UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

MARIANA TEIXEIRA MENDES

Influência da hidrofilicidade de tensoativos poliméricos e do meio solvente na quebra de espuma formada em petróleo

> Rio de Janeiro 2017

MARIANA TEIXEIRA MENDES

INFLUÊNCIA DA HIDROFILICIDADE DE TENSOATIVOS POLIMÉRICOS E DO MEIO SOLVENTE NA QUEBRA DE ESPUMA FORMADA EM PETRÓLEO

Dissertação submetida ao Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientadora: Prof^a Claudia Regina Elias Mansur

Coorientador: Dr. Luiz Carlos Magalhães Palermo

Rio de Janeiro 2017

CIP - Catalogação na Publicação

Mendes, Mariana Teixeira Influência da hidrofilicidade de tensoativos poliméricos e do meio solvente na quebra de espuma formada em petróleo / Mariana Teixeira Mendes. --Rio de Janeiro, 2017. 98 f.
Orientadora: Claudia Regina Elias Mansur. Coorientador: Luiz Carlos Magalhães Palermo. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polimeros, 2017.
1. Nonilfenol etoxilado. 2. Antiespumante. 3. Processamento primário. 4. Óxido de etileno. 5. Tensão interfacial. I. Mansur, Claudia Regina Elias , orient. II. Palermo, Luiz Carlos Magalhães , coorient. III. Titulo.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

MARIANA TEIXEIRA MENDES

INFLUÊNCIA DA HIDROFILICIDADE DE TENSOATIVOS POLIMÉRICOS E DO MEIO SOLVENTE NA QUEBRA DE ESPUMA FORMADA EM PETRÓLEO

Dissertação submetida ao Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovada em: 25/08/2017

BANCA EXAMINADORA

andro RE la

Claudia Regina Elias Mansur, DSc Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Ana Lucia Nazareth da Silva, DSc Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

ulton Alex Control

Evelton Alves Casartelli, DSc Departamento de Química – UFRRJ

Cosis Roma da -

Assis Koppe da Fraga, DSc

Rio de Janeiro 2017

"Alguns homens veem as coisas como são, e dizem 'Por quê?' Eu sonho com as coisas que nunca foram e digo 'Por que não?'" – **George Bernard Shaw** –

Dedico este trabalho a meus familiares, aos meus amigos, em especial a minha mãe e ao meu pai.

AGRADECIMENTOS

 Agradeço primeiramente a Deus, que foi palpável a sua ação em cada etapa da minha vida até o presente momento.

- Aos meus pais, Edith e Francisco, por toda sua luta e ensinamentos que me guiaram e me fizeram ser a pessoa que eu sou hoje.

 - À professora Cláudia Elias, pela intensa orientação, paciência e dedicação durante o desenvolvimento dessa Dissertação. Obrigada por todo o ensinamento que me fez crescer como pessoa e como profissional.

- Ao doutor Luiz Palermo, pela ajuda, incentivo e apoio para o andamento desse trabalho. Obrigada por compartilhar seu conhecimento, que sempre me faz aprender e querer crescer cada vez mais.

- À doutora Priscila Frias pelos conselhos e por toda ajuda. Obrigada por ser essa profissional excelente.

- Ás amigas Raíssa Takenaka e Aline Vaz pela amizade, conselhos e pelos dias intermináveis nas mesinhas do IMA, onde pudemos ajudar umas às outras.

 Aos amigos Luis Fernando e Izabel, pela amizade e por toda ajuda, vocês sempre estão dispostos a ajudar.

- A todos os familiares, pelo apoio e incentivo.

- A todos os amigos do LMCP pela amizade e colaboração nesta Dissertação.

 - À técnica Raquel e à aluna de Iniciação Científica Raquel Reis, por toda a ajuda e auxílio durante a execução dessa Dissertação.

 A todos os professores, funcionários e alunos do IMA que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho, em especial para as amigas Camila, Amanda, Maria Clara, Ivi e Ana.

- Às minhas amigas da vida, Barbara, Marília, Neil, Elaine, que muitas vezes me ajudaram quando o estresse estava muito grande.

- Agradeço ao CENPES pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

A formação de espuma é observada no processamento primário do petróleo, ou seja, em vasos de separação gravitacional, onde é realizada a separação das fases óleo/água/gás. Essa formação de espuma tem dificultado enormemente a eficiência desses vasos separadores e, atualmente, são empregados aditivos químicos para sanar o problema da espuma, à base de silicone. Porém, devido à sua estabilidade, este persiste no meio ambiente como um produto poluente, assim também como causa o envenenamento de catalisadores utilizados nas refinarias. Portanto, nesta Dissertação foram avaliadas a influência de aditivos químicos sem a presença de silício, como agentes antiespumantes. As formulações foram desenvolvidas à base de nonilfenol etoxilados, com diferentes teores de óxido de etileno, acarretando em tensoativos poliméricos não-iônicos de diferentes hidrofilicidades, sendo avaliados também em diferentes meios solventes. A caracterização destes tensoativos foi realizada por meio da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H), da espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e da determinação da solubilidade e da estabilidade em diferentes solventes. As atividades interfaciais das formulações dos aditivos foram também avaliadas. Os testes de avaliação da formação de espuma em petróleo foram conduzidos em células de compressão alocadas em estufas de rolamento. Os resultados mostraram que ao aumentar a quantidade de óxido de etileno (EO), há um aumento na eficiência do aditivo, bem como também foi observada a influência da polaridade do solvente (ou da mistura de solventes) utilizados. Foi observada a existência de uma correlação entre a eficiência da formulação de tensoativo com sua atividade interfacial, determinada pelas medidas de tensão interfacial. Foram calculados coeficientes de entrada e de formação de ponte dos antiespumantes, que são parâmetros relacionados à energia livre da gota do óleo antiespumante quando este adentra a interface ar-petróleo, e foi observado que quanto mais positivo foram estes coeficientes, mais importante é o fenômeno para a supressão da espuma. Foi concluído também que a eficiência de uma formulação de antiespumante está ligada a estas diferentes propriedades, não sendo possível avalia-las de forma isolada na escolha de uma melhor formulação.

Palavras chave: Nonilfenol Etoxilado, Antiespumante, Processamento primário, Óxido de Etileno, Tensão.

ABSTRACT

Foaming is observed in the primary oil processing, its occour in gravitational separation vessels, where the separation of the oil/water /gas phases is carried out. This foam formation has greatly hampered the efficiency of these separating vessels, and currently, chemical additives are used to solve the silicone-based foam problem. However, due to its stability, it persists in the environment as a pollutant, as well as causing the poisoning of catalysts used in refineries. Therefore, in this Dissertation the influence of chemical additives without the presence of silicon, as antifoaming agents, was evaluated. The formulations were developed based on nonylphenol ethoxylates, with different ethylene oxide contents, resulting in non-ionic polymeric surfactants of different hydrophilicities, being also evaluated in different solvent media. The characterization of these surfactants was performed by means of nuclear hydrogen magnetic resonance (NMR-¹H) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) vibration spectroscopy and determination of solubility and stability in different solvents. The interfacial activities of the formulations of the additives were also evaluated. Petroleum foaming tests were conducted on compression cells placed in roller oven. The results showed that by increasing the amount of ethylene oxide (EO), there is an increase in the efficiency of the additive, but there is an optimum number of EO units in the structure of the surfactant, as well as the influence of the polarity of the solvent (or the mixture of solvents) used. Finally, it was observed the existence of a correlation between the efficiency of the surfactant formulation and its interfacial activity, determined by the interfacial tension measurements. The entering and bridge-forming coefficients of the antifoams, which the parameters are related to the free energy of the drop of antifoam oil when it enters the air-oil interface, were calculated, and it was observed that the more positive these coefficients were, the more important is the phenomenon for suppression of the foam. It was also concluded that the efficiency of an antifoam formulation is linked to these different properties, and it is not possible to evaluate them singly in the choice of a better formulation.

Keywords: Nonylphenol Ethoxylate, Antifoam, Primary Processing, Ethylene Oxide, Tension.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO1	2
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS1	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	CIÊNCIA DE FORMAÇÃO DA ESPUMA	15
3.2	DRENAGEM E O AFINAMENTO DA ESPUMA	17
3.3	O PROBLEMA DA FORMAÇÃO DE ESPUMA DURANTE A PRODUÇÃO D)E
PETRĆ	DLEO	20
3.4	ANTIESPUMANTES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS	13
4.2	EQUIPAMENTOS	44
4.3	METODOLOGIA	44
4.3.1	Seleção e caracterização química dos tensoativos poliméricos nã	0-
iônicos	s etoxilados	15
4.3.1.1	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹ H em solução	46
4.3.1.2	Espectrometria vibracional na região do infravermelho com transformada o	de
Fourier	(FTIR)	46
4.3.2	Estudo da solubilidade dos tensoativos poliméricos	47
4.3.3	Estabilidade das formulações	47
4.3.4.	Caracterização da amostra de petróleo utilizado	48
4.3.4.1.	Determinação de teor de água	48
4.3.4.2.	Determinação da densidade API	48
4.3.5.	Realização de testes de desempenho das formulações no petróleo	49
4.3.6.	Determinação das tensões superficiais/interfaciais	52
4.3.7		na
	Avaliação da influência das formulações de antiespumantes i	
separa	Avaliação da influência das formulações de antiespumantes i ção de emulsões água/petróleo (<i>Bottle test</i>)5	53
separa 5	Avaliação da influência das formulações de antiespumantes i ção de emulsões água/petróleo (<i>Bottle test</i>)5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53 56
separa 5 5.1.	Avaliação da influência das formulações de antiespumantes i ção de emulsões água/petróleo (<i>Bottle test</i>)5 RESULTADOS E DISCUSSÃO Caracterização química dos tensoativos poliméricos não-iônico	53 56 55

5.1.1	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹ H	56
5.1.2	Caracterização dos tensoativos poliméricos por FTIR	60
5.2	Teste de solubilidade dos tensoativos poliméricos	61
5.3	Estabilidade das formulações	62
5.4	Caracterizações físicas da amostra de petróleo	63
5.5	Avaliação da eficiência dos aditivos poliméricos como anti-esp	umantes
em pe	tróleo bruto	64
5.6	Determinação das tensões superficiais/interfaciais	73
5.7	Avaliação da influência das formulações de antiespumantes na	separa-
ção de	e emulsões água/petróleo (<i>Bottle test</i>)	79
6	CONCLUSÕES	82
7	SUGESTÕES	84
	REFERÊNCIAS	85

1. INTRODUÇÃO

Os reservatórios de petróleo possuem condições próprias de temperatura e pressão, onde o óleo bruto encontra-se em equilíbrio com o gás natural em uma única fase, que por sua vez também está presente nesses reservatórios. Durante sua produção, conforme o fluido ascende pelo duto de perfuração, este sofre decréscimo de pressão e temperatura, ocasionando assim a liberação do gás que antes se encontrava dissolvido. Essa atividade, juntamente com a agitação que ocorre durante a extração do óleo bruto, ocasiona a formação de um sistema denominado espuma (WYLDE, 2010).

Espumas são compostos termodinamicamente instáveis, que possuem duas fases onde um gás está disperso num meio contínuo, podendo ser um líquido ou um sólido (BLÁZQUEZ *et al.*, 2014). Nos poços de perfuração, o tipo de espuma encontrada é a que apresenta um fluido como meio contínuo. Uma espuma líquida consiste em uma estrutura tridimensional, possuindo forma esférica ou poliédrica, onde uma lamela líquida aprisiona partículas gasosas, estabilizadas por agentes espumantes, que podem ser impurezas ou surfactantes dispersos no próprio petróleo (FIGUEREDO *et al.*, 1999, WYLDE, 2010, REZENDE *et al.*, 2011).

Nos poços de produção de petróleo, geralmente são utilizados tanques de separação gravitacional, com a finalidade de separar as fases líquidas, que consistem em óleo e água, da fase gasosa. Porém, a formação de espuma tem dificultado enormemente a eficiência desses vasos separadores. A leitura do nível do líquido, e consequentemente o controle mecânico, é dificultado pela presença da espuma, reduzindo a capacidade do vaso e também ocasionando o carreamento de óleo na fase gasosa. Este comportamento pode resultar na interrupção indesejada do processo de separação água/óleo (FRAGA *et al.*, 2014).

Métodos mecânicos e químicos são estudados atualmente para a quebra de espumas. Dentre os artifícios mecânicos utilizados para sanar o problema da espuma, conhecido há mais de sessenta anos, é o ultrassom. Essa técnica consiste em um gerador de ultrassom que é disposto acima da espuma, onde o som irá interagir com esta, ocasionando sua quebra. Outro

processo de quebra de espuma sugerido é a utilização de equipamentos de rotação, onde o resultado positivo é obtido por meio da força centrífuga. Porém não há publicações relevantes sobre essa técnica (GARRETT, 2015). Pesquisas recentes mostraram que ao utilizar um sistema composto por pequenos orifícios, esses com diâmetro menor que o das bolhas presentes na espuma, faz com que a espuma ao passar por esses pequenos furos, sofram grande deformação, resultando assim no seu colapso e consequente quebra (LIU *et al.*, 2013).

Já os métodos químicos são os mais utilizados, empregando aditivos como antiespumantes, não somente na indústria do petróleo, mas também na produção de papel, biorreatores, indústrias, alimentícias e cosméticas, entre outras (KARAKASHEV *et al.*, 2012). Entre os produtos químicos para este fim estão as poliamidas, ácidos graxos, poliglicóis, compostos sulfonados, óleos de silicone, entre outros (WYLDE, 2010).

Com o objetivo de minimizar, e até acabar com o problema da espuma em vaso separador gravitacional, várias alternativas vêm sendo propostas e estudadas as quais consistem: a) na mudança do sistema de operação, aumentando a pressão no separador e evitando desta forma a quantidade de gás liberado; b) na redução da produção, aumentando o tempo de residência do fluido no vaso separador e consequentemente a redução da espuma; c) na mudança do desenho do vaso separador ou d) na utilização de produtos químicos, conhecidos como antiespumantes, sendo esta última alternativa a mais estudada (ROCKER *et al.*, 2011).

Especificamente, os aditivos químicos utilizados atualmente pelas indústrias petrolíferas são os produtos à base de silicone. Porém, estudos recentes mostraram a persistência do silicone no meio ambiente, como um produto poluente. Outra desvantagem do silicone é o envenenamento de catalisadores utilizados nas refinarias, pelo silício (WYLDE, 2010).

Assim, esta Dissertação busca avaliar a influência da hidrofilicidade de tensoativos poliméricos em formulações para aplicação no controle da espuma formada durante o processo de separação água/petróleo, a fim de avaliar novos sistemas formulados na ausência de silício em sua composição.

2 OBJETIVOS

2. 2.1 OBJETIVO GERAL

Esta Dissertação tem como objetivo principal preparar e caracterizar formulações contendo tensoativos não iônicos poliméricos à base de nonilfenol etoxilado, com diferentes teores de óxido de etileno em suas cadeias, a fim de avaliar sistemas de diferentes hidrofilicidades, para aplicação na redução do volume de espuma formada em petróleo.

Ainda, diferentes meios solventes foram utilizados no preparo destas formulações, a fim de avaliar também a sua influência em formulações antiespumantes para petróleo.

