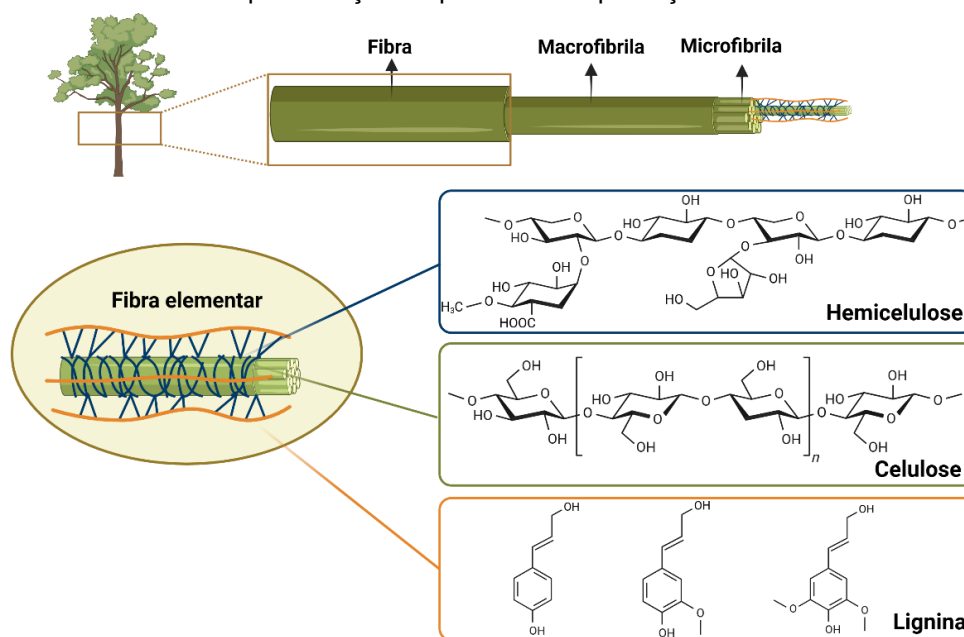
**Figura 5.** Estrutura química da celulose e representação das interações de hidrogênio inter e intramolecular.



FONTE: Pinto *et al.*<sup>79</sup>

A celulose está presente na biomassa na forma de microfibrilas, em conjunto com lignina, hemicelulose, material inorgânico e extrativos (**Figura 6**). Para isolar a celulose, é necessário realizar pré-tratamentos para retirar a lignina e a hemicelulose. Inicialmente, são utilizadas bases fortes, como NaOH, para quebrar as ligações, inchar as fibras e facilitar o acesso à celulose. Em seguida, é realizado o branqueamento (deslignificação), utilizando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou hipoclorito de sódio (NaClO) para remover a lignina<sup>38,77,80</sup>. Após essas etapas, a celulose isolada pode passar por tratamento químico/mecânico para obtenção de CNC (celulose nanocristalina) e tratamento mecânico para obtenção de CNF (celulose nanofibrilada).

**Figura 6.** Representação da estrutura da celulose em biomassa vegetal com lignina e hemicelulose e representação esquemática da produção de CNCs e CNFs.



FONTE: Pinto *et al.*<sup>79</sup>

Os CNFs são aglomerados de fibrilas, com dimensões de 1 a 100 nm de diâmetro e comprimento na escala de micrômetros. São formados pela região amorfa e cristalina, obtidos a partir de tratamentos mecânicos de alto cisalhamento, como homogeneizadores de alta pressão<sup>81</sup>. Os CNCs geralmente possuem formato de agulha, com dimensões de 50 a 500 nm de comprimento x 5 a 100 nm de largura, dependendo da fonte de biomassa, esses parâmetros podem variar. São produzidos a partir da hidrólise que remove seletivamente a região amorfa, gerando um material de alta cristalinidade<sup>82</sup>.

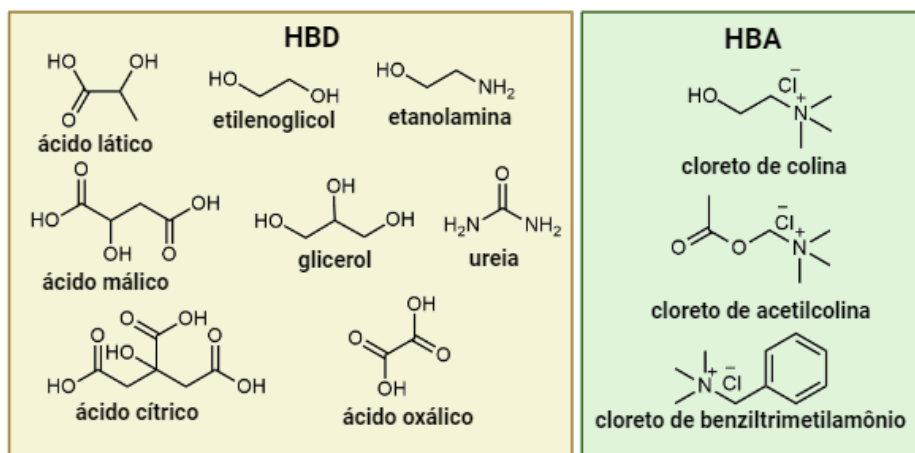
As NCs têm maior caráter hidrofílico, limitando sua aplicação, no entanto, a presença de grupos OH em sua superfície permite modificações químicas para ajustar suas propriedades coloidais e obter materiais com excelentes propriedades interfaciais. Essas modificações permitem desenvolver NCs com potencial para aplicação em projetos cEOR<sup>83</sup>. As NCs possuem excelente injetividade em reservatórios de baixa permeabilidade e porosidade, estabilizam emulsões e exercem comportamento reológico ajustável<sup>84</sup>. Além disso, são materiais recicláveis e biodegradáveis e, com isso, facilitam a reutilização da água, promovendo ganhos econômicos para a indústria de petróleo e gás<sup>8</sup>.

No entanto, existe uma complexidade envolvida no processamento de materiais lignocelulósicos, devido à sua baixa solubilidade na maioria dos

solventes orgânicos. Além disso, os tratamentos químicos utilizam compostos nocivos ao meio ambiente, como ácido sulfúrico e clorídrico, promovem poluição ambiental, danos a equipamentos e necessidades de elevadas quantidades de água no processo de limpeza. Diante disso, o uso de solvente eutético profundo (do inglês, *Deep eutetic solvent* - DES) surge como alternativa e tem atraído atenção por sua produção simples, baixo custo, reciclável, boa estabilidade e biodegradação<sup>82</sup>.

Os DES's são obtidos pela mistura de dois compostos em uma proporção molar específica, de forma que a mistura eutética resultante tenha um ponto de fusão menor que o de cada constituinte isolado. São formados pela combinação de doadores de ligação de hidrogênio (do inglês, *Hydrogen Bond Donor* – HBD), como aminas, amidas, ácidos carboxílicos e polióis, com um aceitador de ligação de hidrogênio (do inglês, *Hydrogen Bond Acceptor* – HBA) como sais de amônio quaternário (**Figura 7**)<sup>85</sup>.

**Figura 7.** Aceitadores comuns de ligações de hidrogênio e doadores de ligações de hidrogênio usados para preparação de DES



FONTE: Próprio autor.

Comumente, os DESs não são voláteis e inflamáveis, possuem miscibilidade em água e alta viscosidade (>100 cP) à temperatura ambiente. Quando HBDs e HBAs são metabólitos primários, como açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos, os DESs também são chamados de solventes eutéticos profundos naturais (NADES's)<sup>86</sup>.

A produção de nanocristais de celulose (CNC) com superfície modificada através da hidrólise utilizando DES tem demonstrado ser promissora. Em

comparação com o método tradicional de hidrólise com ácido sulfúrico, os CNCs obtidos por DES exibem maior estabilidade térmica. Até o momento, diversos métodos empregando DES foram explorados para a preparação de CNCs<sup>87</sup>. Ling *et al.*<sup>88</sup> realizaram tratamento químico de celulose de algodão utilizando DESs de ácido oxálico/cloreto de colina, associado a tratamento mecânico com homogeneizador ultrassônico. Como resultados, nanocristais de celulose com comprimentos de 100–200 nm foram produzidos.

### 2.3.5. Emulsões, microemulsões

Uma emulsão é formada quando dois líquidos imiscíveis são dispersos entre si. A fase dispersante é denominada fase contínua e a fase dispersa é a fase interna<sup>89</sup>. Agentes emulsionantes, como surfactantes, partículas e nanopartículas, são utilizados para promover a estabilização da fase dispersa dentro da fase contínua<sup>90</sup>. As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e tendem a separar de fase com o tempo. As gotículas de óleo presentes nas emulsões apresentam tamanho médio de 500 nm a 100 µm, são heterogêneas e opacas<sup>91</sup>.

Para aplicações EOR, alguns estudos demonstram a eficiência superior das emulsões em relação às injeções de soluções aquosas de polímeros e surfactantes, sendo observada uma redução dos problemas de adsorção e perda desses compostos quando estão emulsionados<sup>10,12</sup>. Entretanto, a baixa estabilidade e perda de comportamento reológico da emulsão resultou em baixas recuperações de óleo, inviabilizando economicamente o processo a longo prazo<sup>13,14</sup>. Diante deste cenário, surge o interesse por micro e nanoemulsões, pois são sistemas com estabilidade superior às emulsões<sup>92</sup>.

As microemulsões são sistemas homogêneos e termodinamicamente estáveis. Sua formulação ocorre de forma espontânea, de acordo com as variáveis termodinâmicas como temperatura e composição do sistema, sendo necessário que os compostos estejam em equilíbrio termodinâmico<sup>91</sup>. O tamanho médio das gotículas em microemulsões é inferior a 100 nm. Normalmente, são fluidos translúcidos, no entanto, podem apresentar aparência turva dependendo da concentração de solubilizantes<sup>93</sup>.

As microemulsões são geralmente compostas de hidrocarbonetos,

surfactantes/co-surfactantes e salmoura. As vantagens do seu uso em EOR são especialmente devido aos valores ultrabaixos de tensão interfacial alcançados e boa capacidade de emulsificação do óleo bruto. Além disso, pode ser aplicada em uma ampla gama de condições de reservatório, devido à sua estabilidade termodinâmica<sup>94</sup>. Bera *et al.*<sup>95</sup> avaliaram a estabilidade de microemulsões para uso em condições de reservatório. Os resultados demonstraram que as microemulsões apresentam uma capacidade superior de reduzir a IFT em comparação com emulsões e soluções aquosas. Os autores observaram uma recuperação adicional de petróleo superior a 25%.

### 2.3.6. Nanoemulsões

As nanoemulsões são sistemas em estado de não equilíbrio termodinâmico, com gotículas na faixa de 20 - 500 nm<sup>93</sup>. A principal diferença entre macro, micro e nanoemulsões está na estabilidade, aspecto e faixa de tamanho das gotículas. Enquanto as microemulsões são termodinamicamente estáveis e se formam espontaneamente, as macro e nanoemulsões são termodinamicamente instáveis, ou seja, por não alcançarem equilíbrio termodinâmico, tendem a separar-se de fase. No entanto, devido à formação de barreira energética e ao pequeno tamanho das gotículas das nanoemulsões, esses sistemas obtêm estabilidade cinética, pois a desestabilização cinética é um processo tão lento que pode levar de meses a anos para ocorrer separação de fase. As nanoemulsões são sistemas mais aplicáveis para EOR, pois são relativamente menos sensíveis a alterações de temperatura e composição quando comparadas às microemulsões<sup>96</sup>.

A escolha de um emulsificante adequado, seja surfactante, proteína, polímero ou nanopartículas, tem um desempenho significativo, tanto na formulação quanto na estabilidade de nanoemulsões. Geralmente, as nanopartículas são utilizadas como emulsificantes associadas a surfactantes<sup>96</sup>. De acordo com a literatura, as nanoemulsões podem ser formuladas apenas com nanopartículas, sem o uso de surfactantes, no entanto, o uso de surfactante aumenta a estabilidade e dispersão das NPs. A vantagem das nanoemulsões em relação às macro e microemulsões é o uso de menor quantidade de emulsificante e maior estabilidade em suspensão<sup>93</sup>.

Em EOR é comum associar surfactantes e polímeros para aumentar a estabilidade do sistema, devido à estabilização por repulsão eletrostática, a carga do surfactante e impedimento estérico pelas cadeias poliméricas<sup>97</sup>. Ao associar também nanopartículas a esse sistema, é possível obter maior estabilidade devido à contribuição no mecanismo de repulsão eletrostática e aumento da viscosidade. Jalilian *et al.*<sup>98</sup> compararam a injeção convencional de água com nanoemulsão contendo 0,01g de NP de óxido de zircônio, 0,015 mL de surfactante etoxilato de octilfenol e 1 mL de xileno por litro de salmoura. As nanoemulsões apresentaram alta estabilidade e alcançaram um fator de recuperação de 60 %.

Além da estabilidade, as nanoemulsões podem ser projetadas com comportamento reológico ajustável, modificando as interações entre as gotículas com o uso de compostos químicos (sal, agentes de depleção, polímeros) ou variando a fração de volume da fase dispersa e o tamanho da gotícula<sup>99</sup>. As nanoemulsões são particularmente interessantes do ponto de vista reológico, pois podem exibir elasticidade significativamente mais forte do que as macroemulsões, pois a elasticidade é aproximadamente da ordem da pressão de Laplace de uma gota não deformada. Sistemas mais elásticos conseguem penetrar de forma mais eficiente nos poros da rocha<sup>100</sup>.

#### 2.3.6.1. Métodos de síntese de nanoemulsões

Para a formação de nanoemulsões é necessária uma entrada de energia superior à barreira de energia associada ao aumento da área interfacial (**Equação 15**)<sup>99</sup>:

$$\Delta G = \Delta A \times \gamma_{12} - T \times \Delta S \quad (15)$$

Sendo  $\Delta G$  a energia livre de Gibbs total de formação das nanoemulsões,  $\Delta A > 0$  a mudança da área interfacial,  $\gamma_{12}$  representa a IFT,  $T$  a temperatura absoluta e  $\Delta S$  a entropia da formação das nanoemulsões. A densidade de energia de entrada mínima ( $\varepsilon_{min}$ ) para produção de nanoemulsões com gotículas na escala de raio  $\alpha$  são dadas pela **Equação 16**:

$$\varepsilon_{min} \sim \gamma_{12} \frac{\varphi_d^3}{\alpha} \quad (16)$$

Onde  $\varphi_d^3$  é a fração de volume da fase dispersa. A partir dos valores de  $\varepsilon_{min}$ , os métodos de preparo das nanoemulsões são classificados em emulsificação de baixa energia e alta energia.

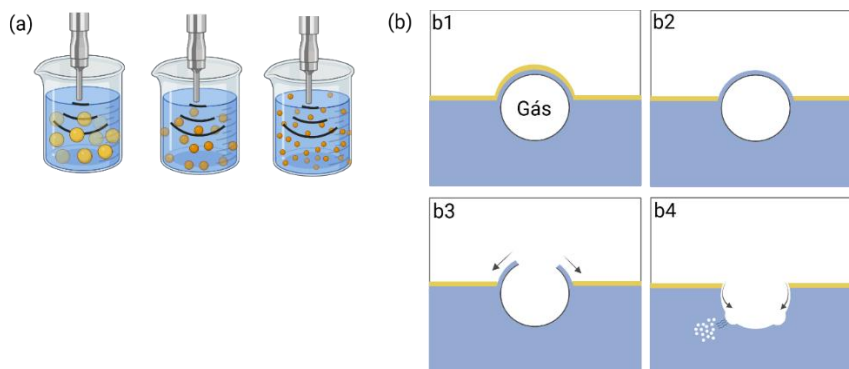
Em métodos de baixa energia, formam-se inicialmente macroemulsões, das quais as gotículas formadas são reduzidas a partir de uma inversão de fase, em resposta a mudanças na temperatura ou composição do sistema. Nesses métodos ocorre redução da IFT e, portanto, necessita de menor entrada de energia ( $\sim 10^3 \text{ W kg}^{-1}$ ), que pode ser obtida por um agitador simples<sup>96</sup>. Os dois métodos de baixa energia mais amplamente utilizados são o ponto de inversão da emulsão (PIE) e a temperatura de inversão de fase (TIF).

Já os métodos de alta energia utilizam técnicas como ultrassom, microfluidizadores e homogeneizadores de alta pressão, que exercem estresse e quebram as gotículas para tamanhos na escala nanométrica, consumindo uma quantidade de energia significativa ( $\sim 10^8 - 10^{10} \text{ W kg}^{-1}$ ). Dentre os métodos de alta energia, o ultrassom é o que consome menos energia<sup>101</sup>.

No ultrassom, a quantidade de emulsificante utilizada é menor quando comparada a outros métodos. No entanto, a principal limitação deste método é ser aplicável apenas em produções de pequena escala. No processo de ultrasonicação, ondas sonoras de alta frequência ( $>20 \text{ kHz}$ ) são utilizadas para criar as condições necessárias para reduzir o tamanho das gotículas da emulsão inicial a tamanho entre 20 – 500 nm. A **Figura 8** ilustra este processo, no qual as microbolhas formadas devido à cavitação colapsam, promovendo intensas forças disruptivas, que rompem a gota da emulsão, formando gotículas menores<sup>96,102</sup>.

**Figura 8.** Esquema que ilustra a produção de nanoemulsão pelo método de ultrassonicação.

Inicialmente, são formadas ondas acústicas que criam bolhas de cavitação. Essas bolhas implodem e colapsam, causando altas tensões de cisalhamento localizadas, capazes de quebrar gotículas de emulsão em gotículas de tamanho nano (a). O mecanismo de quebra de gotas ocorre quando a bolha estoura na região interfacial. A bolha de ar fica presa na interface óleo-água (b1), o filme de óleo é drenado (b2) antes que a bolha estoure. Uma vez que a bolha estoura (b3), forma-se uma pequena cavidade, com a erupção de gotículas de emulsão (<100 nm) na fase aquosa (b4).



FONTE: Adaptado de Gupta *et al.*<sup>96</sup>

Para utilizar processos de homogeneização e ultrassonicação de forma eficaz, é necessário compreender a cinética de quebra de gotículas de  $\sim 100 \mu\text{m}$  a  $\sim 100 \text{ nm}$  de diâmetro. No geral, a literatura de nanoemulsões aplica a teoria clássica de Taylor (**Equação 17**) para uma gota isolada sob fluxo de cisalhamento laminar. A partir dessa teoria, é possível prever o tamanho da gota em seu estado estacionário. Taylor enfatiza a necessidade de tensão de cisalhamento suficiente para superar a IFT e quebrar a gotícula em tamanhos menores<sup>103</sup>.

$$Ca = \frac{\mu_c \dot{\gamma} d_{\infty}}{\sigma} = B_1 \quad (17)$$

Sendo  $Ca$  é o número capilar,  $\mu_c$  é a viscosidade da fase contínua,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento na fase contínua deformando a gota,  $\sigma$  é a tensão interfacial e  $B_1$  é uma constante. A gota não irá quebrar em tamanhos menores se a tensão aplicada  $T_{aplicada} \sim \mu_c \dot{\gamma}$  for menor que a tensão  $\sigma/d$ , que mantém a gota unida (ou seja, a pressão de Laplace). Entretanto, um dos problemas da teoria de Taylor é que não se aplica à produção de nanoemulsão em métodos de alta energia, pois a teoria assume um campo de fluxo laminar, enquanto o fluxo nesses métodos assume um regime turbulento. Em contrapartida, a correlação de Hinze foi uma teoria desenvolvida para métodos com fluxo

turbulento. Essa teoria indica que, para ocorrer a quebra, é necessário um estresse interfacial suficiente para superar o estresse interfacial que mantém a gota unida. Além disso, a teoria de Hinze também sugere que quando uma gota de diâmetro  $d$ , viscosidade  $\mu_d$  e densidade  $\rho_d$  é deformada pela fase externa a partir de uma tensão  $\tau_{aplicada}$ , existirão dois grupos adimensionais independentes, o número de Weber (**Equação 18**) e o número de Ohnesorge (**Equação 19**)<sup>96,103</sup>:

$$We = \frac{\tau_{aplicada} d}{\sigma} \quad (18)$$

$$Oh = \frac{\mu_d}{\sqrt{\rho_d} \sigma d} \quad (19)$$

Sendo  $We$  (número de Weber) a razão entre a tensão aplicada e a tensão interfacial e  $Oh$  (número de Ohnesorge) a razão entre a escala de tempo viscocapilar e a escala de tempo de ruptura de Rayleigh. Um valor de  $We$  alto indica que a tensão aplicada domina sobre a tensão interfacial e um valor de  $Oh$  grande significa que as tensões viscosas locais dominam as tensões inerciais no mecanismo de quebra da gota<sup>103</sup>.

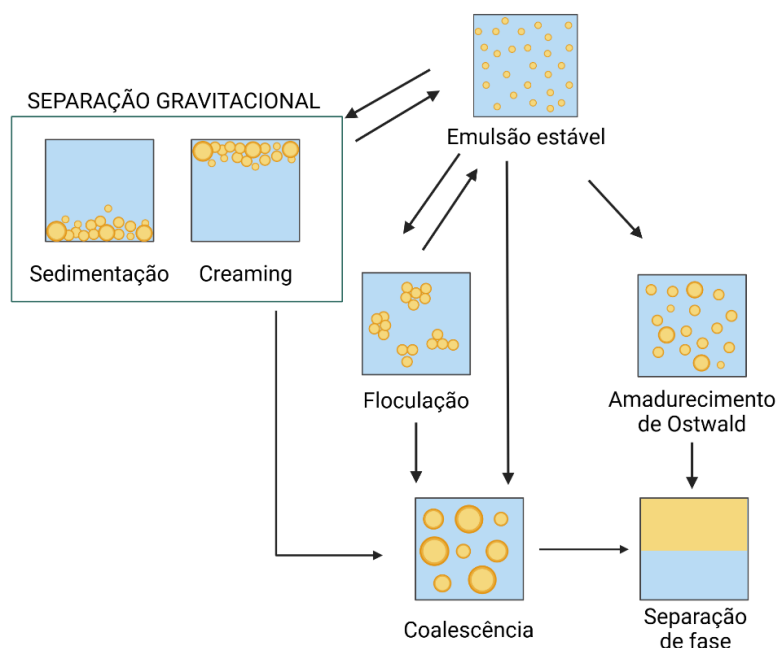
### 2.3.6.2. Estabilidade das nanoemulsões

Nanoemulsões são sistemas metaestáveis, ou seja, apresentam estabilidade por determinado período, mas tendem a separar-se de fase por meio de diferentes mecanismos físico-químicos. A **Figura 9** resume os diferentes mecanismos de desestabilização das nanoemulsões que incluem separação gravitacional, coalescência, floculação e amadurecimento de Ostwald. Dentre os mecanismos de instabilidade, a separação gravitacional e floculação são reversíveis, enquanto a coalescência e amadurecimento de Ostwald podem causar separação de fases<sup>95,104</sup>.

Em sistemas nanoemulsionados, o papel da interface começa no processo de emulsificação, no qual dois processos competem: a quebra das gotículas da fase dispersa para produzir gotículas menores e a recoalescência das gotículas formadas. Portanto, para formular sistemas com gotículas

pequenas e finas, o mecanismo de recoalescência deve ser mitigado<sup>105</sup>. Os emulsificantes reduzem a IFT e a energia necessária para formar novas interfaces. Em concentrações adequadas de emulsificantes, ocorre adsorção na interface recém-formada, que atua como uma barreira contra coalescência<sup>105</sup>.

**Figura 9.** Esquema de vários mecanismos de desestabilização de nanoemulsões.



FONTE: Adaptado de Hou e Sheng<sup>104</sup>.

#### (a) Separação gravitacional

A separação gravitacional é caracterizada pela formação de cremação ou sedimentação, devido à diferença de densidade relativa entre a fase contínua e dispersa. A cremação ocorre na parte superior, quando às gotículas da fase dispersa têm uma densidade inferior à fase contínua, sendo muito comum em nanoemulsões O/A, pois o óleo apresenta menor densidade. Já a sedimentação ocorre na parte inferior, quando as gotículas têm uma densidade maior que a fase contínua, sendo mais comuns em emulsões A/O. A velocidade com que as partículas se movem devido à separação gravitacional pode ser calculada pela lei de Stokes (**Equação 20**)<sup>104</sup>:

$$v = \frac{\Delta \rho g d^2}{18 \mu} \quad (20)$$

Sendo,  $v$  a taxa de separação gravitacional,  $\Delta\rho$  a densidade diferente da fase dispersa e da fase contínua,  $g$  a gravidade,  $d$  o diâmetro das gotículas e  $\mu$  é a viscosidade da fase contínua. Gotículas de tamanho nanométrico apresentam baixa taxa de separação gravitacional. Além das forças gravitacionais, precisamos levar em conta também que as partículas se movem devido ao movimento browniano associado a energia térmica do sistema. A distância quadrática média percorrida por uma partícula em um fluido devido ao movimento browniano é dada por:  $\Delta = \sqrt{2Dt}$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão translacional da partícula e  $t$  é o tempo. Enquanto partículas maiores apresentam maior tendência de movimento ascendente ou descendente devido à gravidade, partículas menores são dominadas pelo movimento browniano. Geralmente, a taxa de difusão de nanoemulsões causadas pelo movimento browniano é maior do que a separação gravitacional e, por isso, mecanismos de instabilidade de cremeação e sedimentação não são significativos<sup>100,104</sup>.

#### (b) Coalescência e floculação

O mecanismo de coalescência ocorre quando as gotículas da fase dispersa se aproximam e colidem devido ao movimento browniano, com isso, as interfaces se fundem formando gotículas maiores. Já na floculação, as gotículas se aproximam, formando um agregado, que se move como uma única unidade. No geral, as nanoemulsões apresentam maior estabilidade contra mecanismo de agregação em comparação com macroemulsões, devido ao tamanho nanométrico das partículas, que influencia nas interações coloidais. Essas interações coloidais dependem de diversas propriedades físico-químicas, incluindo constante dielétrica e índice de refração das fases envolvidas, raio da gotícula, propriedades da interface como espessura, carga, reologia e hidrofobicidade e características da fase contínua como pH, força iônica, pressão osmótica e temperatura. As interações coloidais podem ser descritas pela **Equação 21**<sup>91,100,102</sup>.

$$w(h) = W_{VDV}(h) + W_E(h) + W_S(h) + W_H(h) \quad (21)$$

No qual soma-se os valores das interações de van der Waals ( $W_{VDV}$ ),

eletrostática ( $W_E$ ), estérica ( $W_S$ ) e hidrofóbica ( $W_H$ ). As interações estéricas e eletrostáticas são repulsivas e a de van der Waals e hidrofóbicas são atrativas. A interação estérica é uma força de repulsão de curto alcance, enquanto a repulsão eletrostática depende da carga superficial da gotícula (potencial zeta  $\zeta$ ) e da força iônica da fase contínua. Gotículas com potencial  $\zeta > \pm 30 \text{ mV}$  apresentam forte repulsão eletrostática na ausência de força iônica. Em baixa força iônica ( $\sim 50 \text{ mM}$ ) existe uma alta barreira de energia potencial ( $> 20 \text{ kT}$ ) pela repulsão eletrostática que dificulta a agregação das gotículas. Entretanto, ao aumentar a força iônica (200 a 500  $\text{ nM}$ ) essa barreira de energia reduz devido aos efeitos de triagem eletrostática, favorecendo a agregação. Essa discussão é válida para sistemas de macroemulsões, no entanto, em nanoemulsões, as interações atrativas e repulsivas são mais fracas, resultando em barreiras de energia menores, o que previne os mecanismos de agregação<sup>91,100,104</sup>.

### (c) Amadurecimento de Ostwald

O amadurecimento de Ostwald ocorre devido a diferença de solubilidade entre gotículas de óleo pequenas e grandes e polidispersão do sistema. A solubilidade das gotículas na fase contínua aumenta à medida que seu tamanho reduz. Isso significa que há uma concentração maior de moléculas de óleo solubilizadas na fase contínua ao redor de uma gotícula pequena do que ao redor de uma gotícula grande. As moléculas de óleo das gotículas menores tendem a se mover para as gotículas maiores. Como resultado, as gotículas grandes crescem, enquanto as gotículas menores desaparecem. Como esse processo ocorre pelo transporte de matéria, não é necessário que as gotículas se colidam ou coalesçam. Para reduzir a taxa de amadurecimento de Ostwald pode-se reduzir a solubilidade da fase dispersa na fase contínua adicionando componentes de óleo insolúveis, comumente denominados inibidores de amadurecimento, como triacilgliceróis de cadeia longa insolúveis em água. Esses compostos são solúveis na fase oleosa e criam uma força termodinâmica contrária ao amadurecimento ao promover uma composição lipídica uniforme das gotículas por meio da entropia de mistura. Nas nanoemulsões contendo os dois lipídios (um solúvel e outro insolúvel), o efeito entropicamente favorável da redistribuição uniforme de lipídios atua como uma barreira ao amadurecimento.

Outra estratégia para mitigar o amadurecimento consiste em adicionar surfactantes poliméricos para aumentar a resistência do filme interfacial ou adicionar polímeros que vão aumentar a viscosidade da fase contínua e diminuir a taxa de difusão<sup>59,91,100</sup>.

### 2.3.7. Mecanismos de cEOR

Para entender os mecanismos dos compostos químicos empregados no EOR, é importante compreender os processos de formação de óleo residual aprisionado nos poros da rocha reservatório. Tais processos são influenciados por fatores que incluem a estrutura da rocha, molhabilidade, característica do fluido, teores iniciais de água e deslocamento dos fluidos. O óleo residual que fica retido na rocha é classificado em cinco categorias descritas abaixo:

- (i) Película de óleo residual: em rochas molhadas por óleo, é formada uma película de óleo devido à atração da superfície da rocha e da fase oleosa (**Figura 10**). Uma redução da tensão interfacial e alteração da molhabilidade afetam o trabalho de adesão e promovem maior recuperação desse tipo de óleo<sup>9</sup>.

**Figura 10.** Imagem ilustrativa da película de óleo em rocha molhada por óleo.

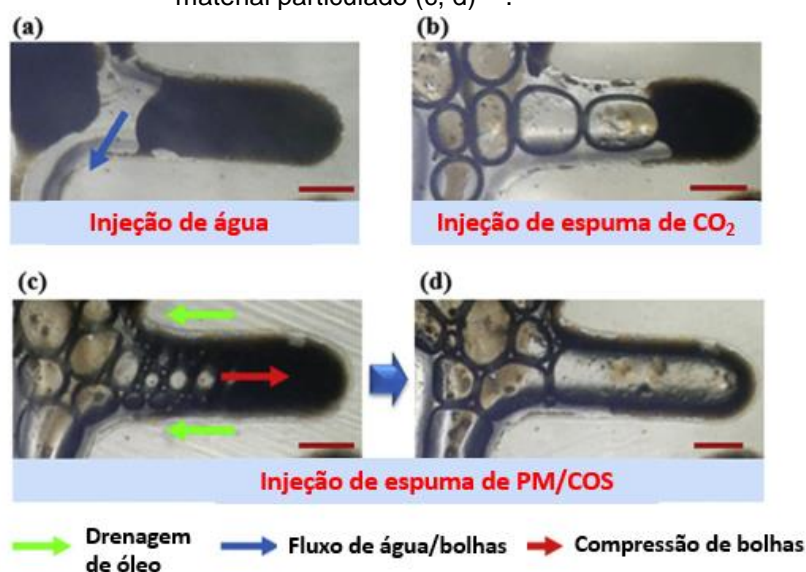


FONTE: Deng *et al.*<sup>9</sup>

- (ii) Oléo residual em beco sem saída: os becos sem saída são poros da rocha que se conectam com outros poros por somente um lado (**Figura 11**). Segundo Guo *et al.*<sup>106</sup>, a injeção de solução polimérica reduz a formação de diversas categorias de óleo residual, porém tem

baixa eficiência no deslocamento de óleo em beco sem saída. O deslocamento de óleo de beco sem saída é complexo, uma vez que o gradiente de pressão gerado pela injeção de fluidos não consegue deslocar o mesmo, devido ao bloqueio dos poros em um dos lados. Para óleos de beco sem saída é eficiente o uso de espumas ou polímeros viscoelásticos, que criam vórtices na abertura do poro, capazes de perturbar a condição estável do óleo ao exercer uma força viscosa sobre o mesmo. Com isso, o vórtice dispersa o óleo em gotas menores e desloca essas gotas para os canais principais. A redução da tensão interfacial, alteração da molhabilidade e aumento de forças viscosas são mecanismos eficientes em recuperar óleos em becos sem saída.

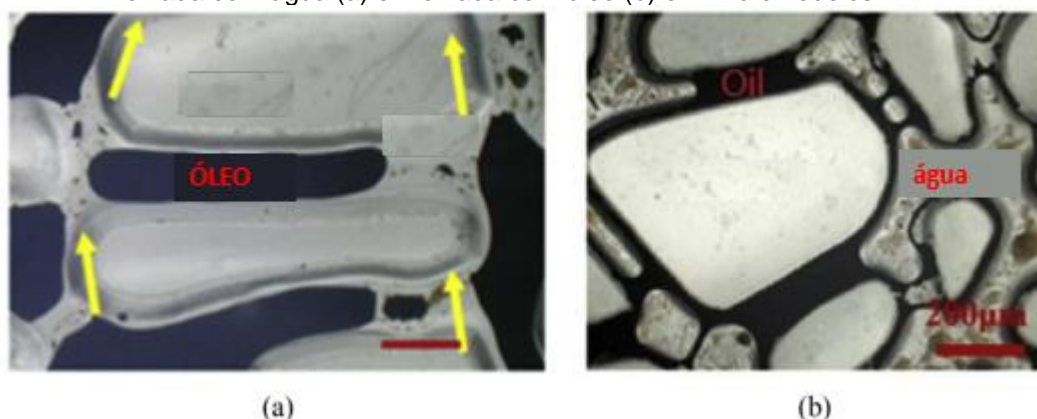
**Figura 11.** Imagem ilustrativa de óleo em beco sem saída e sua recuperação com injeção de água (a), injeção de espuma de CO<sub>2</sub> (b) e injeção de espuma de CO<sub>2</sub> estabilizada por material particulado (c, d)<sup>107</sup>.



FONTE: Lv *et al.*<sup>107</sup>

- (iii) Óleo residual de garganta de poro: esse tipo de óleo ocupa todo o espaço na garganta dos poros e bloqueia o fluxo de fluidos nessa região. Em rochas molhadas por óleo, a força capilar atua impedindo que a água de injeção entre na garganta dos poros, deixando o óleo intacto, como ilustra a **Figura 12**<sup>9</sup>.

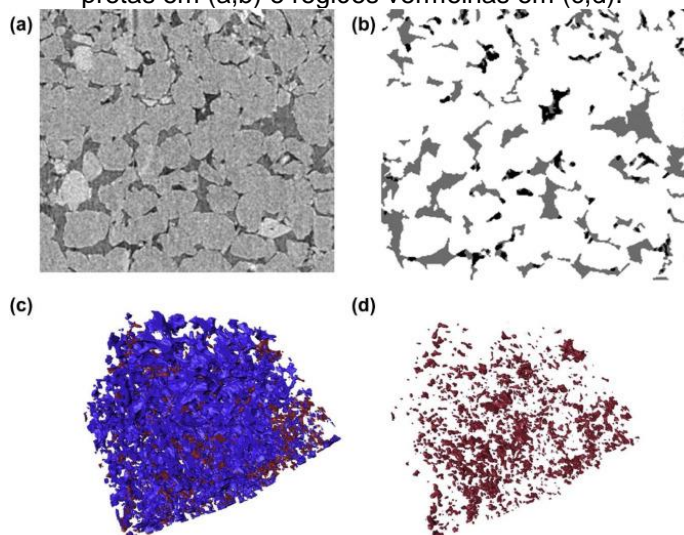
**Figura 12.** Imagem ilustrativa de óleo preso na garganta dos poros em rocha molhada com água (a) e molhada com óleo (b) em micromodelos.



FONTE: Lv *et al.*<sup>107</sup>

- (iv) Aglomerados de óleo residual: esse tipo de óleo é comum em reservatórios naturalmente fraturados e molhados por óleo, com uma estrutura de baixa permeabilidade cercada por fraturas de alta permeabilidade. Nesses reservatórios, a água flui nas zonas de alta permeabilidade, enquanto nas zonas de baixa permeabilidade o óleo é difícil de ser varrido, contendo inúmeros aglomerados de óleo residual (**Figura 13**)<sup>9</sup>.

**Figura 13.** Imagem ilustrativa de aglomerados de óleo residual: regiões cinzas e pretas em (a,b) e regiões vermelhas em (c,d).

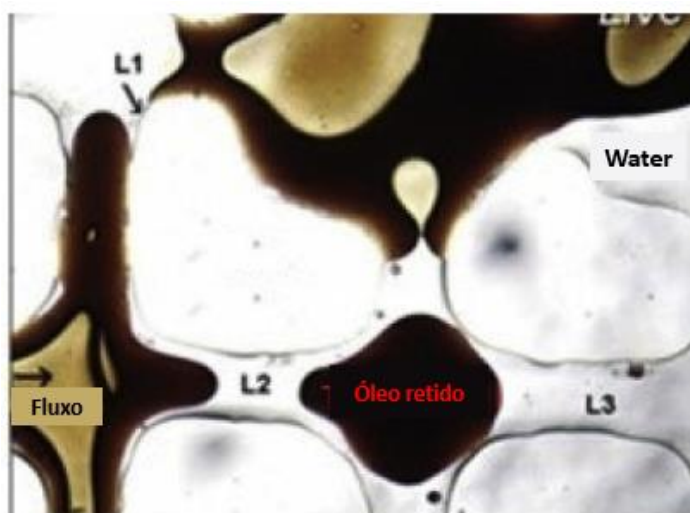


FONTE: Iglauer *et al.*<sup>108</sup>

- (v) Gotas de óleo retido presas: essas gotas são mais comuns em reservatórios molhados por água, onde a tensão interfacial é alta e,

com isso, as gotículas de óleo dentro dos poros (**Figura 14**) não são deformadas e dispersas para fluir no meio poroso. A água injetada irá fluir ao redor dessas gotas, formando uma fase contínua, reduzindo o gradiente de pressão nessas gotas de óleo. Para deslocar esse tipo de óleo residual é necessária redução da tensão interfacial ou alteração da molhabilidade para condições de molhabilidade mista<sup>9,109</sup>.

**Figura 14.** Imagem ilustrativa de gota de óleo presa.



FONTE: Gong *et al.*<sup>109</sup>

No geral, todas as categorias de óleo residual podem ser encontradas no reservatório. Para projetar um método EOR ideal, é necessário investigar as diferentes quantidades e localizações de cada tipo de óleo residual. A redução da tensão interfacial, emulsificação do óleo bruto *in situ* e alteração de molhabilidade para uma condição favorável são cruciais para recuperar todas as categorias de óleo residual, com impactos que variam conforme a categoria<sup>106</sup>.

#### 2.3.7.1. Redução da tensão interfacial e emulsificação do óleo bruto *in situ*

A Tensão Interfacial (IFT) está relacionada à energia livre presente na interface entre dois líquidos imiscíveis. Este parâmetro exerce um papel crucial na distribuição de fluidos no reservatório e é um fator fundamental para otimizar a recuperação de petróleo<sup>110</sup>. Agentes emulsionantes são compostos que atuam

na interface óleo-água, reduzindo a IFT e formando emulsões *in situ*<sup>111</sup>.

A emulsificação do óleo bruto no reservatório é outro mecanismo importante em aplicações EOR. Segundo Druetta *et al.*<sup>2</sup> existem dois critérios para emulsionar óleo em água no reservatório, o uso de agentes emulsionantes e energia suficiente para dispersar um líquido no outro. Os agentes emulsionantes removem o óleo da superfície da rocha, formando uma emulsão, alteram a molhabilidade e reduzem a viscosidade do óleo, influenciando na eficiência macroscópica e taxa de mobilidade. Os agentes emulsionantes mais utilizados são surfactantes, surfactantes poliméricos e nanopartículas<sup>5</sup>.

O surfactante forma um filme interfacial a partir da interação de cabeças hidrofílicas (polares) com a fase aquosa e interação de caudas hidrofóbicas com fases oleosas. A formação deste filme com redução da IFT faz com que o número capilar ( $N_c$ ) aumente, melhorando assim a eficiência do deslocamento microscópico em escala de poros<sup>111</sup>. A redução da IFT para valores ultrabaixos ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  mN·m<sup>-1</sup>) leva à quebra dos aglomerados de óleo em gotículas, facilitando o fluxo através dos poros. Já as gotículas maiores de óleo podem desviar o fluxo do fluido de deslocamento para zonas não varridas, contribuindo com a eficiência da recuperação<sup>3,15,17</sup>.

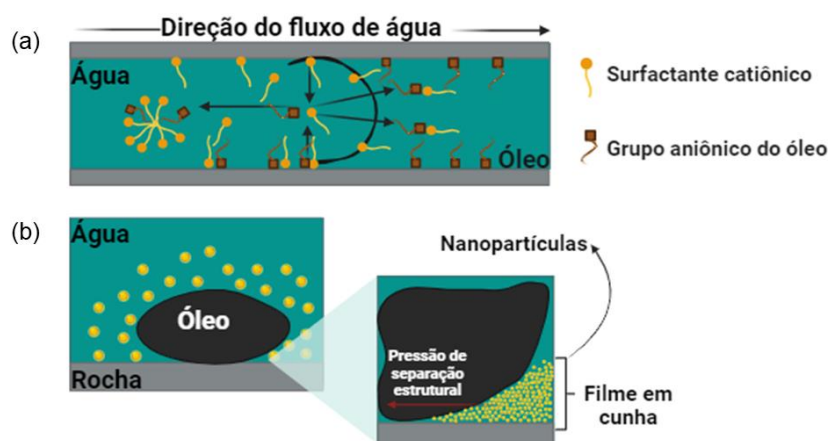
As nanopartículas (NPs), assim como os surfactantes, também adsorvem na região interfacial. Surfactantes e NPs formam emulsões *in situ*, entretanto, as emulsões formadas por NPs são mais estáveis<sup>5</sup>. Existem alguns parâmetros que influenciam na adsorção das NPs que incluem seu ângulo de contato na interface, raio, IFT, pH, temperatura, dentre outros e, nas condições ideais, a adsorção é dita como irreversível. Isso ocorre porque seria necessária uma alta energia para remover a NP da interface, sendo aproximadamente  $10^8$  vezes maior que a energia térmica, ou seja, a energia de adsorção excede a energia térmica e por isso é denominada como irreversível. Diferente dos surfactantes, as NPs adsorvidas na interface não reduzem significativamente a IFT, mas atuam formando uma barreira mecânica rígida ao redor das gotículas, mitigando os mecanismos de instabilidade. No meio poroso, essas emulsões estáveis formadas reduzem a razão de mobilidade entre o fluido deslocante e óleo bruto, atuando na eficiência macroscópica no reservatório<sup>112</sup>.

### 2.3.7.2. Alteração da molhabilidade

Os reservatórios de petróleo podem ser molhados com água, molhados mistos ou molhados com óleo. Como já foi dito anteriormente, a extração de petróleo é mais eficiente quando a rocha reservatório é preferencialmente molhada com água. Portanto, a alteração da molhabilidade é fundamental para a mobilização do óleo residual em reservatórios preferencialmente molhados por óleo, onde a eficiência por injeção convencional de água é baixa. Ao alterar a molhabilidade da formação para molhado com água, ocorre redução da força capilar, aumentando a permeabilidade do óleo<sup>110</sup>. A molhabilidade da rocha pode ser alterada cobrindo a superfície da rocha com outros compostos ou removendo os compostos presentes na superfície<sup>9,17</sup>.

Soluções de surfactantes são injetadas no reservatório para alterar a molhabilidade da rocha, uma vez que os monômeros são capazes de adsorver na superfície da rocha por interações eletrostáticas, de Van Der Waals, troca iônica, polarização de elétrons  $\pi$  e forças de dispersão (**Fig. 15(a)**)<sup>2,58</sup>. Já as NPs, alteram a molhabilidade da rocha ao adsorver na superfície da rocha formando um filme em cunha. O filme formado exerce pressão (pressão de separação estrutural) sobre as gotículas de óleo aderidas na rocha, possibilitando o seu deslocamento para fora da superfície da rocha (**Fig. 15(b)**)<sup>113</sup>.

**Figura 15.** Mecanismo de alteração da molhabilidade para surfactantes catiônicos com formação de pares iônicos entre o monômero catiônico e os grupos aniônicos do óleo bruto (a). Representação esquemática da estruturação de nanopartículas formando filme em cunha, resultando em um gradiente de pressão estrutural de separação (b).



FONTE: Próprio autor.

Geralmente, os reservatórios carbonáticos são de natureza fraturada, molhada com óleo (65 %) ou fortemente molhada com óleo (15 %)<sup>49</sup>, enquanto os reservatórios de arenito são principalmente molhados com água. Essa diferença de molhabilidade pode ser explicada pela composição mineral da rocha carbonática, composta principalmente por calcita e dolomita, que tendem a apresentar carga positiva em condições naturais. Como resultado, a superfície com carga positiva tende a atrair os materiais orgânicos do óleo carregados negativamente. O efeito da alteração da molhabilidade na recuperação de óleo residual está diretamente relacionado com a condição inicial de molhabilidade. Em reservatórios carbonáticos, a alteração da molhabilidade de óleo para água aumentou a recuperação de petróleo, enquanto em reservatório de arenito a alteração da molhabilidade para uma condição intermediária alcança maior eficiência<sup>9</sup>.

#### 2.3.7.3. Controle de reologia

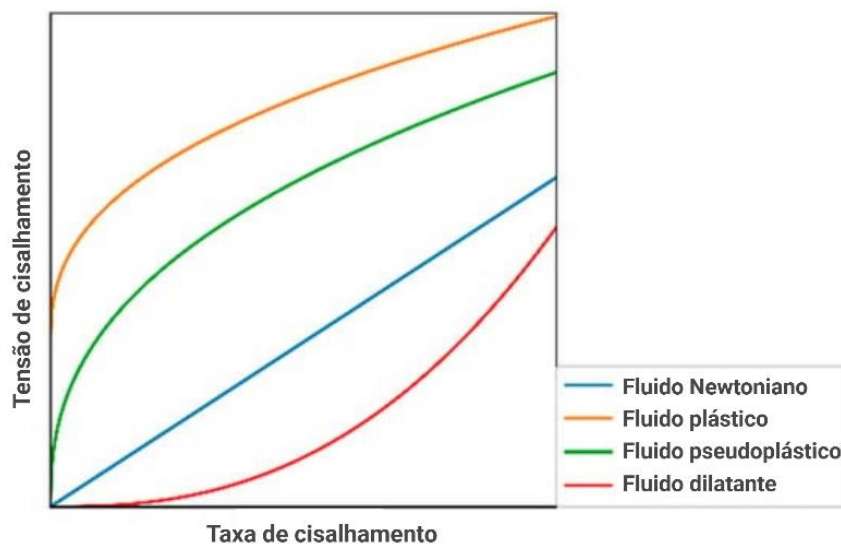
A reologia é o estudo do comportamento de materiais sob tensão externa, envolvendo o fluxo e a deformação em resposta a essa tensão. Os materiais reológicos exibem propriedades viscosas e elásticas, sendo uma mistura desses comportamentos<sup>5,33,114</sup>.

A reologia do fluido de injeção no meio poroso é consequência da tensão de cisalhamento  $\tau$  (força aplicada por unidade de área) e taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  (cisalhamento por unidade de tempo). A razão entre a tensão e taxa de cisalhamento determina a viscosidade ( $\eta$ ) do fluido, que pode ser definida como uma medida de resistência ao escoamento oferecida pelas camadas adjacentes umas às outras durante o fluxo<sup>15</sup>.

Propriedades reológicas, incluindo viscosidade em estado estacionário e viscoelasticidade podem ser determinadas experimentalmente. Dependendo de como respondem ao cisalhamento, os fluidos podem ser classificados como newtonianos ou não newtonianos (pseudoplástico, plástico de Bingham e dilatante). Para o comportamento de fluidos newtoniano, a viscosidade não altera com a taxa de cisalhamento e a tensão demonstra relação linear com a taxa de cisalhamento. Enquanto para os fluidos não newtonianos sua viscosidade depende da taxa de cisalhamento, e podem ter comportamento

pseudoplástico (afinamento por cisalhamento) ou dilatantes (espessantes por cisalhamento) (**Figura 16**)<sup>114–116</sup>.

**Figura 16.** Curvas reológicas do fluido newtoniano, fluido plástico, fluido pseudoplástico e fluido dilatante.



FONTE: Adaptado de Liu *et al.*<sup>117</sup>

Diferentes equações têm sido usadas para descrever o comportamento do fluxo de fluidos em EOR. A forma mais simples de comportamento reológico são os fluidos Newtonianos. Neste caso, o valor da inclinação é a viscosidade da amostra, de acordo com a **Equação 22** de Newton<sup>118</sup>:

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (22)$$

Sendo,  $\sigma$  a tensão de cisalhamento (Pa),  $\mu$  a viscosidade absoluta (Pa.s) e  $\dot{\gamma}$  a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ). No entanto, a maioria dos fluidos EOR, não exhibe o comportamento newtoniano simples e, geralmente, se comportam como fluidos não newtonianos. Os modelos mais comuns empregados na reologia de fluidos EOR são o modelo plástico de Bingham (**Equação 23**), o modelo de Lei de Potência (LP) (**Equação 24**) e o modelo de Herschel-Bulkley (**Equação 25**)<sup>117,118</sup>:

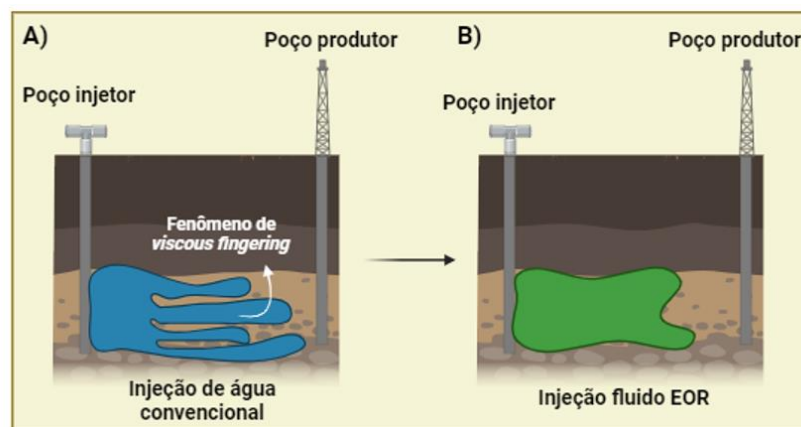
$$\tau = YP + PV * \gamma \quad (23)$$

$$\tau = K * \dot{\gamma}^n \quad (24)$$

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (25)$$

Sendo,  $\tau_0$  o ponto de escoamento,  $PV$  a viscosidade plástica,  $\dot{\gamma}$  a taxa de cisalhamento,  $\tau_0$  a tensão de escoamento do fluido,  $K$  o fator de consistência e  $n$  o índice de comportamento do fluxo. Em aplicações EOR, determinar a reologia é fundamental para entender seu comportamento de fluxo e deformação frente às tensões no reservatório<sup>117</sup>. Além disso, é importante projetar concentrações ideais de fluidos de injeção, mantendo a mobilidade necessária para superar fenômenos de dedilhado viscoso (*viscous fingering*)<sup>5,114</sup>. A **Figura 17** ilustra como o uso de polímero influencia na EOR por meio da redução da taxa de mobilidade. Enquanto a água percorre por caminhos preferenciais e chega precocemente ao poço produtor, o polímero aumenta a viscosidade do fluido de deslocamento e proporciona uma frente de avanço uniforme, resultando em maior recuperação de óleo<sup>3,5</sup>.

**Figura 17.** Razão de mobilidade de um processo de inundação de água ( $M > 1,0$ ) (a) e processo de inundação de polímero ( $M \leq 1,0$ ) (b).



FONTE: Próprio autor.

Ademais, para decidir sobre quais são os fluidos químicos e seus respectivos mecanismos ideais para fins de EOR, é essencial conhecer as características do reservatório, como a quantidade relativa de cada categoria de óleo, molhabilidade inicial, força capilar, forças viscosas e composição química dos fluidos presentes.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Sintetizar um biopolímero anfifílico a partir de modificações estruturais da quitosana e extrair nanocelulose do pseudocaule da bananeira. Caracterizar a estrutura química e o comportamento físico-químico dos compostos sintetizados. Formular sistemas nanoemulsionados contendo o biopolímero, surfactante e nanocelulose e avaliar sua eficiência na recuperação avançada de petróleo.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Sintetizar e caracterizar palmitoil-carboximetilquitosana de sódio (NaP-CMQ);
- Extrair nanocelulose do pseudocaule da bananeira por meio de solvente eutético profundo e tratamento mecânico em ponteira de ultrassom;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas e estruturais da nanocelulose;
- Formular sistemas nanoemulsionados;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas e estabilidade das nanoemulsões;
- Investigar o comportamento reológico dos sistemas nanoemulsionados;
- Avaliar a influência das nanoemulsões na tensão interfacial, miscibilidade do óleo bruto e molhabilidade;
- Sintetizar e caracterizar testemunhos de rocha carbonática;
- Montar uma bancada experimental para ensaios EOR;
- Avaliar a eficiência dos sistemas nanoemulsionados na recuperação avançada de petróleo.

## 4. METODOLOGIA

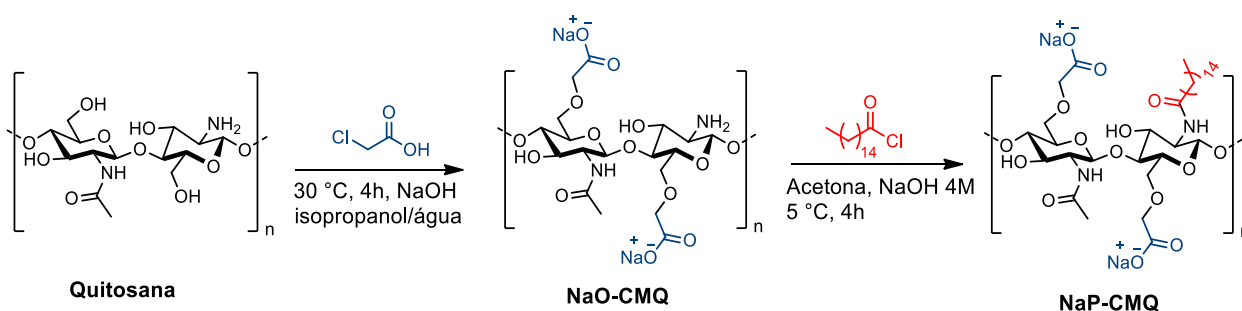
### 4.1. Reagentes

Todos os produtos químicos empregados eram de grau analítico (pureza superior a 99,5%). Quitosana de cascas de camarão ( $\geq 75\%$  desacetilada), ácido cloroacético, cloreto de palmitoíla, álcool isopropílico, hidróxido de sódio, cloreto de colina, heptano e acetona (HPLC  $\geq 99,0\%$ ), foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, MO, USA). Álcool etílico, ácido oxálico e glicerina foram adquiridos da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foi obtido da marca Êxodo. Carbonato de potássio e metanol foram adquiridos da marca Vetec Química Fina Ltda. Todos utilizados como recebidos, sem qualquer purificação adicional. O petróleo bruto brasileiro (API 30), da região de Linhares-ES, foi utilizado como recebido.

### 4.2. Síntese de NaP-CMQ

O biopolímero palmitoil-carboximetilquitosana de sódio foi sintetizado em duas etapas, como apresentado na **Figura 18**, adaptado da metodologia de Doshi *et al.*<sup>119</sup>

**Figura 18.** Rota sintética para obtenção de NaP-CMQ a partir da quitosana.



#### 4.2.1. Síntese de carboximetilquitosana de sódio (NaO-CMQ)

Inicialmente, adicionou-se a quitosana (4 g) em um balão, que foi alcalinizada a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h com uma mistura de NaOH (5,6 g), álcool isopropílico (96 ml) e água (24 ml). Em seguida, adicionou-se ao meio

reacional o ácido cloroacético (6 g) solubilizado em álcool isopropílico (8 ml), mantendo o sistema em agitação por mais 3 horas à 50 °C. Adicionou-se etanol 70% (50 ml) para finalizar a reação. Para isolar o NaO-CMQ, a solução foi centrifugada a 1500 rpm por 2 min, o sobrenadante foi descartado e o sólido lavado com concentração crescente de etanol (70-90%) três vezes ou até que o sobrenadante alterasse de turvo para incolor.

#### 4.2.2. Síntese de palmitoil-carboximetilquitosana de sódio (NaP-CMQ)

O derivado NaO-CMQ (2,3 g) obtido foi adicionado em um balão de fundo redondo em acetona (10 ml) por 1 h à 5 °C, a fim de intumescer o biopolímero e facilitar o acesso dos reagentes. Posteriormente, adicionou-se cloreto de palmitoila (2,6 ml) dissolvido em acetona (2,6 ml) juntamente com solução de NaOH 4 M (10 ml) ao meio reacional, de forma lenta e controlada (gota a gota), durante 30 min. Em seguida, adicionou-se novamente acetona (20 ml) à reação, que permaneceu em agitação por 3 h à mesma temperatura. Por fim, a reação foi finalizada a partir da adição de 60 mL de etanol 70 %. A etapa de lavagem e secagem foram realizadas conforme descrita na seção 4.2.1. O produto NaP-CMQ obtido como um sólido branco com a presença de grumos, foi triturado em moinho de bolas.

#### 4.2.3. Caracterizações

##### 4.2.3.1. Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR (ATR-FTIR Agilent Technologies, modelo Cary 630) de quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ foram analisados com *scanning* na região de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  utilizando 16 *scans*, para investigar as alterações dos grupos funcionais na estrutura da quitosana.

##### 4.3.2.2. Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono do estado sólido RMN de $^{13}\text{C}$

As amostras foram analisadas sem qualquer tratamento. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS foram adquiridos no espectrômetro Agilent DD2 400 widebore equipado, com sonda de 4,0 mm (rotor de  $\text{ZrO}_2$  com tampa de Kel-F), para análises de amostras sólidas a 22 °C. O diâmetro padrão foi utilizado operando a 100,6 MHz, os espectros foram obtidos a uma velocidade de rotação de 10 kHz utilizando uma janela espectral de 44 kHz com pontos de dados de 7,4 Hz. A sequência de pulso de contato único usou um tempo de contato de 2,0 ms. Varreduras de 10.000 foram adquiridas com um atraso de reciclagem de 5 s.

#### 4.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-MEV)

A morfologia de superfície foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FE-MEV), modelo Zeiss Supra 35, em tensão de aceleração de 10 kV. A composição elementar foi obtida por CHNS-Elemental Analyzer (Thermo Flash 2000) em triplicata, sem nenhum tratamento prévio, baseado na ASTM D5291.

#### 4.2.3.4. Análise Elementar

O grau de substituição (GS) foi calculado a partir da análise elementar CHNS de acordo com as **Equações 26 e 27**<sup>119,120</sup>:

$$DS_1 = \frac{\left(\frac{C}{N}\right)_{\text{NaO-CMQ}} - \left(\frac{C}{N}\right)_{\text{Quitosana}}}{n} \quad (26)$$

$$DS_2 = \frac{\left(\frac{C}{N}\right)_{\text{NaP-CMQ}} - \left(\frac{C}{N}\right)_{\text{NaO-CMQ}}}{n} \quad (27)$$

Sendo  $DS_1$  e  $DS_2$  o GS de NaO-CMQ e NaP-CMQ, respectivamente.  $(C/N)$  é a proporção de carbono para nitrogênio obtida por análise CHNS e  $n$  é o número de carbono introduzido no derivado de quitosana.

#### 4.2.3.5. Análise termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi conduzida utilizando equipamento TGA SDT-Q600 (TA Instruments). O experimento foi realizado na faixa de temperatura de 25 a 500 °C, empregando um cadinho de platina e massa de amostra de 15 mg. A taxa de aquecimento foi mantida a 10 °C/min e atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL/min. As amostras foram trituradas e peneiradas para obter tamanho uniforme, secas em estufa a 50 °C por 1h e armazenadas no dessecador até o momento da análise.

#### 4.2.3.6. Viscosimetria

A viscosidade foi medida seguindo a metodologia de Czechowska-Biskup *et al.*<sup>121</sup> com algumas modificações. Foram feitas soluções aquosas diluídas de NaP-CMQ com concentrações variando de 0,1 - 0,6 mg/mL, os tempos de fluxo foram medidos utilizando viscosímetro capilar Ubbelohde com banho de água termostático a 25 °C. A viscosidade intrínseca ( $\eta$ ) foi medida dez vezes para cada concentração. Para obter a viscosidade relativa ( $\eta_r$ ), foram utilizados os valores médios do tempo de fluxo da solução de NaP-CMQ ( $t$ ) e solvente ( $t_0$ ), com base na **Equação 28**. O solvente para este estudo foi a água deionizada (DI), pois NaP-CMQ é solúvel em água.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (28)$$

Posteriormente, foram calculadas as viscosidades específica ( $\eta_{sp}$ ), reduzida ( $\eta_{red}$ ) e inerente ( $\eta_{inh}$ ), de acordo com as **Equações 29, 30 e 31** respectivamente.

$$\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1 = \eta_r - 1 \quad (29)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (30)$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (31)$$

Para obter a viscosidade intrínseca ( $\eta$ ), são utilizados os dados de viscosidade reduzida e viscosidade inerente, que foram plotados em um gráfico em função da concentração ( $c$ ) de NaP-CMQ. Posteriormente, realizou-se uma regressão de ajuste retilíneo, aplicando a fórmula  $y = ac + b$  para cada conjunto de dados. O valor de intercepto de cada uma das retas ajustadas com eixo de ordenadas, ou seja,  $b$ , resultou da extrapolação da concentração para zero, ( $\eta$ ), nas **Equações 32 e 33**. A viscosidade intrínseca usada em cálculos adicionais foi calculada a partir dos dois valores de interceptação obtidos.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (32)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (33)$$

Com esses dados, foi possível determinar a massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) aplicando a **Equação 34**, de Mark-Houwink Sakuraba, onde a massa molar do polímero está relacionada à viscosidade intrínseca.

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (34)$$

Onde  $K$  e  $\alpha$  são constantes dependentes da relação polímero/solvente e da temperatura em que as medidas de tempo de fluxo foram conduzidas.

### 4.3. Extração de celulose e hidrólise para obtenção de nanocelulose a partir do pseudocaule da banana

O material celulósico foi obtido do pseudocaule da bananeira, uma biomassa com produção em grande escala comumente descartada após a colheita do fruto<sup>122</sup>. O pseudocaule foi colhido em uma plantação na cidade de Vargem Alta/ES, Brasil, em fevereiro de 2022. O pré-tratamento foi realizado conforme descrito por Gan *et al.*<sup>123</sup> com algumas modificações. Inicialmente, o pseudocaule foi (1) cortado, (2) seco, (3) tratado em meio alcalino, (4)

branqueado, (5) hidrolisado e (6) sonicado, a sequência de procedimentos está exposta na **Figura 19**.

**Figura 19.** Fibra bruta do pseudocaule da banana após o processo de coleta, secagem, moagem, branqueamento, hidrólise, diálise e sonicação.



FONTE: Próprio autor.

#### 4.3.1. Pré-tratamento alcalino com DES ( $K_2CO_3$ :glicerina)

Resumidamente, o tratamento alcalino foi preparado utilizando DES básico de carbonato de potássio:glicerina (1:7) a 80 °C até formar um líquido viscoso transparente, adaptado de Gan *et al.*<sup>123</sup>. Em seguida, 5g de fibra bruta foram adicionados na mesma temperatura por 1h. Por fim, a reação foi filtrada, separando as fibras do licor negro rico em lignina. As fibras foram lavadas em água deionizada até obter pH neutro e secas em estufa a 50 °C.