3. 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo principal fosse alcançado, este trabalho foi dividido em tópicos principais:

- Seleção e caracterização dos tensoativos poliméricos à base de nonilfenol etoxilado, com diferentes valores de balanço hidrofílicolipofílico (HLB), ou seja, quanto maior o valor de HLB, maior a hidrofilicidade da molécula, por meio da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN -¹H);
- Avaliação da solubilidade dos tensoativos poliméricos em diferentes meios solventes, bem como da estabilidade das formulações preparadas em cerca de um mês após o seu preparo;
- Correlacionar as diferentes formulações dos tensoativos à base de nonilfenol etoxilados estáveis preparadas em diferentes meios solventes;
- Medidas da tensão superficial das formulações dos tensoativos e da tensão interfacial da formulação de tensoativo/petróleo.
- Testes de separação água/petróleo, em presença das formulações que apresentaram as melhores eficiências na redução do volume de espuma, com a finalidade de avaliar sua influência nesse processo de separação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CIÊNCIA DE FORMAÇÃO DA ESPUMA

A espuma é a dispersão de um gás em um líquido, podendo ser composta por milhares de pequenas bolhas geradas química ou mecanicamente no interior de um líquido. Para que ocorra a formação da espuma, a velocidade de formação das bolhas deverá ser maior que a velocidade do colapso destas, que por sua vez serão separadas por uma camada fina de líquido (VARDAR-SUKAN, 1998).

A existência e a persistência da espuma são uma combinação de vários fatores, tais como da composição do agente responsável pela formação da espuma, da natureza dos componentes presentes no filme e das condições do meio em que a espuma está inserida (FIGUEREDO *et al.*, 1999). Pelo fato de ser um sistema altamente complexo, a utilização de modelos matemáticos é praticamente inviável, sendo necessárias simplificações e aproximações (VARDAR-SUKAN, 1998).

Em líquidos puros não há formação de espumas e a variável que irá diferenciar uma solução capaz de formar ou não bolhas é a capacidade do filme líquido da bolha resistir ao afinamento e também de apresentar certa elasticidade (VARDAR-SUKAN, 1998). Para que isso ocorra, se torna necessária a presença de partículas sólidas ou de substâncias conhecidas como surfactantes (PUGH, 1996). Estas substâncias conferem estabilidade à espuma mesmo em concentrações muito baixas (Figura1).

Figura 1: Esquema de estabilização da espuma por (A) surfactante (B) partículas sólidas



Fonte: ROCKER et al., 2011

A extensa área interfacial da espuma resulta em uma elevada energia livre, fazendo com que esta seja termodinamicamente instável. Portanto, as espumas são classificadas pela cinética da sua destruição, podendo ser:

✓ Instável ou transiente – Situação na qual as bolhas colapsam frequentemente conforme o líquido interfacial é drenado, logo o seu tempo de vida é de segundos (VARDAR-SUKAN, 1998).

✓ Metaestável ou permanente – onde a espuma pode permanecer por tempo indeterminado porque a drenagem do líquido pela superfície desta pode cessar, no qual seu tempo de vida pode ser de horas e até dias, caso não haja nenhuma influência de forças externas (PUGH, 1996).

A estruturação da espuma vai depender da característica química da espécie que irá estabilizá-la, da concentração de surfactante nas bolhas e também da velocidade do gás. Já o meio em que é gerada e as condições químicas irão determinar o tamanho das células, o coeficiente de expansão e o volume da espuma (COHEN-ADDAD *et al.*, 2013).

A disposição da espuma pode ser de forma ordenada ou desordenada (Figura 2), porém ela vai possuir a conformação esférica ou poliédrica (COHEN-ADDAD *et al.*, 2013). As bolhas esféricas são caracterizadas pelos filmes líquidos muito densos, sendo observados no início da formação da espuma. Com o passar do tempo, o líquido vai drenando e isso vai resultar no afinamento do filme e as células vão adquirindo o formato poliédrico, já que a distância entre elas vai diminuindo (FIGUEREDO *et al.*, 1999).

A conformação das células, na sua maioria, segue as Leis de Plateau, que são regidas pela diminuição da energia livre, ou da área superficial da bolha. De acordo com Plateau, três filmes adjacentes vão se encontrar em uma linha curva apresentando ângulos de 120° entre eles, ou então quatro linhas, onde cada uma é gerada pela intersecção de três filmes, se encontrando em um ponto, conhecido como nó, possuindo ângulos de 109°. Os canais que são formados onde os três filmes se encontram, e que irão dar suporte à rede que compõe a fase líquida da espuma, é chamado de canal de Plateau (Figura 3). Caso haja o rompimento de um filme da bolha, as células irão se reestruturar com a finalidade de manter a conformação inicial (FIGUEREDO *et al.*, 1999).

Figura 2: Esquema da disposição da espuma



Fonte: COHEN-ADDAD et al., 2013





Fonte: COHEN-ADDAD et al., 2013

3.2 - DRENAGEM E O AFINAMENTO DA ESPUMA

A formação de espuma constitui um sistema termodinamicamente instável. Devido a isso, a estabilidade desta é medida quantitativamente e é determinada pelo período de formação ao colapso das bolhas (HUANG *et al.*, 1986), onde essa estabilidade é representada pelo efeito da viscosidade na

superfície do líquido (WYLDE, 2010). Quando um filme na estrutura da espuma se rompe, as células irão se reorganizar de modo a manter o formato de menor energia (FIGUEREDO *et al.*, 1999).

Depois do início da formação da espuma, três fenômenos poderão ocorrer: o afinamento do filme, o rearranjo do tamanho das bolhas e a ruptura do filme.

O afinamento do filme irá ocorrer devido à ação da gravidade, que vai resultar na capilaridade do líquido presente no canal de Plateau promovendo assim a drenagem desse líquido (Figura 4a). A diferença da pressão da fase líquida e da fase gasosa, entre o filme fino da espuma, irá resultar na diferença de curvatura da bolha ocasionando no fluxo do líquido e consequente drenagem deste através do canal de Plateau. Os canais apresentam menor pressão local, em consequência disso, o líquido irá ser aspirado das lamelas em direção a eles (Figura 4b). Os filmes irão então diminuir em espessura até uma fase crítica onde outras variáveis irão determinar o afinamento do filme como propriedades elétricas na superfície, interações de Van der Waals e etc. (PUGH, 1996; FIGUEREDO *et al.*, 1999).

Figura 4: A) Ação da gravidade na formação da espuma B) Esquema de drenagem do líquido pelo canal de Plateau



Fonte: COHEN-ADDAD et al., 2013

O fluxo de um líquido na extensão de uma superfície que possui surfactante irá ocasionar um estresse tangencial, resultado do gradiente de tensão superficial. Esse gradiente de tensão acontece porque as moléculas de surfactante irão fluir no sentido do fluxo, gerando um aumento no número dessas moléculas nessa região (WALSTRA, 1988). A característica de reparar imperfeições dos filmes das bolhas é devido à uma combinação de dois efeitos: o da elasticidade de Gibbs, que relata a tensão superficial de equilíbrio, e o da elasticidade de Marangoni, que correlaciona as diferenças momentâneas da tensão superficial (HUANG *et al.*, 1986; FIGUEREDO *et al.*, 1999). Quando ocorre um alongamento no filme, acarretando em uma tensão superficial, essa área irá se retrair e as áreas vizinhas vão se encaminhar a ela, a fim de restaurar a tensão inicial, movimento esse superficial, e também irá carrear o líquido contido na interface. A resistência do filme resultante da sua elasticidade irá contribuir para que sua espessura se mantenha por um tempo maior (FIGUEREDO *et al.*, 1999). A presença de moléculas de surfactante vai gerar um estresse tangencial nas paredes do filme, diminuindo o fluxo do líquido, levando a um fortalecimento do filme. A ausência do surfactante faria com que as paredes do filme não fossem capazes de suportar esse estresse tangencial, ocasionando na rápida ruptura do filme (WALSTRA, 1989) (Figura 5).

Figura 5: a) Filme da espuma antes do afinamento; b) Filme da espuma depois de um afinamento localizado; c) Restauração do filme da espuma por difusão do surfactante pela superfície; d) Restauração do filme da espuma por difusão da fase mássica



Fonte: CALLAGHAN, 1989

Outro fenômeno que pode ocorrer após a formação da espuma é ocasionado pela não uniformidade do tamanho das bolhas, o que vai resultar na difusão do gás presente nas maiores para as menores devido à diferença de pressão presente nelas, ocorrendo assim o rearranjo do tamanho das bolhas (WYLDE, 2010).

Por último, quando ocorre o colapso de uma célula da espuma, a área superficial de gotículas recém-formadas é imensamente menor do que a bolha original. Essas gotas podem se chocar com uma bolha da espuma provocando seu colapso. Isto irá desencadear uma sucessão de quebras de células resultando no término da espuma (WYLDE, 2010).

3.3 – O PROBLEMA DA FORMAÇÃO DE ESPUMA DURANTE A PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

A formação e estabilização de espumas não-aquosas, como no caso do petróleo em que a fase contínua é óleo, é muito diferente da espuma aquosa, por isso, métodos clássicos utilizados para reproduzir as condições de formação de espumas aquosas, não servem para as espumas não-aquosas (BLÁZQUEZ *et al.*, 2016).

Pelo fato de espumas não-aquosas serem menos frequentes que espumas aquosas, o número de referências bibliográficas sobre esse assunto é muito baixo. E estudos relacionados à espuma no petróleo são ainda mais escassos devido à complexidade da fase contínua, ou seja, do petróleo, em relação a outras espumas não-aquosas (BLÁZQUEZ *et al.*, 2016).

Como mencionado anteriormente, durante a produção de petróleo, a mudança de pressão e temperatura durante a ascensão do fluido pelo duto, ocasiona a liberação do gás que antes estava em equilíbrio com a fase líquida do óleo. Depois que o óleo passa pela cabeça do poço, ele se encaminha para o vaso separador (Figura 6), que tem por finalidade a separação do óleo e da água utilizada na produção e da fase gasosa (SHABAN, 1995).

A liberação do gás que estava em equilíbrio, combinado com as agitações vivenciadas pelo óleo até o vaso separador, resulta na formação e no crescimento de bolhas dentro da fase líquida, modificando a composição do óleo, bem como as suas propriedades de fluxo, e uma grossa e persistente espuma é formada (WYLDE, 2010, BLÁZQUEZ *et al.*, 2014) (Figura 7). Dependendo da natureza do óleo e o tipo de separador utilizado, o problema da espuma pode prejudicar a produção e até mesmo causar paradas indesejadas na plataforma (POINDEXTER *et al.*, 2002). Para que a separação física aconteça, pelo menos um desses três princípios deve ocorrer que são:

momento, gravidade e coalescência. Também é muito importante que as fases possuam diferença de densidade e sejam imiscíveis (SHABAN, 1995).



Figura 6: Esquema de um vaso separador trifásico

Fonte: Adaptado de http://www.piping-engineering.com/crude-oil-processing-offshorefacilities.html#



Figura 7: Espuma no petróleo

Fonte: CALLAGHAN, 1989

No caso de petróleos leves, ou seja, os que possuem grau API (sigla em inglês para Instituto Americano de Petróleo) entre 38 e 44 (MERIEM-BENZIANE et al., 2011), as bolhas se fundem muito rapidamente no óleo e um fluxo irregular é observado, gerando a liberação de uma grande quantidade de

gás ao mesmo tempo na cabeça do poço, ocasionando golfadas. Contudo, no caso de óleos pesados, isto é, com grau API menor ou igual a 20 (MARTÍNEZ-PALOU *et al.*, 2010), as bolhas permanecem dispersas dentro do óleo, o que leva a um sistema estável.

Foi verificado que a fração de volume de gás encontrado nos óleos está tipicamente entre 5 e 40% (BLÁZQUEZ *et al.*, 2014). A quantidade de espuma que um sistema pode criar, a estabilidade da espuma e, mesmo, a capacidade para criar filmes líquidos gás/líquido dependem das características do gás dissolvido. Gases que não têm uma afinidade com o óleo bruto tendem a formar espumas instáveis. No entanto, se o gás estiver solúvel no óleo, espumas podem ser formadas e a extensão dependerá da pressão e da temperatura do sistema (MORRISON, 1996).

O óleo bruto por si só não possui problemas de formação de espumas, o problema irá ocorrer pela presença natural ou intencional de surfactantes, durante o processamento do petróleo (SHABAN, 1995). A composição do óleo bruto é igualmente importante para as propriedades de formação de espumas eventuais. Existem vários constituintes que podem promover a formação de espuma e/ou estabilizá-la, uma vez que esta é gerada.

Em relação à composição do óleo, existem alguns estudos que mostram que os asfaltenos são absorvidos na interface óleo-água, estabilizando emulsões água em óleo (MOHAMMED *et al.*, 1993) (FØRDEDAL *et al.*, 1995). Mas também é mostrado que os asfaltenos também são responsáveis pela estabilização de espumas no óleo bruto.

Os asfaltenos são definidos como a fração do petróleo insolúvel em nalcanos e solúvel em solventes aromáticos (LOBATO *et al.*, 2014). Além disso, esses são os componentes de maior polaridade e maior massa molar presentes no petróleo. Estes apresentam estruturas muito complexas provenientes de anéis aromáticos policondensados, contendo radicais alquílicos de diferentes tamanhos e grupos funcionais formados pelos elementos oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de metais como o vanádio, níquel e ferro (HONSE *et al.*, 2012; KHOSHANDAM *et al.*, 2010). Esses compostos possuem atividade superficial, e devido a isso existem muitos estudos sobre os asfaltenos nas interfaces gás-líquido e líquido-líquido. E a conclusão expressa nesses estudos é de que os asfaltenos possuem a habilidade de se organizar na interface, reduzindo a tensão interfacial no meio em que são introduzidos (LOBATO *et al.*, 2007; FAN *et al.*, 2010; ÁLVAREZ *et al.*, 2010; LOBATO *et al.*, 2009).

Além dos asfaltenos, estão presentes no petróleo ácidos carboxílicos de cadeia pequena e fenóis, que também vão agir como surfactantes naturais, sendo adsorvidos na interface gás-líquido diminuindo a tensão superficial, estabilizando a espuma (WYLDE, 2010). Callaghan *et al.* (1985) indicaram que ácidos carboxílicos de cadeia curta e fenóis com massas molares inferiores a 400 são responsáveis por produzir espuma em petróleo. Já Zaki (2002), Adil (2007), Poindexter e colaboradores (2002) mostraram que os asfaltenos e resinas são os principais causadores de espuma. Substâncias, como inibidores de corrosão, que são adicionadas durante a produção do petróleo, também vão atuar como surfactantes, agravando ainda mais o problema da formação da espuma (SHABAN, 1995). A presença de água vai provocar mudança na reologia e também no comportamento na superfície do petróleo, atuando na estabilidade da espuma. Outro fator que irá influenciar na estabilizando-a (BLÁZQUEZ, 2016).

Poindexter e colaboradores (2002) identificaram vários parâmetros que são importantes para controlar o comportamento da espuma em óleos brutos, que incluem: viscosidade e densidade do petróleo, tensão interfacial óleo/gás, teor de asfaltenos e resinas e suas massas molares.

A viscosidade desempenha um papel importante em qualquer espuma (aquosa ou não aquosa) porque ela está diretamente relacionada com a drenagem do fluido intersticial na espuma (SHENG *et al.*, 1999; SHENG *et al.*, 1997; WANG *et al.*, 2009; GEORGE *et al.*, 2005). Além de diminuir a taxa de drenagem, sistemas de alta viscosidade também podem diminuir a taxa de difusão de gás entre as bolhas, esse fenômeno é denominado maturação de Ostwald, que é a redução da polidispersão das bolhas de gás e ambos efeitos tendem a promover estabilidade da espuma (KOEHLER, 2012). Na verdade, Poindexter e colaboradores (2002) indicaram que petróleos brutos com viscosidades menores do que 150 cP (37,8 °C) produzem pouca ou nenhuma espuma. Por outro lado, Fraga e colaboradores (2011) avaliaram petróleos de alta viscosidade e relataram que estes óleos não geraram espuma, mesmo contendo altos níveis de espécies de estabilização.