#### 4.3.2. Branqueamento

Para a etapa de branqueamento, foi adicionado ao frasco reacional a fibra tratada e uma solução branqueadora contendo água deionizada, solução tampão acetato e solução de  $H_2O_2$  P.A. 30% v/v, na proporção de 1:1:1 à 80 °C. A proporção de fibra para solução branqueadora foi de 1:4. O sistema reacional permaneceu sob agitação constante até a fibra obter coloração branca. Após

esse processo, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada em funil de placa sinterizada a vácuo e lavada até obtenção de pH neutro. Por fim, as fibras de celulose branqueada (CMC) foram secas e armazenadas a 25 °C.

#### 4.3.3. Hidrólise ácida com DES (cloreto de colina:ácido oxálico)

A CMC foi então submetida a hidrólise com DES ácido (cloreto de colina:ácido oxálico) a 90 °C por 4 h, via metodologia adaptada de Lim *et al.*<sup>124</sup>. Para finalizar a hidrólise, a reação foi vertida sob um béquer contendo 100 mL de água destilada. A suspensão resultante foi centrifugada a 3500 rpm por 15 min, o sobrenadante foi reservado e a fibra resultante foi lavada até atingir pH neutro. Após as lavagens, os sobrenadantes foram combinados e acondicionados em um frasco e a fibra residual também foi acondicionada em um frasco e armazenada no freezer a -18°C até a utilização na ponteira de ultrassom. Em seguida, os materiais obtidos foram sonicados na ponteira de ultrassom sob frequência de 20KHz e potência de 750W (aparelho Vibracell - Sonics). Logo após, a água foi removida por liofilização para obtenção da nanocelulose.

Os rendimentos das etapas de hidrólise e sonificação foram calculados por meio da relação percentual entre a massa do resíduo sólido após a centrifugação seca em estufa a 60°C ( $m_2$ ) e o peso inicial da amostra ( $m_1$ ) (**Equação 35**).

$$R = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (35)$$

#### 4.3.4. Análise lignocelulósica do pseudocaule da bananeira

O pseudocaule foi cortado em pedaços de aproximadamente 1 × 2 cm<sup>2</sup> e seco em estufa a 50 °C por 24 h. Em seguida, o material foi submetido a tratamento mecânico em moinho de facas do tipo Wiley, com peneira de 2 mm. A análise do material lignocelulósico foi feita seguindo a metodologia da Embrapa<sup>125</sup>.

#### 4.3.4.1. Determinação do teor de umidade

Pesou-se 2,0000g de pseudocaule de bananeira *in natura* em um cadinho previamente seco em estufa, mantido no dessecador por 30 min e pesado. Em seguida, o conjunto cadinho-fibra foi levado na estufa por 3h a 105 °C. Após esse período, o conjunto foi levado ao dessecador por 30 min e pesado. Para maior precisão, o conjunto retornou para a estufa por mais 1 h e o procedimento de resfriamento no dessecador e pesagem foi repetido até obter massa constante. O procedimento foi feito em triplicata e o teor de umidade (TU%) foi calculado utilizando a **Equação 36**<sup>125</sup>:

$$\frac{(MRAU - MRAS) \times 100}{MAU} = TU\% \quad (36)$$

Sendo, MRAU a massa do cadinho/amostra úmida, MRAS a massa do cadinho/amostra seca e MAU a massa da amostra úmida.

#### 4.3.4.2. Determinação do teor de cinzas

Para determinar o teor de cinzas, 2,0000g do pseudocaule seco foi adicionado ao cadinho previamente calcinado a 600 °C por 30 min e resfriados no dessecador. Em seguida, o conjunto cadinho-fibra foi colocado na mufla à temperatura ambiente com rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 600 °C, permanecendo nessa temperatura por 3h. Após esse período, a temperatura foi reduzida para 200 °C por 1 h e, por fim, o conjunto foi resfriado no dessecador por 30 min e pesado. O procedimento foi feito em triplicata e o teor de cinzas (TC%) calculado a partir da **Equação 37**<sup>125</sup>:

$$\frac{MRAC - MR}{MA} \times 100 = TC\% \quad (37)$$

Sendo MR a massa do cadinho, MA a massa da amostra e MRAC a massa do conjunto cadinho/amostra calcinada.

#### 4.3.4.3. Determinação do teor de extrativos

Um cartucho com 5,0000 g de pseudocaule de bananeira foi colocado em sistema Soxhlet para extração. Ao balão de vidro, adicionou-se 250,00 mL de solvente (etanol:cicloexano 1:1) e o conjunto balão-extrator foi conectado ao condensador e inserido em manta de aquecimento por 4 h, com mínimo de 24 refluxos nesse período. O solvente foi recuperado e o volume final de extrato foi de 25 mL. O extrato foi transferido para cadinhos previamente limpos, secos e pesados e colocados em estufa a 105 °C por 1 h. Em seguida, o conjunto cadinho-extrato foi resfriado em dessecador por 30 min e pesado. Uma análise foi feita utilizando apenas o solvente, a fim de determinar resíduos presentes. O procedimento foi feito em duplicata e o teor de extrativos (TE%) calculado a partir da **Equação 38**<sup>125</sup>:

$$\frac{MRE - MRRS}{MA} \times 100 = TE\% \quad (38)$$

Sendo MA a massa da amostra, MRE a massa do conjunto cadinho/extrato e MRRS a massa do conjunto cadinho-solvente. Como esses dados são referentes à amostra seca, é necessário aplicar a **Equação 39** para correção dos dados<sup>125</sup>:

$$\frac{TE\% \times (100 - TU\%)}{100} = TE\% \text{ corrigido} \quad (39)$$

#### 4.3.4.4. Determinação do teor de lignina solúvel e insolúvel

Utilizou-se 1,0000 g de amostra moída sem extrativos e umidade, que foi colocada em um almofariz com 17 mL de ácido sulfúrico 72 % e agitada com pistilo até não ser observada a presença de material particulado. Aguardaram-se 24 h e em seguida adicionou-se 306 mL de água destilada para diluir o ácido para 4 % e o sistema foi refluxado por 4 h. Um funil de placa porosa previamente seco e pesado foi utilizado para a filtração a vácuo. Na metade da filtração, o filtrado foi recolhido e armazenado na geladeira para determinar a lignina solúvel. O precipitado do funil foi lavado com água destilada até pH neutro e o conjunto

funil-precipitado foi levado a estufa a 105 °C por aproximadamente 3 h ou até obter peso constante. O procedimento foi feito em duplicata e o teor de lignina insolúvel (TLI%) calculado a partir da **Equação 40**<sup>125</sup>:

$$\left(\frac{MFL-MF}{MA}\right) \times 100 - TC\% = TLI\% \quad (40)$$

Sendo MF a massa do funil limpo e seco, MA a massa da amostra, MFL a massa do funil somada à massa da lignina após secagem. Como esse material é referente à fibra seca e sem extrativos, a **Equação 41** é utilizada para aplicar a correção dos dados<sup>125</sup>.

$$\frac{TLI\% \times [100 - (TE\% \text{ corrigido} + TU\%)]}{100} = TLI\% \text{ corrigido} \quad (41)$$

A lignina solúvel foi determinada realizando uma varredura de absorvância de 280 nm a 215 nm no filtrado recolhido anteriormente. A concentração da amostra foi determinada utilizando a **Equação 42** e o teor de lignina solúvel (TLS%) a partir do cálculo de correção com as **Equações 43** e **44**<sup>125</sup>.

$$CLS = \frac{4,53 \times A_{215} - A_{280}}{300} \quad (42)$$

$$\left(\frac{MLS}{MA}\right) \times 100 = TLS\% \quad (43)$$

$$\frac{TLS\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} = TLS\% \text{ corrigido} \quad (44)$$

Sendo CLS a concentração de lignina solúvel (g.L<sup>-1</sup>), A<sub>215</sub> referente a absorvância a 215 nm e A<sub>280</sub> a absorvância a 280 nm. MLS é a massa da amostra seca sem extrativos, obtida pela multiplicação entre CLS e 0,323 L, uma vez que a amostra inicial apresentava um volume de 323 mL.

#### 4.3.4.5. Determinação do teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi calculado a partir da diferença entre os valores de lignina, cinza e extrativos.

#### 4.3.5. Caracterização

O material lignocelulósico foi analisado por Microscópio ótico (Leika) para avaliar o aspecto da fibra após os tratamentos alcalino e de branqueamento. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do estado sólido e FTIR, bem como os termogramas de TGA, foram obtidos conforme descrito no item 4.2.3.

##### 4.3.5.1. Conteúdo do grupo carboxílico

O conteúdo do grupo carboxilílico foi determinado por um método de titulação de NaOH. Antes da titulação, a suspensão de CNCs foi diluída para uma concentração de 1%. Em seguida, 30 mL da suspensão de CNCs, 500  $\mu\text{L}$  de solução de NaCl com uma concentração de 0,001 M e 500  $\mu\text{L}$  de HCl com uma concentração de 0,1 M foram adicionados em um béquer e agitados. Depois, a mistura foi titulada com solução aquosa de NaOH (0,01 M). O conteúdo do grupo carboxila foi determinado a partir da **Equação 45**<sup>126</sup>:

$$C(-\text{COOH}) = \frac{(V_2 - V_1)C}{\omega} \quad (45)$$

Sendo  $V_1$  e  $V_2$  os volumes da solução de NaOH (mL) nas posições inicial e final do ponto de inflexão da curva de titulação, C é a concentração da solução de NaOH (0,01 M) e  $\omega$  é o peso seco (g) absoluto.

##### 4.3.5.2. Análise de difração de raios X (XRD)

Os padrões de Raios-x foram obtidos no equipamento XRD-6000 (Shimadzu) à temperatura ambiente e varredura passo a passo com  $2\theta$  de  $0,02^\circ$ , na faixa entre  $5^\circ$  e  $50^\circ$ , com fendas de divergência e espalhamento ajustadas

com 0,25 graus, com abertura horizontal de divergência de 5 mm e recepção de 0,3 mm.

O índice de cristalinidade (CrI) foi obtido a partir da intensidade de pico da difração do plano cristalino principal (002) ( $I_{002}$ ) e da intensidade de pico associada à fração amorfa da celulose ( $I_{AM}$ ), de acordo com a **Equação 46**:

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \quad (46)$$

#### 4.3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-MEV)

A morfologia de superfície foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FE-MEV), modelo Zeiss Supra 35, em tensão de aceleração de 2 kV.

#### 4.3.5.4. Análises de tamanho de partícula e potencial zeta

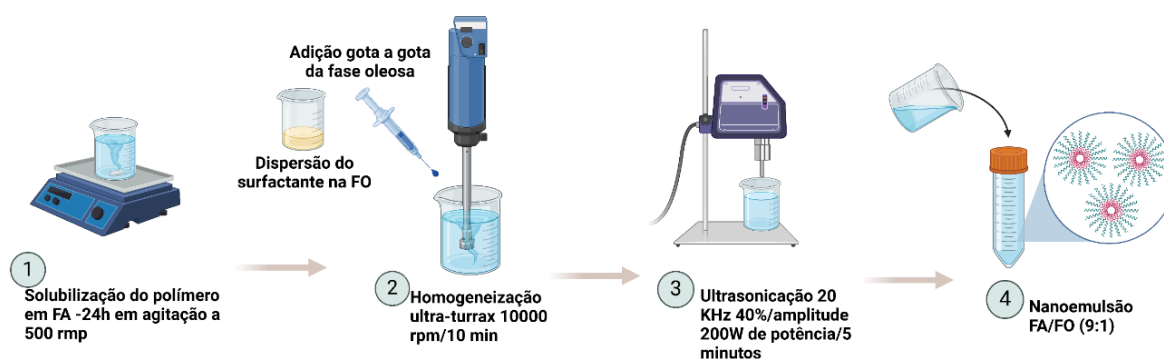
Suspensões aquosas preparadas na proporção de 1:100 de CNCs foram analisadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS), medidas de potencial zeta e pH. A suspensão CNC foi submetida à sonicação usando o banho de água ultrassônico por 30 min. O DLS e potencial zeta foram realizados no equipamento Microtrac Nanotracer wave (Microtrac, USA) utilizando o método de Espalhamento Eletroforético de Luz (ELS).

### 4.4. Síntese das nanoemulsões

Esta pesquisa emprega uma rota de alta energia para síntese de nanoemulsões composta por heptano (componente oleoso) e solução aquosa (água + surfactante (CTAB) + biopolímero (NaP-CMQ) + nanocelulose (CNC) ilustrada na **Figura 20**. Inicialmente, os compostos emulsificantes NaP-CMQ/CTAB/CNC foram agitados em água por 24h ou até completa solubilização. Em seguida, o processo de síntese da emulsão envolveu mistura/agitação uniforme de uma solução contendo 10% (v/v) de óleo (heptano) e 90% (v/v) de solução aquosa por 10 min a 10.000 rpm (IKA 125 Ultra-turrax).

A fase oleosa foi adicionada gota a gota na fase aquosa sob agitação constante. Posteriormente, as emulsões foram sonicadas utilizando um homogeneizador ultrassônico sob frequência de 20 KHz e potência de 200 W (aparelho Vibracell - Sonics) por 5 min. A sonicação promove a quebra de gotículas de óleo dispersas em gotículas menores, proporcionando maior estabilidade ao sistema<sup>127</sup>.

**Figura 20.** Representação esquemática para síntese das nanoemulsões.



FONTE: Próprio autor.

A fase aquosa foi inicialmente preparada com concentrações de NaP-CMQ variando em porcentagens de 0,05, 0,1 e 0,15 (% em peso) para identificar a concentração ideal de biopolímero para a formulação. Em seguida, a concentração do surfactante CTAB (c.m.c de 0,03 % em peso<sup>128</sup>) variou em 0,05, 0,1, e 0,15 % no sistema estabilizado por NaP-CMQ, seguido pela adição de CNC a 0,05, 0,07 e 0,1 % na composição NaP-CMQ + CTAB, para identificar formulações de nanoemulsões adequadas.

#### 4.4.1. Caracterização das nanoemulsões

##### 4.4.1.1. Análises de tamanho de partícula, potencial zeta, pH e condutividade

As nanoemulsões preparadas foram analisadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS), medidas de potencial zeta, pH e condutividade. As gotículas de emulsão formadas foram estudadas por espalhamento de luz no aparelho Microtrac Nanotracc wave (Microtrac, USA) com laser He-Ne (633 nm, máx. 4 mV). O potencial no plano de cisalhamento dentro das camadas difundidas é determinado como potencial zeta ou potencial eletrocinético,

denotado pelo símbolo  $\zeta$ . As estabilidades das emulsões foram comparadas para 3 sistemas, nomeadamente, nanoemulsão estabilizada com polímero n-P, nanoemulsão n-PS (polímero/surfactante) e nanoemulsão n-PSN (polímero/surfactante/nanopartícula), a fim de determinar suas estabilidades relativas.

#### *4.4.1.2. Estabilidade por observação visual*

A estabilidade da fase das nanoemulsões foi estudada por observação visual em testes de garrafa. As nanoemulsões foram armazenadas em tubos de 10 mL após o preparo e colocadas em estufa a 70 °C. As imagens de separação de fases das nanoemulsões foram capturadas por imagem digital no intervalo de 30 dias.

#### *4.4.1.3. Medição de tensão superficial*

A tensão superficial das nanoemulsões foi medida no Tensiômetro utilizando o método Du Noüy de anel de platina. A tensão superficial mede a força necessária para levantar o anel da superfície. Para água destilada pura, o valor de tensão superficial foi de 72 mN/m a 25 °C. Os dados de tensão para cada amostra foram medidos três vezes para obter reprodutibilidade dos resultados. O tensiômetro foi ajustado com limite de 5 medições e desvio padrão de  $\pm 0,1$  mN/m, após cada medição, o anel de platina foi minuciosamente limpo.

### **4.5. Investigação do comportamento reológico**

Investigações reológicas no modo viscosimetria são úteis na identificação do comportamento de fluxo de sistemas nanoemulsivos. As emulsões preparadas foram submetidas a ensaios reológicos utilizando um Reômetro Haake Mars III (Thermo Fisher Scientific), com geometria de cilindros concêntricos CC25 DinTi. As medições de viscosidade e tensão de cisalhamento foram obtidas na faixa de 0 a 1000 s<sup>-1</sup> taxa de deformação a 25 °C. O comportamento do fluxo das nanoemulsões foi ajustado aplicando o modelo reológico Lei de Potência (**Equação 47**).

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (47)$$

Onde,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento;  $K$  é o índice de consistência;  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação ou cisalhamento e  $n$  é o índice de comportamento do fluido. Através do parâmetro reológico adimensional índice de fluxo ( $n$ ) dos fluidos é possível determinar o comportamento do fluido em pseudoplástico ( $0 < n < 1$ ), newtoniano ( $n = 1$ ) e dilatante ( $n > 1$ ).

#### 4.6. Medição da IFT e ângulo de contato

A tensão interfacial (IFT) é uma técnica fundamental para entender a interação das nanoemulsões com a fase óleo. A análise do formato de gota foi empregada para medir a IFT das nanoemulsões pelo tensiômetro Theta Flow-Biolin, utilizando a técnica de gota pendente. Uma cubeta de quartzo foi preenchida com a fase óleo (heptano) e as nanoemulsões foram suspensas em uma agulha à 25 °C. A IFT foi obtida usando o modo tensiometria adquirido por "ajuste de perfil" da fase de gota aquosa com o *software Oneattension*.

As medições do ângulo de contato são feitas usando o tensiômetro Theta Flow-Biolincom. Inicialmente, a rocha de carbonato foi lavada com água destilada e acetona, seguida de secagem a vácuo por 48 h. Sua superfície foi polida e lixada a fim de remover rugosidades. Uma gota de água foi depositada sobre a superfície da rocha, verificando um ângulo de contato inferior a 15°, indicando um condição de molhabilidade a água. Com isso, a rocha foi colocada em um banho de óleo bruto (API 30) para envelhecimento, por 20 dias a 70 °C na estufa a vácuo. Esse processo de envelhecimento foi feito com objetivo de alterar a natureza da rocha de molhagem a água para molhagem a óleo, simulando as condições do reservatório. Por fim, a rocha foi retirada do óleo e seca por 24 h a 50 °C na estufa a vácuo. Para medir o ângulo de contato, depositaram-se ~10 µL de nanoemulsão na superfície da rocha envelhecida com óleo a 25 °C, o ângulo de contato reduziu com o tempo até atingir o valor de equilíbrio. Cada medição foi feita escolhendo a nova área longe da anterior. A variação no ângulo de contato foi registrada por imagens para intervalos de 0, 120, 300, 600 e 1200 segundos.

#### 4.7. Testes de miscibilidade do petróleo bruto

Neste experimento, amostras de petróleo bruto com °API 30 e as nanoemulsões previamente preparadas foram misturadas na proporção de 1:1 v/v por 12 h. As misturas foram transferidas para tubos falcon, colocadas na estufa a 70 °C e observadas em diferentes intervalos de tempo (0, 4, 8 e 12 h). Em seguida, a miscibilidade foi determinada por observação visual.

#### 4.8. Teste de injeção para recuperação avançada de óleo

##### 4.8.1. Síntese do testemunho de rocha carbonática e descrição da bancada experimental

O testemunho utilizado no experimento foi sintetizado a partir de uma mistura de areia:dolomita (5:2 m/m), que foi posteriormente misturada com cimento na proporção de 5:1 (areia:cimento) adicionando 110 % de água em relação à quantidade de cimento. A **Figura 21** ilustra o testemunho produzido em formato cilíndrico com dimensões de 6,7 cm de comprimento (*l*) e 3,3 cm de diâmetro (*d*). Estas dimensões são exatas para que o testemunho encaixe no interior do sistema de bancada experimental.

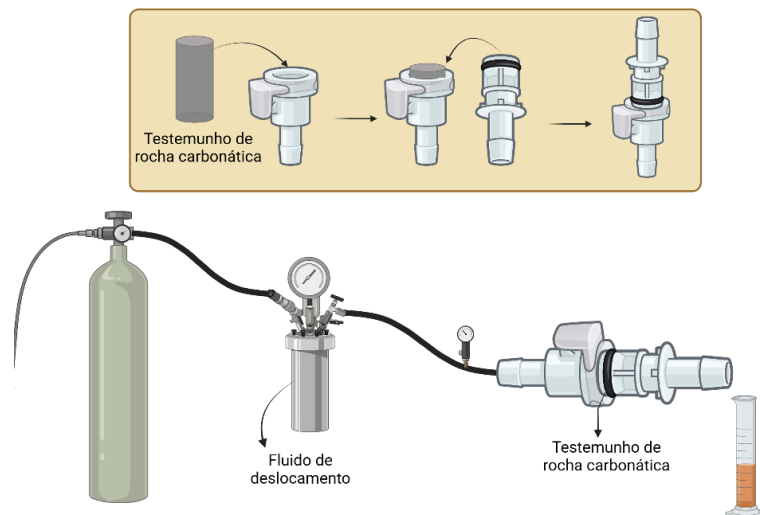
**Figura 21.** Testemunho sintético de rocha carbonática



Para os testes de recuperação avançada, foi desenvolvida uma bancada alternativa que simula as condições do reservatório (**Figura 22**). A bancada consiste em um tanque pressurizado, utilizado como reservatório dos fluidos de deslocamento. A pressão é controlada por gás argônio, conectado ao tanque. O fluido de injeção é impulsionado por uma linha de fluxo que está acoplada ao

sistema cilíndrico, onde o testemunho está inserido. Esta linha de fluxo contém um manômetro que monitora a pressão durante o experimento. No final do sistema, é inserida uma proveta para coleta dos fluidos e posterior avaliação da eficiência de recuperação.

**Figura 22.** Esquema da bancada experimental.



FONTE: Próprio autor.

#### 4.8.2. Caracterização do óleo e do testemunho sintético de rocha reservatório

Para avaliar a eficiência das nanoemulsões em EOR, utilizou-se óleo artificial (0W-20) e testemunho sintético de rocha carbonática. Este óleo apresenta viscosidade (40,49 cP) e densidade (0,8505 g/cm<sup>3</sup>) na temperatura de 40 °C.

Os testemunhos da rocha foram caracterizados através de suas dimensões, porosidade e permeabilidade. Inicialmente, os testemunhos foram secos em estufa a vácuo a 75 °C por 3 h, reduzindo a temperatura para 55 °C e mantidos por mais 45 h. Essa etapa visa garantir a secagem da água presente nos poros do testemunho, obtendo assim poros vazios para o ensaio de saturação.

Posteriormente, o testemunho foi levado ao dessecador por 1 h e pesado para obter o valor de sua massa seca ( $m_{sec}$ ). A amostra seca foi saturada com solução salina (NaCl 3,5 %) em estufa a vácuo (500 mmHg) por 3 h, para ocorrer o preenchimento dos poros do testemunho. Em seguida, o testemunho passou por uma nova pesagem para obter sua massa saturada ( $m_{sat}$ ). O procedimento

foi realizado em triplicata. Os valores de massa seca ( $m_{sec}$ ) e massa saturada ( $m_{sat}$ ) são as médias das triplicatas, caracterizando assim a porosidade e volume poroso do testemunho.

Para determinar a permeabilidade do testemunho, injetou-se solução salina (NaCl 3,5 %) em diferentes pressões, registrando a vazão. O procedimento ocorreu em duplicata para obter as médias. Os valores de viscosidade ( $\mu$ ) da água, comprimento ( $l$ ) do testemunho e área aberta ao fluxo ( $A$ ), serão aplicados na equação de correlação de Darcy (**Eq. 7**) para determinar a permeabilidade da rocha. Após a etapa de permeabilidade, os testemunhos passaram novamente pelo procedimento de secagem para posterior saturação com óleo. Os testemunhos foram colocados em banho de óleo, deixando 5 mm fora do óleo, em estufa a vácuo (500 mmHg) por 24 h. Em seguida, os testemunhos foram pesados, a fim de determinar a quantidade de óleo absorvido nos poros.

#### 4.8.3. Ensaio de deslocamento unifásico em testemunho saturado com óleo

O ensaio foi feito com o objetivo de investigar preliminarmente a eficiência de um fluido EOR na extração de óleo em meio poroso. A etapa de deslocamento do óleo foi executada utilizando o testemunho sintético de rocha carbonática previamente saturado com óleo. Inicialmente, a recuperação foi executada utilizando solução salina (NaCl 3,5 %) e em seguida as nanoemulsões. Ao fim do experimento, foi calculado o fator de recuperação (FR) para o fluido testado.

O testemunho sintético, previamente seco e caracterizado, foi saturado apenas com o óleo, devido às limitações do sistema, não foi possível realizar uma etapa prévia de saturação com água. Em seguida, o testemunho foi acondicionado no sistema e a montagem seguiu o fluxo unidirecional do fluido.

A recuperação de óleo por injeção de solução salina foi feita com pressão de 6 bar. Para essa etapa, o testemunho saturado com óleo foi inserido dentro do equipamento e no final do sistema, foram posicionadas provetas (10 ml) para coletar o fluido. As provetas com os fluidos são pesadas e seus valores anotados. Esse procedimento durou até não sair mais óleo ao final da linha. Os procedimentos adotados na recuperação de óleo para as nanoemulsões seguiram as mesmas condições empregadas na recuperação por solução salina.

O ensaio foi feito em temperatura laboratorial (25 °C) e o volume de fluido injetado e volume de óleo recuperado foram registrados. A queda de pressão diferencial ao longo do testemunho não foi obtida devido às limitações do sistema.

Para quantificar o óleo, o fluido coletado nas provetas foi extraído com hexano, seco com sulfato de sódio anidro e rotaevaporado. A **Equação 48** dada a seguir foi utilizada para calcular o Fator de Recuperação (FR) da água e das nanoemulsões para cada pressão adotada.

$$f_R = \frac{\text{Massa de óleo recuperado}}{\text{Massa de óleo original}} \times 100 \quad (48)$$

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Síntese de NaP-CMQ

A primeira etapa da síntese, para obtenção de NaO-CMQ, obteve 92,61 % de rendimento, formando um sólido branco levemente amarelado. Como a reação formava um sistema viscoso, a agitação não ocorria de forma eficiente com a barra magnética, ocasionando rendimentos inferiores a 50 %. Diante disso, e com objetivo de aumentar o rendimento, foi necessário utilizar um agitador mecânico. Na segunda etapa, para obtenção de NaP-CMQ, o rendimento foi de 62,37 %, formando um sólido branco. Após o processo de secagem eram formados alguns grumos, que eram posteriormente removidos no moinho.

A quitosana é um polímero multi-nucleofílico, devido à presença dos grupos NH<sub>2</sub>, OH ligado a C3 e OH ligado a C6, que podem reagir com eletrófilos. Os grupos NH<sub>2</sub> e OH-C6 podem ser facilmente modificados, já o grupo OH-C3 possui impedimento estérico, o que dificulta sua reação. Os grupos amino são nucleófilos mais reativos que os grupos hidroxilas. Vale ressaltar que a reação de carboximetilação não é completa, então alguns grupos hidroxilas e amino permanecem insubstituíveis. Além disso, a quitosana está parcialmente desacetilada, ou seja, existem unidades de 2-acetamida-2-desoxi-D-glucopiranoses. Com isso, nota-se que o produto formado possui uma estrutura complexa<sup>129</sup>.

A síntese de NaP-CMQ ocorreu por um mecanismo de *N*-acilação com o ataque nucleofílico dos grupos NH de NaO-CMQ ao carbono eletrofílico do cloreto de palmitoíla, formando a ligação amida e liberando ácido clorídrico. A ligação estratégica de grupos palmitoil ao derivado de quitosana produz um polímero anfifílico. O cloreto de palmitoíla é um derivado de ácido carboxílico altamente reativo. A presença do átomo de cloro torna o carbono da carbonila mais eletrofílico, gerando uma carga parcial positiva, além de ser um bom grupo abandonador. Com isso, a reação segue via adição-eliminação pelo ataque do nucleófilo (grupos amina da quitosana) ao carbono eletrofílico do cloreto de palmitoíla, formando a ligação amida e liberando ácido clorídrico<sup>130</sup>.

### 5.1.1. Caracterização

#### 5.1.1.1. Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

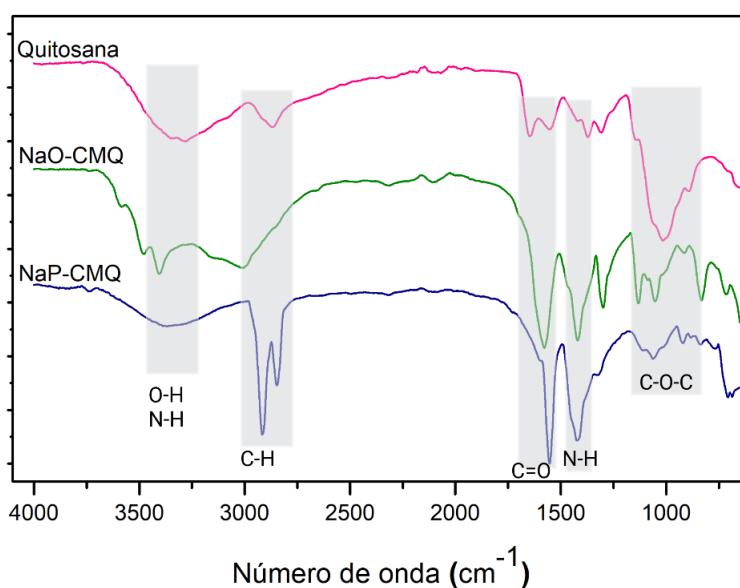
Os dados de FTIR da quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ (**Figura 23**) fornecem evidências sobre a modificação química da quitosana, indicando a introdução dos grupos carboximetil e palmitoil em sua estrutura. Inicialmente, observa-se uma banda larga em  $3350\text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações de alongamento da ligação OH e  $\text{NH}_2$  no espectro da quitosana. Em  $2871\text{ cm}^{-1}$  nota-se a presença de uma banda referente ao alongamento axial das ligações CH, em  $1654\text{ cm}^{-1}$  a banda foi atribuída ao alongamento axial da ligação C=O do grupo acetamida. Outra banda característica da quitosana foi observada em  $1559\text{ cm}^{-1}$  referente vibração de flexão de NH da amida<sup>131</sup>. Em  $1421\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda de dobramento angular de  $\text{CH}_2$  do grupo da glucosamina. A banda na região de  $1317\text{ cm}^{-1}$  é associada ao estiramento C-N do grupo acetilglucosamina e a banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$  mostra a deformação angular simétrica de  $\text{CH}_3$ . As bandas associadas ao esqueleto do polissacarídeo, incluindo as vibrações das ligações glicosídicas (alongamento C-O e C-O-C) são observadas na faixa de  $1151 - 892\text{ cm}^{-1}$ . Os resultados observados neste espectro estão de acordo com a literatura<sup>131-133</sup>.

No espectro de NaO-CMQS nota-se uma redução na banda centrada em  $3255\text{ cm}^{-1}$ , demonstrando que ocorreu a carboximetilação na estrutura da quitosana. A presença dos grupos carboximetil foi confirmada pela ocorrência de uma banda intensa em  $1584\text{ cm}^{-1}$  e uma banda moderada em  $1421\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem à deformação assimétrica e simétrica de  $\text{COO}^-$  respectivamente e são características de carboximetilquitosana na forma sódica. A banda do grupo  $-\text{NH}$  fica sobreposta pela banda de  $\text{COO}^-$  em  $1584\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, observa-se uma banda em  $1321\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento C-N da amida<sup>131-133</sup>.

No espectro de FTIR de NaP-CMQ não foi observado a banda vibracional anteriormente atribuída aos grupos amino primários em  $1584\text{ cm}^{-1}$ . A banda intensificada em  $1554\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $-\text{NH}$  de amida secundária. Além disso, bandas intensas em  $2847$  e  $2912\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas ao alongamento axial

das ligações  $-CH$ , sua intensidade é proporcional ao comprimento da cadeia acila. A intensidade da banda em  $3337\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de alongamento da ligação  $OH$  e  $NH_2$ , reduziu, indicando que ocorreu substituição nesses grupos. Não foi observado banda característica de  $O$ -acil ( $1750$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$ ), confirmando que  $NaO$ -CMQ foi  $N$  seletivamente substituída pelo grupo palmitoil. Esses dados estão de acordo com a literatura<sup>130,134</sup>.

**Figura 23.** Espectro de FTIR da quitosana,  $NaO$ -CMQ e  $NaP$ -CMQ.

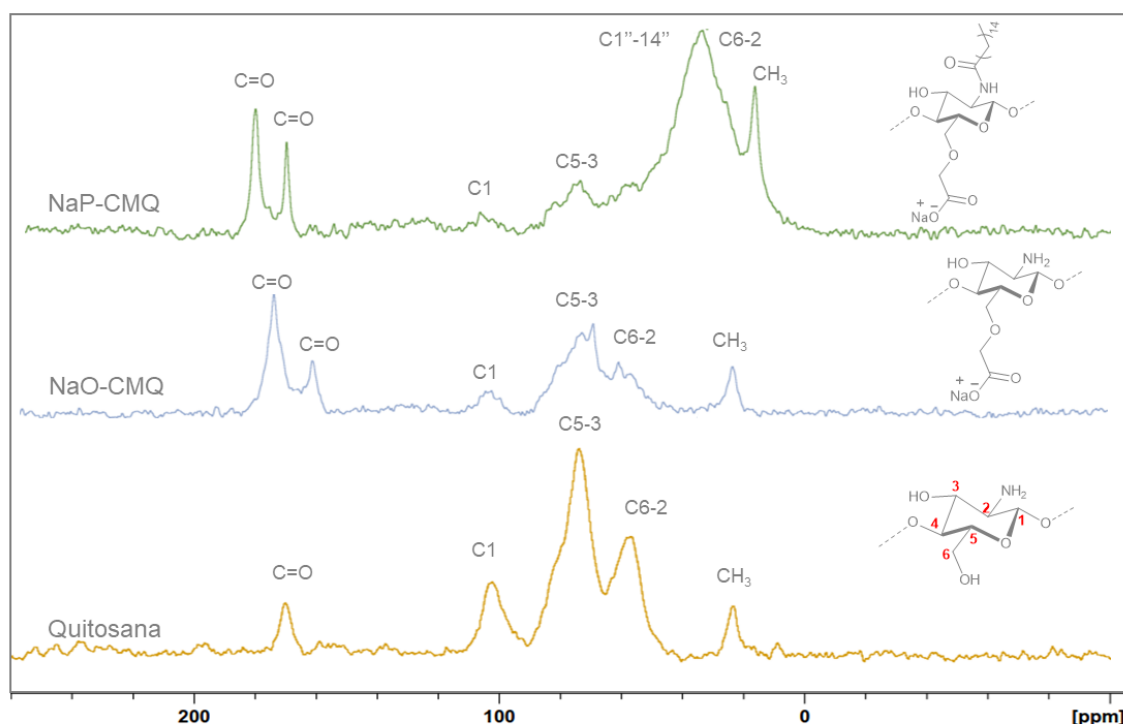


#### 5.1.1.2. Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono do estado sólido RMN de $^{13}C$

Os espectros de RMN de  $^{13}C$  CP/MAS de quitosana e seus derivados são mostrados na **Figura 24**. Os espectros da quitosana são coerentes com aqueles previamente relatados na literatura<sup>135,136</sup>. Em  $\delta = 173,4$  ppm observa-se a ressonância do carbono 7 do grupo amida ( $C=O$ ), enquanto a  $\delta = 103,5$  ppm o sinal corresponde ao carbono anomérico  $C(1)$  da unidade acetilglucosamina. Em  $\delta = 20,9$  ppm, é observado uma ressonância fraca para o grupo  $CH_3$  das unidades  $N$ -acetilglucosamina. Em  $\delta = 72,2$  ppm e em  $\delta = 58,6$  ppm, um conjunto de ressonâncias sobrepostas é devido tanto a  $C(3)/C(5)$  e  $C(2)/C(6)$  respectivamente. Divisões da ordem de 1-2 ppm observadas nas ressonâncias de carbono podem ser atribuídas a diferenças no empacotamento das cadeias poliméricas ou a diferentes ângulos de torção internos<sup>136</sup>. Em  $NaO$ -CMQ, os

novos picos em  $\delta = 177$  ppm são atribuídos aos grupos carboximetil (-O-C=O)<sup>137</sup>. Um pico intenso e alargado em NaP-CMQ é referente a cadeia de hidrocarbonetos (C1''-C14'') e está sobreposto com C(2) e C(6). Estes dados mostram que os derivados de interesse foram obtidos.

**Figura 24.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C CP/MAS da quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ.

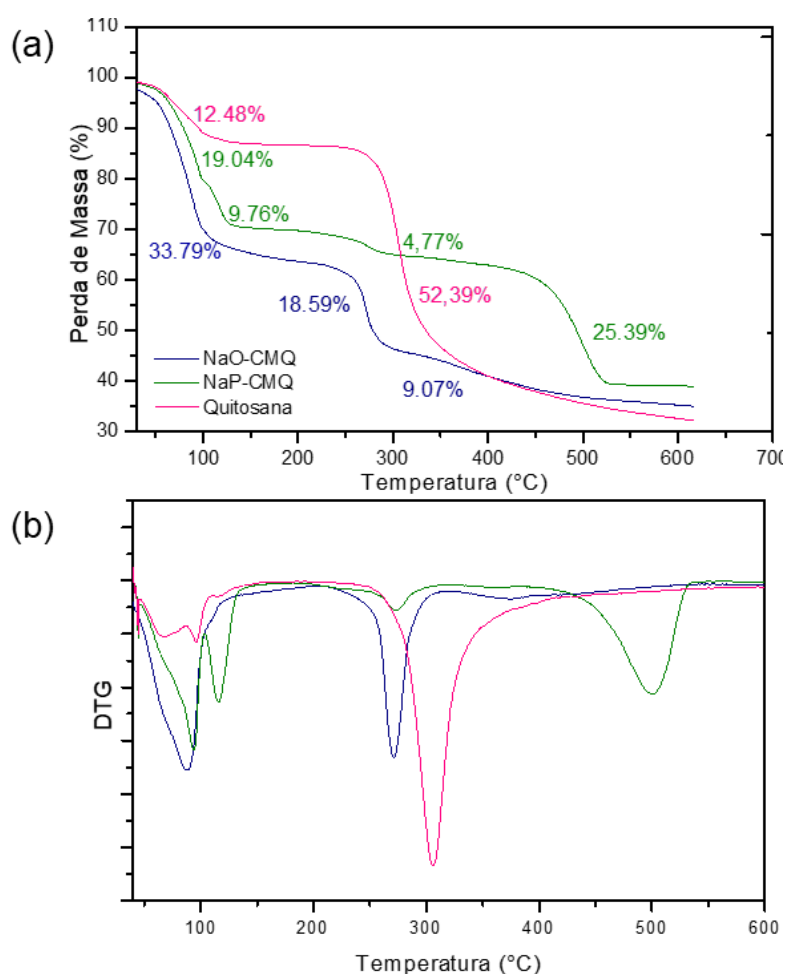


### 5.1.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA foi utilizada para comparar o comportamento de fase e as transições térmicas. Na **Figura 25** está representada a curva termogravimétrica (TGA) (perda de peso (%) por temperatura) (**Fig. 25(a)**) e sua derivada (DTG) (**Fig. 25(b)**) para quitosana e seus derivados, no qual são observados dois estágios principais de perda de massa. Para a quitosana, em 70 °C ocorreu uma perda de massa de 12,48 %, atribuída à perda de água adsorvida. O segundo estágio de degradação ocorreu a 305 °C, com 52,39 % de perda de massa, associado à vaporização de compostos voláteis e decomposição térmica e oxidativa da estrutura polimérica. Para os derivados NaO-CMQ e NaP-CMQ é observada uma maior perda de massa no primeiro estágio de degradação. Esse comportamento é esperado, uma vez que a

presença dos grupos carboximetil, que são hidrofílicos, aumenta a capacidade de adsorção de água. Além disso, a inserção de grupos carboximetil e palmitoil reduz a rigidez da estrutura polimérica e também facilita a interação e adsorção de moléculas de água, causando alterações na área do pico. O segundo estágio de decomposição em NaP-CMQ ocorreu em temperatura maior (500 °C) que a quitosana (305 °C) e NaO-CMQ (260 °C), indicando que a introdução de grupos palmitoil melhora o perfil de estabilidade térmica do polímero<sup>138,139</sup>. Resultados semelhantes foram observados por Abreu e Campana-Filho<sup>133</sup>.

**Figura 25.** Termogramas de TGA (a) e DTG (b) para quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ.

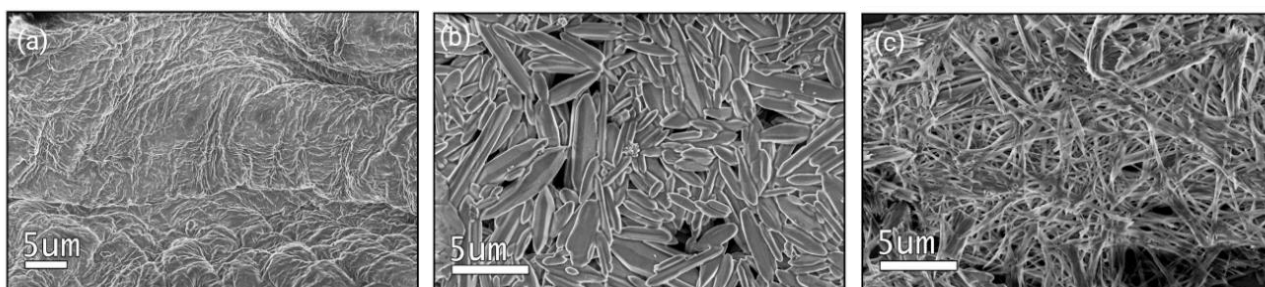


#### 5.1.1.4. Análises de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-MEV)

As imagens MEV da quitosana bruta e seus derivados são mostradas na **Figura 26**. A morfologia da superfície da quitosana (**Fig. 26(a)**) foi modificada

após as reações de carboximetilação (**Fig. 26(b)**) e acilação (**Fig. 26(c)**). A quitosana exibe uma estrutura densa e com pouca flexibilidade, sugerindo uma estrutura rígida. Essa rigidez visual observada pode ser atribuída à interação intermolecular forte, como ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas na quitosana. Após a introdução de grupos carboximetil observa-se uma redução dessa rigidez, formando uma estrutura semelhante a hastes em NaO-CMQ. Na acilação, a ligação da cadeia longa de hidrocarbonetos ao NaP-CMQ confere uma morfologia semelhante a uma rede nanofibrilar, resultante da longa cadeia de hidrocarbonetos anexados em sua estrutura. A introdução desses grupos aumenta a flexibilidade das cadeias por interferirem nas interações intermoleculares originais da quitosana.

**Figura 26.** Imagens MEV de quitosana (a), NaO-CMQ (b) e NaP-CMQ (c). Todas as imagens foram tiradas com tensão de aceleração de 2 ou 3 kV com barras de escala de 5  $\mu\text{m}$  e ampliação de 10,00 K.



#### 5.1.1.5. CHNS Grau de substituição

Os resultados da análise elemental para quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ estão representados na **Tabela 2**. Inicialmente, os resultados de análise elemental apresentaram desvios, devido à presença de sais formados como subprodutos reacionais. Sendo assim, o processo de lavagem em centrífuga que era feito de 3 a 5 vezes foi aumentado para 15 vezes, garantido o isolamento do produto final. O aumento da relação C/N da quitosana para seus derivados indica a adição de átomos de carbono à quitosana. O grau de substituição (GS) para NaO-CMQ foi de 1,53, indicando que ocorreu a carboximetilação dos grupos hidroxila e amino. A acilação dos grupos NH foi confirmada pela redução do nitrogênio (%) e aumento de carbono (%) em NaP-CMQ, com GS de 0,86.

**Tabela 2.** Análise elementar de quitosana, NaO-CMQ e NaP-CMQ por Análise Elementar.

% em peso	Quitosana	NaO-CMQ	NaP-CMQ
<b>C</b>	40,9	25,6	38,4
<b>N</b>	7,1	2,9	1,7
<b>H</b>	6,3	3,5	6,3
<b>C/N</b>	5,76	8,83	22,59
<b>GS</b>	-	1,53	0,86

#### 5.1.1.6. Viscosimetria

A partir dos dados obtidos do experimento de viscosimetria, de acordo com a metodologia apresentada, foi possível estabelecer os cálculos abaixo descritos e calcular a massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ). A **Figura 27** ilustra a regressão linear da viscosidade reduzida e intrínseca em função da concentração da solução de NaP-CMQ. A viscosidade intrínseca foi determinada pela extrapolação dos dados de viscosidade à diluição infinita, determinada graficamente, via regressão linear dos pontos. As retas obtidas apresentam excelentes coeficientes de correlação entre os pontos experimentais ( $r > 0,9$ ) e a massa molar viscosimétrica média foi estimada a partir desta.

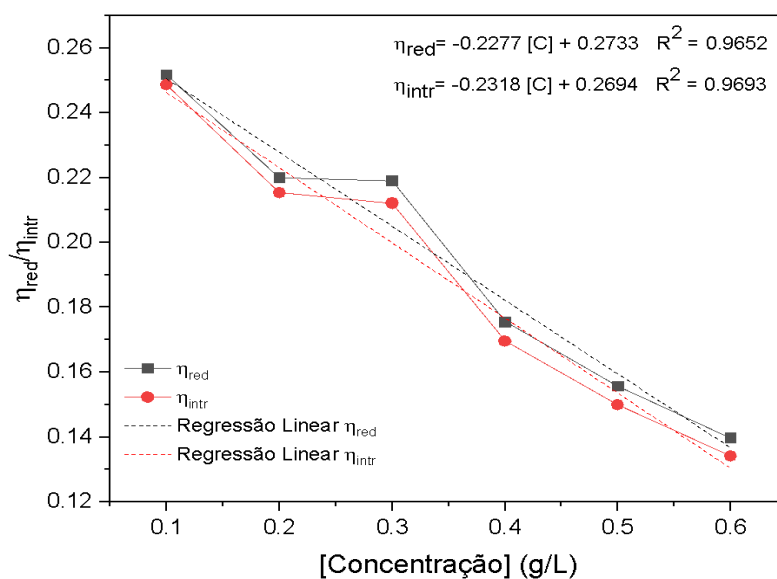
$$\text{Viscosidade reduzida } \eta_{red} \rightarrow 0.2733 = 3.64 \times 10^{-5} \times M_w^{0.780}$$

$$M_w = 93.033,38 \text{ g/mol}$$

$$\text{Viscosidade intrínseca } \eta \rightarrow 0.2694 = 3.64 \times 10^{-5} \times M_w^{0.780}$$

$$M_w = 90.695,40 \text{ g/mol}$$

**Figura 27.** Regressão linear para viscosidades reduzidas e inerente em função da concentração de NaP-CMQ.



## 5.2. Extração, caracterização e síntese de nanocelulose (CNC)

A fibra do pseudocaule da banana foi caracterizada a fim de avaliar seu potencial como fonte de celulose para a extração da CNC. A **Tabela 3** descreve os resultados referentes à análise da composição da fibra lignocelulósica do pseudocaule da bananeira. É observado um elevado teor de umidade (90,07 %), resultado característico para resíduos agrícolas *in natura*. Em relação a massa seca, observa-se um teor de lignina relativamente baixo (11 %), o que é favorável, pois facilita o acesso a fração celulósica. O teor de holocelulose, fração que comporta a celulose e hemicelulose, apresentou teor de 40,0 %, indicando que o pseudocaule representa uma fonte adequada para obtenção de CNC.

**Tabela 3.** Caracterização química da fibra bruta do pseudocaule da bananeira.

Pseudocaule da bananeira	
Teor percentual (média±desvio padrão)	
Umidade (%)	90,07±0,04
Extrativos (%MS)	23±3
Cinzas (%MS)	6,2±0,5
Lignina (%MS)	11±1
Holocelulose (%MS)	40,0±0,9

MS – massa seca.

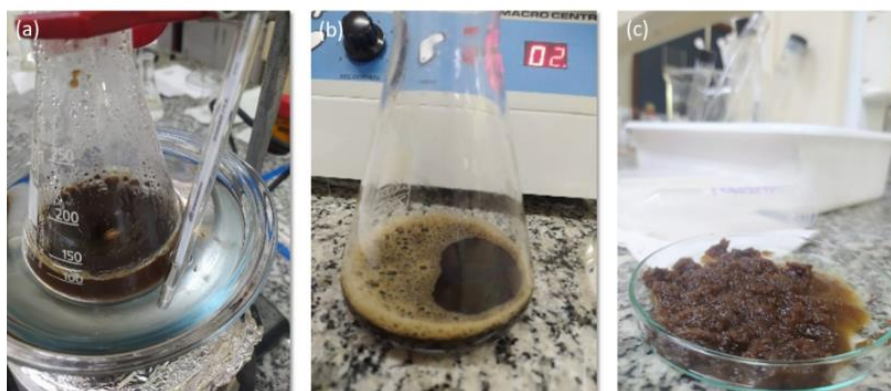
A primeira etapa do processo de extração da celulose está ilustrada na **Figura 28**. Inicialmente, o pseudocaule *in natura* coletado (**Fig. 28(a)**) foi cortado e seco em estufa (**Fig. 28(b)**), em seguida, o material obtido foi moído na forma de pó tamanho 60 *mesh*, apresentando coloração marrom (**Fig. 28(c)**).

**Figura 28.** Etapas de preparação do pseudocaule da bananeira. (a) Pseudocaule *in natura*; (b) Pseudocaule cortado e seco; (c) Pseudocaule moído em pó.



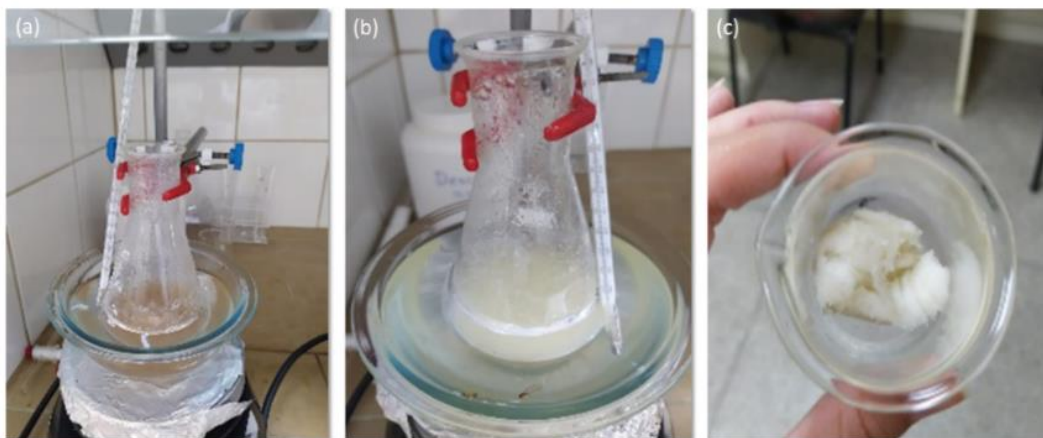
Após a obtenção da fibra seca em pó, seguiu-se com o tratamento alcalino utilizando DES glicerina: $K_2CO_3$ . Nesta etapa, percebeu-se que o uso da fibra em pó dificulta seu processo de filtragem, pois o DES é um líquido viscoso, portanto, eliminou-se a etapa de moagem da fibra. Após o tratamento alcalino (**Figura 29**), formou-se o licor negro rico em lignina e extrativos (**Fig. 29(b)**). A fibra tratada foi separada do licor por filtração a vácuo e apresentava coloração marrom escuro (**Fig. 29(c)**). Em seguida, a fibra foi lavada com água destilada até obter pH neutro. O rendimento obtido nesta etapa foi de 46,9 %. As fibras coletadas foram secas e armazenadas no dessecador até o procedimento de branqueamento.

**Figura 29.** Processamento do pseudocaule da bananeira após tratamento alcalino. (a) Mistura em aquecimento durante o tratamento alcalino; (b) Solução de “licor negro” rico em lignina obtida após o tratamento; (c) Resíduo sólido de fibra bruta tratada após separação.



O branqueamento foi feito para remover o restante de lignina da fibra, pois a lignina atua como um escudo da fibrila de celulose contra reações químicas. Com isso, o branqueamento remove esses escudos e parte da hemicelulose, expondo as fibrilas de celulose. Como observado na **Figura 30**, é possível visualizar a fibra, que anteriormente apresentava coloração marrom, com uma coloração branca (**Fig. 30(c)**), demonstrando que o branqueamento foi eficiente para a metodologia proposta. Esta etapa de branqueamento obteve um rendimento de 76,34 %.

**Figura 30.** Processo de branqueamento da fibra do pseudocaule da bananeira. (a) Meio reacional antes da adição do agente de branqueamento; (b) Mistura em aquecimento após a adição do agente de branqueamento; (c) Fibra branqueada obtida após o tratamento.



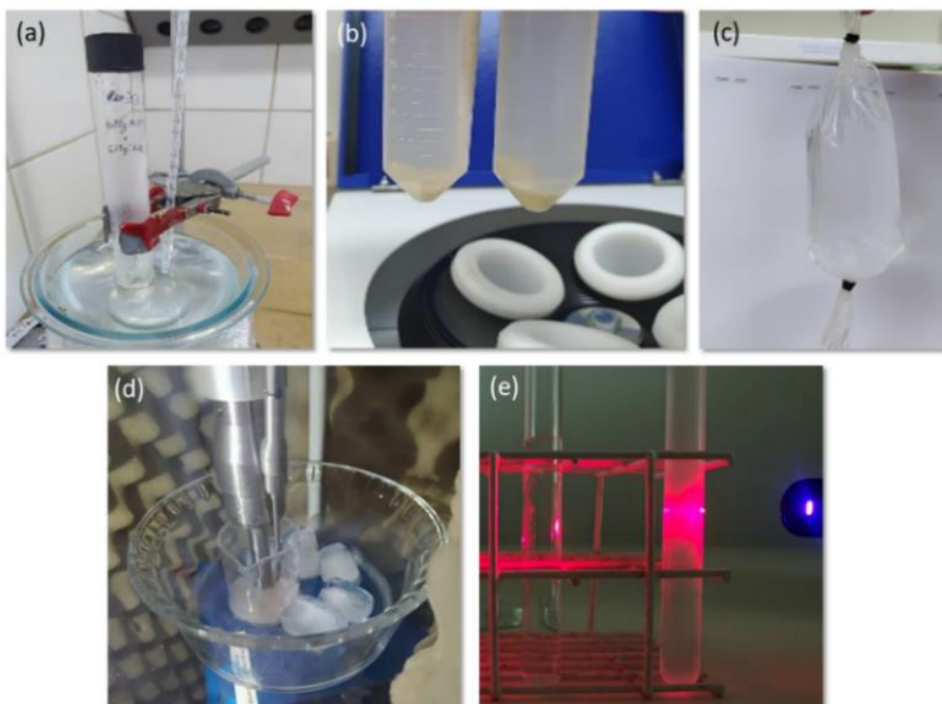
A hidrólise ácida utilizando DES foi empregada na extração de nanocelulose. A celulose é composta por regiões amorfas e cristalinas, as regiões amorfas são hidrolisadas por DES ácido<sup>140</sup>. Após a hidrólise (**Fig 31(a)**), o material foi centrifugado, com a formação de um precipitado (**Fig. 31(b)**) referente a celulose que não reagiu. O precipitado foi lavado até pH neutro e a suspensão foi dialisada (**Fig. 31(c)**) para também obter pH neutro. Em seguida, o material foi sonicado em ponteira de ultrassom (**Fig. 31(d)**) para desfibrilar a fibra de celulose e obter o material na escala nanométrica. Tang *et al.*<sup>141</sup> extraíram nanocristais de celulose esterificados de polpa de madeira por meio de ultrassom, obtendo CNC com tamanho de 10 – 100 nm em forma de haste e rendimento de 85,38 %. O efeito Tyndall é observado (**Fig. 31(e)**), indicando que a CNC formou uma suspensão coloidal estável em água, com partículas de tamanhos na faixa de 1 – 1000 nm. Este efeito ocorre devido à dispersão da luz pelas partículas de CNC em várias direções, tornando o feixe visível dentro da

solução. O rendimento obtido da hidrólise com DES ácido foi de 30,3 % e a suspensão após o tratamento mecânico na ponteira de ultrassom obteve um rendimento de 90,5 %. Somando os rendimentos, as duas etapas alcançaram um rendimento global de 27,4 %.

O conteúdo de grupo carboxílico avaliado foi de  $0,33 \pm 0,09$  mmol/g, indicando baixo grau de substituição. De acordo com Worku *et al.*<sup>142</sup> o conteúdo de COOH aumenta com o aumento da temperatura, entretanto, temperaturas acima de 90 °C resultaram em rendimento reduzido. Os autores também avaliaram o tempo reacional e observaram que ao aumentar o tempo de 4 h para 5 h, o conteúdo de COOH aumentou de 0,40 para 0,75 mmol/g e reduziu para 0,65 mmol/g ao aumentar para 6 h. Essas descobertas demonstram que as condições reacionais são determinantes no grau de substituição e rendimento reacional.

**Figura 31.** Etapas do processo de hidrólise para obtenção de nanocristais de celulose (CNC).

(a) Meio reacional durante a hidrólise com DES ácido; (b) Suspensão obtida após centrifugação, com CNC disperso e precipitado no fundo, referente a celulose que não reagiu; (c) Diálise para remoção de impurezas e ajuste do pH; (d) Tratamento ultrassônico em banho de gelo; (e) Efeito Tyndall observado ao passar um feixe de laser através da suspensão de CNC, comparado com um tubo contendo apenas água, onde o efeito Tyndall não é visível.

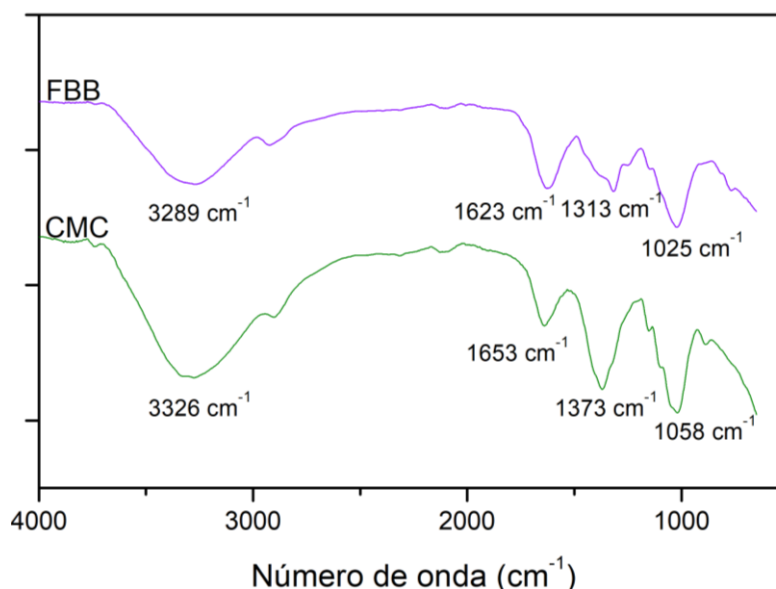


## 5.2.1. Caracterização

### 5.2.1.1. Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras de FBB e CMC estão representados na **Figura 32** e fornecem informações sobre os grupos funcionais e ligações presentes na amostra durante a etapa de tratamento. As bandas em  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1623-1313\text{ cm}^{-1}$ , observadas em todos os espectros, são atribuídas ao estiramento O-H e flexão de O-H da água respectivamente. Outra banda observada em todos os espectros compreende a região entre  $1060-1020\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações do estiramento C—O—C do anel piranose e próxima a  $850\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas às ligações  $\beta$ -glicosídicas dos anéis de celulose. As vibrações de estiramento C-H são observadas em  $2900\text{ cm}^{-1}$  dos grupos de celulose, lignina e hemicelulose.

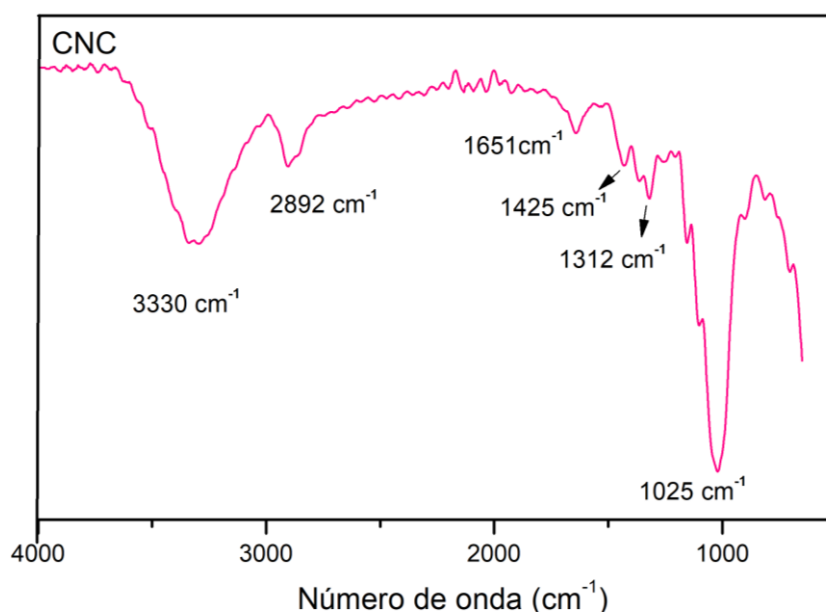
**Figura 32.** Espectro de FTIR da fibra bruta (FBB) (a) e fibra de celulose após o processo de branqueamento para remoção de lignina (CMC) (b).



No espectro de CMC (**Figura 33**) percebe-se uma diminuição da banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , indicando uma redução da lignina após o processo de branqueamento<sup>124</sup>. No espectro de CNC, após a hidrólise ácida com DESoxálico:colina, observa-se aumento na intensidade do pico em  $3330\text{ cm}^{-1}$  e em  $2892\text{ cm}^{-1}$ , este comportamento pode ser atribuído ao menor diâmetro da

CNC, o que implica maior área específica e, portanto, maior número de grupos OH e CH<sup>143</sup>. Além disso, observam-se alterações na região entre 1660-1200 cm<sup>-1</sup> em relação à da fibra bruta e branqueada, indicando que houve a reação entre as hidroxilas da celulose e o ácido oxálico via esterificação de Fischer-Speir. As bandas em 1425, 1312 cm<sup>-1</sup> relacionam-se a deformação axial das ligações C-O e deformação angular da ligação O-H em ácido carboxílico respectivamente. A banda característica de carbonila na região de 1700 cm<sup>-1</sup> não foi encontrada, o que indica baixo grau de esterificação, Liu *et al.*<sup>126</sup> observaram o mesmo fenômeno.