Marcano e colaboradores (2009) observaram a possibilidade de se obter espuma estável com a adição de água em concentrações superiores a 2%. Eles sugerem que, quando a água está presente no sistema, as bolhas formadas são cercadas pelas gotículas de água dispersas no óleo, originando um sistema ar/água/óleo estabilizado por agentes tensoativos. Esses agentes de massas molares baixas são adsorvidos na interface ar/água, e os de mais altas massas molares são adsorvidos na interface água/óleo.

Com o objetivo de controlar a formação de espuma nos poços de produção, muitos dispositivos estão sendo propostos e aplicados, tais como: choques térmicos, ultrassom, separadores do tipo ciclone e também o controle químico (SHABAN, 1995). No entanto, os métodos utilizados atualmente são os separadores gravitacionais e aditivos antiespumantes.

Os separadores podem possuir *design* de um mono ou duplo tubo horizontal, um cilindro vertical ou até esférico e, em um sistema de produção de petróleo pode existir dois ou mais vasos que vão operar em série à baixa pressão (SHABAN, 1995; POINDEXTER *et al.*, 2002). Eles são classificados como sendo duas fases, quando separam a fase líquida da fase gasosa ou então, três fases se eles também separarem a água do óleo (ROCKER *et al.*, 2011).

Os vasos são de extrema importância para o restante do processo de produção de petróleo e, qualquer problema que venha a acontecer nessa etapa, irá ocasionar um efeito de gargalo e prejudicar todo o processo posterior. Assim também como a pureza das frações líquida, gasosa e oleosa proveniente dos vasos é muito importante para os equipamentos situados após a separação das fases (ROCKER *et al.*, 2011). Como por exemplo, a cavitação de bombas, que são utilizadas para bombear a fase líquida, que é ocasionado pelo carreamento de gás na fase líquida; fumaças pretas que saem das chaminés (*flares*), devido ao carreamento de óleo pela fase gasosa e o carreamento de líquido para os sistemas gasosos, como compressores (WYLDE, 2010) (ROCKER *et al.*, 2011). Porém, existem muitos elementos que irão interferir na eficiência dos separadores, onde o principal deles é a formação de espuma. Esse revés irá gerar vários outros problemas como a

redução da capacidade do equipamento, sobrecarga de impurezas ocasionada pela separação ineficiente (SHABAN, 1995).

Os separadores podem conter equipamentos para auxiliar na quebra da espuma. Na entrada dos vasos ocorre uma agitação branda com a finalidade de retirar o gás presente no óleo bruto, quebrando as bolhas da espuma conforme o óleo flui para o interior do vaso. O segundo dispositivo que irá auxiliar na quebra da espuma são os pratos antiespumantes, que estão situados por toda a extensão dos separadores. Esses pratos estão imersos no óleo e irão auxiliar a retirada do gás livre. Os pratos situados acima da interface óleo-gás, na seção da fase gasosa, irão remover a névoa do óleo e ajudar na quebra da espuma presente na seção da fase gasosa.

Devido aos métodos mecânicos utilizados na quebra da espuma não serem muito eficientes, existe a necessidade de utilização de agentes químicos que irão auxiliar no problema da formação de espuma (SHABAN, 1995). Esses agentes químicos são chamados de antiespumantes, que podem ser adicionados com a finalidade de prevenir a formação de espuma ou posterior à formação desta, para ajudar na sua quebra.

3.4 – ANTIESPUMANTES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Compostos químicos antiespumantes são espécies com superfície ativa que ocasiona a diminuição da elasticidade de líquidos e impede a formação de espuma metaestável. A quebra da espuma ocorre como consequência de alcançar o equilíbrio entre a elasticidade da superfície do filme líquido e a atividade superficial do antiespumante (VARDAR-SUKAN, 1998).

Os antiespumantes são utilizados com a finalidade de reduzir o volume de espuma em diferentes tipos de indústrias como na produção de papel, processamento de alimentos, em biorreatores, em estações de tratamento de esgoto e na indústria de petróleo (DENKOV, 2004).

Os silicones têm sido tradicionalmente usados como agentes antiespumantes, devido sua insolubilidade em ambos meios, polar e não polar, que promove a sua expulsão para fora da massa, ou seja, para a superfície, onde as suas tensões superficiais muito baixas agem para desestabilizar a formação de espuma. O polidimetilsiloxano (PDMS) (Figura 8) apresenta uma cadeia altamente flexível composta por ligações fortes e muito polares (Si-O), mas protegidas por grupos metílicos com baixa interação, conduzindo a baixas forças intermoleculares e propriedades, tais como: baixa tensão superficial (~20,4 mN/m), alta permeabilidade a gases e baixa viscosidade, bem como uma boa estabilidade química e térmica. Estudos têm sido realizados para avaliar o destino e os efeitos de silicones no ambiente durante todo o seu ciclo de vida (ANDRIOT *et al.*, 2007).



Figura 8: Estrutura do polidimetilsiloxano (PDMS)

Fonte: Elaborado pelo autor

Shaban (1995) relatou a habilidade do antiespumante em entrar na interface líquido-gás e se espalhar. Ele avaliou a eficiência do silicone como antiespumante, analisando os vasos separadores de alta pressão (AP) e o de baixa pressão (BP). Como mencionado anteriormente, a formação de espuma irá ocasionar o problema de carreamento da fase oleosa e da fase aquosa pela fase gasosa. Quando há o carreamento da fase oleosa pela fase gasosa no vaso separador de alta pressão, a fumaça que sai dos *flares*, de queima de gases, apresenta coloração escura. E quando há o carreamento da fase pela fase gasos, há a necessidade da interrupção do processo, já que a presença de líquido provocará danos no sistema.

Primeiramente, foi analisado o tempo de colapso da espuma em função da adição de silicone (Figura 9). Em seguida foi mostrada a eficiência na produção do óleo bruto com a adição do antiespumante, pela diminuição do problema de carreamento. E em terceiro foi avaliada a produção de gás com a adição do agente quebrador de espuma, aumentando a produção de gás na primeira fase (AP) e diminuindo a produção de gás na segunda fase (BP), como apresentado também na Figura 6, conservando a massa total de gás. Shaban (1995) também observou que os *flares* melhoraram em qualidade com a adição do antiespumante.



Figura 9: Efeito da injeção de antiespumante no (a) tempo de colapso da espuma; (b) taxa de fluxo de óleo; (c) produção de gás

*GPD = Galões por dia Fonte: Adaptado de SHABAN, 1995

Rezende e colaboradores (2011) avaliaram amostras de silicone polieteres na eficiência como antiespumantes para petróleo, utilizando duas amostras de petróleo, as quais nomeou como Petróleo 1 e 2, onde a diferença entre os petróleos é o ^oAPI. Apesar da ótima eficiência do silicone como antiespumante, as empresas petrolíferas buscam diminuir a quantidade deste aditivo nas linhas de produção, já que o produto utilizado ocasiona a deposição de silício no catalisador usado nas refinarias, na etapa de hidrotratamento, diminuindo sua eficiência. Tendo isso em vista, os autores utilizaram amostras de copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO), e também amostras de silicone poliéteres, contendo blocos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) em suas estruturas (Figura 10). A Tabela 1 apresenta a composição dos aditivos estudados.

Figura 10: Esquema das estruturas dos antiespumantes: (a) copolímero em bloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) 1, 2 e 3; (b) copolímero em bloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) 4 e (c) silicone poliéter



Fonte: REZENDE et al., 2011

Antiespumante	Massa Molar	Fração EO/PO		
Copolímero 1	2420	0,9		
Copolímero 2	2900	1,4		
Copolímero 3	3740	1,6		
Copolímero 4	7900	0,26		
Silicone poliéter 1 (PS1)	19600	1,1		
Silicone poliéter 2 (PS2)	3300	5,0		

Fonte: Adaptado de (REZENDE et al., 2011)

Os testes foram realizados com a concentração de 40 ppm solução de aditivo solubilizado em tolueno. Com a finalidade de avaliar a influência do solvente tolueno na quebra da espuma, foi realizado também testes com a dosagem de 40 ppm do solvente puro, e os resultados estão expressos na Figura 11.

Os autores observaram que o tolueno tem pouca influência na estabilidade da espuma. E, observaram também que o produto PS2 apresentou melhor eficiência, já que promoveu uma melhor diminuição da altura inicial da espuma, que o produto PS1 na destruição da espuma, pelo fato do PS2 ser mais polar que o PS1, formando um meio mais heterogêneo, tendo como

consequência a destruição da espuma. Os resultados dos testes realizados com os copolímeros em bloco 1, 2, 3 e 4 podem ser vistos na Figura 12.

Figura 11: Gráficos dos testes de eficiência dos poliéteres de silicone nas amostras: (a) petróleo 1 e (b) petróleo 2: (■) petróleo, (●) petróleo + tolueno, (▲) petróleo + solução de PS1 e (▼) petróleo + solução PS2



Figura 12: Gráficos dos testes de eficiência dos copolímeros em bloco nas amostras:





Como pode ser observado nas curvas apresentadas na Figura 12, para o petróleo 1, o copolímero 3, que possui maior massa molar e polaridade, foi mais eficiente do que os polímeros 1 e 2, onde essa eficiência é medida pela menor altura da espuma formada inicialmente. Já o polímero 4, apesar de possuir a maior massa molar entre os copolímeros, foi o que apresentou a menor eficiência, já que este é o menos polar dentre os demais produtos.

Amostras de silicone poliéteres também foram avaliadas por Fraga e colaboradores (2011), sendo os blocos de poliéteres compostos por copolímeros em bloco de PEO-PPO. Estas amostras apresentavam cadeias

Amostra	M_n^a	M_w^b	M_w/M_n	z ^c	w ^d	n ^e	M_n^f
SL1	2085	2648	1,2	8		15	
SL2	2378	2635	1,1	7		19	
SR1	5648	7980	1,4	9	5	17	5158
SR2	13649	21769	1,6	50	7	30	13928
SR3	12019	15435	1,3	35	7	25	11116
SR4	14227	21927	1,5	45	7	36	15406

Tabela 2: Tabela de caracterização dos aditivos analisados

Fonte: Adaptado de FRAGA et al., 2011

^a M_n, Massa molar numérica média obtida por SEC

^b M_w, Massa molar ponderal média obtida por SEC

^c z, Número de unidades de silicone não substituídas

d w, Número de unidades de silicone substituídas

e n, Número de unidades de óxido de etileno

^f Mn, Massa molar numérica média obtida por RMN ¹³C

Por meio das medidas de testes de tensão superficial do petróleo com e sem aditivos (Figura 13) foi possível observar que os aditivos atuaram como redutor de tensão superficial do petróleo, devido ao seu caráter anfifílico. As amostras SR1 e SL2, que são as mais polares, provocaram a menor diminuição da tensão superficial do petróleo. Este modo de atuação mostra que esses aditivos estão menos adsorvidos na superfície, estando assim mais dispersos no meio.

Já os aditivos com baixa concentração de silicone e baixa polaridade, como SL1, promoveu a maior redução na tensão superficial revelando que as moléculas estão mais adsorvidas na superfície do óleo. Os autores descrevem que os silicones poliéteres de baixa massa molar SL1, SL2 e SR1 estariam mais solubilizados no interior da amostra, porém a alta polaridade dos aditivos SL2 e SR1 resultou na redução da solubilidade destes, impedindo-os de migrar para a superfície do petróleo. Para os antiespumantes SL1, SR2, SR3 e SR4 o balanço hidrofílico-lipofílico promovido pelas cadeias de silicone presentes nestes, permitiu sua migração para a interface petróleo-ar, diminuindo a tensão superficial do sistema.

Os autores calcularam também os coeficientes de entrada (E), de espalhamento (S) e de formação de ponte (B) dos antiespumantes, que são derivados da energia livre da gota do óleo antiespumante quando esta adentra

a interface ar-água ou quando se espalha pela superfície por meios das Equações 1 a 3.



Figura 13: Valores de tensão superficial das soluções dos aditivos

Fonte: Adaptado de FRAGA et al., 2011

$E = \sigma_{aw} + \sigma_{ow} - \sigma_{oa}$	(Equação 1)
$S = \sigma_{aw} - \sigma_{ow} - \sigma_{oa}$	(Equação 2)
$B = \sigma_{AW}^2 + \sigma_{OW}^2 - \sigma_{OA}^2$	(Equação 3)

Onde, σ_{aw} é a tensão interfacial ar-água, σ_{ow} é a tensão interfacial óleoágua e σ_{oa} é a tensão interfacial óleo-ar, e quanto mais positivo for o coeficiente, mais importante é o fenômeno para a supressão da espuma.

Se E>0 a gota vai penetrar a interface ar-água, se B>0 a gotícula do antiespumante irá promover a formação de uma ponte (Figura 14) e se S>0 o óleo vai se espalhar na superfície da espuma formando uma fina camada dupla causando o colapso da espuma (Figura 15) (DENKOV, 2014).

Porém, valores positivos desses coeficientes não irão assegurar a quebra da espuma, no entanto, concede um fundamento para usar esses aditivos como antiespumantes. Antecipar o estado de agregação do antiespumante é dificultado, pelo fato do antiespumante ser aplicado na fase orgânica e não na aquosa. Por isso, nenhum estudo foi efetivamente designado

para a prévia escolha dos aditivos a serem utilizados, nem para antever o comportamento da espuma no petróleo (BLÁZQUEZ *et al.*, 2017).





Fonte: Adaptado de DENKOV, 2014



Figura 15: Esquema da ação do antiespumante quando S>0

Fonte: Adaptado de DENKOV, 2004

No estudo de Fraga e colaboradores (2011), os coeficientes E e B calculados foram positivos, indicando que esses sistemas podem atuar como antiespumantes para o petróleo (Tabela 3).

Aditivo	E (mN/m)	S (mN/m)	B (mN²/m)
SL1	27,7	-10,9	823
SL2	29,0	-12,0	875
SP1	29,4	-12,4	891
SP2	31,3	-14,1	974
SP3			
SP4	30,7	-13,5	948
			1 0011

Tabela 3: Valores de E, S e B das soluções dos aditivos

Fonte: Adaptado de FRAGA et al., 2011

Por fim, os autores avaliaram a eficiência dos aditivos como agentes antiespumantes, onde alíquotas desses produtos foram adicionadas ao petróleo, nas concentrações de 20 e 50 ppm, representados nas Figuras 16 e 17, onde o percentual de espuma formada foi calculado segundo a Equação 4.

Foi possível observar também que em baixa concentração, ou seja, 20 ppm, os silicones poliéteres não promoveram a quebra da espuma. Já na concentração de 50 ppm, comparando os poliéteres de cadeia linear, o aditivo SL2 foi mais eficiente que o SL1, promovendo a quebra total da espuma em 90 s. Isso ocorreu porque a intensa atividade antiespumante de um aditivo se dá devido à sua capacidade de penetrar a barreira interfacial gás-petróleo.