**Figura 33.** Espectro de FTIR da celulose nanocristalina após hidrólise (CNC).

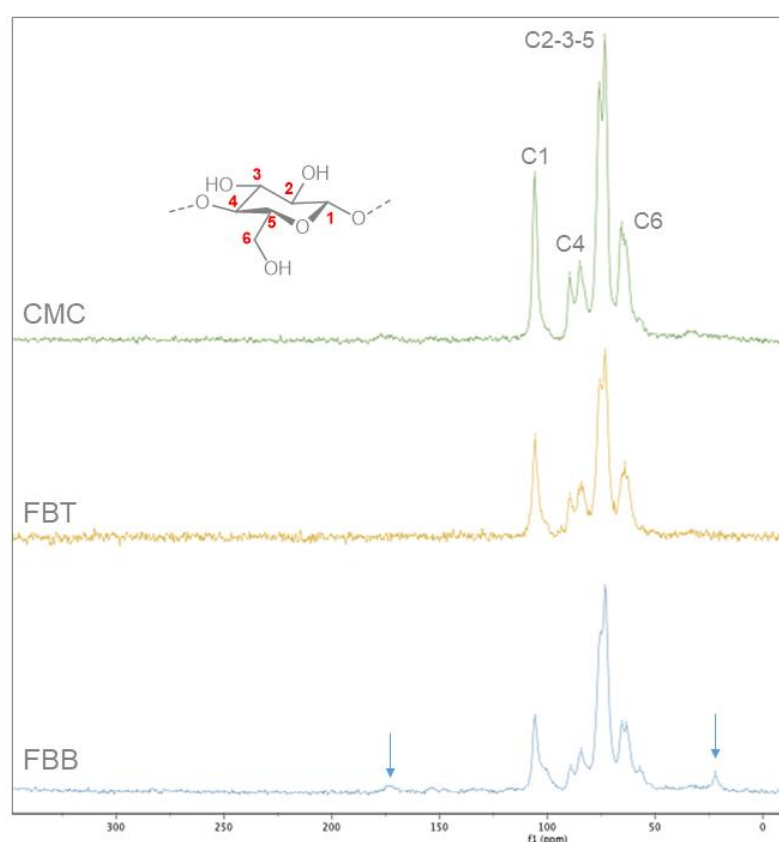


### 5.2.1.2. Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono do estado sólido RMN de <sup>13</sup>C

O espectro de RMN de <sup>13</sup>C CP/MAS do estado sólido da fibra bruta e CMC são mostrados na **Figura 34**. No espectro obtido para a FBB, os sinais em  $\delta = 170$  e  $21,6$  ppm são atribuídos aos grupos acetil da hemicelulose. No espectro da CMC, esses sinais referentes à hemicelulose não são observados, indicando eficiência de extração e sua elevada pureza. No espectro CMC, os sinais presentes são associados aos diferentes átomos de carbono na unidade monomérica anidroglicose. A faixa de  $\delta = 55-60$  ppm é associada a C6, os dois

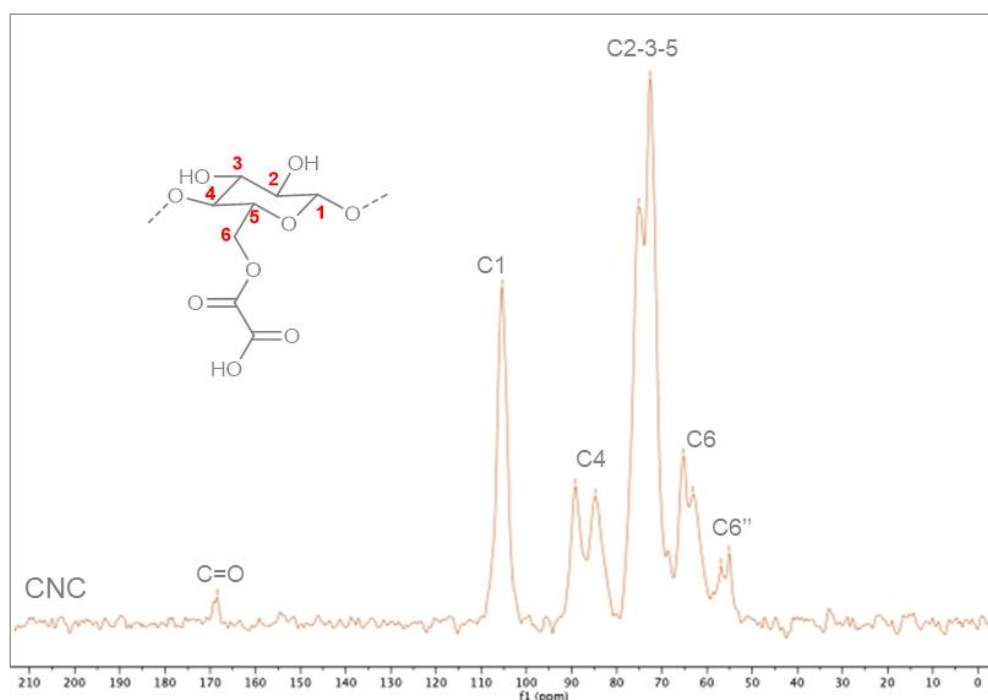
sinais presentes indicam a presença da estrutura cristalina e amorfa da celulose. Os sinais agrupados entre  $\delta = 63\text{-}80$  ppm podem ser identificados como pertencentes a C2, C3 e C5. O sinal na faixa de  $\delta = 80\text{-}90$  ppm é atribuído a C4. Em  $\delta = 105,3$  o sinal é referente ao carbono C1, com maior deslocamento químico em comparação com C2, C3, C4 e C5 pois está extensivamente ligado a átomos de oxigênio. Além disso, percebem-se picos mais finos com aumento na intensidade, principalmente para os sinais de C4 e C1, indicando que o método de extração promoveu uma estrutura mais cristalina.

**Figura 34.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS da FBB, FBT e CMC.



No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS do estado sólido da CNC (**Figura 35**), é observado o mesmo padrão de sinais da CMC, com a adição de um novo sinal em  $\delta = 169,1$  ppm, atribuído ao grupo oxalato, evidenciando a presença do grupo substituinte.

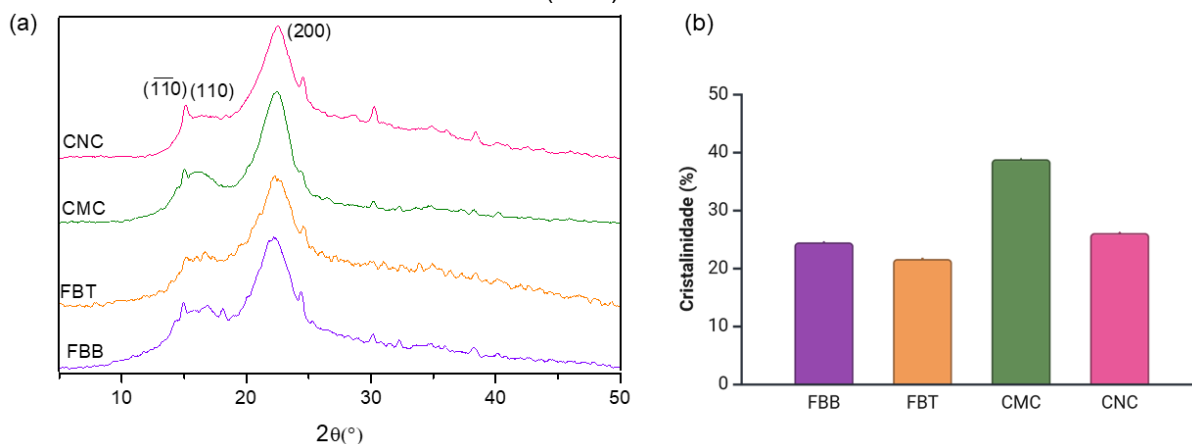
**Figura 35.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS da CNC.



### 5.2.1.3. Análise de difração de raios X (XRD)

As amostras foram submetidas à análise de raio-X (**Fig. 36(a)**) a fim de obter informações estruturais e avaliar o índice de cristalinidade (**Fig. 36(b)**). Os resultados mostram que as amostras apresentam 3 picos principais em  $2\theta = 15,5^\circ$ ,  $16,4^\circ$  e  $22,8^\circ$ , característicos da presença de celulose, que correspondem aos planos cristalinos (110), (110) e (200) respectivamente. É possível observar um aumento na intensidade dos picos, indicando um material mais cristalino na amostra CMC, confirmando a remoção progressiva de materiais não celulósicos amorfos (lignina, hemicelulose e outras impurezas)<sup>124,144</sup>. O mesmo padrão foi observado por El Achaby *et al.*<sup>145</sup> ao extrair CNC de brotos de videira. Em contrapartida, os processos de hidrólise e sonicação reduziram a cristalinidade, indicando destruição de regiões cristalinas. Mehanny *et al.*<sup>146</sup> também identificaram comportamento semelhante ao extrair CNC de resíduos de palmeira.

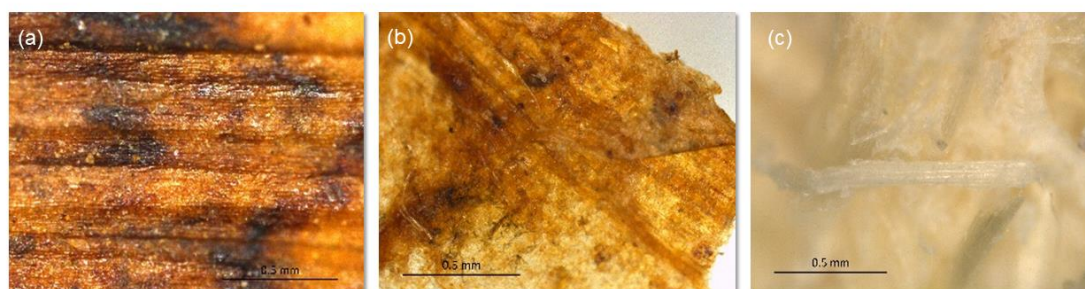
**Figura 36.** Difratoograma de DRX (a) e índice de cristalinidade (b) para a fibra bruta (FBB), fibra tratada com DES alcalino (FBT), fibra de celulose após o processo de branqueamento para remoção de lignina (CMC) e celulose nanocristalina após hidrólise e tratamento mecânico (CNC).



#### 5.2.1.4. Microscopia

A extração de celulose foi realizada submetendo a fibra bruta do pseudocaule de banana (FBB) a tratamentos alcalinos e branqueamento, a **Figura 37** mostra a morfologia dos materiais obtidos nestas etapas do tratamento. A FBB (**Fig. 37(a)**) apresenta estrutura compacta e superfície lisa, devido à presença de agentes cimentantes como lignina e hemicelulose. Após o tratamento alcalino, a superfície da fibra (**Fig. 37(b)**) torna-se áspera, indicando a remoção de componentes não celulósicos, ceras e impurezas da região interna da fibra. Este tratamento alcalino facilita a penetração dos agentes branqueadores. O processo de branqueamento resultou em microfibras (**Fig. 37(c)**) com remoção dos componentes cimentantes não celulósicos, denominada celulose microcristalina (CMC).

**Figura 37.** Micrografias de fibra bruta - FBB (a), fibra tratada - FBT (b) e celulose branqueada/designificada ou celulose microcristalina - CMC (c).

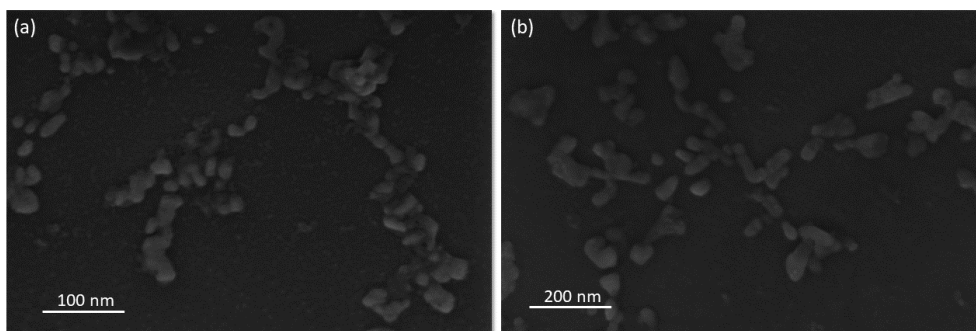


A amostra de celulose nanocristalina (CNC) foi analisada por microscopia

eletrônica de varredura (MEV) para caracterização de sua morfologia. A CNC apresentou uma morfologia esférica não-uniforme (**Figura 38**), com regiões de aglomerados. Essa morfologia esférica com aglomerados também foi observada por Mendes *et al.*<sup>147</sup>, os autores atribuem esse comportamento ao processo de secagem das suspensões de CNC. Como as fibras de CNC possuem tamanho inferior ao diâmetro da gota, a tensão superficial força o agrupamento das partículas, formando um aglomerado esférico.

Azrina *et al.*<sup>148</sup> extraíram CNC da polpa de cacho de fruta vazia de óleo de palma utilizando hidrólise ácida e ultrassom e observaram uma morfologia esférica com agregados. Os autores atribuíram esse comportamento ao processo de secagem e força de coesão existente nos nanomateriais, que leva à menor distância entre as partículas de CNC devido ao efeito das forças capilares e de difusão. Souza *et al.*<sup>149</sup> extraíram CNC de resíduo de papel e também observaram uma morfologia esférica. Os autores relacionam essa morfologia à automontagem das hastes de celulose por meio de ligações de hidrogênio interfaciais.

**Figura 38.** Imagens MEV da morfologia das amostras de CNC, realizadas com tensão de aceleração de 10 kV com barras de escala de 100 (a) e 200 nm (b) e ampliação de 2,00 K.

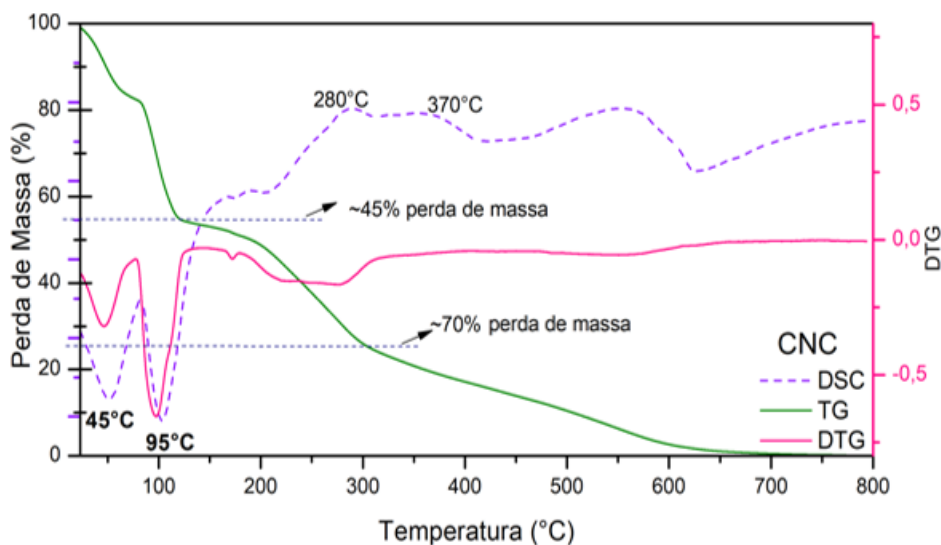


#### 5.2.1.5. Comportamento térmico

O termograma de TGA, DTG e DSC da celulose após hidrólise ácida e tratamento mecânico está ilustrado na **Figura 39**. Pôde-se observar as primeiras perdas em regiões menores ou iguais a 100 °C, correspondentes a vaporização da água e de compostos de baixa massa molecular, com perda de 45 % da massa. A terceira etapa de degradação ocorreu no intervalo de 200 - 360 °C, com aproximadamente 70 % de perda de massa. Esta região é relativa à

decomposição, despolimerização, descarboxilação e desidratação das unidades glicosídicas da celulose<sup>124</sup>.

**Figura 39.** Curvas TGA, DTG e DSC da CNC.



#### 5.2.1.6. Análises de tamanho de partícula e potencial zeta

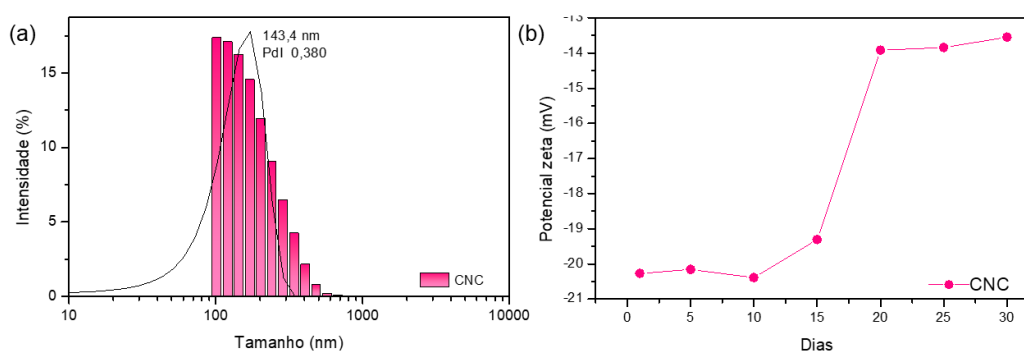
O espalhamento dinâmico de luz (DLS) é uma técnica utilizada para estimar o perfil de distribuição de tamanho de nanopartículas em uma suspensão coloidal. A **Figura 40(a)** ilustra o perfil de distribuição de tamanho de partícula determinada por DLS para CNC. Pode-se observar partículas obtidas via hidrólise ácida com DES com tamanho de partícula médio de  $143,4 \pm 13,8$  nm.

A medida de potencial zeta é usada para avaliar a carga superficial das nanopartículas e sua estabilidade física em uma suspensão coloidal. Valores positivos ou negativos indicam a estabilidade física das nanopartículas, referente à repulsão eletrostática. Quanto maior a densidade de carga, maior a estabilidade em suspensão, geralmente, valores entre  $<-30$  mV e  $>+30$  mV alcançam uma suspensão coloidal estável<sup>87,99,104</sup>.

Pode-se observar que o valor do potencial zeta de CNC foi de  $-20,27$  mV (**Fig. 40(b)**), demonstrando a presença de repulsão eletrostática entre as fibras. Isto indica a formação de grupos carboxilas carregados negativamente, provenientes do ácido oxálico, que foi utilizado no processo de hidrólise, na superfície da CNC. O valor de potencial zeta negativo encontrado ( $<-30$  mV) indica baixo grau de conversão dos grupos hidroxila C6 primários em grupos carboxila, corroborando o resultado observado por FTIR.

Um dos grandes problemas relacionados a NPs é sua tendência à agregação. No geral, esse comportamento é acompanhado por uma redução do potencial zeta para valores entre  $\pm 30$  mV. Diante disso, o potencial zeta da CNC desenvolvida neste estudo foi avaliado quanto à sua estabilidade de armazenamento ao longo de 30 dias. Os resultados são mostrados na **Figura 40(b)**. Até o dia 15, o potencial zeta não apresentou alterações significativas, mas, em seguida, alterou para valores de aproximadamente -14 mV.

**Figura 40.** Imagens DLS (a) e curva de potencial zeta (b) da CNC.



### 5.3. Síntese das emulsões

#### 5.3.1. Caracterização

As nanoemulsões formuladas foram caracterizadas quanto à morfologia, carga superficial e comportamento físico-químico. A **Tabela 4** apresenta a composição das amostras e as nomenclaturas adotadas.

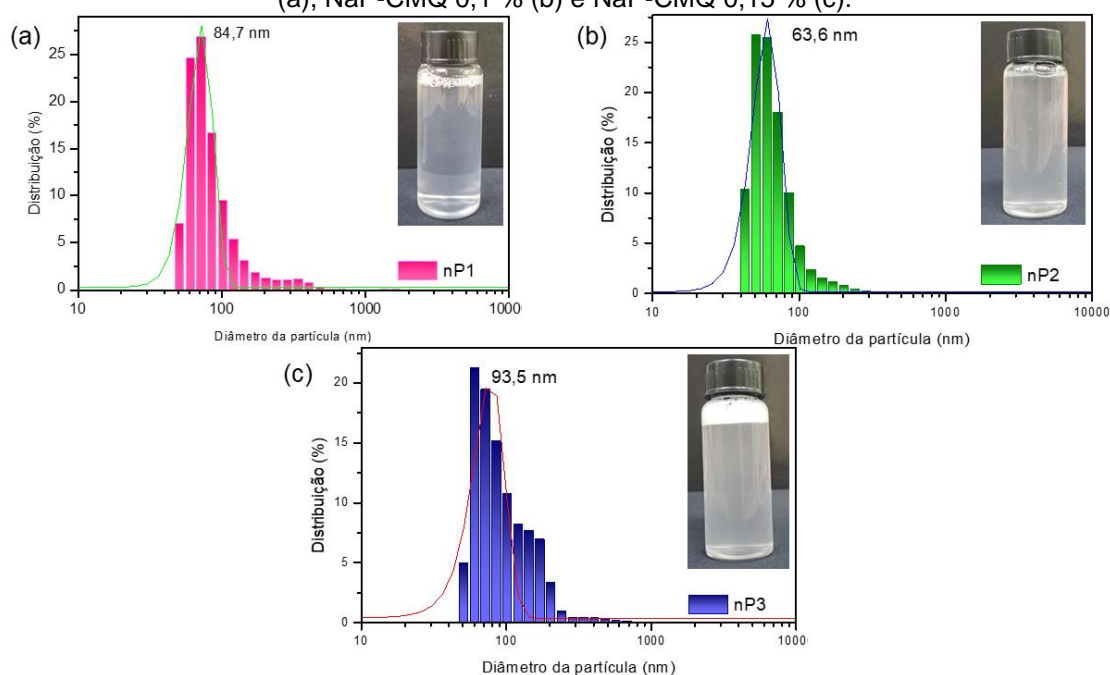
**Tabela 4.** Nomenclaturas e composições das nanoemulsões formuladas. Cada amostra foi nomeada de acordo com a composição específica de NaP-CMQ, CTAB e CNC.

Amostra	NaP-CMQ	CTAB	CNC
<i>Nanoemulsão estabilizadas com NaP-CMQ</i>			
n-P1	0,05 %	-	-
n-P1	0,10 %	-	-
n-P3	0,15 %	-	-
<i>Nanoemulsão estabilizadas com NaP-CMQ + CTAB</i>			
n-PS4	0,10 %	0,05 %	-
n-PS5	0,10 %	0,10 %	-
n-PS6	0,10 %	0,15 %	-
<i>Nanoemulsão estabilizadas com NaP-CMQ + CTAB + CNC</i>			
n-PSN7	0,10 %	0,10 %	0,05 %
n-PSN8	0,10 %	0,10 %	0,07 %
n-PSN9	0,10 %	0,10 %	0,10 %

### 5.3.1.1. Análises de tamanho de gota, Pdl, pH, condutividade e potencial zeta

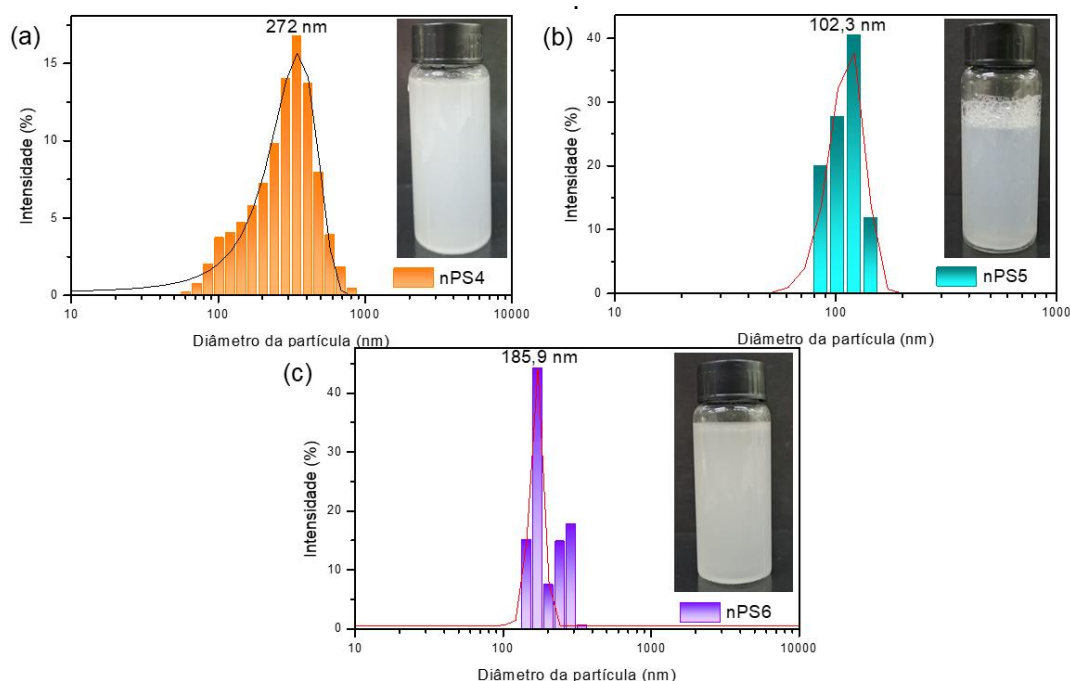
O uso do NaP-CMQ na estabilização das gotículas de óleo em emulsões ocorre por um mecanismo de impedimento estérico, proporcionado por uma rede tridimensional formada a partir das cadeias poliméricas. Os valores médios do diâmetro das gotas para os diferentes sistemas formados com o biopolímero NaP-CMQ, confirmam a formação de nanoemulsões (**Figura 41**). O tamanho médio das gotículas de óleo foi medido como  $85 \text{ nm} \pm 10$ ;  $63,6 \text{ nm} \pm 6,2$  e  $93,5 \text{ nm} \pm 5,8$  para nanoemulsões estabilizadas por NaP-CMQ contendo 0,05, 0,1 e 0,15 %, respectivamente. Inicialmente, ocorre uma redução do tamanho da gota com o aumento da concentração, devido ao aumento da região interfacial, uma vez que o aumento da concentração disponibiliza mais moléculas de polímero para atuar na interface e reduzir a IFT. Esse comportamento na concentração de 0,1 % indica a predominância do comportamento emulsificante sobre a propriedade viscosa. Em contrapartida, um aumento do tamanho de gota para a concentração de 0,15 % em peso indica a dominância do comportamento viscoso sobre a propriedade emulsionante do NaP-CMQ. Ou seja, com o aumento da viscosidade da fase contínua, ocorre atraso na cobertura da região interfacial recém-formada, com isso, ocorre a recoalescência das gotículas<sup>127</sup>.

**Figura 41.** O diâmetro médio de gotículas de sistemas de nanoemulsão obtidos a partir de espalhamento dinâmico de luz (DLS) com alterações nas concentrações de NaP-CMQ 0,05 % (a), NaP-CMQ 0,1 % (b) e NaP-CMQ 0,15 % (c).



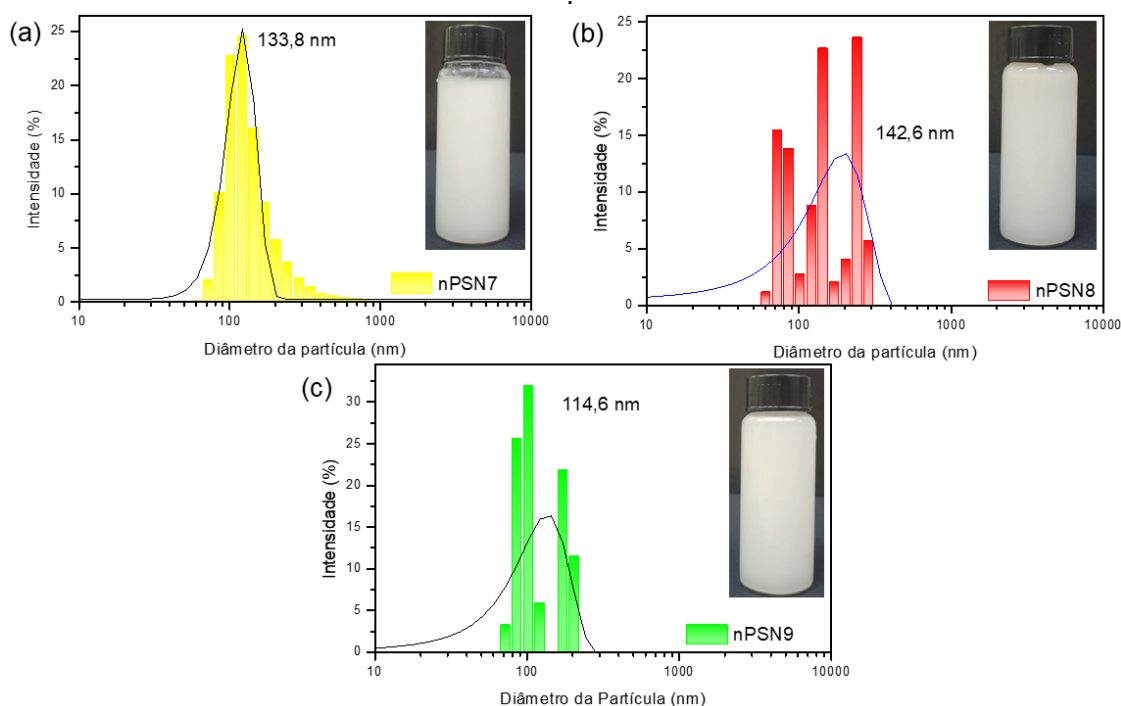
Com objetivo de investigar o impacto da adição de um surfactante catiônico na estabilidade das nanoemulsões, a concentração de 0,1 % de NaP-CMQ foi fixada e adicionou-se CTAB em diferentes concentrações. As nanoemulsões apresentaram um comportamento não linear com tamanhos de gotículas na tendência de  $272 \text{ nm} \pm 18$  (0,05 % em peso),  $102 \text{ nm} \pm 17$  (0,1 % em peso) e  $186 \text{ nm} \pm 17$  (0,15 % em peso) (**Figura 42**). A adição de CTAB na menor concentração proporcionou um aumento expressivo do tamanho médio de gota, possivelmente devido à neutralização parcial das cargas das gotículas. A redução da repulsão entre as gotas pode facilitar mecanismos de desestabilização. O aumento da concentração para 0,1 % proporcionou uma redução significativa do tamanho médio das gotículas, indicando uma proporção adequada de cargas e organização das moléculas na interface. O aumento do tamanho de gota observado na concentração de 0,15 % está relacionado ao limite de saturação do CTAB na interface<sup>27,127</sup>. Além disso, uma alta concentração de CTAB pode induzir a formação de micelas na fase contínua, reduzindo a disponibilidade de moléculas de CTAB para atuar na interface<sup>6,49,110</sup>.

**Figura 42.** O diâmetro médio de gotículas de sistemas de nanoemulsão obtidos a partir de espalhamento dinâmico de luz (DLS) contendo 0,1 % de NaP-CMQ e com variação nas concentrações de CTAB 0,05 % (a), CTAB 0,1 % (b) CTAB 0,15 % (c).



As concentrações de 0,1 % de NaP-CMQ e 0,1 % de CTAB foram fixadas, e adicionou-se CNC em diferentes concentrações (**Figura 43**). Inicialmente, notou-se uma tendência de aumento do tamanho médio das gotículas com o aumento da concentração de 0,05 % para 0,07 % com valores de  $133,8 \text{ nm} \pm 9,3$  e  $143 \text{ nm} \pm 33$  respectivamente. No entanto, essa diferença não é estatisticamente significativa ao levar em consideração os elevados valores de desvio padrão. Com o aumento da concentração para 0,1 % o tamanho médio das gotículas apresentou uma redução aparente para  $115 \text{ nm} \pm 20$  estando ainda na faixa de sobreposição dos valores anteriores. A adição de CNC às nanoemulsões forma uma barreira eletrostática e fortalece o impedimento estérico do polímero NaP-CMQ na concentração ótima de 0,1 %<sup>54,150</sup>.

**Figura 43.** O diâmetro médio de gotículas de sistemas de nanoemulsão obtidos a partir de espalhamento dinâmico de luz (DLS) contendo 0,1 % de NaP-CMQ + 0,1 % CTAB e com variação nas concentrações de CNC 0,05 % (a), CNC 0,07 % (b) e CNC 0,1 % (c).



O índice de polidispersão (Pdl) indica a heterogeneidade das gotículas das nanoemulsões de acordo com sua distribuição de tamanho e descreve o desvio do valor médio. Sistemas com valores de Pdl próximos a zero são monodispersos e valores próximos a um são polidispersos. De acordo com a literatura, nanoemulsões com um Pdl  $<0,3$  são consideradas monodispersas, enquanto nanoemulsões com um Pdl  $>0,6$  são polidispersas<sup>151</sup>. Os valores de

Pdl observados estão abaixo de 0,4, indicando a formação de um sistema homogêneo. No geral, nanoemulsões monodispersas com tamanho de gota pequeno apresentam maior estabilidade<sup>152</sup>.