Figura 16: Teste de eficiência das soluções de silicone poliéter como agentes antiespumantes cadeias lineares cadeias ramificadas de 20 ppm: (a) е (b)

Fonte: Adaptado de FRAGA et al., 2011



Figura 17: Teste de eficiência das soluções de silicone poliéter como agentes antiespumantes na concentração de 50 ppm: (a) cadeias lineares e (b) cadeias ramificadas

Espuma $(\%^{\nu}/_{\nu}) = \frac{H-H_F}{H_F} X100$ (Equação 4),

onde, H é a altura formada pela espuma no início do teste e H_F é a altura final do petróleo na ausência da espuma.

No gráfico em que foi mostrado o resultado obtido da variação da tensão superficial com o tempo (Figura 13), os autores compararam primeiramente os resultados dos produtos de cadeia linear, e observaram que o produto SL2 foi o que apresentou o menor efeito de redução de tensão superficial do petróleo indicando que o aditivo está atuando mais no filme líquido da espuma do que na superfície. Com relação aos produtos de cadeia ramificada, o SR1 apresentou maior caráter antiespumante. Esse comportamento também pode ser explicado pelo gráfico da tensão superficial, já que o aditivo SR1 foi o que apresentou menor valor de tensão entre os produtos de cadeia ramificada, indicando que o aumento do balanço hipofílico-hidrofílico das moléculas do SR1, ou seja, o aumento da hidrofilicidade promoveu a formação de uma fase heterogênea no meio do petróleo favorecendo sua ação antiespumante.

Por último, os autores compararam os produtos que apresentaram melhor eficiência como antiespumante entre os de cadeia linear e ramificada, o SL2 e o SR1, mostrando que o SL2 promoveu a quebra da espuma mais rapidamente que o SR1. Esse comportamento pode ser relacionado à baixa massa molar do SL2, fazendo com que este esteja mais disperso no petróleo causando a quebra mais rápida da espuma.

Outros aditivos também têm sido avaliados visando à quebra de espumas em petróleo sem a aplicação de silicone, porém, em alguns casos, resultados de campo obtiveram pouco sucesso. Resultados promissores foram observados na aplicação do aditivo à base de sulfosuccinato de sódio (Figura 18) como antiespumante (ROCKER *et al.*, 2011; WYLDE, 2010; JOSHI, 2006).



Fonte: Elaborado pelo autor

Rocker e colaboradores (2011) avaliaram a eficiência do dodecil sulfosuccinato de sódio (DOSS) como uma nova alternativa para antiespumante sem silício em sua composição, comparando sua eficiência à do silicone. Neste estudo, os autores observaram a eficiência dos produtos tanto como quebradores quanto retardantes de formação de espuma, uma vez que foi visto em trabalhos anteriores que os silicones (que são excelentes retardantes de formação de espuma), podem formar espumas se usados em dosagens excessivas, resultando em problemas operacionais. As amostras testadas foram: 1- mistura DOSS e querosene 50/50; 2- mistura DOSS e metanol 50/50; 3- produto comercialmente disponível com menos do que 50% de DOSS como componente ativo e 4- mistura silicone e querosene 50/50. Os solventes querosene e metanol foram utilizados para facilitar a difusão do produto no petróleo. Os resultados deste estudo (Figuras 19 e 20) revelaram que o silicone permaneceu como o mais eficaz agente quebrador de espuma e o menos eficiente como retardante de formação de espuma. Na verdade, ocasionou a quebra das espumas nos primeiros 30 segundos e só preveniu cerca de 40 segundos a formação de espuma. O produto comercial à base de DOSS apresentou a segunda melhor eficiência na quebra da espuma, mas foram as misturas DOSS com querosene e metanol 50/50 que mostraram maior efetividade como retardante de formação de espuma, tendo resultados
próximos ao branco, e a mistura DOSS e metanol 50/50 maior tempo de prevenção de espuma.



Figura 19: Avaliação da eficiência do silicone

Fonte: Adaptado de ROCKER et al., 2011



Figura 20: Avaliação da eficiência do DOSS

Fonte: Adaptado de ROCKER et al., 2011

Foram realizados outros testes com estes produtos em diferentes misturas de petróleo. O ponto de referência foi definido como a mistura petróleo e querosene 50/50 sem água, e as outras misturas foram: solução 30% de água e 70% mistura petróleo e querosene (representando o teor médio de água); solução 80% água e 20% mistura petróleo e querosene (representando o maior teor de água); solução 30% água salina (7% sais do mar) e 70% mistura petróleo e querosene (representando o teor intermediário de sal) e solução salina 30% (14% sais do mar) e 70% mistura petróleo e querosene (representando o teor intermediário de sal) e solução salina 30% (14% sais do mar) e 70% mistura petróleo e querosene (representando o teor intermediário de sal) e solução salina 30% (14% sais do mar) e 70% mistura petróleo e querosene (representando maior nível de sal). Os resultados mostraram que o DOSS é um eficiente inibidor e agente retardante de formação de espuma em óleos com baixo teor de água, embora ainda não tão eficaz quanto o silicone, e eficiência próxima ao silicone em altos teores de água. Em altos teores de sal o efeito do DOSS foi negativo para o desempenho como agente quebrador e retardante de formação de espuma e em alto teor de sal e alto teor de água, DOSS gera mais espuma do que a solução em branco.

Wylde, J. J (2010) avaliou a eficiência de outros produtos sem silício em sua composição como antiespumantes. A necessidade deste estudo veio de um problema encontrado no norte de Alberta, onde o operador de um contrato de arrendamento que era composto de centenas de poços estava experimentando a inibição de formação de espuma nos tanques de armazenamento de petróleo bruto. Tipicamente, os poços eram constituídos de um sistema de bomba de elevação porque o óleo bruto era muito pesado (alto teor de asfaltenos). O fluido produzido passava por uma linha de fluxo tipicamente de 20 a 30 m de comprimento terminada em um par de tanques de armazenamento aquecidos. Estes tanques de armazenamento aqueciam o óleo bruto para cerca de 50 a 85 °C. Isso causou fuga de gás em grande escala e desgaseificação, o que resultou na formação de uma espuma espessa, persistente na parte superior dos tanques. Qualquer antiespumante implantado neste sistema não poderia conter polímeros à base de silicone, porque estes compostos envenenariam os catalisadores. Os poços apresentavam teores de água na faixa de 0 a 70% e algumas análises feitas em campo indicaram que as espumas mais estáveis foram obtidas nos óleos desidratados, isto é, óleos com menos do que 1% de água emulsionada.

Os produtos químicos antiespumantes sem silício avaliados foram: (1) éster fosfato; (2) sal de amina; (3) sulfossuccinato de sódio; (4) mistura de etanol, éter monobutílico de etilenoglicol e fosfato; (5) diéster de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO); (6) poli(etileno glicol) (PEG) 300; (7) poli(etileno glicol) (PEG) 600; (8) poli(etileno glicol) (PEG) 400; (9) dispersão de álcoois graxos de cadeia longa em água (17% de sólidos); (10) álcoois graxos de EO/PO e (11) dispersão de álcoois graxos de cadeia longa em água (25% sólidos). Os resultados de eficiência estão apresentados graficamente na Figura 21 (WYLDE, 2010).

O autor realizou testes de avaliação dos produtos como quebradores de espuma, dosando os produtos de estudo após a sua formação. A eficiência do produto foi medida pelo tempo em que a espuma reduziu de 100 para 40 mL, e que quanto menor for esse tempo, melhor será a eficácia do produto. Foi também avaliada a eficiência desses produtos na prevenção da formação da espuma, ou seja, após adicionar o produto no óleo bruto, foi borbulhado ar e foi medido o tempo em que a espuma atingiu o volume de 100 mL. Neste caso, a efetividade do produto está diretamente ligada ao maior tempo em que a espuma atingiu o volume máximo de análise, que é a de 100 mL. O produto 1 mostrou alguma eficácia como um agente retardante de formação de espuma, porém não apresentou eficiência como um agente quebrador de espuma. O produto 2 mostrou mau desempenho tanto como retardante quanto como quebrador de espuma nos testes. (WYLDE, 2010).

Figura 21: Resultados iniciais dos testes de triagem realizados no laboratório. As curvas referentes aos produtos químicos 2, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 se sobrepuseram e não foi observada nenhuma mudança na altura da espuma



Em um estudo recente, foi avaliada a capacidade que o petróleo possui em formar espuma e a sua estabilidade, em diferentes petróleos (Tabela 4), avaliando o efeito da solubilidade do gás e a composição dos petróleos

Tabela 4: Propriedades e composição dos petróleos estudados **Z1** Petróleo M2 890 921 ρà 20 °C (Kg/m³) 22 °API 27 µ à 20 °C (mPa.s) 37 185 σ à 20 °C (mN/m) 25,4 28,9 Saturados (%) 66,7±1,1 44,7±1,1 Aromáticos (%) 25,4±1,1 27,5±1,1 Resinas (%) 21,1±1,1 7,3±1,1 Asfaltenos (%) <0,1 4,1±0,4 NTA^a (mg KOH/g) < 0,1 $1,10\pm0,1$ NTB^b (mg KOH/g) Nd $2,6\pm0,5$ TIAC^c (°C) 29±1 11±1

Fonte: Adaptado de BLÁZQUEZ et al., 2016

estudados (BLÁZQUEZ et al., 2016).

^a Número Total de Ácidos

^b Número Total de Bases

° Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

nd = não determinado

Para avaliar o efeito da saturação do gás na capacidade do petróleo de formar espuma estável ou não, Blázquez e colaboradores (2016) selecionaram os gases CO₂ e CH₄, cujas propriedades estão presentes na Tabela 5.

	-					
	Petróleo Z1		Petróleo M2			
	5 bar	10 bar	15 bar	5 bar	10 bar	15 bar
CO ₂ (Sm³/m³)	4,5	10,7	17,4	3,9	9,1	14,7
CH4 (Sm³/m³)	1,7	3,9	6,1	1,4	3,2	5,0

Tabela 5: Valores de solubilidade dos gases nos Petróleos Z1 e M2 (Sm³/m³ de petróleo) na temperatura de 20 °C

Fonte: Adaptado de BLÁZQUEZ et al., 2016

Os testes de espuma por despressurização, o mesmo realizado por Fraga *et al.* (2011), à temperatura de 20 °C, para os gases CO₂ e CH₄, em 5, 10 e 15 bar, estão demonstrados nas Figuras 22 e 23.

Como mostra a Tabela 5, o CO₂ é mais solúvel que o CH₄ nos Petróleos Z1 e M2. Isso foi comprovado pelos autores nos testes de espuma por despressurização, onde o tempo de vida da espuma é maior ao utilizar o gás menos solúvel, nesse caso o CH₄ (Figuras 22 e 23).





Fonte: Adaptado de BLÁZQUEZ at al., 2016



Figura 23: Velocidade de quebra da espuma no Petróleo M2 com CH4, a 20 °C

Fonte: Adaptado de BLÁZQUEZ at al., 2016

Blázquez e colaboradores (2016) concluíram que, de um modo geral, ao aumentar a pressão de saturação, a estabilidade da espuma também irá aumentar, já que a quantidade de gás dissolvido no petróleo é maior, conforme a pressão aumenta. Os autores verificaram que em altas pressões, o tempo necessário para que ocorra a quebra da espuma, é maior. O aumento na quantidade de gás dissolvido vai conferir à espuma o equilíbrio entre os mecanismos de natureza opostas, de um lado a nucleação e crescimento das bolhas, e do outro a coalescência e o amadurecimento de Ostwald, mantendo o volume da espuma constante.

Os autores observaram que a estabilização do *plateau* no teste realizado com o CH₄ e o aumento do tempo de vida da espuma, se dá pelo aumento na nucleação das bolhas em 10 bar em comparação com a pressão de 5 bar, pelo aumento da quantidade de gás dissolvido.

Com o objetivo de avaliar o efeito da pressão de saturação na estabilidade da espuma formada, Blázquez e colaboradores (2016) traçaram o gráfico pressão de saturação "versus" evolução do tempo de vida da espuma (Figura 24). Com a obtenção do gráfico os autores observaram que, M2 possui a espuma mais estável, mesmo o CO₂ sendo mais solúvel em Z1. Isso ocorre porque M2 é até 5 vezes mais viscoso que Z1. Eles também constataram que, para o Petróleo M2, apesar do metano ser menos solúvel, a espuma formada

com CH₄ é mais estável do que a formada com o CO₂. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato da velocidade de quebra da espuma por coalescência ser maior do que a velocidade de formação da espuma pela nucleação.



Figura 24: Evolução do tempo de vida da espuma, em diferentes pressões, a 20 °C

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 **PRODUTOS QUÍMICOS**

Os principais produtos usados na elaboração desta Dissertação estão relacionados a seguir:

Água deuterada, procedência Sigma Aldrich, usada como recebido;

Álcool Butílico Normal, Grau Analítico, procedência Vetec, usado como recebido;

- Amostra de desemulsificante padrão, utilizada em campo para a separação de água/petróleo, doada pelo CENPES/PETROBRAS, usada como recebida;

- Antiespumante convencional de campo, 27,5% PDMS (%m/m) comercial, doado pelo CENPES/PETROBRAS, usado como recebido;

 Antiespumante com baixo teor de silício, utilizado em campo, doado pelo CENPES/PETROBRAS, usado como recebido;

- Butilglicol (Etilenoglicol Monobutil Éter) 99% PS, procedência Vetec, usado como recebido;

Cloreto de sódio (NaCl), pureza 99%, procedência Vetec, usado como recebido;

- Cloreto de cálcio (CaCl₂) pureza 96%, procedência Vetec, usado como recebido;

- DMSO deuterado, pureza 99%, procedência Sigma Aldrich, usado como recebido;

- Fosfato de tributila 97%, procedência Sigma Aldrich, usado como recebido;

- Petróleo doado pelo Cenpes/Petrobras, °API = 26 e teor de água < 1%.

 Querosene (composto por mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos, com um número de carbonos dentro do intervalo de C9 a C16, produzido na faixa de destilação do petróleo entre 150 °C e 239 °C (American Petroleum Institute Consortium Registration, 2010) proveniente da Sigma Aldrich, usado como recebido;

 Solbrax Eco 175/235 (composto por mistura de hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos, com um número de carbonos dentro do intervalo 9 a 13 átomos de carbono, com faixa de destilação compreendida entre 175-235 °C (http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-industrias/fluidos-especiais), proveniente da PETROBRAS, usado como recebido;

Tensoativos poliméricos do tipo não iônicos etoxilados, da linha Ultranex®
 NP, proveniente da Oxiteno do Brasil, usados como recebidos.

- Tolueno Anidro P. A., procedência Vetec, usado como recebido;

4. EQUIPAMENTOS

Para a elaboração desta Dissertação foram utilizados, além das aparelhagens comuns de laboratório, os seguintes equipamentos:

- 4 Células em aço inox, 2500psi, 260°C e 500mL - FANN;

- Balança digital, Martes AL500;

- Banho termostático, Haake C50P01;

- Cronômetro Technos YP2151;

Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo Mercury 300, 300
 MHz, Varian;

- Espectrômetro vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, modelo Varian 3100;

- Estufa rotativa FANN;

- Homogeneizador Polytron PT 10-35GT,

- Micropipeta de 20 µL de capacidade, Eppendorf Research Plus;

- Tensiômetro K100C, KRÜSS;

- Densímetro DMA 4 -500 M, da Anton Paar;

- Conjunto de titulação por Karl Fisher 841 Titrando, da Metrohm.

5. METODOLOGIA

As metodologias utilizadas no desenvolvimento desta Dissertação são mostradas na Figura 25.

4.3.1. Seleção e caracterização química dos tensoativos poliméricos nãoiônicos etoxilados

Os tensoativos poliméricos não-iônicos etoxilados Ultranex®NP, são resultantes da reação do nonilfenol com o óxido de etileno (EO), segundo o fabricante. O aumento nas unidades de EO, ou seja, do grau de etoxilação, ocasiona o aumento do caráter hidrofílico dos tensoativos.





Fonte: Elaborado pelo autor

As caracterizações dos tensoativos da linha Ultranex®NP com 1,8; 4; 8; 9,5 e 15 unidades de óxido de etileno comerciais, quanto à estrutura, foram realizadas através da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H). Além de RMN-¹H, os polímeros foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os tensoativos selecionados apresentaram valores de HLB, de acordo com o fornecedor:

- Ultranex®NP18 = 5,3
- Ultranex®NP40 = 8,9

- Ultranex®NP80 = 12,4
- Ultranex®NP95 = 13,0
- Ultranex®NP150 = 15,0

4.3.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio - (RMN-¹H)

A principal técnica para analisar a estrutura de componentes químicos é a espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Através dessa técnica é possível a observação de deslocamentos em diferentes ambientes químicos frente a um intenso campo magnético. As amostras dos polímeros, Ultranex®NP 18 e 40 foram dissolvidas em dimetilsulfóxido (DMSO) deuterado, já que estas não foram solúveis em água deuterada, e os polímeros Ultranex®NP 80, 95 e 150 foram solubilizadas em água deuterada. Todas as amostras foram analisadas através da localização e da multiplicidade dos picos existentes no espectro.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H) de cada amostra foram obtidos em espectrômetro Varian, modelo Mercury 400 com frequência de 400 MHz para, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna. O tubo utilizado foi o de 5 mm e a concentração das amostras foi de aproximadamente 0,1 % p/v. Os dados foram tratados utilizando o programa de computador *Mestrec*®. A espectroscopia de RMN-¹H auxiliou na certificação da estrutura de cada polímero, bem como no cálculo do teor de cada unidade monomérica presente nos mesmos.

Para a determinação do número de unidades de EO nos tensoativos utilizados foram selecionadas regiões do espectro características dos grupos fenólicos, a fim de correlacionar a integração destas áreas com a quantidade de hidrogênio referente a cada deslocamento químico.

4.3.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria vibracional no infravermelho possibilita a observação dos modos ativos referentes às deformações axial e angular das ligações entre

os átomos da molécula. Os tensoativos poliméricos foram caracterizados, qualitativamente, por análise de FTIR com acessório ATR (reflexão total atenuada). Os espectros foram obtidos na região compreendida entre 4000 a 600 cm⁻¹ com resolução de 16 cm⁻¹. O equipamento utilizado foi FTIR, Varian 3100, com acessório ATR de cristal de germânio.

4.3.2. Estudo da solubilidade dos tensoativos poliméricos

A solubilidade dos tensoativos poliméricos à base de nonilfenol etoxilado foi inicialmente avaliada nos solventes: querosene ou solbrax eco 175/235. Dependendo da solubilidade dos tensoativos nestes solventes, foram também avaliadas suas solubilidades nas misturas solbrax eco 175/235 /álcool butílico (ButOH) e querosene/álcool butílico, todas nas proporções 75:25, 50:50 e 25:75.

Especificamente para o tensoativo NP 95, por ter apresentado melhor performance no teste de formação de espuma, foi também avaliada sua solubilidade nas misturas de solventes solbrax eco 175/235/butilglicol e querosene/butilglicol, utilizando-se as mesmas proporções citadas acima. Além destas misturas, foi feito o estudo de solubilidade deste tensoativo no solvente fosfato de tributila (TBP).

A proporção utilizada em todos os testes de solubilidade foi 50/50 tensoativo/solvente (ou mistura de solventes).

4.3.3. Estabilidade das formulações

As formulações de tensoativos poliméricos, preparadas nos meios solventes determinados nos testes de solubilidade, foram avaliadas quanto à sua estabilidade, nas temperaturas 4, 25 e 45 °C, que reproduzem as temperaturas de campo e de armazenamento, durante o período de 30 dias após o seu preparo, através de observação visual.

A proporção utilizada em todos estes testes foi também de 50/50 tensoativo/solvente (ou mistura de solventes).

4.3.4. Caracterização da amostra de petróleo utilizado

Para a amostra de petróleo utilizado nessa Dissertação foram determinadas algumas características físicas e químicas, como a determinação do teor de água e densidade API.

4.3.4.1. Determinação de teor de água

Foi utilizada a técnica de titulação potenciométrica para determinar o teor de água no petróleo, através do conjunto de titulação pelo reagente de Karl Fisher (KF). A obtenção do teor de água é baseada na reação química entre o álcool, o dióxido de enxofre, uma base nitrogenada, o iodo e a água. O aumento brusco do potencial químico no meio reacional ocorre quando a reação termina. A metodologia utilizada está baseada no método (ASTM D 4377).

Desse modo, o reagente de KF contendo iodo é titulado através de uma bureta com enchimento por pressão. A detecção do ponto final da titulação é feita através da diferença de potencial entre um eletrodo de referência (de potencial conhecido) e um eletrodo indicador, cujo potencial depende da concentração de uma espécie iônica em solução. A massa de água é então mensurada em função do volume gasto do reagente.

O titulador potenciométrico empregado fornece diretamente a porcentagem de água da amostra, sendo unicamente necessário fornecer a massa de amostra adicionada no frasco de titulação. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (25 °C) em duplicata.

4.3.4.2. Determinação da densidade API

A densidade do petróleo foi determinada utilizando o densímetro digital DMA 4500 M, da Anton Paar. Inicialmente, o medidor foi calibrado a uma temperatura de 20 °C, com água destilada e deionizada, a qual foi injectada separadamente no compartimento de enchimento (U tubo). Em seguida, a amostra de óleo foi injectado no compartimento e o dispositivo foi ligado para quantificar a densidade do óleo, expressa em g/cm³. A Equação 5 mostra como a densidade API é quantificada.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho 15,6^{\circ}C} - 131,5$$
(Equação 5)

Aonde $\rho_{15.6^{\circ}C}$ é a densidade do óleo a 15,6°C.

Óleos pesados possuem grau API menor, e os óleos mais leves apresentam maior grau API. Existem várias formas de classificação dos óleos em função do grau API, porém segundo Szklo (2005), a mais aceita é a da própria American Petroleum Institute, definindo que:

- Óleos leves apresentam grau API superior a 31,1;
- Óleos médios apresentam grau API entre 22,3 e 31,1;
- Óleos pesados apresentam grau API entre 10,0 e 22,3;
- Óleos extra-pesados apresentam grau API menor que 10,0.

4.3.5. Testes de desempenho das formulações à base dos tensoativos poliméricos na redução da espuma formada em petróleo

Foram utilizadas como formulações nos testes de eficiência de redução da espuma formada em petróleo, as soluções selecionadas a partir dos testes de solubilidade e estabilidade, que se encontram relacionadas a seguir:

- Ultranex® NP18 em querosene ou solbrax;

- Ultranex® NP40 em querosene ou solbrax;

- Ultranex® NP80 em querosene ou mistura solbrax:butanol (75:25);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butanol (75:25) ou solbrax:butanol (75:25);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butanol (50:50) ou solbrax:butanol (50:50);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butanol (25:75) ou solbrax:butanol (25:75);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butilglicol (75:25) ou solbrax:butilglicol (75:25);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butilglicol (50:50) ou solbrax:butilglicol (50:50);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butilglicol (25:75) ou solbrax:butilglicol (25:75);

- Ultranex® NP 150, nas misturas querosene:butanol (25:75) ou solbrax:butanol (25:75).

- Ultranex® NP 95, no solvente fosfato de tributila (TBP).

A proporção utilizada em todos estes testes foi mantida em 50/50 tensoativo/solvente (ou mistura de solventes). Todos os testes foram realizados em duplicata.

O procedimento realizado para os testes de desempenho das formulações dos aditivos (esquema mostrado na Figura 26a) é descrito a seguir.



Figura 26: (a) esquema do aparato utilizado no teste de eficiência; (b) proveta contendo o petróleo

Fonte: (a) Elaborado pelo autor; (b) Fraga, 2010

 Foram transferidos 150mL de petróleo para uma célula de compressão (Figura 27a), com ou sem a presença da formulação de aditivo, e esta célula foi vedada com a tampa contendo um orifício para a passagem de ar. A concentração de formulação em cada teste foi de 100 ppm (15,0 µL); - A célula foi colocada em estufa de rolamento (Figuras 27b e 27c), a 30 °C, já que esta temperatura foi a que apresentou melhor formação de espuma dentro do período de teste, que foi de 120 minutos. Após este tempo, a célula foi comprimida com a passagem de gás oxigênio comprimido, sendo a pressão empregada de 200 psi. Foi verificado se estava ocorrendo vazamento na célula com o uso de espuma de detergente de uso doméstico;



Figura 27: a) Célula de compressão; b e c) Estufa de rolamento

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

- A célula foi novamente transferida para o interior de uma estufa de rolamento por um período de 60 minutos;

- Logo após a retirada da célula da estufa de rolamento, é conectada uma espiral (contendo 60 voltas) em sua tampa. É feita então a descompressão do petróleo para o interior de uma proveta de 100 mL, até que fosse atingido o volume de, aproximadamente, 80 mL (Figura 26b). Um cronômetro então foi acionado imediatamente para iniciar a contagem de tempo da quebra da espuma formada, a qual é feito de 15 em 15 segundos;

 Logo, a quebra da espuma formada foi medida por meio da leitura da altura da espuma em função do tempo até a observação da sua quebra total. Este ponto foi registrado quando não houve mais a observação da variação da altura de líquido dentro da proveta (Fraga, *et al.*, 2011)

A eficiência da formulação avaliada foi calculada a partir da Equação 4, já mostrada anteriormente.

Espuma
$$(\%^{\nu}/_{\nu}) = \frac{H-H_F}{H_F} X100$$
 (Equação 4)

4.3.6. Determinação das tensões superficiais/interfaciais

Para a realização das medidas das tensões superficiais do petróleo e das formulações dos tensoativos, bem como das tensões interfaciais formulação de tensoativo/petróleo foi utilizado o método da Placa de Wilhelmy. Todas as medidas foram realizadas na temperatura de 23 °C.

Esse método consiste em uma microbalança de precisão, e uma placa de Wilhelmy calibrada com geometria bem definida e feitos de uma liga de platina-irídio e em uma plataforma com mobilidade vertical (Figura 28a).

Na plataforma coloca-se um recipiente de vidro contendo o líquido na qual se pretende medir a tensão superficial/interfacial e o procedimento de medição é feito a partir da suspensão da placa pela balança e a partir daí imerso no líquido, na posição horizontal onde uma força de torção é aplicada (Figura 28b). No instante em que o acessório anel/placa se separa da superfície do líquido, o visor apresenta o valor de tensão superficial/interfacial. A tensão superficial é a força máxima necessária para separar a placa a partir da superfície do líquido ou da interface de dois líquidos imiscíveis.



Figura 28: a) Tensiômetro Krüss C100; b) Método da placa de Wilhelmy

Fonte: a) http://www.directindustry.com/pt/prod/kruess/product-14849-33037.html; b) Adaptado de http://lavallab.com/es/products/tensiometros/tensiometro-anillo-placa/

Primeiramente foram analisadas as medidas de tensão superficial do petróleo bruto, das formulações dos tensoativos citadas no item 4.3.5, e dos tensoativos puros, todos no volume de 40 mL. Foram determinadas também, as medidas de tensão interfacial do sistema composto de uma solução de tensoativo (40 mL)/petróleo (40 mL). O objetivo dessas análises foi determinar os coeficientes de entrada, formação de ponte e espalhamento das formulações, por meio das Equações 1 a 3, apresentadas no item 3.4 desta Dissertação.

4.3.7. Avaliação da influência das formulações de antiespumantes na separação de emulsões água/petróleo (*Bottle test*)

As emulsões água/óleo geradas em um campo de petróleo não são utilizadas para o estudo em laboratório do processo de desemulsificação, devido a este processo ser dificultado pelo envelhecimento desta emulsão. Por este motivo, são preparadas emulsões sintéticas água/petróleo (emulsões sintéticas de petróleo), as quais são avaliadas tão logo preparadas.

O preparo das emulsões água/petróleo foi realizado utilizando-se a amostra de petróleo fornecida pelo Cenpes/Petrobras de °API 26. Este preparo e os testes de separação gravitacional realizados para avaliar a influência das formulações antiespumantes na estabilização de emulsões água/petróleo seguiram os procedimentos descritos abaixo.

Inicialmente, um banho de aquecimento foi ligado e sua temperatura estabilizada em 50°C. Foram realizados testes em outras temperaturas, porém essa foi a temperatura que apresentou melhor dispersão do produto no petróleo. Logo após, as emulsões sintéticas de petróleo foram preparadas contendo como fase aquosa, água salina, constituída de 55000 ppm de sais (razão de NaCI:CaCl₂ de 10:1). O teor de fase aquosa utilizado foi 50% v/v, resultando na formação de emulsões sintéticas de água/petróleo com concentração de água (BSW) de 50%.

Para o preparo das emulsões sintéticas, a água salina foi adicionada inicialmente ao petróleo com agitação manual, até a completa incorporação da água à fase oleosa. A dispersão obtida foi então submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 10-35GT, na agitação de 8000 rpm, durante 45 segundos, à temperatura ambiente, metodologia adotada pela Petrobrás. Logo após o processo de cisalhamento, a emulsão foi transferida para garrafas graduadas (Figura 29) e, só então, estas foram inseridas no banho de aquecimento estabilizado a 50 °C, por 30 minutos. Terminado este período, o sistema a ser testado (desemulsificante padrão ou este em presença das formulações antiespumantes desenvolvidas) foi adicionado à garrafa, que foi agitada por 1 minuto para a dispersão do aditivo no petróleo.



Figura 29: Tubo graduado para ensaios de separação água-óleo

Fonte: Elaborado pelo autor

As concentrações dos produtos utilizadas nos testes foram de 50 ppm para o padrão de desemulsificante utilizado em campo e 100 ppm para as formulações antiespumantes, que apresentaram melhor eficiência no teste de formação de espuma, citadas a seguir:

- Ultranex® NP95, na mistura querosene:butanol (75:25)
- Ultranex® NP95, na mistura solbrax:butilglicol (75:25);
- Ultranex® NP 95, no solvente fosfato de tributila (TBP).

Após a homogeneização da amostra de petróleo, a garrafa foi colocada novamente no banho de aquecimento e o cronômetro acionado. No quarto minuto, a garrafa foi agitada constantemente até o quinto minuto, onde o volume de água separada foi anotado. Este processo foi repetido em intervalos iguais de 5 minutos, até o tempo de ensaio de 35 minutos. A partir deste ponto, a água separada foi monitorada em intervalos de 10 minutos até o tempo total de teste de 65 minutos. Todos os testes foram realizados, pelo menos, em duplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados obtidos da caracterização dos tensoativos poliméricos não-iônicos etoxilados, bem como o desempenho destes como retardantes de formação de espuma e a sua influência na tensão superficial do petróleo estudado.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS POLIMÉRICOS NÃO-IÔNICOS ETOXILADOS

5.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H

Como citado no item 4.3.1 os tensoativos poliméricos não-iônicos etoxilados comerciais foram caracterizados pela técnica de espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H), a fim de confirmar a estrutura informada pela Empresa Oxiteno do Brasil. As Figuras 30 a 34 apresentam a estrutura química geral e os espectros de RMN-¹H dos tensoativos NP18, NP40, NP80, NP95 e NP150, respectivamente.