A análise do pH é fundamental, uma vez que alterações significativas de pH podem levar a desestabilização de sistemas emulsionados. Além do pH, a condutividade é outra análise que indica a instabilidade do sistema, pois a redução da condutividade pode estar relacionada a agregação das gotículas e o aumento está associado a mecanismos de coalescência<sup>100,101,104</sup>. Com isso, o pH e a condutividade das nanoemulsões foram medidos no dia 1 e acompanhados por um período de 30 dias. A **Tabela 5** descreve os valores das medidas realizadas, e a avaliação foi realizada ao comparar os sistemas na mesma concentração.

**Tabela 5.** Parâmetros físico-químicos das nanoemulsões imediatamente após a preparação e após 30 dias de armazenamento. São apresentados os valores de Índice de Polidispersidade (Pdl), pH inicial e após 30 dias, além da condutividade elétrica ( $\mu\text{S/cm}$ ) medida nos mesmos períodos.

	Pdl	pH	pH após 30 dias	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ ) após 30 dias
n-P1	0,260 $\pm$ 0,10	9,43 $\pm$ 0,07	9,54 $\pm$ 0,04	463 $\pm$ 4	429,3 $\pm$ 2,8
n-P2	0,392 $\pm$ 0,064	9,45 $\pm$ 0,03	9,12 $\pm$ 0,02	588 $\pm$ 3	542,0 $\pm$ 3,4
n-P3	0,268 $\pm$ 0,032	9,51 $\pm$ 0,02	9,68 $\pm$ 0,03	723,6 $\pm$ 3	737,3 $\pm$ 2,3
n-PS4	0,013 $\pm$ 0,0048	8,56 $\pm$ 0,02	8,24 $\pm$ 0,02	561,3 $\pm$ 2,5	552,6 $\pm$ 3,0
n-PS5	0,065 $\pm$ 0,023	7,66 $\pm$ 0,05	7,32 $\pm$ 0,07	446,3 $\pm$ 2,7	429,0 $\pm$ 2,8
n-PS6	0,082 $\pm$ 0,054	7,56 $\pm$ 0,08	7,87 $\pm$ 0,06	545,7 $\pm$ 3,5	557,3 $\pm$ 3,1
n-PSN7	0,180 $\pm$ 0,041	7,77 $\pm$ 0,04	7,96 $\pm$ 0,07	401,4 $\pm$ 0,6	413,3 $\pm$ 2,4
n-PSN8	0,100 $\pm$ 0,080	7,80 $\pm$ 0,03	7,32 $\pm$ 0,04	452,0 $\pm$ 1,7	461,6 $\pm$ 2,7
n-PSN9	0,070 $\pm$ 0,072	7,78 $\pm$ 0,04	7,55 $\pm$ 0,04	479,3 $\pm$ 2,5	482,4 $\pm$ 3,1

As nanoemulsões estabilizadas com o polímero apresentaram um pH alcalino, variando de 9,43 a 9,51, sem alteração significativa com o aumento da concentração. Com a adição do CTAB, observa-se uma redução do pH para valores entre 8,56 e 7,56, conforme a concentração do surfactante aumenta. Esse efeito pode estar associado a neutralização parcial entre as cargas opostas do NaP-CMQ e CTAB. Com a introdução da CNC, os valores de pH se mantêm constantes entre 7,77 e 7,80, sugerindo que a CNC não exerce impacto significativo no pH do meio.

Para a condutividade elétrica das nanoemulsões estabilizadas com NaP-CMQ é possível observar um comportamento crescente em função do aumento

da concentração do polímero. Este comportamento pode ser atribuído à presença dos grupos carboximetil ionizáveis que, conseqüentemente, aumentam a quantidade de íons presentes. Com a introdução de CTAB, observa-se um comportamento não linear, na menor concentração (0,05 %) a condutividade é de 561  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , com o aumento da concentração para 0,1 % a condutividade reduz para 446  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , seguida de um aumento para 545  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na maior concentração (0,15 %). Esse comportamento confirma a neutralização parcial das cargas aniônicas do NaP-CMQ e pelas cargas catiônicas do CTAB. A adição de CNC promove redução da condutividade, com valores entre 401,4 e 479,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Como a CNC forma uma rede estrutural mais densa, a mobilidade dos íons pode ser reduzida. No geral, não foi observada nenhuma alteração significativa de pH e condutividade em nenhum dos sistemas analisados após 30 dias de armazenamento, indicando boa estabilidade do sistema.

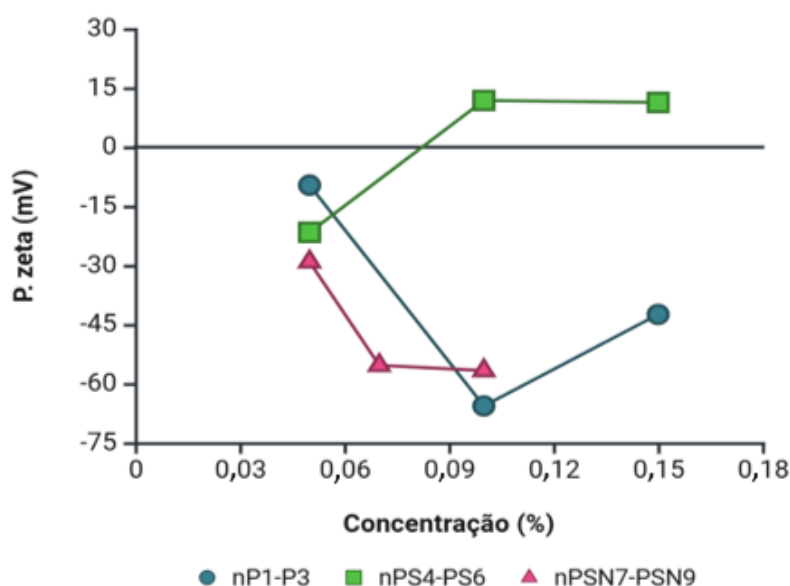
O potencial Zeta ( $\zeta$ ) é uma propriedade importante na avaliação da estabilidade de nanoemulsões, pois fornece informações relacionadas às interações elétricas entre as superfícies das gotículas. Suspensões coloidais são ditas estáveis quando os valores de potencial  $\zeta$  são mais positivos que +30 mV ou mais negativos que -30 mV<sup>53</sup>. Em sistemas estabilizados com NaP-CMQ, um valor inicial de potencial zeta de -10 mV $\pm$ 6 foi medido para a concentração de 0,05 %. Ao aumentar a concentração para 0,1 %, ocorreu um aumento expressivo do potencial zeta para -66 mV $\pm$ 14, indicando maior estabilidade eletrostática nessa concentração, corroborando o dado obtido por DLS. Este valor está na faixa de alta estabilidade, Kaushik *et al.*<sup>6</sup> encontrou valores semelhantes (-60,2 mV) para nanoemulsões estabilizadas com surfactante sulfonato de alfa-olefina e nanopartículas de óxido de alumina. Os autores atribuíram os valores elevados à alta repulsão eletrostática entre as gotas de nanoemulsão. Uma elevada densidade de carga na região interfacial previne mecanismos de desestabilização e melhora o perfil de estabilidade do sistema<sup>54</sup>. Ao aumentar a concentração para 0,15 % o potencial zeta reduziu para -42 mV $\pm$ 17, indicando saturação da interface, onde o excesso de NaP-CMQ pode favorecer interações intermoleculares, formando agregados de polímeros na fase contínua (**Figura 44**).

No segundo grupo, investigou-se a influência da adição do CTAB no potencial zeta das nanoemulsões estabilizadas com 0,1 % de NaP-CMQ (**Figura**

**44).** A introdução de 0,05 % de CTAB promoveu uma redução da carga negativa de -65,63 mV para  $-21,6 \text{ mV} \pm 2,0$ . Como já observado anteriormente, esse comportamento sugere que o CTAB neutralizou parcialmente as cargas negativas do polímero, reduzindo a magnitude da repulsão eletrostática. Essa redução enfraquece a estabilidade coloidal e favorece a aproximação das gotículas e recoalescência, observado nos dados de DLS pelo aumento expressivo do tamanho das gotas para 272 nm. Ao aumentar a concentração para 0,1 %, ocorreu uma inversão da carga superficial para  $+11,8 \text{ mV} \pm 3,6$ . Essa inversão indica que a presença de CTAB na maior concentração favorece uma reorganização na interface. Para a concentração de 0,15 % o potencial zeta não sofreu alteração significativa ( $+11,3 \text{ mV} \pm 3,3$ ). Esse comportamento sugere que o excesso de CTAB pode formar micelas secundárias e reduzir a eficiência de emulsificação<sup>27,111</sup>.

No terceiro grupo, foi avaliado a influência da CNC as nanoemulsões estabilizadas com 0,1 % de NaP-CMQ e 0,1 % de CTAB (**Figura 44**). A adição de CNC reverteu a inversão de carga promovida pelo CTAB, sugerindo adsorção das moléculas de CNC na região interfacial. Para a menor concentração de CNC, o potencial zeta medido foi de  $-29,1 \text{ mV} \pm 4,1$ . Com o aumento da concentração para 0,07 % o potencial zeta medido se tornou mais negativo, com  $-55 \pm 11 \text{ mV}$ , resultando em um efeito de repulsão mais robusto devido à presença de grupos com carga negativa na superfície da CNC. Na maior concentração testada, o valor de potencial zeta não sofreu alteração significativa ( $-56,7 \pm 7,3 \text{ mV}$ ), mas foi observado uma redução do tamanho de gota nos dados de DLS dessa concentração. Esse comportamento indica que a CNC reduziu a tendência a coalescência por mecanismos combinados de repulsão eletrostática e impedimento estérico, formando uma barreira física ao redor das gotículas. Diante dos resultados acima, percebe-se a interação complexa entre os compostos e sua influência no comportamento da gota de óleo dispersa.

**Figura 44.** Medida de potencial zeta das nanoemulsões.



### 5.3.1.3. Observação visual de diferentes emulsões

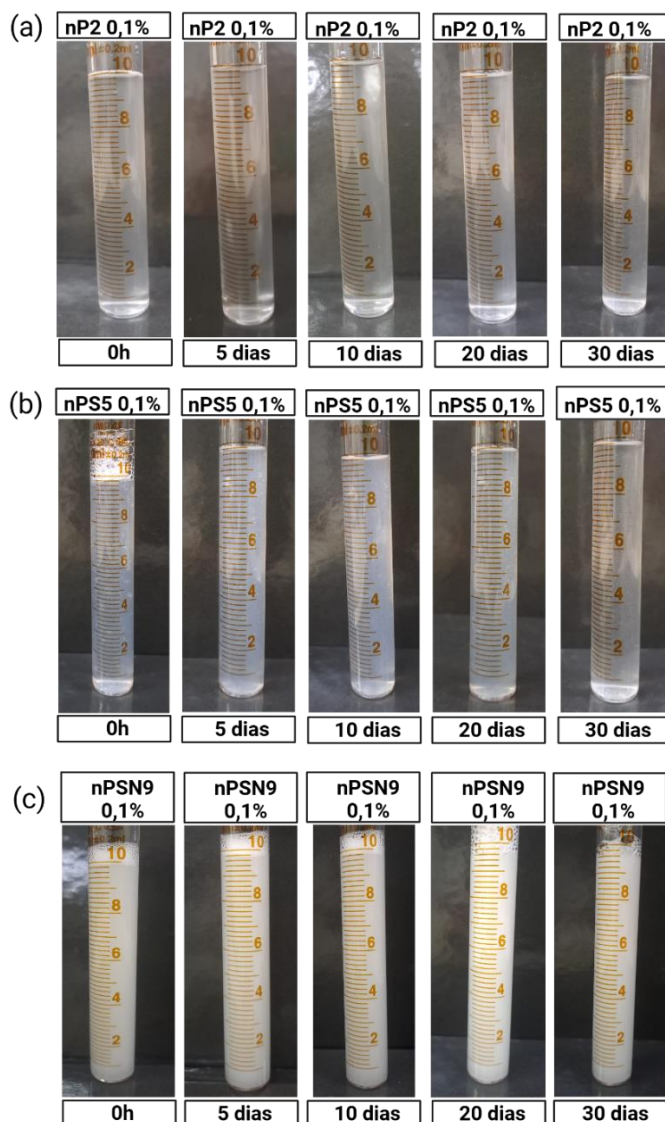
Foram executados testes de estabilidade a longo prazo em estufa a 70 °C no período de 30 dias nas nanoemulsões otimizadas a partir dos resultados de DLS e potencial zeta (a) NaP-CMQ 0,1 % (b) NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,1 % e (c) NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,1 % + CNC 0,1 %. As imagens capturadas em intervalos regulares estão ilustradas na **Figura 45**.

Após a etapa de síntese das nanoemulsões no turrax e sonicação, é observado um sistema de fase única para todas as amostras avaliadas (**Fig. 45(a)**). O sistema estabilizado com NaP-CMQ 0,1 % exibiu aparência translúcida e levemente turva, sem separação de fase durante todo o período de avaliação. A nanoemulsão estabilizada com NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,1 % apresentou aparência semelhante e também não foi observada separação de fase (**Fig. 45(b)**).

Já o sistema estabilizado com NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,1 % + CNC 0,1 % exibiu uma aparência mais opaca, com aspecto branco leitoso (**Fig. 45(c)**). Na parte superior dessa nanoemulsão é observada a formação de uma camada de espuma branca, que permaneceu estável ao longo do experimento. Nenhuma separação de fase foi observada no período avaliado. A estabilidade é atribuída às forças interfaciais estabilizadoras e atrativas, repulsões eletrostáticas, repulsões de impedimento estérico, atração de depleção e forças hidrofóbicas<sup>154</sup>.

Esse comportamento de estabilidade a longo prazo corrobora os dados obtidos por DLS e potencial zeta.

**Figura 45.** Imagens de comportamento de fase dos sistemas de emulsões em intervalos regulares a 70 °C para (a) NaP-CMQ 0,10% (b) NaP-CMQ 0,10% + CTAB 0,1% e (c) NaP-CMQ 0,10% + CTAB 0,1% + CNC 0,1%.



#### 5.3.1.4. Tensão Superficial

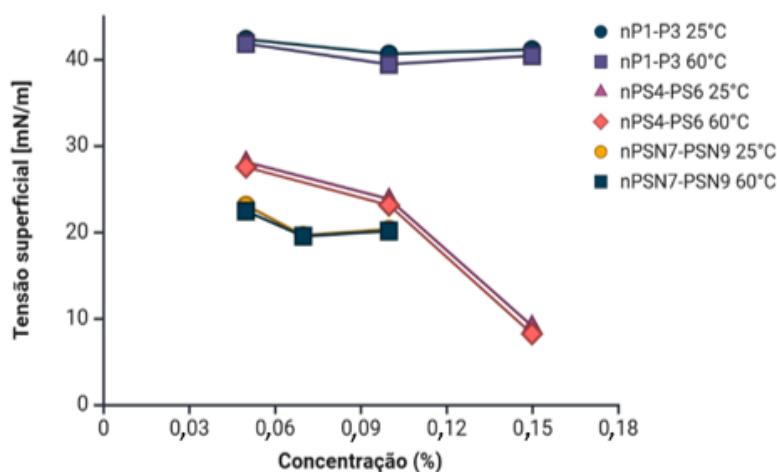
A **Figura 46** mostra a influência da composição dos emulsificantes nos valores de tensão superficial na interface ar/nanoemulsão. De modo geral, as nanoemulsões proporcionam uma redução da tensão superficial em comparação com a água (72 mN/m, a 25 °C). Os experimentos de tensão superficial foram feitos empregando as temperaturas de 25 °C (laboratorial) e 60 °C, a fim de

investigar a influência térmica no comportamento interfacial dos fluidos. A temperatura de 60 °C utilizada foi buscando simular, de forma aproximada, as condições térmicas presentes em poços *onshore* de média profundidade.

Os sistemas estabilizados com NaP-CMQ apresentaram uma redução inicial com o aumento da concentração, atingindo um valor mínimo na concentração de 0,1 %, com 40,5 mN/m (25 °C) e 39,4 mN/m (60 °C). Com o aumento da concentração para 0,15 %, ocorre um aumento modesto da tensão superficial. Esses valores sugerem uma adsorção parcial do polímero, com atividade superficial moderada, uma vez que sua estrutura relativamente grande e carregada pode limitar sua adsorção na interface<sup>54</sup>. Com a introdução do surfactante CTAB, observa-se uma redução significativa na tensão superficial, com valores entre 28,0 e 9,0 mN/m. Como esperado, a nanoemulsão contendo a maior concentração de CTAB (0,15 %) obteve o melhor desempenho, com valores de 9,1 mN/m (25 °C) e 8,2 mN/m (60 °C). Esses resultados indicam interações eletrostáticas benéficas entre o polímero e surfactante, que formam agregados interfaciais compactos e com alta atividade superficial.

A adição de CNC ao sistema promove um aumento da tensão superficial em comparação com a formulação contendo NaP-CMQ e CTAB, com valores entre 19,0 e 23,0 mN/m. Entretanto, esse aumento ainda mantém a tensão superficial em valores relativamente baixos quando comparado com a água. Esse comportamento pode ser atribuído à atuação da CNC mais na estruturação da rede ao redor das gotículas do que na região interfacial.

**Figura 46.** Medida de tensão superficial das nanoemulsões à 25 °C e 60 °C.



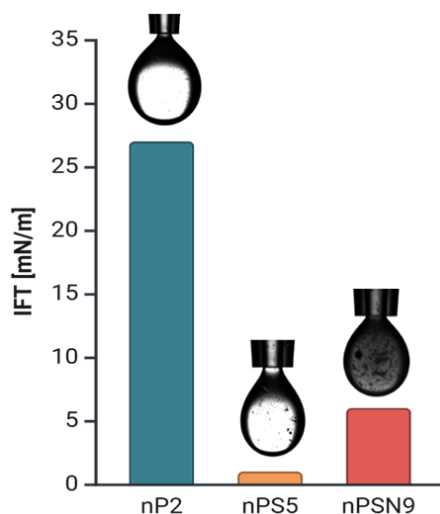
#### 5.4. Medidas de IFT e ângulo de contato

Os dados de IFT indicam distribuição, o movimento de fluidos no meio poroso e a eficiência na EOR<sup>14</sup>. De acordo com Deng *et al.*<sup>9</sup> reduzir a IFT afeta o óleo residual retido de 3 maneiras: elasticidade da interface, adesão e força capilar. Uma redução do IFT pode auxiliar no trabalho necessário para alterar a molhabilidade de uma rocha molhada a óleo e alterar a elasticidade da interface óleo/água, facilitando a emulsificação do óleo. Portanto, os autores demonstram que apenas a redução da IFT sozinha possibilita recuperar óleo.

O efeito das nanoemulsões na IFT de heptano foi avaliado a 25 °C empregando o método de gota pendente (**Figura 47**). Inicialmente, foi obtido o valor da IFT na interface água destilada-heptano, com valor de 38 mN/m. Para as nanoemulsões estabilizadas com o biopolímero NaP-CMQ (0,1 %) foi observada uma redução moderada na IFT para 27,3 mN/m quando comparado com a água. Esse comportamento sugere que o polímero sozinho não é eficiente na redução da tensão interfacial, uma vez que são macromoléculas com estrutura volumosa e com adsorção limitada na interface. Ao introduzir o surfactante CTAB (0,1 %), o IFT reduziu significativamente para 1,9 mN/m. Essa redução indica que o CTAB tem uma afinidade e adsorção superior ao NaP-CMQ, reduzindo a energia necessária para manter a interface.

Com a adição de CNC ao sistema, a IFT aumentou para 6,8 mN/m. Esse aumento sugere que a CNC pode ter formado agregados, levando a uma redução da disponibilidade do CTAB na interface. Ou também, um aumento da viscosidade, conforme observado nos dados de reologia a seguir, pode ter reduzido a velocidade de migração dos compostos para a interface<sup>150</sup>.

**Figura 47.** Valores de tensão interfacial para nP2 (0,1% NaP-CMQ), nPS5 (0,1% NaP-CMQ + 0,1% CTAB) e nPSN9 (0,1% NaP-CMQ + 0,1% CTAB + 0,1% CNC).



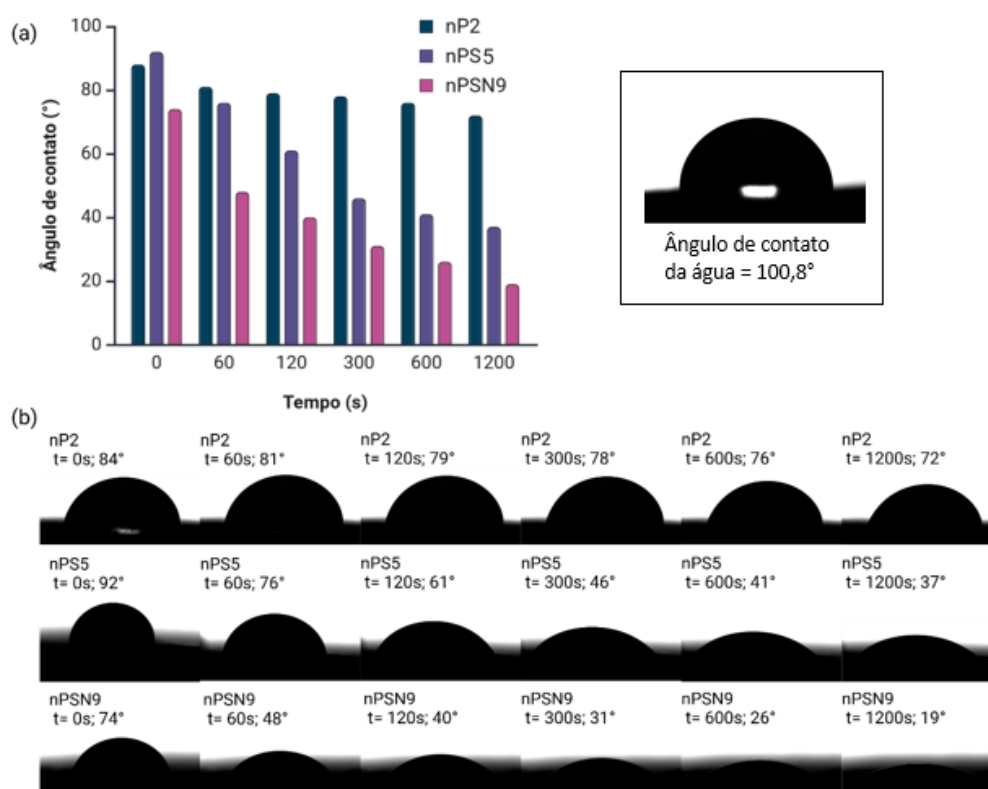
A molhabilidade é o fator que determina a distribuição, quantidade e tipo de óleo residual no reservatório. Como discutido anteriormente, reservatórios de carbonato geralmente exibem uma molhabilidade ao óleo ou forte molhabilidade ao óleo. Nesses reservatórios, os tipos de óleo retido mais comuns incluem película de óleo, óleo de beco sem saída, óleo de garganta de poro e aglomerados de óleo<sup>9</sup>. Inicialmente, a variação do ângulo de contato foi investigada no intervalo de 0 a 1200 s e os resultados estão descritos na **Figura 48**.

A rocha carbonática apresenta molhabilidade a água, portanto, foi realizado o envelhecimento em banho de óleo com objetivo de adsorver óleo na superfície da rocha e alterar sua molhabilidade para óleo. Para confirmar a adsorção eficiente do óleo e a alteração da molhabilidade da rocha, foi depositado uma gota de água destilada, que apresentou ângulo de contato de 100,8°. Em seguida, foram depositadas gotas das nanoemulsões na superfície da rocha, com objetivo de avaliar se o óleo adsorvido seria removido a partir da observação da redução do ângulo de contato. No início do experimento ( $t=0$ ) os valores de ângulo de contato foram obtidos na faixa de 70° - 90°, indicando que a rocha apresentava natureza de molhabilidade ao óleo. Para nP2 estabilizada apenas com o polímero NaP-CMQ, o ângulo de contato reduziu de 84° ( $t=0$  s) para 72° ( $t=1200$  s), demonstrando baixa eficiência do polímero em remover o óleo adsorvido e alterar a molhabilidade da rocha. O sistema estabilizado com

NaP-CMQ + CTAB reduziu o ângulo de contato de  $92^\circ$  ( $t=0$  s) para  $37^\circ$  ( $t=1200$  s), demonstrando a eficiência do surfactante em interagir com os compostos orgânicos presentes no óleo bruto, alterando a molhabilidade da rocha.

O melhor desempenho foi alcançado pela nanoemulsão estabilizada com NaP-CMQ + CTAB + CNC, com redução do ângulo de contato de  $74^\circ$  ( $t=0$  s) para  $19^\circ$  ( $t=1200$  s). Isso indica que o efeito da nanocelulose somado ao surfactante foi capaz de remover o óleo da superfície da rocha e alterar a molhabilidade. Quando o ângulo de contato é reduzido e a molhabilidade da rocha é alterada, o óleo que estava adsorvido na rocha passa a ocupar o centro dos poros e a água cobrirá a superfície da rocha. Com isso, o atrito entre o óleo e a rocha é eliminado, facilitando caminhos de fluxo para o óleo bruto<sup>9</sup>.

**Figura 48.** Variação do ângulo de contato em função do tempo (a) e perfis de gotas sésseis dos sistemas nanoemulsionados para nP2 (0,1 % NaP-CMQ), nPS5 (0,1 % NaP-CMQ + 0,1 % CTAB) e nPSN9 (0,1 % NaP-CMQ + 0,1 % CTAB + 0,1 % CNC) em superfície de rocha carbonática saturada com óleo em diferentes intervalos de tempo.



## 5.5. Comportamento de fluxo sob taxas de cisalhamento variáveis

Avaliar o comportamento reológico das nanoemulsões (fluido deslocante) é fundamental para EOR, uma vez que a viscosidade influencia na injetividade,

razão de mobilidade e eficiência de varrido. O comportamento reológico foi analisado utilizando o modelo matemático Lei de Potência, aplicados em escoamento laminar à temperatura laboratorial (25 °C), gerando as curvas de fluxo (viscosidade e tensão cisalhante em função da taxa de cisalhamento), ilustradas nas **Figuras 49 a 51**. O modelo Lei de Potência é amplamente utilizado devido à sua facilidade em modelar o comportamento de fluxo em uma faixa de cisalhamento ampla<sup>54</sup>. Na **Tabela 6** estão descritos os valores  $n$  (índice de comportamento) e  $k$  (consistência do fluido) e os demais parâmetros reológicos e de correlação ( $R^2$ ) das nanoemulsões obtidos pelo modelo Lei de Potência. De acordo com os valores de correlação, é possível confirmar a adequação ao modelo de Lei de Potência para todas as nanoemulsões, onde os valores foram próximos de 1.

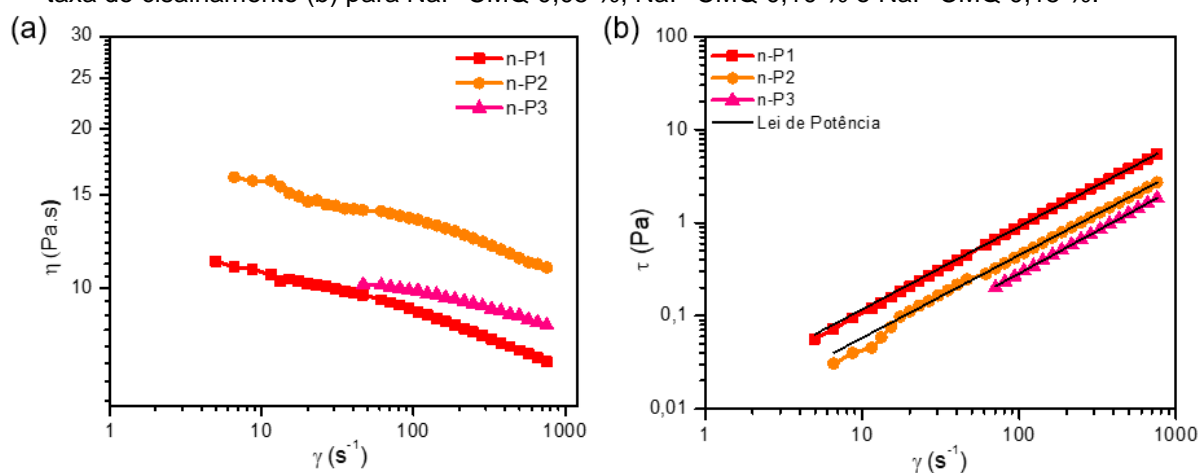
**Tabela 6.** Parâmetros reológicos obtidos pela modelagem das nanoemulsões.

Amostra	$R^2$	$k$	$n$
n-P1	0,99996	0,01510	0,88994
n-P2	0,99985	0,00751	0,88811
n-P3	0,99995	0,00412	0,92037
n-PS4	0,99795	0,02515	0,84142
n-PS5	0,99949	0,05445	0,74790
n-PS6	0,99466	0,11865	0,64366
n-PSN7	0,99993	0,01614	0,87181
n-PSN8	0,99713	0,10303	0,66256
n-PSN9	0,98037	0,26501	0,54071

Para as nanoemulsões contendo o biopolímero NaP-CMQ em diferentes concentrações (**Figura 49**) é observada uma redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando um comportamento pseudoplástico (afinamento por cisalhamento). O valor de  $n < 1$  para todas as concentrações testadas confirma o comportamento de afinamento das nanoemulsões. O menor valor de  $n$  (0,88811) foi obtido por nP2 0,1 %, indicando maior pseudoplasticidade quando comparada às outras concentrações. Já o valor de  $n$  (0,92037) de nP3 0,15 % se aproxima de 1, sugerindo uma tendência a um comportamento Newtoniano.

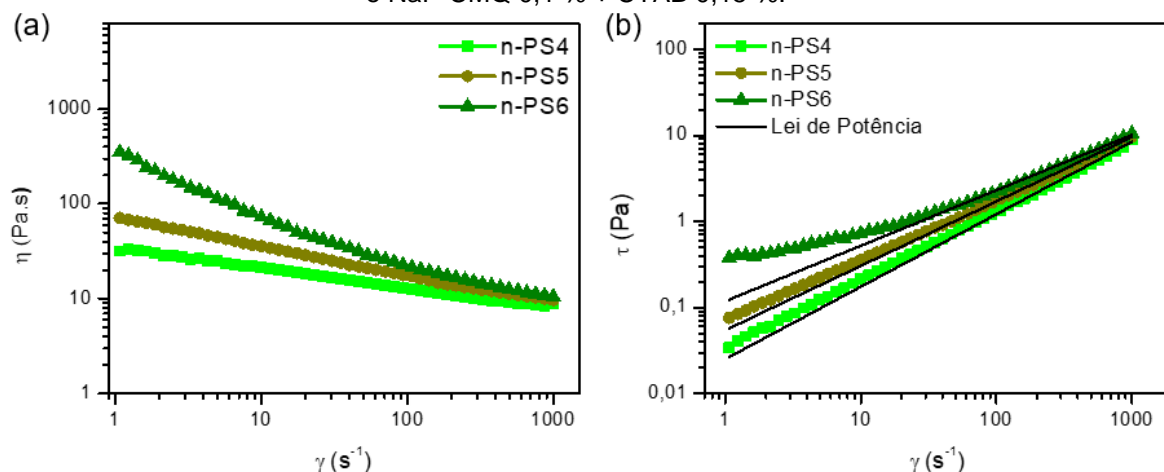
O valor de  $k$  está relacionado com a viscosidade aparente das nanoemulsões. É observada uma redução no valor de  $k$  com o aumento da concentração. Em baixas concentrações, as cadeias poliméricas podem estar mais dispersas na solução e, com o aumento da concentração, pode ocorrer a formação de agregados. Com base na análise do comportamento reológico, a nP2 0,1 % é identificada como a formulação mais eficiente para EOR, essa conclusão está de acordo com os dados discutidos na análise de estabilidade por DLS e potencial zeta.