Figura 30: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio - (RMH-1H) do NP18

Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 31: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio - (RMH-1H) do NP40

Figura 32: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio - (RMH-1H) do NP80



Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 33: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1 (RMH-1H) do NP95

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 34: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1 (RMH-¹H) do NP150



Nos espectros obtidos, as principais regiões observadas são: os hidrogênios metílicos terminais (CH₃) (a) e metilênicos (CH₂) (b) e (c) da cadeia

hidrocarbônica, localizados em 0,7, 1,0 e 1,4 ppm, respectivamente. Os hidrogênios orto e meta ao oxigênio do grupo fenólico (d) estão localizados em 6,9 ppm e 7,3 ppm, respectivamente. Os hidrogênios metilênicos (CH₂) do EO (e) estão na mesma região, em torno de 3,6 ppm, sendo também possível observar deslocamentos químicos em 3,68 e 4,03 ppm, os quais estão relacionados aos hidrogênios do grupo EO, situados mais próximos ao anel aromático. O deslocamento químico em 4,8 ppm, observado nos espectros dos tensoativos NP80, NP95 e NP 150, é referente à água deuterada, ou seja, o solvente utilizado. Já o deslocamento químico observado em 2,5 ppm, nos espectros dos tensoativos NP18 e NP40, é referente ao solvente utilizado, que neste caso foi o DMSO (SILVERSTEIN, 2005).

A composição dos tensoativos da família à base de nonilfenol etoxilado foi confirmada por meio da integração das áreas dos hidrogênios metílicos, utilizando as Equações 2 a 4. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos.

AH = A (hidrogênios metílicos) / 3	Equação (6)
NEO = A (hidrogênios do grupo EO) / AH	Equação (7)
UEO = NEO / 4	Equação (8)

Onde,

AH – Área referente à unidade de Hidrogênio;
NEO – Número de hidrogênios referentes às unidades de EO;
UEO – Unidades de EO.

Por meio destas Equações (6 a 8) foram obtidas as composições dos tensoativos à base de nonilfenol etoxilados (NPs) e estas foram comparadas às fornecidas pelo fabricante e citadas no item 4.3.1. Os valores obtidos de unidades de óxido de etileno estão presentes na Tabela 6.

Tabela 6: Teores de EO nos tensoativos NPs determinados pelo fabricante e por RMN-¹H.

Tensoativo	NP18	NP40	NP80	NP95	NP150
Unidades de EO ^a	1,8	4	8	9,5	15
Unidades de EO ^b	1,2	4	8	10	14

Fonte: Elaborado pelo autor

^a Unidades de óxido de etileno informadas pelo fabricante;

^b Unidades de óxido de etileno determinadas por meio de RMN-¹H

Foi possível observar que os valores determinados por RMN-¹H foram semelhantes àqueles valores informados pelo fabricante.

5.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os tensoativos poliméricos foram caracterizados qualitativamente por FTIR. Na Figura 35, nas análises dos tensoativos Ultranex® NP18, NP40, NP80, NP95 e NP150, foram observadas as bandas características destes produtos, tais como: deformação axial OH, 3500 cm⁻¹; deformação axial C–H de aromático, 2958 cm⁻¹; deformação axial C–O, 1247 cm⁻¹; deformação axial C=C do anel, 1511 cm⁻¹; deformação axial C–H, 2928 cm⁻¹ e 2872 cm⁻¹; estiramento C-O fenólico, 1200 cm⁻¹, e deformação angular assimétrica no plano de CH₂, 828 cm⁻¹ (Tabela 7).

Tabela 7: Bandas características dos grupamentos dos tensoativos Ultranex NP18, 40, 80, 95 e 150

Grupamento	Deslocamento (cm ⁻¹)	Referência
ОН	3500 ^(a)	а
C–H	2958 ^(a)	b
C–O	1247 ^(a)	f
C=C	1511 ^(a)	е
C–H	2928/2872 ^(a)	c/d
CH ₂	828 ^(b)	h
C-0	1200 ^(c)	g

Fonte: Elaborado pelo autor

^a Deformação axial

^b Deformação angular assimétrica

^c Estiramento da ligação



Figura 35: Análises de FTIR dos produtos Ultranex® NP18, NP40, NP80, NP95 e NP150.



5.2 TESTES DE SOLUBILIDADE DOS TENSOATIVOS POLIMÉRICOS

Para os testes de solubilidade foi utilizada a proporção de 50/50 (tensoativo/solvente), sendo avaliada inicialmente a solubilidade dos tensoativos poliméricos nos solventes querosene e solbrax, solventes estes comuns para o preparo de formulações de antiespumantes. Os resultados mostraram que somente os tensoativos que possuem menores teores de óxido de etileno em suas cadeias, e consequentemente menores valores de HLB, foram solúveis nestes solventes: os tensoativos Ultranex® NP18 e o NP40 (HLB= 5,3 e 8,9, respectivamente).

Segundo a literatura (Costa, 2009, Santos, 2017), foi mostrado que o querosene é composto por mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos, com um número de carbonos dentro do intervalo de C9 a C16, enquanto que o solbrax eco 175/235 é composto por mistura de hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos, com um número de carbonos dentro do intervalo 9 a 13 átomos de carbono. Os valores de HLB destes solventes foram também calculados sendo, respectivamente, iguais a 9,0 e 9,5. De acordo com

estes valores, a maior solubilidade já era esperada para os tensoativos de menor polaridade, como observado nesta Dissertação.

Para os tensoativos de maiores valores de HLB, somente o tensoativo Ultranex® NP80 (HLB=12,4) foi solúvel em querosene puro; no solvente solbrax este tensoativo foi solúvel quando adicionado um solvente de maior polaridade (butanol), na proporção 75 solbrax/25 butanol. O butanol foi utilizado por ser o álcool de menor cadeia, miscível com o solbrax.

Para os demais tensoativos (Ultranex® NP95 e NP150, valores de HLB de 13 e 15, respectivamente) foi necessária também a adição de butanol para a solubilização destes tensoativos: para o Ultranex® NP95, a solubilidade foi observada quando utilizada a proporção 75/25 de querosene/butanol ou de solbrax/butanol e para o Ultranex® NP150, tensoativo de maior polaridade, sua solubilidade foi somente observada quando utilizada a proporção 25/75 de querosene/butanol ou de solbrax/butanol ou de solbrax/butanol.

Foram realizados os testes de solubilidade com o Ultranex® NP95 utilizando as demais proporções das misturas de solventes querosene/butanol e solbrax eco 175/235/butanol e, também, nas misturas de solventes solbrax eco 175/235/butilglicol e querosene/butilglicol. Os resultados mostraram que este tensoativo foi solúvel em todas as proporções avaliadas neste estudo (75:25, 50:50 e 25:75). O butilglicol foi usado, tendo em vista ser um solvente comum para utilização em formulações de aditivos.

O teste de solubilidade realizado utilizando fosfato de tributila e o tensoativo Ultranex® NP95, mostrou que o tensoativo também apresentou solubilidade neste solvente. Este foi utilizado por ser empregado como solvente em tintas, resinas sintéticas, gomas, adesivos e herbicidas e fungicidas concentrados. Como ele não tem odor, encontra utilização também como agente antiespumante em soluções detergentes, e em várias emulsões, tintas e adesivos (Great Vista Chemicals, 2017).

5.3. ESTABILIDADE DAS FORMULAÇÕES

A partir dos testes de solubilidade dos tensoativos poliméricos à base de nonilfenol etoxilados, foram preparadas as seguintes formulações, na proporção 50/50 tensoativo/solvente (ou mistura de solventes): - Ultranex® NP18 em querosene ou solbrax;

- Ultranex® NP40 em querosene ou solbrax;

- Ultranex® NP80 em querosene ou mistura solbrax:butanol (75:25);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butanol (75:25) ou solbrax:butanol (75:25);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butanol (50:50) ou solbrax:butanol (50:50);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butanol (25:75) ou solbrax:butanol (25:75);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butilglicol (75:25) ou solbrax:butilglicol (75:25);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butilglicol (50:50) ou solbrax:butilglicol (50:50);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butilglicol (25:75) ou solbrax:butilglicol (25:75);

- Ultranex® NP150, nas misturas querosene:butanol (25:75) ou solbrax:butanol (25:75).

- Ultranex® NP95, no solvente fosfato de tributila (TBP);

Todas as formulações preparadas foram avaliadas quanto à sua estabilidade, nas temperaturas 4, 25 e 45 °C, durante o período de 30 dias após o seu preparo, por meio de observação visual, e se mantiveram estáveis nestas três temperaturas, em todo o período de teste.

5.4. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DA AMOSTRA DE PETRÓLEO

As características físicas obtidas através de estudos experimentais da amostra de petróleo utilizada nessa Dissertação estão mostradas na Tabela 8.

Através das características da amostra do petróleo, observa-se que este apresenta densidade API 26, mostrando que se trata de um petróleo médio, com baixo teor de água.

Tabela 8: Propriedades físicas do petróleo

Petróleo		
0,08035		
0,8984 g/cm ³		
26		

Fonte: Elaborado pelo autor

5.5. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS COMO ANTI-ESPUMANTES EM PETRÓLEO BRUTO

Nos testes de eficiência foram avaliadas as formulações listadas abaixo, citadas nos itens 4.3.6 e 5.3. Estas formulações foram selecionadas a partir da solubilidade do tensoativo no meio solvente. Todas as formulações foram preparadas utilizando-se a proporção produto/solvente de 50/50.

- Ultranex® NP18 em querosene ou solbrax;

- Ultranex® NP40 em querosene ou solbrax;

- Ultranex® NP80 em querosene ou mistura solbrax:butanol (75:25);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butanol (75:25) ou solbrax:butanol (75:25);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butanol (50:50) ou solbrax:butanol (50:50);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butanol (25:75) ou solbrax:butanol (25:75);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butilglicol (75:25) ou solbrax:butilglicol (75:25);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butilglicol (50:50) ou solbrax:butilglicol (50:50);

- Ultranex® NP95, nas misturas querosene:butilglicol (25:75) ou solbrax:butilglicol (25:75);

- Ultranex® NP150, nas misturas querosene:butanol (25:75) ou solbrax:butanol (25:75).

- Ultranex® NP95, no solvente fosfato de tributila (TBP).

Além destas amostras, foram realizados testes de desempenho de uma amostra padrão de antiespumante à base de silicone - PDMS (denominada nesta Dissertação como padrão convencional) e, também, um padrão antiespumante com baixo teor de silício, também utilizado em campo, ambos fornecidos pelo Cenpes/Petrobras para meios de comparação com as formulações obtidas nesta Dissertação. O primeiro (PDMS) trata-se de uma formulação à base de silicone, formulada contendo cerca de 30% deste composto. O segundo é constituído por produto contendo cerca de 3% de silício em sua composição.

Os testes dos padrões antiespumante convencional e antiespumante padrão com baixo teor de silício foram realizados utilizando-se 20 ppm destas formulações (concentração utilizada em campo). Por outro lado, as demais formulações desenvolvidas nesta Dissertação foram avaliadas na concentração de 100 ppm. Todos os testes foram realizados utilizando-se a amostra de petróleo e os resultados estão apresentados nas Figuras 36 e 37. Os resultados da altura de espuma formada no tempo 0 (início do teste) e da eficiência das formulações, quando comparada àquelas obtidas pelos padrões, estão de forma simplificada mostradas nas Tabelas 9 e 10.



Figura 36: Formação de espuma no petróleo, na ausência e na presença de padrões de antiespumante e das formulações preparadas com o solvente solbrax

Fonte: Elaborado pelo autor

Formulação ^(a)	Altura da espuma (%v/v)	Eficiência (%) ^(d)
Branco	155,1	0,00
Solbrax Eco	151,6	2,30
Padrão convencional (PDMS) ^(b)	63,79	58,9
Padrão com baixo teor de silício (c)	70,21	54,7
NP18 (Solbrax)	133,4	14,0
NP40 (Solbrax)	155,6	-0,40
NP80 (75% Solbrax/25% ButOH)	147,8	4,70
NP95 (75% Solbrax/25% ButOH)	144,1	7,00
NP150 (25% Solbrax/75% ButOH)	161,6	-4,20

Tabela 9: Formação de espuma no petróleo, na ausência e na presença de padrões de antiespumante e das formulações preparadas com o solvente solbrax

Fonte: Elaborado pelo autor

^(a) Concentração de formulação de antiespumante utilizada nos testes = 100 ppm;

^(b) Padrão à base de silicone utilizado em campo. Concentração = 20 ppm;

^(c) Padrão com baixo teor de silício utilizado em campo. Concentração = 20 ppm.

^(d) Eficiência medida em quanto a altura inicial da espuma foi reduzida em comparação ao branco





Fonte: Elaborado pelo autor

Formulação ^(a)	Altura da espuma (%v/v)	Eficiência (%) ^(d)
Branco	155,12	0
Querosene	153,13	1,28
Padrão convencional (PDMS) ^(b)	63,79	58,9
Padrão com baixo teor de silício ^(c)	70,21	54,71
NP18 (Querosene)	142,65	7,99
NP40 (Querosene)	138,86	10,44
NP80 (Querosene)	135,29	12,74
NP95 (75% Querosene/ 25% ButOH)	128,76	16,95
NP150 (25% Querosene/75% ButOH)	141,84	8,51

Tabela 10: Formação de espuma no petróleo, na ausência e na presença de padrões de antiespumante e das formulações preparadas com o solvente querosene

Fonte: Elaborado pelo autor

^(a) Concentração de formulação de antiespumante utilizada nos testes = 100 ppm;

^(b) Padrão à base de silicone utilizado em campo. Concentração = 20 ppm;

^(c) Padrão com baixo teor de silício utilizado em campo. Concentração = 20 ppm.

^(d) Eficiência medida em quanto a altura inicial da espuma foi reduzida em comparação ao branco

Por meio dos resultados obtidos nos testes de espuma foi possível observar que ao adicionar os solventes solbrax ou querosene no petróleo (Tabelas 9 e 10, respectivamente), na concentração de 100 ppm, estes não influenciaram na altura da espuma formada. Foi possível observar também que todos os sistemas avaliados apresentaram baixas eficiências na redução do volume de espuma formada no petróleo, quando comparada à eficiência das amostras que foram utilizadas como padrão (antiespumante convencional e antiespumante com baixo teor de silício).

Comparando-se os resultados obtidos nos diferentes meios solventes, quando o solvente querosene é utilizado no preparo das formulações (Tabela 10), pode ser observado que houve maior redução das alturas das espumas formadas no petróleo, quando comparados àqueles obtidos com o solvente solbrax (Tabela 9). Entretanto, as eficiências dos sistemas analisados ainda foram menores em relação aos padrões utilizados em campo.

Este comportamento indica que as fases oleosas (querosene ou solbrax) auxiliam na migração das moléculas de tensoativos para o filme líquido formado na espuma e essa migração estaria sendo influenciada pela sua afinidade/solubilidade no meio petróleo. Em se tratando do HLB destes solventes (já mencionados anteriormente), seus valores são semelhantes (9 e 9,5 para o querosene e solbrax, respectivamente), não sendo a polaridade destes solventes neste caso o fator que poderia estar causando a diferença no comportamento observado para as formulações.