**Figura 49.** Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para (a) e tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento (b) para NaP-CMQ 0,05 %, NaP-CMQ 0,10 % e NaP-CMQ 0,15 %.



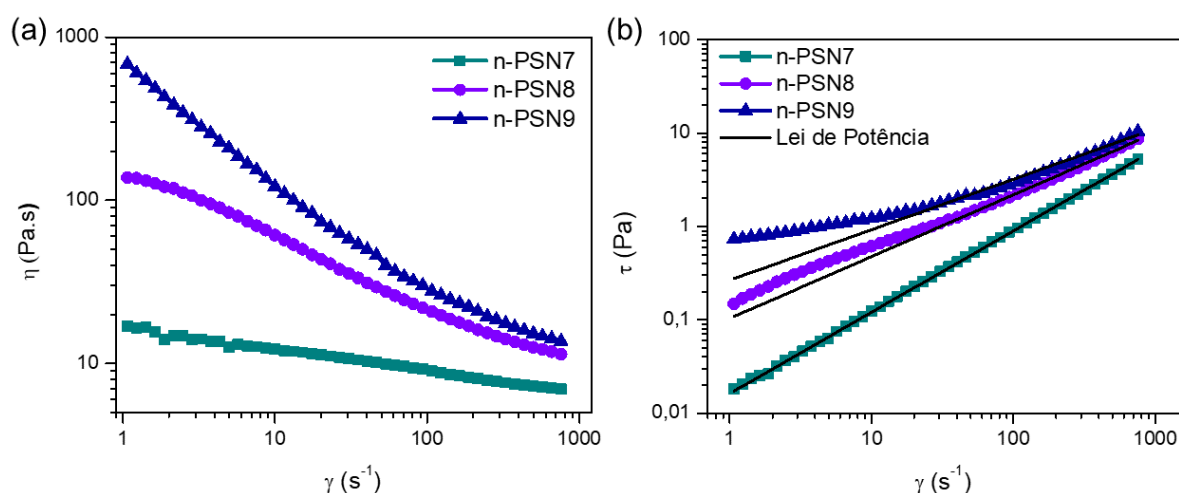
Com a adição do surfactante CTAB o comportamento se manteve como fluido afinante para todas as concentrações testadas, no qual o índice de comportamento ( $n$ ) reduz com o aumento da concentração de CTAB (**Figura 50**). Para as concentrações 0,1 e 0,15 % houve um aumento da plasticidade, com valores de  $n$  de 0,74790 e 0,64366 respectivamente. Um aumento na natureza do afinamento por cisalhamento com um aumento na taxa de cisalhamento indica maior capacidade de fluxo das nanoemulsões relacionados à injetividade. Ou seja, a bomba de injeção irá consumir menos energia para injetar o fluido para o reservatório. A redução da viscosidade é atribuída à quebra da estrutura de rede e posterior alinhamento das gotículas ao longo da linha de fluxo<sup>14,17,54,127</sup>. Além disso, é observado um aumento da viscosidade aparente com o aumento da concentração, com valores de  $k$  entre 0,02515 e 0,11865, indicando melhoria no comportamento viscoso.

**Figura 50.** Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para (a) e tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento (b) para NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,05 % NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,1 % e NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,15 %.



A introdução de CNC (**Figura 51**) proporcionou um aumento da plasticidade com o aumento da concentração. O comportamento de maior plasticidade foi obtido na maior concentração testada (0,1 %), com  $n$  de 0,54071. Esse comportamento indica uma rápida redução da viscosidade sob cisalhamento, atribuído a uma rede estrutural mais flexível, que se rompe facilmente com posterior alinhamento das gotículas às linhas de fluxo. Como esperado, também é observado um aumento da viscosidade com o aumento da concentração, com valores de  $k$  variando de 0,01614 a 0,26501.

**Figura 51.** Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para (a) e tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento (b) para NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,15 % + CNC 0,05 %, NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,15 % + CNC 0,07 % e NaP-CMQ 0,1 % + CTAB 0,15 % + CNC 0,1 %.



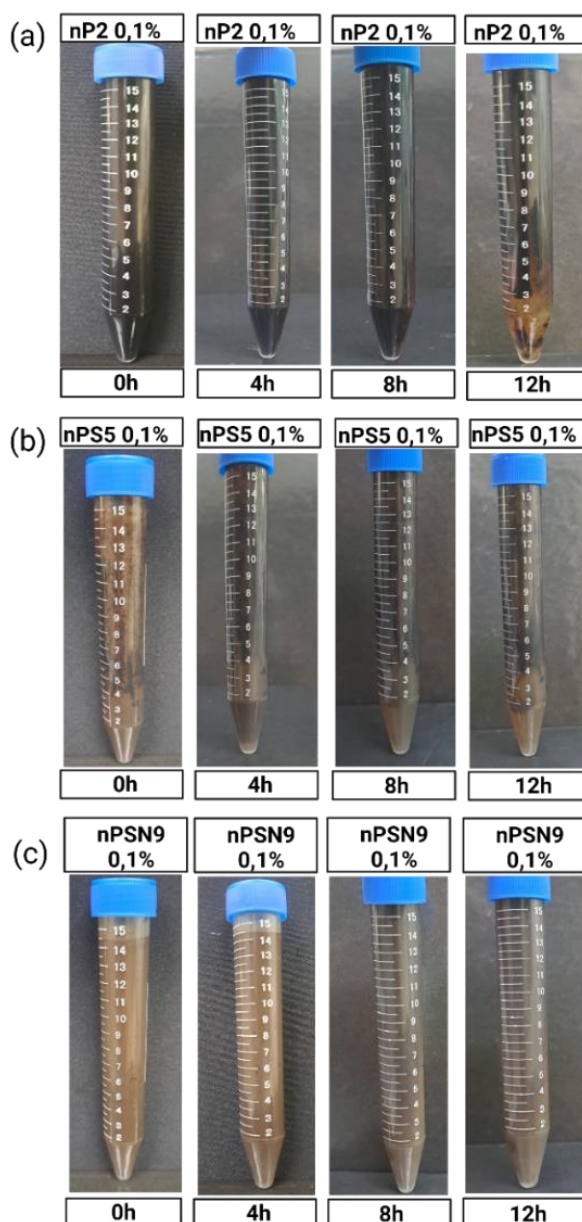
## 5.6. Miscibilidade do petróleo bruto

A propriedade de dissolução dos líquidos uns nos outros para formar uma solução homogênea é conhecida como miscibilidade. A emulsificação do óleo bruto *in situ* durante a injeção química aumenta a eficiência de práticas de recuperação avançada. No entanto, as propriedades das emulsões formadas podem variar de acordo com as características do reservatório, e necessitam de elevadas quantidades de compostos químicos devido à perda por adsorção nas superfícies rochosas. Portanto, para substituir a injeção de surfactante convencional, é crucial otimizar as propriedades das emulsões antes de sua aplicação em EOR.

A miscibilidade do óleo bruto/nanoemulsão (1:1) formada foi testada para avaliar a viabilidade das emulsões em reservatório. Os testes de miscibilidade foram conduzidos para os sistemas, (a) NaP-CMQ 0,10 % (b) NaP-CMQ 0,10 % + CTAB 0,1 % e (c) NaP-CMQ 0,10 % + CTAB 0,1 % + CNC 0,1 % após agitação homogênea por 12 h a 1000 rpm. Em seguida, foram armazenados em tubos falcon, colocados em estufa à 70 °C e avaliados por 12 h, conforme ilustrado na **Figura 52**. Essa temperatura visa simular as condições encontradas em campos *onshore* de média profundidade.

A n-P1 0,1 % NaP-CMQ apresentou separação de fase no período de 12 h de observação visual, as 8 h mantidas estáveis demonstram o caráter anfifílico do biopolímero. A adição de surfactante não melhora significativamente as interações entre a nanoemulsão e o petróleo bruto e o comportamento foi semelhante ao sistema anterior. A nanoemulsão n-PSN9 apresentou melhor comportamento de miscibilidade em comparação com os outros sistemas, uma vez que não foi observado separação de fases durante o período de 12 h. No reservatório, os fluidos sofrem cisalhamento constante, portanto, a miscibilidade do petróleo bruto com o fluido de injeção é um mecanismo desejável para EOR.

**Figura 52.** Imagens em diferentes intervalos de tempo demonstrando o comportamento da miscibilidade do petróleo bruto a 70 °C para (a) NaP-CMQ 0,10% (b) NaP-CMQ 0,10% + CTAB 0,1% e (c) NaP-CMQ 0,10% + CTAB 0,1% + CNC 0,1%.



### 5.7. Testes de recuperação avançada de óleo

A aplicabilidade de fluidos químicos EOR é avaliada em experimentos de injeção de núcleos (testemunho de rocha). Esses experimentos possibilitam estimar a eficiência de recuperações secundárias e avançadas para sua aplicação em reservatórios de petróleo. Neste estudo, os fluidos desenvolvidos caracterizados, a saber, nanoemulsão nP2 (0,1 % em peso de NaP-CMQ), nanoemulsão nPS5 (0,1 % em peso de NaP-CMQ + 0,1 % CTAB) e nanoemulsão assistida por nanocelulose nPSN9 (0,1 % em peso de NaP-CMQ

+ 0,1 % CTAB + 0,1 % CNC), são injetadas em núcleos sintéticos de rocha carbonática, e seus desempenhos são avaliados.

### 5.7.1. Síntese e caracterização do testemunho de rocha carbonática

Para os testes, foram escolhidos testemunhos que apresentavam valores de volume poroso semelhantes, para efeito comparativo entre os ensaios de recuperação. A **Tabela 7** descreve as principais características obtidas experimentalmente dos testemunhos de rocha sintetizados, e suas especificações geométricas. Sabendo o diâmetro e o comprimento da amostra, calculou-se a porosidade após saturação do testemunho em solução salina. Os valores de porosidade e volume poroso encontrados estão de acordo com a literatura. Reazei *et al.*<sup>155</sup> caracterizaram diversos núcleos de rocha carbonática com porosidade variando de 16 a 19 % e volume de poro de aproximadamente 11 cm<sup>3</sup>.

Os testemunhos saturados com solução salina foram colocados no sistema sob diferentes pressões (3, 5, 6 e 9) a uma temperatura de 25 °C. Em seguida, injetou-se a solução salina cronometrando a vazão, que apresentou comportamento linear nas pressões avaliadas, e a permeabilidade absoluta foi calculada utilizando a lei de Darcy (**Eq. 7**).

**Tabela 7.** Descrição das propriedades dos testemunhos sintéticos de rocha carbonática e suas especificações geométricas.

PARÂMETRO	TESTEMUNHO 1	TESTEMUNHO 2	TESTEMUNHO 3
Comprimento (l), cm	6,748±0,001	6,781±0,001	6,545±0,023
Diâmetro (d), cm	3,396±0,003	3,471±0,004	3,429±0,003
Massa seca, g	106,968±0,061	108,618±0,205	105,37±0,08
Volume poroso, cm <sup>3</sup>	11,080±0,241	10,430±0,640	10,430±0,640
Porosidade ( $\phi$ ), %	18,12±0,385	16,260±1,010	19,073±0,416
Área aberta ao fluxo (A), cm <sup>2</sup>	9,057±0,152	9,463±0,023	9,237±0,020
Massa saturada com óleo, g	117,683±0,339	119,048±0,746	116,95±3,61
Massa de óleo absorvida, g	10,515±0,339	10,431±0,637	11,572±0,224
Permeabilidade (K), mD	102,00±2,48	106,00±1,36	111,00±2,66

### 5.7.2. Ensaio de deslocamento unifásico em testemunho saturado com óleo por injeção de solução salina e nanoemulsões

Os experimentos de injeção de núcleo foram realizados em duplicata a temperatura laboratorial (25 °C) utilizando as nanoemulsões n-P2 (testemunho 1), n-PS5 (testemunho 2) e n-PSN9 (testemunho 3), a fim de comparar suas respectivas eficiências na recuperação de óleo. O teste não foi feito sob aquecimento devido as limitações do sistema utilizado.

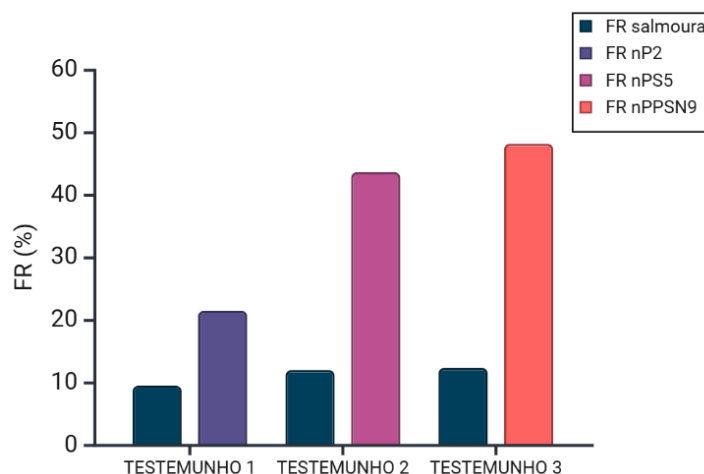
O processo da injeção convencional (secundária) foi conduzido pela injeção de solução salina (NaCl 3,5 %) como fluido deslocante, mantendo-se a pressão em 6 bar durante a execução do experimento. O FR calculado para a injeção secundária foi de 9,4±8,9; 11,9±6,2 e 12,30±5,8 % para os testemunhos 1, 2 e 3, respectivamente (**Figura 53**). Uma parte considerável de óleo permanece retida nos poros do testemunho. Com a injeção das nanoemulsões é possível observar uma recuperação adicional para os 3 sistemas em relação à recuperação convencional.

Para a n-P2 estabilizada com polímero, a recuperação apresentou a menor eficiência quando comparada aos outros sistemas, com FR de 21,4 % ±16,7 adicional. A nanoemulsão n-PS5, estabilizada com NaP-CMQ e CTAB, obteve um FR de 43,6 % ±13,1. A introdução do surfactante ao sistema melhora a eficiência por mecanismos de redução da IFT, emulsificação do óleo e alteração da molhabilidade, corroborando os dados observados em experimentos anteriores. Goswami *et al.*<sup>156</sup> produziram noemulsão O/A estabilizada com surfactante Tergitol 15-S-9 e alcançaram uma recuperação adicional de óleo de 13,93 % do óleo original *in place*, obtida após a inundação de água convencional em rochas carbonáticas.

A adição de CNC ao sistema proporcionou maior recuperação, com FR de 48,14 % ±11,2 para n-PSN9. Este sistema apresentou maior pseudoplasticidade e viscosidade melhorada nas análises reológicas, o que estabelece uma razão de mobilidade favorável. Além disso, vale ressaltar que nPSN9 também obteve maior efeito na alteração da molhabilidade. A associação desses mecanismos justifica a maior quantidade de óleo recuperado para nPSN9. Pal *et al.*<sup>150</sup> produziram nanoemulsões estabilizadas por surfactante gemini brometo de N,N'-bis(dimetiltetradecil)-1,6-hexanodiamônio (14-6-14 GS), poliacrilamida (PHPA)

parcialmente hidrolisada e NPs de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), com recuperação adicional de 26,25 % óleo original *in place*. Os autores atribuíram a eficiência à associação sinérgica entre os compostos, atuando na redução da IFT, alteração da molhabilidade e emulsificação do óleo.

**Figura 53.** Gráfico comparativo da eficiência de recuperação para injeção convencional (salmoura) e nanoemulsões nP2, nPS5 e nPSN9.



Vale ressaltar que o sistema desenvolvido para avaliar a eficiência dos fluidos na recuperação avançada apresenta limitações quando comparado ao teste convencional com *core holder*. Não foi possível saturar o testemunho com água e óleo, a saturação foi feita apenas com o óleo. A ausência da saturação com água impede a simulação de uma condição realista de saturação inicial típica de reservatórios (Swi). Com isso, a interpretação referente ao comportamento de alteração da molhabilidade e deslocamento trifásica é limitada. Ademais, o sistema não monitora a queda de pressão ao longo do testemunho, o que impossibilita discutir a resistência ao fluxo e o deslocamento em relação a pressão. Apesar da pressão de injeção ser controlada, o sistema opera em regime estático, sem controle exato de taxa de fluxo. Dessa forma, os resultados limitam a extrapolação para condições reais de campo e devem ser interpretados como um experimento preliminar. Por fim, o sistema se mostra eficiente para realizar uma avaliação comparativa entre diferentes fluidos EOR, sendo útil na triagem de amostras antes da execução em sistemas mais complexos, como o *core holder*. Em resumo, todos os sistemas avaliados demonstram aplicação na recuperação avançada de óleo.

## 5. CONCLUSÃO

A síntese e as propriedades físico-químicas de NaP-CMQ solúvel em água hidrofobicamente modificado foram estudadas para aplicação como fluido de deslocamento químico em processos EOR. Os espectros de FTIR e RMN do estado sólido de  $^{13}\text{C}$  do polímero sintetizado mostraram a incorporação de unidades de grupos palmitoil. O uso de DES para tratamento alcalino e hidrólise se mostrou eficaz na obtenção de CNC a partir de resíduos do pseudocaule da bananeira.

Nanoemulsões foram sintetizadas utilizando ultrassom como método de alta energia. Os resultados de DLS mostraram a formação de pequenas gotículas de óleo com tamanho médio na faixa de 70 – 250 nm. Estudos de potencial Zeta e observação visual do comportamento de fase demonstram que os sistemas desenvolvidos apresentam estabilidade. A redução nos valores de tensão interfacial das nanoemulsões foi alcançada pela adição do CTAB as nanoemulsões, devido ao aumento das interações hidrofóbicas entre o polímero e o surfactante, com valor de IFT de 1,88 mN/m. A alteração da molhabilidade em rocha carbonática foi mais significativa para nanoemulsão nPSN9, estabilizada com NaP-CMQ + CTAB + CNC, a adição de CNC ao sistema promoveu uma redução do ângulo de contato de  $74^\circ$  ( $t=0$  s) para  $19^\circ$  ( $t=1200$  s).

As nanoemulsões apresentaram comportamento reológico de fluido afinante. Estas propriedades observadas de pseudoplasticidade são características que mostram potencial em processos EOR. Além disso, os fluidos também exibiram comportamento de emulsificação favorável na presença de petróleo bruto. Por fim, os ensaios de injeção de núcleo demonstraram o potencial das nanoemulsões baseadas em NaP-CMQ/CTAB/CNC para recuperar óleo de reservatórios carbonáticos, com FR de 48,14 %. Em resumo, tanto o sistema NaP-CMQ quanto as misturas de NaP-CMQ/CTAB/CNC revelaram características físico-químicas favoráveis como potenciais agentes de recuperação de petróleo.

## REFERÊNCIAS

- (1) Gbadamosi, A. O.; Junin, R.; Manan, M. A.; Agi, A.; Yusuff, A. S. An Overview of Chemical Enhanced Oil Recovery: Recent Advances and Prospects. *International Nano Letters* **2019**, *9* (3). <https://doi.org/10.1007/s40089-019-0272-8>.
- (2) Druetta, P.; Raffa, P.; Picchioni, F. Chemical Enhanced Oil Recovery and the Role of Chemical Product Design. *Applied Energy* **2019**, *252*, 113480. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113480>.
- (3) Gbadamosi, A. O.; Junin, R.; Manan, M. A.; Agi, A.; Yusuff, A. S. An Overview of Chemical Enhanced Oil Recovery: Recent Advances and Prospects. *Int Nano Lett* **2019**, *9* (3), 171–202. <https://doi.org/10.1007/s40089-019-0272-8>.
- (4) Sui, X.; Chen, Z.; Kurnia, I.; Han, X.; Yu, J.; Zhang, G. Alkaline-Surfactant-Polymer Flooding of Active Oil under Reservoir Conditions. *Fuel* **2020**, *262*, 116647. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.116647>.
- (5) Gbadamosi, A. O.; Junin, R.; Manan, M. A.; Yekeen, N.; Agi, A.; Oseh, J. O. Recent Advances and Prospects in Polymeric Nanofluids Application for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *66*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.020>.
- (6) Kaushik, A.; Joshi, D.; Kumar Saw, R.; Bala Rathi, K.; Mitra, S.; Mandal, A. Formation and Characterization of Nanoparticle Assisted Surfactant Stabilized Oil-in-Water Nanoemulsions for Application in Enhanced Oil Recovery. *Fuel* **2024**, *359* (June 2023), 130500. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130500>.
- (7) Jain, S.; Pachisia, H.; Sharma, A.; Patel, S.; Patel, S.; Ragunathan, B. A Systematic Review – Chemical EOR Using Surfactants and Polymers. *Materials Today: Proceedings* **2022**, *62* (P13), 7220–7223. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.602>.
- (8) Zhu, J.; Xie, S.; Yang, Z.; Li, X.; Chen, J.; Zhang, X.; Zheng, N. A Review of Recent Advances and Prospects on Nanocellulose Properties and Its Applications in Oil and Gas Production. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2021**, *96*, 104253. <https://doi.org/10.1016/J.JNGSE.2021.104253>.
- (9) Deng, X.; Tariq, Z.; Murtaza, M.; Patil, S.; Mahmoud, M.; Kamal, M. S. Relative Contribution of Wettability Alteration and Interfacial Tension Reduction in EOR: A Critical Review. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *325*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115175>.
- (10) Adil, M.; Onaizi, S. A. Pickering Nanoemulsions and Their Mechanisms in Enhancing Oil Recovery: A Comprehensive Review. *Fuel* **2022**, *319*, 123667. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.123667>.
- (11) Bai, Y.; Pu, C.; Liu, S.; Li, X.; Liang, L.; Liu, J. A Novel Amphiphilic Janus Nano-Silica for Enhanced Oil Recovery in Low-Permeability Reservoirs: An Experimental Study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2022**, *637*, 128279. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.128279>.
- (12) Alnarabiji, M. S.; Husein, M. M. Application of Bare Nanoparticle-Based Nanofluids in Enhanced Oil Recovery. *Fuel* **2020**, *267*, 117262. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117262>.
- (13) Van Der Tuuk Opedal, N.; Kralova, I.; Lesaint, C.; Sjöblom, J. Enhanced Sedimentation and Coalescence by Chemicals on Real Crude Oil Systems. *Energy and Fuels* **2011**, *25* (12). <https://doi.org/10.1021/ef201270f>.
- (14) Kumar, N.; Mandal, A. Surfactant Stabilized Oil-in-Water Nanoemulsion: Stability, Interfacial Tension, and Rheology Study for Enhanced Oil Recovery Application. *Energy and Fuels* **2018**, *32* (6). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00043>.
- (15) Agi, A.; Junin, R.; Gbadamosi, A. Mechanism Governing Nanoparticle Flow Behaviour in Porous Media: Insight for Enhanced Oil Recovery Applications. *International Nano Letters* **2018**, *8* (2), 49–77. <https://doi.org/10.1007/s40089-018-0237-3>.

- (16) Nowrouzi, I.; Mohammadi, A. H.; Khaksar Manshad, A. Characterization and Likelihood Application of Extracted Mucilage from Hollyhocks Plant as a Natural Polymer in Enhanced Oil Recovery Process by Alkali-Surfactant-Polymer (ASP) Slug Injection into Sandstone Oil Reservoirs. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *320*, 114445. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114445>.
- (17) Olajire, A. A. Review of ASP EOR (Alkaline Surfactant Polymer Enhanced Oil Recovery) Technology in the Petroleum Industry: Prospects and Challenges. *Energy* **2014**, *77*, 963–982. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.005>.
- (18) Xu, Z.-X.; Li, S.-Y.; Li, B.-F.; Chen, D.-Q.; Liu, Z.-Y.; Li, Z.-M. A Review of Development Methods and EOR Technologies for Carbonate Reservoirs. *Pet. Sci.* **2020**, *17* (4), 990–1013. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00467-5>.
- (19) Alvarado, V.; Manrique, E. Enhanced Oil Recovery: An Update Review. *Energies* **2010**, *3* (9), 1529–1575. <https://doi.org/10.3390/en3091529>.
- (20) Thomas, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2nd ed.; 0; Rio de Janeiro: Interciência, 2004.
- (21) Lauer, J. Efeito Do Controle Da Mobilidade e Da Redução Da Tensão Interfacial No Fator de Recuperação Do Óleo: Uma Abordagem Experimental. **2017**, 134.
- (22) Bealessio, B. A.; Blánquez Alonso, N. A.; Mendes, N. J.; Sande, A. V.; Hascakir, B. A Review of Enhanced Oil Recovery (EOR) Methods Applied in Kazakhstan. *Petroleum* **2021**, *7* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.03.003>.
- (23) Liu, Z.; Zhao, G.; Brewer, M.; Lv, Q.; Sudhölter, E. J. R. Comprehensive Review on Surfactant Adsorption on Mineral Surfaces in Chemical Enhanced Oil Recovery. *Advances in Colloid and Interface Science* **2021**, *294* (June). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102467>.
- (24) Li, Y.; Li, H.; Chen, S.; Mbia, E.; Wang, K.; Ren, H. Capillarity Characters Measurement and Effects Analysis in Different Permeability Formations during Waterflooding. *Fuel* **2017**, *194*, 129–143. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.088>.
- (25) AISofi, A. M.; Miralles, V.; Rousseau, D.; Dokhon, W. A. An All-Inclusive Laboratory Workflow for the Development of Surfactant/Polymer Formulations for EOR in Harsh Carbonates. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2021**, *200*, 108131. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108131>.
- (26) Yu, J.; Gou, S.; Li, Q.; Peng, C.; Zhou, L.; Liu, L.; Tang, L.; He, Y.; Duan, M. A Graft-Modification of Chitosan with Twin-Tail Hydrophobic Association Polymer for Enhance Oil Recovery. *Chemical Physics Letters* **2021**, *763*, 138164. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138164>.
- (27) Pal, N.; Mandal, A. Enhanced Oil Recovery Performance of Gemini Surfactant-Stabilized Nanoemulsions Functionalized with Partially Hydrolyzed Polymer/Silica Nanoparticles. *Chemical Engineering Science* **2020**, *226*, 115887. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115887>.
- (28) Santos, L. B. L.; Silva, A. C. M.; Pereira, K. R. O.; Moraes, C.; Leiras Gomes, A. C.; Santos, J. P. L.; Simonelli, G.; Santos, L. C. L. Microemulsions Stabilized with Nanoparticles for EOR: A Review. *Journal of Molecular Liquids* **2023**, *391*, 123271. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123271>.
- (29) Saboorian-Jooybari, H.; Dejam, M.; Chen, Z. Heavy Oil Polymer Flooding from Laboratory Core Floods to Pilot Tests and Field Applications: Half-Century Studies. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2016**, *142*, 85–100. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.01.023>.
- (30) Ko, K. M.; Chon, B. H.; Jang, S. B.; Jang, H. Y. Surfactant Flooding Characteristics of Dodecyl Alkyl Sulfate for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20* (1), 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.043>.
- (31) Zhang, H.; Nikolov, A.; Wasan, D. Enhanced Oil Recovery (EOR) Using Nanoparticle Dispersions: Underlying Mechanism and Imbibition Experiments. *Energy Fuels* **2014**, *28* (5), 3002–3009. <https://doi.org/10.1021/ef500272r>.