Sabendo-se que o petróleo é composto por hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, resinas e asfaltenos (que são também compostos aromáticos), pode-se sugerir que a maior afinidade solvente/petróleo foi observada para o querosene, tendo em vista que este solvente possui em sua composição hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos, enquanto que o solvente solbrax é composto por hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos, não apresentando compostos aromáticos em sua composição.

O comportamento observado pode ser também explicado em termos de parâmetro de solubilidade do petróleo e dos solventes utilizados como fases oleosas. Em estudo anterior (Aguiar, 2013) foram determinados os parâmetros de solubilidade de diferentes amostras de petróleo e de asfaltenos de composições distintas por meio das técnicas de microcalorimetria e espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Foi observado que, para amostra de petróleo contendo menores teores de asfaltenos (°API = 22), a faixa de parâmetro de solubilidade obtida estava em torno de 16-21 MPa^{1/2}.

No caso dos solventes utilizados nesta Dissertação (querosene e solbrax), o solbrax, o qual é uma mistura de compostos hidrocarbônicos, o parâmetro de solubilidade é também expresso dentro de uma faixa. Baseado em alguns parâmetros de solubilidade de compostos hidrocarbônicos encontrados na literatura (Brandrup, J.; *et. al*, 1999) estima-se que esta faixa encontra-se abaixo de 16 MPa^{1/2}. Exemplos dos parâmetros de solubilidade: hexano (14,9 MPa^{1/2}); hexeno (15,1 MPa^{1/2}); heptano (15,1 MPa^{1/2}), octano (15,6 MPa^{1/2}), decano (13,5 MPa^{1/2}), dodecano (16,2 MPa^{1/2}). No caso do solvente querosene, o parâmetro de solubilidade também estaria bem próximo ao sugerido para o solbrax, tendo em vista a semelhança em seus valores de HLB determinados.

Como pode ser observado, o parâmetro de solubilidade dos solventes querosene e solbrax eco estariam muito próximos ao mínimo determinado na faixa de parâmetro de solubilidade de amostra de petróleo. Analisando-se os resultados obtidos em relação à hidrofilicidade dos tensoativos poliméricos avaliados observa-se que, com o aumento do HLB destes tensoativos e usando-se o mesmo solvente no preparo da formulação (Tabela 9: NP18, NP40 e NP80), ocorreu um aumento na eficiência da formulação com a diminuição do volume de espuma formado. Este comportamento indica que, ao aumentar a polaridade do tensoativo, ocorre a formação de um meio mais heterogêneo, tendo como consequência a destruição do filme líquido de petróleo formado na espuma, tal qual observado por Rezende e colaboradores (2011) em seu trabalho.

No caso dos demais tensoativos, (NP95 e NP150 – Tabela 10) a baixa eficiência da formulação preparada com o tensoativo NP150 pode ser atribuída ao meio solvente utilizado para o preparo de sua formulação. Em termos de parâmetro de solubilidade, os meios solventes 75% de querosene/25% de BuOH e 25% de querosene/75% de BuOH possuem, respectivamente, valores próximos a 17,9 e 21,5 MPa^{1/2}, tendo em vista que os parâmetros de solubilidade dos solventes são: querosene (estimado abaixo de 16 MPa^{1/2}) e BuOH = 23,3 MPa^{1/2} (Brandrup, J.; *et. al*, 1999). Assim, pode ser observado que o meio solvente que possui maior teor de BuOH em sua composição apresentou parâmetro de solubilidade ou próxima do limite superior ou fora da faixa estimada para o meio petróleo 16-21 MPa^{1/2} (Aguiar, 2013), indicando assim que o sistema não teria boa difusão neste meio.

Assim, pode-se concluir que, para esta família de tensoativos (à base de nonilfenol etoxilado) o aumento da polaridade deste tensoativo aumentou sua eficiência na redução da espuma formada em petróleo. Também, que o aumento da polaridade do meio solvente acarretou na melhor difusão destes tensoativos no meio petróleo, até um valor limite, dentro da faixa de parâmetro de solubilidade do próprio petróleo, mostrando que o parâmetro de solubilidade do meio solvente pode ser um dos critérios usados na formulação de um antiespumante.

Com a finalidade de se avaliar a influência de outros meios solventes, foi variada a proporção Querosene/BuOH e foi utilizado o solvente butilglicol, de parâmetro de solubilidade menor do que o álcool (19,4 MPa^{1/2} (Brandrup, J.; *et. al*, 1999). As Figuras 37 e 38 e as Tabelas 11 e 12 mostram os resultados

obtidos. Para estes testes foi selecionado o tensoativo que apresentou melhor eficiência como antiespumante, ou seja, o NP95 (Tabela 10).

Analisando-se os resultados obtidos foi possível observar que as misturas de solventes 25 % Solbrax Eco/ 75 % ButOH e 25 % Querosene/ 75 % ButOH, que possuem parâmetro de solubilidade 21,5 MPa¹², fora da faixa de parâmetro de solubilidade do meio petróleo, também apresentaram baixa eficiência na diminuição de espuma formada.

Pode ser observado também que os melhores resultados foram obtidos para aqueles meios solventes de parâmetro de solubilidade entre 16,7 e 19,7 MPa^{1/2}, porém não foi possível justificar o comportamento das formulações preparadas somente por meio desses parâmetros de solubilidade, pois houve variação de comportamento neste intervalo.

O que se conclui dos ensaios realizados até o momento é que, para esta família de tensoativos usados nesta Dissertação, existe uma faixa de parâmetro de solubilidade ideal do meio solvente para a obtenção de sistemas com certa eficiência na redução do volume de espuma formada em petróleo. Porém, a análise de outras propriedades dessas formulações faz-se necessária para avaliar os diferentes comportamentos observados dentro da faixa de parâmetro de solubilidade do meio solvente (16,7 e 19,7 MPa^½).



Figura 38: Formação de espuma no petróleo na presença da formulação do tensoativo NP95 em diferentes meios solventes, à base de solbrax

Fonte: Elaborado pelo autor

	Altura da	Eficiência	δ (MPa ^½) ^(b)
Formulação ^(a)	espuma (%v/v)	(%)	(Mist. Solv.)
Branco	155,12	0	
NP95 (Solbrax Eco+ButOH - 75:25)	144,12	7,04	17,9
NP95 (Solbrax Eco+ButOH - 50:50)	126,60	18,34	19,7
NP95 (Solbrax Eco+ButOH - 25:75)	147,73	4,71	21,5
NP95 (Solbrax Eco+Butilglicol - 75:25)	114,69	26,02	16,7
NP95 (Solbrax Eco+Butilglicol - 50:50)	140,33	9,49	17,7
NP95 (Solbrax Eco+Butilglicol - 25:75)	138,86	10,44	18,6

Tabela 11: Formação de espuma no petróleo na presença da formulação do tensoativo NP95 em diferentes meios solventes, à base de solbrax

Fonte: Elaborado pelo autor

^(a) Concentração de formulação de antiespumante utilizada nos testes = 100 ppm; ^(b) Parâmetro de solubilidade da mistura de solventes utilizada nas formulações.

^(b) Cálculo realizado pela média aritmética dos parâmetros de solubilidade dos solventes puros. Solbrax (estimado em 16 Mpa^{1/2}); BuOH = 23.3 Mpa^{1/2}; Butilglicol = 19,4 Mpa^{1/2}.

Figura 39: Formação de espuma no petróleo na presença da formulação do tensoativo NP95 em diferentes meios solventes, à base de querosene



Fonte: Elaborado pelo autor
	Altura da	Eficiência	δ (MPa ^½) ^(b)
Formulação ^(a)	espuma (%v/v)	(%)	(Mist. Solv.)
Branco	155,12	0	
NP95 (Querosene+ButOH - 75:25)	128,76	16,95	17,9
NP95 (Querosene +ButOH - 50:50)	153,13	1,23	19,7
NP95 (Querosene +ButOH - 25:75)	153,37	1,08	21,5
NP95 (Querosene +Butilglicol - 75:25)	151,56	2,24	16,7
NP95 (Querosene +Butilglicol - 50:50)	154,69	0,22	17,7
NP95 (Querosene +Butilglicol - 25:75)	135,50	12,60	18,6

Tabela 12: Formação de espuma no petróleo na presença da formulação do tensoativo NP95 em diferentes meios solventes, à base de guerosene

Fonte: Elaborado pelo autor

^(a) Concentração de formulação de antiespumante utilizada nos testes = 100 ppm;

^(b) Parâmetro de solubilidade da mistura de solventes utilizada nas formulações. Cálculo realizado pela média aritmética dos parâmetros de solubilidade dos solventes puros. Querosene (estimado em 16 Mpa ^½); BuOH = 23.3 Mpa ^½; Butilglicol = 19,4 Mpa ^½.

Wylde (2010) relatou que os ésteres fosfatos possuem boa eficiência como aditivos antiespumantes, já que estes irão atuar aumentando a taxa de drenagem do líquido através do canal de Plateau (Ross, *et al.* 1955). Portanto, foram realizados testes de eficiência de espuma com o Ultranex®NP 95, utilizando o produto fosfato de tributila como solvente, na proporção 50:50 (Figura 40).



Figura 40: Teste de espuma com o Ultranex®NP 95 e o solvente Tributilfosfato

Fonte: Elaborado pelo autor

A utilização do fosfato de tributila como solvente aumentou a eficiência do Ultranex®NP 95, reduzindo o volume de espuma formada no petróleo em 37 %, ficando esta próxima do padrão de antiespumante de baixo teor de silício utilizado atualmente. Como o fosfato de tributila possui parâmetro de solubilidade 16,4 MPa^{1/2} (Brandrup, J.; *et. al*, 1999), se enquadrando na faixa do parâmetro de solubilidade do petróleo, ele apresenta boa difusão do tensoativo no meio, além de aumentar a taxa de drenagem do líquido no canal de Plateau, ocasionando uma diminuição da espuma formada.

5.6. DETERMINAÇÃO DAS TENSÕES SUPERFICIAIS/INTERFACIAIS

A presença da energia coesiva entre as moléculas que constituem sólidos e líquidos irá fazer com que estes possuam uma tensão superficial. As moléculas presentes na interface líquido-ar sofrem uma força de atração que não é igual em todas as direções, resultando em um excesso de energia, definido como tensão superficial (Shaw, 1975).

As moléculas polares, por possuírem forças de atração intermoleculares altas, irão possuir uma tensão superficial maior, quando comparada com as moléculas apolares, já que estas possuem as forças de van der Waals como forças intermoleculares.

As moléculas presentes na interface de dois líquidos imiscíveis também irão sofrer a ação dessas forças descritas acima, porém com uma intensidade menor.

Os valores das tensões superficiais e interfaciais foram obtidos pelo método da placa de Wilhelmy, no item 4.3.6. O petróleo puro apresentou uma tensão superficial 29,72 mN/m. E foram feitas as medidas de tensão superficial dos seguintes sistemas e os valores estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

- Tensoativos Ultranex®NP18, 40, 80, 95 e 150 puros;
- Solução Ultranex®NP18 + querosene (1:1)
- Solução Ultranex®NP40 + querosene (1:1)
- Solução Ultranex®NP80 + querosene (1:1)
- Solução Ultranex®NP95 + querosene:butanol (25:75), na proporção tensoativo e mistura de solventes 1:1;

- Solução Ultranex®NP95 + querosene:butanol (50:50), na proporção tensoativo e mistura de solventes 1:1;
- Solução Ultranex®NP95 + querosene:butilglicol (25:75), na proporção tensoativo e mistura de solventes 1:1;
- Solução Ultranex®NP95 + querosene:butilglicol (50:50), na proporção tensoativo e mistura de solventes 1:1;
- Solução Ultranex®NP95 + Fosfato de tributila (1:1)

As medidas das tensões interfaciais foram feitas para os sistemas petróleo/ soluções citadas anteriormente.

A solução de Ultranex®NP95 com o fosfato de tributila como solvente, apresenta tensão superficial igual a 30,33 mN/m e tensão interfacial com o petróleo de 31,91 mN/m.

Tabela	13:	Tensão	superficial	dos t	tensoativos	puros;	Tensão	superficial	da solu	ução c	de aditivo
Tensão	inte	rfacial p	etróleo-sol	ução (de tensoativ	/0					

Tensoativo	TSF tensoativo puro (mN/m)	TSF solução tensoativo (mN/m)	TIF petróleo-solução tensoativo (mN/m)
Ultranex®NP18ª	31,50	26,50	27,34
Ultranex®NP40 ^a	32,57	24,80	31,14
Ultranex®NP80 ^a	34,50	23,58	31,56
Ultranex®NP95 [♭]	34,14	23,69	31,64
Ultranex®NP150°	36,66	26,33	30,99

Fonte: Elaborado pelo autor

^(a) Em querosene, na proporção tensoativo:solvente (50:50);

^(b) Na mistura de solventes Quer:BuOH (75:25), na proporção tensoativo:mistura de solventes (50:50);

^(c) Na mistura de solventes Quer:BuOH (25:75), na proporção tensoativo:mistura de solventes (50:50);

Meio solvente para o tensoativo NP95	TSF solução tensoativo (mN/m)	TIF petróleo-solução tensoativo (mN/m)
Querosene:But (75:25)	23,69	31,64
Querosene:But (50:50)	25,51	31,48
Querosene:Butilg (75.25)	25,59	31,96
Querosene:Butilg (50:50)	25,02	29,86
Querosene:But (75:25) Querosene:But (50:50) Querosene:Butilg (75.25) Querosene:Butilg (50:50)	23,69 25,51 25,59 25,02	31,64 31,48 31,96 29,86

Tabela 14: Tensão superficial da solução do tensoativo NP95 em diferentes meios solventes e tensão interfacial destas soluções e o petróleo à base de querosene

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir desses valores de tensão superficial/interfacial, é possível calcular os coeficientes de entrada (E), de espalhamento (S) e de formação de ponte (B), de acordo com as Equações (1), (2) e (3), mostrada na Revisão Bibliográfica desta Dissertação. Nestas Equações, σ_{AW} é a tensão superficial do petróleo sem aditivo (puro); σ_{OW} é a tensão interfacial da solução do tensoativo e o petróleo puro; e σ_{OA} é a tensão superficial da solução do tensoativo. Os valores dos coeficientes encontram-se nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 19. Obencientes de entrada, de espainamento e de formação de ponte dos tensoativos						
Tensoativo	E (mN/m)	S (mN/m)	B (mN/m)			
Ultranex®NP18ª	30,56	-24,12	928,50			
Ultranex®NP40 ^a	36,06	-26,22	1237,94			
Ultranex®NP80 ^b	37,70	-25,42	1323,30			
Ultranex®NP95 ^b	37,76	-25,61	1323,15			
Ultranex®NP150 ^c	34,18	-27,66	1150,39			

Tabela 15: Coeficientes de entrada, de espalhamento e de formação de ponte dos tensoativos

Fonte: Elaborado pelo autor

^(a) Em querosene, na proporção tensoativo:solvente (50:50);

^(b) Na mistura de solventes Quer:BuOH (75:25), na proporção tensoativo:mistura de solventes (50:50);

^(c) Na mistura de solventes Quer:BuOH (25:75), na proporção tensoativo:mistura de solventes (50:50);

Meio solvente para o tensoativo NP95	E (mN/m)	S (mN/m)	B (mN/m)		
Querosene:But (75:25)	37,67	-25,61	1323,15		
Querosene:But (50:50)	35,69	-27,27	1223,51		
Querosene:Butilg (75.25)	36,09	-27,83	1249,87		
Querosene:Butilg (50:50)	34,58	-25,18	1148,90		

Tabela 16: Coeficientes de entrada, de espalhamento e de formação de ponte do NP95 em diferentes meios solventes à base de guerosene

Fonte: Elaborado pelo autor

Foram calculados também os coeficientes de entrada, de espalhamento e de formação de ponte para o aditivo padrão antiespumante convencional que foram, 38,14; -24,20 e 1337,22, respectivamente.