- (32) De Castro Dantas, T. N.; De Oliveira, A. C.; De Souza, T. T. C.; Dos Santos Lucas, C. R.; De Andrade Araújo, E.; Aum, P. T. P. Experimental Study of the Effects of Acid Microemulsion Flooding to Enhancement of Oil Recovery in Carbonate Reservoirs. *J Petrol Explor Prod Technol* **2020**, *10* (3), 1127–1135. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00754-x>.
- (33) Wei, B.; Lu, L.; Pu, W.; Jiang, F.; Li, K.; Sun, L.; Jin, F. From Phase Behavior to Understand the Dominant Mechanism of Alkali-Surfactant-Polymer Flooding in Enhancing Heavy Oil Recovery. *J Surfact & Detergents* **2017**, *20* (2), 355–366. <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1920-x>.
- (34) Afolabi, F.; Mahmood, S. M.; Yekeen, N.; Akbari, S.; Sharifigaliuk, H. Polymeric Surfactants for Enhanced Oil Recovery: A Review of Recent Progress. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2022**, *208*, 109358. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109358>.
- (35) Alzaabi, M. A.; Jacobsen, J. G.; Masalmeh, S.; Al Sumaiti, A.; Pettersen, Ø.; Skauge, A. Polymer Injectivity Test Design Using Numerical Simulation. *Polymers* **2020**, *12* (4), 1–23. <https://doi.org/10.3390/POLYM12040801>.
- (36) Tyl, R. Effects of Acrylamide on Rodent Reproductive Performance. *Reproductive Toxicology* **2003**, *17* (1), 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0890-6238\(02\)00078-3](https://doi.org/10.1016/S0890-6238(02)00078-3).
- (37) Yu, J.; Gou, S.; Li, Q.; Peng, C.; Zhou, L.; Liu, L.; Tang, L.; He, Y.; Duan, M. A Graft-Modification of Chitosan with Twin-Tail Hydrophobic Association Polymer for Enhance Oil Recovery. *Chemical Physics Letters* **2021**, *763*, 138164. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138164>.
- (38) Rayner, M.; Marku, D.; Eriksson, M.; Sjö, M.; Dejmek, P.; Wahlgren, M. Biomass-Based Particles for the Formulation of Pickering Type Emulsions in Food and Topical Applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *458* (1). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.053>.
- (39) Raffa, P.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F. Polymeric Surfactants for Enhanced Oil Recovery: A Review. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2016**, *145*, 723–733. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.07.007>.
- (40) Co, L.; Zhang, Z.; Ma, Q.; Watts, G.; Zhao, L.; Shuler, P. J.; Tang, Y. Evaluation of Functionalized Polymeric Surfactants for EOR Applications in the Illinois Basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2015**, *134*, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.06.009>.
- (41) Aranaz, I.; Harris, R.; Heras, A. Chitosan Amphiphilic Derivatives. Chemistry and Applications. *Current Organic Chemistry* **2010**, *14* (3), 308–330. <https://doi.org/10.2174/138527210790231919>.
- (42) El Knidri, H.; Belaabed, R.; Addaou, A.; Laajeb, A.; Lahsini, A. Extraction, Chemical Modification and Characterization of Chitin and Chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* **2018**, *120*, 1181–1189. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139>.
- (43) Pu, W. F.; Liu, R.; Peng, Q.; Du, D. J.; Zhao, Q. N. Amphiphilically Modified Chitosan Copolymer for Enhanced Oil Recovery in Harsh Reservoir Condition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *37*, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.034>.
- (44) Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. Applications of Chitin- and Chitosan-Derivatives for the Detoxification of Water and Wastewater — A Short Review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2009**, *152* (1–2), 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.09.003>.
- (45) Nunes, Y. L.; De Menezes, F. L.; De Sousa, I. G.; Cavalcante, A. L. G.; Cavalcante, F. T. T.; Da Silva Moreira, K.; De Oliveira, A. L. B.; Mota, G. F.; Da Silva Souza, J. E.; De Aguiar Falcão, I. R.; Rocha, T. G.; Valério, R. B. R.; Fachine, P. B. A.; De Souza, M. C. M.; Dos Santos, J. C. S. Chemical and Physical Chitosan Modification for Designing Enzymatic Industrial Biocatalysts: How to Choose the Best Strategy? *International Journal of Biological Macromolecules* **2021**, *181*, 1124–1170.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.004>.
- (46) Liu, Y.; Lai, N. Synthesis and Properties of Branched Polymer Based on Modified Chitosan for Enhanced Oil Recovery. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **2019**, 267 (2). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/267/2/022038>.
- (47) Chen, S.; Liu, H.; Sun, H.; Yan, X.; Wang, G.; Zhou, Y.; Zhang, J. Synthesis and Physicochemical Performance Evaluation of Novel Sulphobetaine Zwitterionic Surfactants from Lignin for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, 249, 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.021>.
- (48) Daghlian Sofla, S. J.; Sharifi, M.; Hemmati Sarapardeh, A. Toward Mechanistic Understanding of Natural Surfactant Flooding in Enhanced Oil Recovery Processes: The Role of Salinity, Surfactant Concentration and Rock Type. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, 222, 632–639. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.086>.
- (49) Kamal, M. S.; Hussein, I. A.; Sultan, A. S. Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications. *Energy Fuels* **2017**, 31 (8), 7701–7720. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00353>.
- (50) Zhou, W.; Jiang, L.; Liu, X.; Hu, Y.; Yan, Y. Molecular Insights into the Effect of Anionic-Nonionic and Cationic Surfactant Mixtures on Interfacial Properties of Oil-Water Interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2022**, 637, 128259. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128259>.
- (51) Bashir, A.; Sharifi Haddad, A.; Rafati, R. A Review of Fluid Displacement Mechanisms in Surfactant-Based Chemical Enhanced Oil Recovery Processes: Analyses of Key Influencing Factors. *Petroleum Science* **2022**, 19 (3), 1211–1235. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.11.021>.
- (52) Shahrabadi, A.; Daghbandan, A.; Arabiyoun, M. Experimental Investigation of the Adsorption Process of the Surfactant-Nanoparticle Combination onto the Carbonate Reservoir Rock Surface in the Enhanced Oil Recovery (EOR) Process. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis* **2022**, 6, 100036. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100036>.
- (53) Tohidi, Z.; Teimouri, A.; Jafari, A.; Gharibshahi, R.; Omidkhah, M. R. Application of Janus Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery Processes: Current Status and Future Opportunities. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2022**, 208, 109602. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109602>.
- (54) Kumar, N.; Mandal, A. Experimental Investigation of PEG 6000/Tween 40/SiO<sub>2</sub> NPs Stabilized Nanoemulsion Properties: A Versatile Oil Recovery Approach. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, 319, 114087. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114087>.
- (55) Massarweh, O.; Abushaikha, A. S. The Synergistic Effects of Cationic Surfactant and Smart Seawater on the Recovery of Medium-Viscosity Crude Oil from Low-Permeability Carbonates. *Journal of Molecular Liquids* **2023**, 389, 122866. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122866>.
- (56) Karimi, M.; Al-Maamari, R. S.; Ayatollahi, S.; Mehranbod, N. Wettability Alteration and Oil Recovery by Spontaneous Imbibition of Low Salinity Brine into Carbonates: Impact of Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cationic Surfactant. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2016**, 147, 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.09.015>.
- (57) Yao, Y.; Wei, M.; Kang, W. A Review of Wettability Alteration Using Surfactants in Carbonate Reservoirs. *Advances in Colloid and Interface Science* **2021**, 294, 102477. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102477>.
- (58) Atta, D. Y.; Negash, B. M.; Yekeen, N.; Habte, A. D. A State-of-the-Art Review on the Application of Natural Surfactants in Enhanced Oil Recovery. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, 321, 114888. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114888>.
- (59) Zhu, Z.; Wen, Y.; Yi, J.; Cao, Y.; Liu, F.; McClements, D. J. Comparison of Natural

- and Synthetic Surfactants at Forming and Stabilizing Nanoemulsions: Tea Saponin, Quillaja Saponin, and Tween 80. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *536*, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.024>.
- (60) Muhammed, N. S.; Olayiwola, T.; Elkatatny, S.; Haq, B.; Patil, S. Insights into the Application of Surfactants and Nanomaterials as Shale Inhibitors for Water-Based Drilling Fluid: A Review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2021**, *92*, 103987. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103987>.
- (61) Yekeen, N.; Malik, A. A.; Idris, A. K.; Reepai, N. I.; Ganie, K. *Foaming Properties, Wettability Alteration and Interfacial Tension Reduction by Saponin Extracted from Soapnut (Sapindus Mukorossi) at Room and Reservoir Conditions*; Elsevier B.V., 2020; Vol. 195. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107591>.
- (62) Tavakkoli, O.; Kamyab, H.; Shariati, M.; Mustafa Mohamed, A.; Junin, R. Effect of Nanoparticles on the Performance of Polymer/Surfactant Flooding for Enhanced Oil Recovery: A Review. *Fuel* **2022**, *312*, 122867. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122867>.
- (63) Singh, R.; Mohanty, K. K. Nanoparticle-Stabilized Foams for High-Temperature, High-Salinity Oil Reservoirs. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*; SPE: San Antonio, Texas, USA, 2017; p D021S028R004. <https://doi.org/10.2118/187165-MS>.
- (64) Gong, X.; Wang, Y.; Chen, L. Enhanced Emulsifying Properties of Wood-Based Cellulose Nanocrystals as Pickering Emulsion Stabilizer. *Carbohydrate Polymers* **2017**, *169*, 295–303. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2017.04.024>.
- (65) Zhai, K.; Pei, X.; Wang, C.; Deng, Y.; Tan, Y.; Bai, Y.; Zhang, B.; Xu, K.; Wang, P. Water-in-Oil Pickering Emulsion Polymerization of N-Isopropyl Acrylamide Using Starch-Based Nanoparticles as Emulsifier. *International Journal of Biological Macromolecules* **2019**, *131*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.107>.
- (66) Cossu, A.; Wang, M. S.; Chaudhari, A.; Nitin, N. Antifungal Activity against *Candida Albicans* of Starch Pickering Emulsion with Thymol or Amphotericin B in Suspension and Calcium Alginate Films. *International Journal of Pharmaceutics* **2015**, *493* (1–2). <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.07.065>.
- (67) Asfour, M. H.; Elmotasem, H.; Mostafa, D. M.; Salama, A. A. A. Chitosan Based Pickering Emulsion as a Promising Approach for Topical Application of Rutin in a Solubilized Form Intended for Wound Healing: In Vitro and in Vivo Study. *International Journal of Pharmaceutics* **2017**, *534* (1–2), 325–338. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2017.10.044>.
- (68) Arriagada, F.; Ugarte, C.; Günther, G.; Larraín, M. A.; Guarnizo-Herrero, V.; Nonell, S.; Morales, J. Carminic Acid Linked to Silica Nanoparticles as Pigment/Antioxidant Bifunctional Excipient for Pharmaceutical Emulsions. *Pharmaceutics* **2020**, *12* (4). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12040376>.
- (69) Rossano, M.; Hucher, N.; Picard, C.; Colletta, D.; Le Foll, F.; Grisel, M. Effects of Aging on Structure and Stability of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle-Containing Oil-in-Water Emulsions. *International Journal of Pharmaceutics* **2014**, *461* (1–2). <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.11.039>.
- (70) Wu, M.; Zhou, Z.; Yang, J.; Zhang, M.; Cai, F.; Lu, P. ZnO Nanoparticles Stabilized Oregano Essential Oil Pickering Emulsion for Functional Cellulose Nanofibrils Packaging Films with Antimicrobial and Antioxidant Activity. *International Journal of Biological Macromolecules* **2021**, *190*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.210>.
- (71) Tang, J.; Lee, M. F. X.; Zhang, W.; Zhao, B.; Berry, R. M.; Tam, K. C. Dual Responsive Pickering Emulsion Stabilized by Poly[2-(Dimethylamino) Ethyl Methacrylate] Grafted Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (8). <https://doi.org/10.1021/bm500663w>.
- (72) Fujisawa, S.; Togawa, E.; Kuroda, K. Nanocellulose-Stabilized Pickering Emulsions and Their Applications. *Science and Technology of Advanced Materials* **2017**, *18* (1). <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1401423>.

- (73) Saffarionpour, S. Nanocellulose for Stabilization of Pickering Emulsions and Delivery of Nutraceuticals and Its Interfacial Adsorption Mechanism. *Food and Bioprocess Technology* **2020**, *13* (8), 1292–1328. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02481-2>.
- (74) Mihranyan, A. Cellulose from Cladophorales Green Algae: From Environmental Problem to High-Tech Composite Materials. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119* (4). <https://doi.org/10.1002/app.32959>.
- (75) Zhao, Y.; Moser, C.; Lindström, M. E.; Henriksson, G.; Li, J. Cellulose Nanofibers from Softwood, Hardwood, and Tunicate: Preparation-Structure-Film Performance Interrelation. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9* (15). <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01738>.
- (76) Oliveira Barud, H. G.; Barud, H. D. S.; Cavicchioli, M.; Do Amaral, T. S.; De Oliveira Junior, O. B.; Santos, D. M.; De Oliveira Almeida Petersen, A. L.; Celes, F.; Borges, V. M.; De Oliveira, C. I.; De Oliveira, P. F.; Furtado, R. A.; Tavares, D. C.; Ribeiro, S. J. L. Preparation and Characterization of a Bacterial Cellulose/Silk Fibroin Sponge Scaffold for Tissue Regeneration. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *128*, 41–51. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.04.007>.
- (77) Reid, M. S.; Villalobos, M.; Cranston, E. D. The Role of Hydrogen Bonding in Non-Ionic Polymer Adsorption to Cellulose Nanocrystals and Silica Colloids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2017**, *29*, 76–82. <https://doi.org/10.1016/J.COCIS.2017.03.005>.
- (78) Thomas, B.; Raj, M. C.; Athira, B. K.; Rubiyah, H. M.; Joy, J.; Moores, A.; Drisko, G. L.; Sanchez, C. Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (24). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>.
- (79) Pinto, R. T.; Feu, K. S.; Dalmaschio, C. J.; Nascimento, A.; Lacerda, V. Oil Recovery Improvements Based on Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanoparticles and Their Underlying Mechanisms: A Review. *ACS Omega* **2025**, *10* (4), 3262–3281. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c08428>.
- (80) Amin, F. R.; Khalid, H.; Zhang, H.; Rahman, S.; Zhang, R.; Liu, G.; Chen, C. Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass for Anaerobic Digestion. *AMB Express* **2017**, *7* (1). <https://doi.org/10.1186/s13568-017-0375-4>.
- (81) Nascimento, D. M.; Nunes, Y. L.; Figueirêdo, M. C. B.; De Azeredo, H. M. C.; Aouada, F. A.; Feitosa, J. P. A.; Rosa, M. F.; Dufresne, A. Nanocellulose Nanocomposite Hydrogels: Technological and Environmental Issues. *Green Chemistry* **2018**, *20* (11). <https://doi.org/10.1039/c8gc00205c>.
- (82) Hansen, B. B.; Spittle, S.; Chen, B.; Poe, D.; Zhang, Y.; Klein, J. M.; Horton, A.; Adhikari, L.; Zelovich, T.; Doherty, B. W.; Gurkan, B.; Maginn, E. J.; Ragauskas, A.; Dadmun, M.; Zawodzinski, T. A.; Baker, G. A.; Tuckerman, M. E.; Savinell, R. F.; Sangoro, J. R. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (3), 1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>.
- (83) Jonoobi, M.; Oladi, R.; Davoudpour, Y.; Oksman, K.; Dufresne, A.; Hamzeh, Y.; Davoodi, R. Different Preparation Methods and Properties of Nanostructured Cellulose from Various Natural Resources and Residues: A Review. *Cellulose* **2015**, *22* (2). <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0551-0>.
- (84) Molnes, S. N.; Torrijos, I. P.; Strand, S.; Paso, K. G.; Syverud, K. Sandstone Injectivity and Salt Stability of Cellulose Nanocrystals (CNC) Dispersions—Premises for Use of CNC in Enhanced Oil Recovery. *Industrial Crops and Products* **2016**, *93*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.019>.
- (85) Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- (86) Scelsi, E.; Angelini, A.; Pastore, C. Deep Eutectic Solvents for the Valorisation of Lignocellulosic Biomasses towards Fine Chemicals. *Biomass* **2021**, *1* (1), 29–59.

- <https://doi.org/10.3390/biomass1010003>.
- (87) Almeida, R. O.; Maloney, T. C.; Gamelas, J. A. F. Production of Functionalized Nanocelluloses from Different Sources Using Deep Eutectic Solvents and Their Applications. *Industrial Crops and Products* **2023**, *199*, 116583. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116583>.
- (88) Ling, Z.; Xu, F.; Edwards, J. V.; Prevost, N. T.; Nam, S.; Condon, B. D.; French, A. D. Nanocellulose as a Colorimetric Biosensor for Effective and Facile Detection of Human Neutrophil Elastase. *Carbohydrate Polymers* **2019**, *216*, 360–368. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.027>.
- (89) Mahboob, A.; Kalam, S.; Kamal, M. S.; Hussain, S. M. S.; Solling, T. EOR Perspective of Microemulsions: A Review. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2022**, *208*, 109312. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109312>.
- (90) Mohamed, A. I. A.; Sultan, A. S.; Hussein, I. A.; Al-Muntasheri, G. A. Influence of Surfactant Structure on the Stability of Water-in-Oil Emulsions under High-Temperature High-Salinity Conditions. *Journal of Chemistry* **2017**, *2017*, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/5471376>.
- (91) Rao, J.; McClements, D. J. Formation of Flavor Oil Microemulsions, Nanoemulsions and Emulsions: Influence of Composition and Preparation Method. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59* (9), 5026–5035. <https://doi.org/10.1021/jf200094m>.
- (92) Sharma, T.; Velmurugan, N.; Patel, P.; Chon, B. H.; Sangwai, J. S. Use of Oil-in-Water Pickering Emulsion Stabilized by Nanoparticles in Combination With Polymer Flood for Enhanced Oil Recovery. *Petroleum Science and Technology* **2015**, *33* (17–18), 1595–1604. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1079534>.
- (93) Mariyate, J.; Bera, A. A Critical Review on Selection of Microemulsions or Nanoemulsions for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *353*, 118791. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118791>.
- (94) Bera, A.; Mandal, A. Microemulsions: A Novel Approach to Enhanced Oil Recovery: A Review. *J Petrol Explor Prod Technol* **2015**, *5* (3), 255–268. <https://doi.org/10.1007/s13202-014-0139-5>.
- (95) Bera, A.; Kumar, T.; Ojha, K.; Mandal, A. Screening of Microemulsion Properties for Application in Enhanced Oil Recovery. *Fuel* **2014**, *121*, 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.051>.
- (96) Gupta, A.; Eral, H. B.; Hatton, T. A.; Doyle, P. S. Nanoemulsions: Formation, Properties and Applications. *Soft Matter* **2016**, *12* (11), 2826–2841. <https://doi.org/10.1039/C5SM02958A>.
- (97) Aljabri, N. M.; Shi, N.; Cavazos, A. Nanoemulsion: An Emerging Technology for Oilfield Applications between Limitations and Potentials. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2022**, *208*, 109306. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109306>.
- (98) Jalilian, M.; Tabzar, A.; Ghasemi, V.; Mohammadzadeh, O.; Pourafshary, P.; Rezaei, N.; Zendejboudi, S. An Experimental Investigation of Nanoemulsion Enhanced Oil Recovery: Use of Unconsolidated Porous Systems. *Fuel* **2019**, *251*, 754–762. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.122>.
- (99) Aljabri, N. M.; Shi, N.; Cavazos, A. Nanoemulsion: An Emerging Technology for Oilfield Applications between Limitations and Potentials. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2022**, *208*, 109306. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109306>.
- (100) McClements, D. J.; Jafari, S. M. General Aspects of Nanoemulsions and Their Formulation. In *Nanoemulsions*; Elsevier, 2018; pp 3–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811838-2.00001-1>.
- (101) K., S.; Kumar, A. Nanoemulsions: Techniques for the Preparation and the Recent Advances in Their Food Applications. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **2022**, *76*, 102914. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102914>.

- (102) Manzoor, M.; Sharma, P.; Murtaza, M.; Jaiswal, A. K.; Jaglan, S. Fabrication, Characterization, and Interventions of Protein, Polysaccharide and Lipid-Based Nanoemulsions in Food and Nutraceutical Delivery Applications: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, *241*, 124485. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124485>.
- (103) Gupta, A.; Narsimhan, V.; Hatton, T. A.; Doyle, P. S. Kinetics of the Change in Droplet Size during Nanoemulsion Formation. *Langmuir* **2016**, *32* (44), 11551–11559. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01862>.
- (104) Hou, X.; Sheng, J. J. Properties, Preparation, Stability of Nanoemulsions, Their Improving Oil Recovery Mechanisms, and Challenges for Oil Field Applications—A Critical Review. *Geoenergy Science and Engineering* **2023**, *221*, 211360. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2022.211360>.
- (105) Ho, T. M.; Abik, F.; Mikkonen, K. S. An Overview of Nanoemulsion Characterization via Atomic Force Microscopy. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2022**, *62* (18), 4908–4928. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1879727>.
- (106) Guo, Y.; Zhang, L.; Zhu, G.; Yao, J.; Sun, H.; Song, W.; Yang, Y.; Zhao, J. A Pore-Scale Investigation of Residual Oil Distributions and Enhanced Oil Recovery Methods. *Energies* **2019**, *12* (19), 3732. <https://doi.org/10.3390/en12193732>.
- (107) Lv, Q.; Zhou, T.; Zhang, X.; Zuo, B.; Dong, Z.; Zhang, J. Enhanced Oil Recovery Using Aqueous CO<sub>2</sub> Foam Stabilized by Particulate Matter from Coal Combustion. *Energy Fuels* **2020**, *34* (3), 2880–2892. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04066>.
- (108) Iglauer, S.; Fernø, M. A.; Shearing, P.; Blunt, M. J. Comparison of Residual Oil Cluster Size Distribution, Morphology and Saturation in Oil-Wet and Water-Wet Sandstone. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *375* (1), 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.02.025>.
- (109) Gong, H.; Li, Y.; Dong, M.; Ma, S.; Liu, W. Effect of Wettability Alteration on Enhanced Heavy Oil Recovery by Alkaline Flooding. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2016**, *488*, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.042>.
- (110) Yang, W.; Lu, J.; Wei, B.; Yu, H.; Liang, T. Micromodel Studies of Surfactant Flooding for Enhanced Oil Recovery: A Review. *ACS Omega* **2021**, *6* (9), 6064–6069. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05750>.
- (111) Pal, N.; Hoteit, H.; Mandal, A. Structural Aspects, Mechanisms and Emerging Prospects of Gemini Surfactant-Based Alternative Enhanced Oil Recovery Technology: A Review. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *339*, 116811. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116811>.
- (112) Qin, S.; Yong, X. Interfacial Adsorption of pH-Responsive Polymers and Nanoparticles. *Soft Matter* **2017**, *13* (30), 5137–5149. <https://doi.org/10.1039/C7SM00637C>.
- (113) Kondiparty, K.; Nikolov, A. D.; Wasan, D.; Liu, K.-L. Dynamic Spreading of Nanofluids on Solids. Part I: Experimental. *Langmuir* **2012**, *28* (41), 14618–14623. <https://doi.org/10.1021/la3027013>.
- (114) Li, M.-C.; Liu, X.; Lv, K.; Sun, J.; Dai, C.; Liao, B.; Liu, C.; Mei, C.; Wu, Q.; Hubbe, M. Cellulose Nanomaterials in Oil and Gas Industry: Current Status and Future Perspectives. *Progress in Materials Science* **2023**, *139*, 101187. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101187>.
- (115) Wei, B.; Li, Q.; Ning, J.; Wang, Y.; Sun, L.; Pu, W. Macro- and Micro-Scale Observations of a Surface-Functionalized Nanocellulose Based Aqueous Nanofluids in Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR). *Fuel* **2019**, *236*, 1321–1333. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.09.105>.
- (116) Wei, B.; Li, Q.; Jin, F.; Li, H.; Wang, C. The Potential of a Novel Nanofluid in Enhancing Oil Recovery. *Energy and Fuels* **2016**, *30* (4). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00244>.

- (117) Liu, N.; Zhang, D.; Gao, H.; Hu, Y.; Duan, L. Real-Time Measurement of Drilling Fluid Rheological Properties: A Review. *Sensors* **2021**, *21* (11), 3592. <https://doi.org/10.3390/s21113592>.
- (118) Diamante, L.; Umemoto, M. Rheological Properties of Fruits and Vegetables: A Review. *International Journal of Food Properties* **2015**, *18* (6), 1191–1210. <https://doi.org/10.1080/10942912.2014.898653>.
- (119) Doshi, B.; Repo, E.; Heiskanen, J. P.; Sirviö, J. A.; Sillanpää, M. Sodium Salt of Oleoyl Carboxymethyl Chitosan: A Sustainable Adsorbent in the Oil Spill Treatment. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *170*, 339–350. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.163>.
- (120) Jiang, M.; Wang, K.; Kennedy, J. F.; Nie, J.; Yu, Q.; Ma, G. Preparation and Characterization of Water-Soluble Chitosan Derivative by Michael Addition Reaction. *International Journal of Biological Macromolecules* **2010**, *47* (5), 696–699. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.09.002>.
- (121) Czechowska-Biskup, R.; Wach, R. A.; Rosiak, J. M.; Ulański, P. PROCEDURE FOR DETERMINATION OF THE MOLECULAR WEIGHT OF CHITOSAN BY VISCOMETRY. *PCACD* **2018**, *XXIII*, 45–54. <https://doi.org/10.15259/PCACD.23.004>.
- (122) Pereira, A. L. S.; Nascimento, D. M. D.; Souza Filho, M. D. S. M.; Morais, J. P. S.; Vasconcelos, N. F.; Feitosa, J. P. A.; Brígida, A. I. S.; Rosa, M. D. F. Improvement of Polyvinyl Alcohol Properties by Adding Nanocrystalline Cellulose Isolated from Banana Pseudostems. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *112*, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.090>.
- (123) Gan, P. G.; Sam, S. T.; Abdullah, M. F.; Omar, M. F.; Tan, L. S. An Alkaline Deep Eutectic Solvent Based on Potassium Carbonate and Glycerol as Pretreatment for the Isolation of Cellulose Nanocrystals from Empty Fruit Bunch. *BioResources* **2020**, *15* (1), 1154–1170. <https://doi.org/10.15376/biores.15.1.1154-1170>.
- (124) Lim, W. L.; Gunny, A. A. N.; Kasim, F. H.; Gopinath, S. C. B.; Kamaludin, N. H. I.; Arbain, D. Cellulose Nanocrystals from Bleached Rice Straw Pulp: Acidic Deep Eutectic Solvent versus Sulphuric Acid Hydrolyses. *Cellulose* **2021**, *28* (10), 6183–6199. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03914-7>.
- (125) Morais, J. P. S.; Rosa, M. de F.; Marconcini, J. M. Procedimentos para Análise Lignocelulósica.
- (126) Liu, W.; Du, H.; Liu, K.; Liu, H.; Xie, H.; Si, C.; Pang, B.; Zhang, X. Sustainable Preparation of Cellulose Nanofibrils via Choline Chloride-Citric Acid Deep Eutectic Solvent Pretreatment Combined with High-Pressure Homogenization. *Carbohydrate Polymers* **2021**, *267*, 118220. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118220>.
- (127) Pal, N.; Kumar, N.; Saw, R. K.; Mandal, A. Gemini Surfactant/Polymer/Silica Stabilized Oil-in-Water Nanoemulsions: Design and Physicochemical Characterization for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2019**, *183* (August), 106464. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106464>.
- (128) Tsagkaropoulou, G.; Allen, F. J.; Clarke, S. M.; Camp, P. J. Self-Assembly and Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide and Didodecyldimethylammonium Bromide Surfactants at the Mica-Water Interface. *Soft Matter* **2019**, *15* (41), 8402–8411. <https://doi.org/10.1039/c9sm01464k>.
- (129) Qin, Y.; Li, P.; Guo, Z. Cationic Chitosan Derivatives as Potential Antifungals: A Review of Structural Optimization and Applications. *Carbohydrate Polymers* **2020**, *236* (November 2019), 116002. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116002>.
- (130) Chiandotti, R. S.; Rodrigues, P. C.; Akcelrud, L. Grafting of Chitosan with Fatty Acyl Derivatives. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21* (10), 1910–1916. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010001000016>.
- (131) Kalaitong, W.; Molloy, R.; Nalampang, K.; Somsunan, R. Design and

- Optimization of Polymerization Parameters of Carboxymethyl Chitosan and Sodium 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonate Hydrogels as Wound Dressing Materials. *European Polymer Journal* **2021**, *143* (October 2020), 110186. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110186>.
- (132) Franco, Y. N.; Mesa, M. Complementary Experimental/Docking Approach for Determining Chitosan and Carboxymethylchitosan Ability for the Formation of Active Polymer- $\beta$ -Galactosidase Adducts. *International Journal of Biological Macromolecules* **2021**, *192* (October), 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.020>.
- (133) de Abreu, F. R.; Campana-Filho, S. P. Characteristics and Properties of Carboxymethylchitosan. *Carbohydrate Polymers* **2009**, *75* (2), 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.06.009>.
- (134) Hu, Y.; Du, Y.; Yang, J.; Tang, Y.; Li, J.; Wang, X. Self-Aggregation and Antibacterial Activity of N-Acylated Chitosan. *Polymer* **2007**, *48* (11), 3098–3106. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.03.063>.
- (135) Liu, W.; Qin, Y.; Liu, S.; Xing, R.; Yu, H.; Chen, X.; Li, K.; Li, P. Synthesis, Characterization and Antifungal Efficacy of C-Coordinated O-Carboxymethyl Chitosan Cu(II) Complexes. *Carbohydrate Polymers* **2017**, *160*, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.040>.
- (136) Kumirska, J.; Czerwicka, M.; Kaczyński, Z.; Bychowska, A.; Brzozowski, K.; Thöming, J.; Stepnowski, P. Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. *Marine Drugs* **2010**, *8* (5), 1567–1636. <https://doi.org/10.3390/md8051567>.
- (137) Qin, Y.; Xing, R.; Liu, S.; Li, K.; Meng, X.; Li, R.; Cui, J.; Li, B.; Li, P. Novel Thiosemicarbazone Chitosan Derivatives: Preparation, Characterization, and Antifungal Activity. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *87* (4), 2664–2670. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.048>.
- (138) Santos, J. C. C.; Mansur, A. A. P.; Mansur, H. S. One-Step Biofunctionalization of Quantum Dots with Chitosan and n-Palmitoyl Chitosan for Potential Biomedical Applications. *Molecules* **2013**, *18* (6), 6550–6572. <https://doi.org/10.3390/molecules18066550>.
- (139) Sánchez, R.; Stringari, G. B.; Franco, J. M.; Valencia, C.; Gallegos, C. Use of Chitin, Chitosan and Acylated Derivatives as Thickener Agents of Vegetable Oils for Bio-Lubricant Applications. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *85* (3), 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.049>.
- (140) Phanthong, P.; Reubroycharoen, P.; Hao, X.; Xu, G.; Abudula, A.; Guan, G. Nanocellulose: Extraction and Application. *Carbon Resources Conversion* **2018**, *1* (1), 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>.
- (141) Tang, L.; Huang, B.; Lu, Q.; Wang, S.; Ou, W.; Lin, W.; Chen, X. Ultrasonication-Assisted Manufacture of Cellulose Nanocrystals Esterified with Acetic Acid. *Bioresource Technology* **2013**, *127*, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.133>.
- (142) Worku, L. A.; Bachheti, R. K.; Tadesse, M. G. Preparation and Characterization of Carboxylated Cellulose Nanocrystals from Oxytenanthera Abyssinica (Ethiopian Lowland Bamboo) Cellulose via Citric Acid Anhydrous Hydrolysis Catalyzed by Sulfuric Acid. *Biomass Conv. Bioref.* **2024**, *14* (22), 28807–28823. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03718-0>.
- (143) Mehanny, S.; Abu-El Magd, E. E.; Ibrahim, M.; Farag, M.; Gil-San-Millan, R.; Navarro, J.; El Habbak, A. E. H.; El-Kashif, E. Extraction and Characterization of Nanocellulose from Three Types of Palm Residues. *Journal of Materials Research and Technology* **2021**, *10*, 526–537. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.027>.
- (144) French, A. D. Idealized Powder Diffraction Patterns for Cellulose Polymorphs. *Cellulose* **2014**, *21* (2), 885–896. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>.
- (145) El Achaby, M.; Kassab, Z.; Barakat, A.; Aboulkas, A. Alfa Fibers as Viable

- Sustainable Source for Cellulose Nanocrystals Extraction: Application for Improving the Tensile Properties of Biopolymer Nanocomposite Films. *Industrial Crops and Products* **2018**, *112* (July 2017), 499–510. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.049>.
- (146) Mehanny, S.; Abu-El Magd, E. E.; Ibrahim, M.; Farag, M.; Gil-San-Millan, R.; Navarro, J.; El Habbak, A. E. H.; El-Kashif, E. Extraction and Characterization of Nanocellulose from Three Types of Palm Residues. *Journal of Materials Research and Technology* **2021**, *10*, 526–537. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.027>.
- (147) Mendes, A. R.; Vanderlei, R. D.; Basso, M. A. Análise Do Processo de Dispersão Da Nanocelulose Cristalina Para a Produção de Compósitos Cimentícios. *Ambient. constr.* **2023**, *23* (1), 183–196. <https://doi.org/10.1590/s1678-86212023000100657>.
- (148) Zianor Azrina, Z. A.; Beg, M. D. H.; Rosli, M. Y.; Ramli, R.; Junadi, N.; Alam, A. K. M. M. Spherical Nanocrystalline Cellulose (NCC) from Oil Palm Empty Fruit Bunch Pulp via Ultrasound Assisted Hydrolysis. *Carbohydrate Polymers* **2017**, *162*, 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.035>.
- (149) Souza, A. G. D.; Rocha, D. B.; Kano, F. S.; Rosa, D. D. S. Valorization of Industrial Paper Waste by Isolating Cellulose Nanostructures with Different Pretreatment Methods. *Resources, Conservation and Recycling* **2019**, *143*, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.12.031>.
- (150) Pal, N.; Kumar, N.; Mandal, A. Stabilization of Dispersed Oil Droplets in Nanoemulsions by Synergistic Effects of the Gemini Surfactant, PHPA Polymer, and Silica Nanoparticle. *Langmuir* **2019**, *35* (7), 2655–2667. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03364>.
- (151) Spósito, L.; Fonseca, D.; Gonçalves Carvalho, S.; Sábio, R. M.; Marena, G. D.; Bauab, T. M.; Bagliotti Meneguín, A.; Parreira, P.; L. Martins, M. C.; Chorilli, M. Engineering Resveratrol-Loaded Chitosan Nanoparticles for Potential Use against Helicobacter Pylori Infection. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2024**, *199*, 114280. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2024.114280>.
- (152) Min, J. B.; Kim, E. S.; Lee, J.-S.; Lee, H. G. Preparation, Characterization, and Cellular Uptake of Resveratrol-Loaded Trimethyl Chitosan Nanoparticles. *Food Sci Biotechnol* **2017**. <https://doi.org/10.1007/s10068-017-0272-2>.
- (153) Binks, B. P.; Rodrigues, J. A.; Frith, W. J. Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant. *Langmuir* **2007**, *23* (7), 3626–3636. <https://doi.org/10.1021/la0634600>.
- (154) Miyagawa, Y.; Adachi, S. Dispersion and Oxidative Stability of O/W Emulsions and Oxidation of Microencapsulated Oil. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry* **2017**, *81* (4), 625–633. <https://doi.org/10.1080/09168451.2016.1270742>.
- (155) Rezaei, A.; Khodabakhshi, A.; Esmaeili, A.; Razavifar, M. Effects of Initial Wettability and Different Surfactant-Silica Nanoparticles Flooding Scenarios on Oil-Recovery from Carbonate Rocks. *Petroleum* **2022**, *8* (4), 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2021.03.009>.
- (156) Goswami, A. S.; Rawat, R.; Pillai, P.; Saw, R. K.; Joshi, D.; Mandal, A. Formulation and Characterization of Nanoemulsions Stabilized by Nonionic Surfactant and Their Application in Enhanced Oil Recovery. *Petroleum Science and Technology* **2024**, *42* (21), 2990–3008. <https://doi.org/10.1080/10916466.2023.2181357>.