Como pode ser observado na Tabela 10, o tensoativo que apresentou melhor eficiência como antiespumante com o querosene como solvente, foi o Ultranex®NP95, e é possível observar que este também apresentou o melhor coeficiente de entrada (Tabela 15), valor esse muito próximo do valor do sistema formado pelo tensoativo Ultranex®NP80. Esse comportamento mostra que além de possuir um coeficiente de entrada alto, ele também se difunde bem pelo filme da espuma, ocasionando a sua instabilidade, resultando na sua eficiência como quebrador de espuma.

O tensoativo que apresentou menor coeficiente de entrada foi o Ultranex®NP18, assim também como o pior coeficiente de formação de ponte, condizendo com a sua menor eficiência como antiespumante, quando comparado com o tensoativo Ultranex®NP95. Isso pode ser resultado do tamanho de cadeia hidrofílica do Ultranex®NP18 ser menor que os outros tensoativos analisados. Foi possível também observar que o padrão convencional possui valores de coeficiente de entrada e de formação de ponte maior que dos tensoativos estudados nessa Dissertação, podendo ser este um indicativo de ser menos efetivo que padrão antiespumante convencional.

Avaliando-se a influência do meio solvente no preparo das formulações, observou-se que o tensoativo Ultranex® NP95 na mistura de solventes Querose:Butanol (75:25) apresentou a melhor eficiência como antiespumante (Tabela 12), assim também como o maior coeficiente de entrada e de formação de ponte dentre as variações de solventes estudadas (Tabela 16).

Os mesmos ensaios foram realizados para as formulações preparadas com o tensoativos NP95 e as misturas compostas com o solvente Solbrax (Tabelas 17 e 18).

Analisando os resultados dos coeficientes de entrada, espalhamento e de formação de ponte nos solventes querosene e solbrax eco (Tabelas 16 e 18), foi possível observar que apesar da formulação Ultranex® NP95+quer:but (75:25) (na proporção tensoativo:mistura de solventes [1:1]) possuir coeficientes de entrada e de formação de ponte (37,67 e 1323,15 mN/m, respectivamente) maiores do que aqueles observados para a formulação Ultranex® NP95+solb:butilg (75:25) (na proporção tensoativo:mistura de solventes [1:1]), que possui coeficiente de entrada e de formação de ponte 35,13 e 1202,31 mN/m, respectivamente, a formulação contendo querosene apresentou uma eficiência de 16,95% (Tabela 12) e a formulação contendo o solbrax eco apresentou uma eficiência de 26,02% (Tabela 11). Esses resultados mostram que a medida da tensão e do cálculo dos coeficientes de entrada e de formação de ponte, não devem ser os únicos a serem considerados, já que não foram dados suficientes para explicar a performance de todos os aditivos utilizados no teste de formação de espuma.

Mistura de solventes para o tensoativo NP95	TSF solução tensoativo (mN/m)	TIF petróleo-solução tensoativo (mN/m)
Solbrax eco:But (75:25)	27,25	_a
Solbrax eco:But (50:50)	27,84	_a
Solbrax eco:Butilg (75.25)	26,78	32,19
Solbrax eco:Butilg (50:50)	25,49	29,49

 Tabela 17: Tensão superficial da solução do tensoativo NP95 em diferentes meios solventes à base de Solbrax

Fonte: Elaborado pelo autor

^(a) Não foi possível medir a tensão interfacial, pois não houve formação de interface;

Tensoativo	E (mN/m)	S (mN/m)	B (mN/m)
Solbrax eco:But (75:25)	_a	_ a	_ a
Solbrax eco:But (50:50)	_ a	_ a	a
Solbrax eco:Butilg (75.25)	35,13	-29,25	1202,31
Solbrax eco:Butilg (50:50)	33,72	-25,26	1103,20

 Tabela 18: Coeficientes de entrada, de espalhamento e de formação de ponte do NP95 em diferentes meios solventes à base de Solbrax

Fonte: Elaborado pelo autor

^(a) Não foi possível calcular os coeficientes de entrada, saída e formação de ponte, pois não foi possível calcular a tensão interfacial Petróleo/Ultranex NP95+sol:but (75,25) e do Petróleo/Ultranex NP95+sol:but (50:50), porque não houve formação de interface.

Para a realização dos testes de tensão interfacial do petróleo com os aditivos Ultranex® NP95+solbrax eco:butanol (75:25) e Ultranex® NP95+ solbrax eco:butanol (50:50), ambos na concentração tensoativo+mistura de solventes 50:50 (Tabela 17), não houve a formação de interface, não sendo possível obter os valores de tensão interfacial e, consequentemente, não sendo possível calcular os coeficientes de entrada, de espalhamento e de formação de ponte. Isso pode ter ocorrido pelo fato do butanol atuar melhorando a afinidade do solbrax eco com o meio petróleo, fazendo com que o tensoativo ficasse mais disperso no meio petróleo, auxiliando assim no aumento da eficiência desse aditivo, diminuindo a altura de formação de espuma (Tabela 11).

A melhora na eficiência para os aditivos Ultranex NP95+solbrax eco:butilglicol (75:25) e Ultranex NP95+solbrax eco:butilglicol (50:50), ambos na concentração tensoativo+mistura de solventes 50:50 (Tabela 11), quando comparada à eficiência ao se utilizar o querosene como solvente (Tabela 12), também pode ser atribuída à atuação do butilglicol melhorando também a afinidade da mistura de solventes com o meio petróleo, aumentando a eficiência do aditivo, resultando na diminuição da altura da espuma. Portanto, foi possível observar que para a variação da quantidade de álcool e do butilglicol, os aditivos com o solvente solbrax eco (Tabela 11) apresentou eficiência melhor que os aditivos com o solvente querosene (Tabela 12).

Já a solução de Ultranex®NP95 e o solvente Fosfato de tributila apresentou coeficiente de entrada, de formação de ponte e de espalhamento

de 31,30; 981,63 e -31,52, respectivamente. Esses valores indicam que essa solução não possui boa atividade superficial, quando comparada com as outras soluções estudadas, mostrando que o fosfato de tributila, utilizado como solvente vai desestabilizar a espuma porque possui a habilidade de aumentar a taxa de drenagem do líquido intersticial diminuindo assim a quantidade de espuma formada, como relatado por Ross e colaboradores (1955).

Esses resultados sugerem que é preciso avaliar diferentes parâmetros para selecionar uma formulação que irá apresentar eficiência como antiespumante, sendo isso atribuído à complexidade do sistema de espuma oleosa (Blázquez, *et al.*, 2016).

5.7. Avaliação da influência das formulações de antiespumantes na separação de emulsões água/petróleo (*Bottle test*)

As emulsões sintéticas de água/petróleo tiveram o teor de água incorporada determinada por Karl Fisher. Em média, o teor de água incorporada após o preparo das emulsões sintéticas foi de 52.1%. A avaliação da estabilidade da emulsão sintética, sem a adição de aditivo, mostrou que esta permaneceu estável no tempo de teste (70 minutos), não sendo observada separação das fases água-óleo durante este período.

As melhores formulações com função antiespumante foram submetidas ao teste de separação gravitacional, a fim de certificar-se que as mesmas não atuam como estabilizantes da emulsão água/óleo.

Os resultados dos testes de desemulsificação contendo um padrão cedido pelo CENPES/Petrobras e as formulações selecionadas encontram-se apresentados na Figura 41 e Tabela 19.



Figura 41: Avaliação da influência das formulações aplicadas como antiespumante na estabilização da emulsão água/óleo 26°API á 50°C.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 19: Ta	ibela da avalia	ção da influência das fo	rmulações aplicadas	como antiespumante
na estabilizaçã	io da emulsão	água/óleo 26 °API á 50	°C	
Tempo	Padrão	Ultranex NP95	Ultranex NP95	Ultranex NP95 +

rempo	Faurao	Ultranex NP95	Ultranex NP95	Ultranex NP95 +
	Desemulsificante ^a	+ Tributil (1:1) ^b	+ (quer:BuOH	(solb:butilglicol
			[75:25]) ^b	[75:25]) ^b
5	0	0	0	0
10	34	24	20	16
15	73	74	62	52
20	92	94	98	86
25	97	100	100	100
30	100	100	100	100
35	100	100	100	100
45	100	100	100	100
55	100	100	100	100
65	100	100	100	100

Fonte: Elaborado pelo autor

^(a) Concentração de Padrão Desemulsificante utilizada em campo. Concentração = 50 ppm;
 ^(b) Formulações utilizadas, na concentração de 100 ppm, mais Padrão Desemulsificante utilizado em campo, na concentração de 50 ppm;

Ao analisar a Figura 40 observa-se que, de um modo geral, todas formulações, quando adicionadas em conjunto com o Padrão Desemulsificante, favoreceram a quebra da emulsão água/petróleo. Assim também como todas as formulações testadas com o Padrão Desemulsificante aceleraram ligeiramente o processo de separação da água, já que no tempo de 25 minutos, já havia ocorrido 100 % de separação, enquanto que com o Padrão Desemulsificante puro os 100 % de quebra só foram alcançados no tempo de 30 minutos. Isso indica que os produtos que apresentaram a melhor eficiência como antiespumante não interferiram negativamente na eficiência do Padrão Desemulsificante utilizado em campo, podendo ser aplicados juntamente com este produto.

6 CONCLUSÕES

- Os tensoativos que possuem querosene como solvente possuem melhor eficiência na redução da altura da espuma do que o solbrax eco como solvente, mostrando que a fase oleosa auxilia na migração das moléculas do tensoativo para o filme líquido presente na espuma, que é influenciada pela solubilidade no meio petróleo.

- O aumento do HLB do tensoativo, ao utilizar o mesmo solvente no preparo da formulação, resulta no aumento da eficiência da formulação (redução da espuma formada), mostrando que o aumento da hidrofilicidade do tensoativo, levará a formação de um meio heterogêneo, contribuindo, assim para a destruição do filme líquido do petróleo formado na espuma.

- O parâmetro de solubilidade pode ser um critério a ser considerado ao se criar uma formulação antiespumante, já que as misturas de solventes que apresentaram parâmetro de solubilidade fora da faixa do parâmetro do petróleo, não propiciaram boa eficiência do aditivo antiespumante.

- O fosfato de tributila, utilizado como solvente, auxilia na desestabilização da espuma, provavelmente, por possuir a habilidade de aumentar a taxa de drenagem do líquido intersticial. Este comportamento ficou evidenciado pela eficiência de quebra de espuma próxima ao padrão antiespumante de baixo teor utilizado em campo.

- Os coeficientes de entrada e de formação de ponte, calculados a partir das tensões superficiais das soluções dos tensoativos e das tensões interfaciais das soluções de tensoativos/petróleo, também se mostraram importantes na escolha do aditivo, porém também mostraram não ser o único parâmetro a ser utilizado na escolha dos aditivos como antiespumante. Portanto, a escolha do aditivo como antiespumante, deve ser uma combinação de fatores favoráveis para ocasionar a diminuição na altura da espuma formada. - Os aditivos com melhor eficiência como antiespumante não influenciaram negativamente na eficiência do Padrão Desemulsificante utilizado em campo, mostrando que podem ser aplicados juntamente com esse produto.

7 SUGESTÕES

- Avaliar o comportamento interfacial destes sistemas através da reologia interfacial empregando diferentes métodos, tais como: anel bicônico e o método da gota pendente.

- Avaliar outros tensoativos, se possível com o mesmo HLB que o Ultranex NP95.

- Avaliar outros ésteres fosfatos como solvente.

- Avaliar outras concentrações de aditivo.

- Avaliar a ação dos aditivos na lamela da espuma através de microscopia óptica.

- Estudar como as formulações afetam o estado de agregação dos asfaltenos.

REFERÊNCIAS

ADIL, I.; MAINI, B.B. Role of asphaltenes in foamy oil flow. **Journal of Canadian Petroleum Technology**,Calgary, v. 46, n. 4, p. 18-23, 2007. DOI: 10.2118/07-04-01. Disponível em: < https://www.onepetro.org/journalpaper/PETSOC-07-04-01>. Acesso em: 8 set. 2016.

AGUIAR, J. I. S. **Desenvolvimento de novas metodologias para análise de frações pesadas de petróleo**. 2013. 129 f. Dissertação de Mestrado. Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em:

<https://minerva.ufrj.br/F/VYRSCAD896U6MC4THDCHHJ871Y8LI55N74FSPE LQX9YK717QU638226?func=service&doc_library=UFR01&doc_number=0007 92057&line_number=0001&func_code=WEB-BRIEF&service_type=MEDIA>. Acesso em: 15 ago. 2016

ÁLVAREZ, L.; DÍAZ, M. E.; MONTES, F. J.; GALÁN, M. A. Langmuir technique and Brewster angle microscope studies of the interfacial behavior of bitumen, asphaltenes and maltenes at the air–water interface. I. Effect of different spreading solution volumes. **Fuel**, [S.I.], v. 89, p. 691–702, 2010. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.08.036. Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0016236109003950>. Acesso em: 8 set. 2016.

ANDRIOT, M.; DEGROOT, J. V. JR.; MEEKS, R. **Silicones in Industrial Applications, Inorganic Polymers**. [S.I.]. ed. R De Jaeger and M Gleria. Nova Science Publishers, 2007. 106 p.

BLÁZQUEZ, C.; DALMAZZONE, C.; EMOND, E., SCHNEIDER, S. Crude Oil Foams: Testing and Ranking of Antifoams with the Depressurization Test. **Energy Fuels**, São Diego, v. 31, p. 1285–1294, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02567. Disponível em:<http://pubs.acs.org/doi/abs/ 10.1021/acs.energyfuels.6b02567>. Acesso em: 11 jan. 2017. BLÁZQUEZ, C.; DALMAZZONE, C.; EMOND, E., SCHNEIDER, S. Crude oil foams. Part 1 – A novel methodology for studying non-aqueous foams formed by depressurization. **Fuel**, [S. I.], v. 171, p. 224–237, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.092. Disponível em:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115012806>. Acesso em: 12 ago. 2016.

BLÁZQUEZ, C.; EMOND, E.; SCHNEIDER, S.; DALMAZZONE, C.; BERGERON, V. Non-Aqueous and crude oil foams. **Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles,** Rueil-Malmaison, v. 69, n. 3, p. 467-479, 2014. DOI: 10.2516/ogst/2013186. Disponível em: < https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2014/03/ogst130052/ogst13 0052.html>. Acesso em: 13 jul. 2016.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4.ed. Nova lorque. Jonh Wiley & Sons, 1999. 2250 p.

CALLAGHAN, I.C.; MCKECHNIE, A.L.; RAY, J.E.; WAINWRIGHT, J.C. Identification of crude oil components responsible for foaming. **Society of Petroleum Engineers Journal**, [S. I.], v. 25, n. 2, p. 171-175, 1985. DOI: 10.2118/12342-PA. Disponível em: https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-12342-PA>. Acesso em: 15 ago. 2016

CALLAGHAN IC. **Foams: physics, chemistry and structure,** Berlim. Editor Wilson AJ. Springer, 1989. 233 p. DOI: 10.1007/978-1-4471-3807-5_7. Disponível em: < https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-3807-5_7>. Acesso em: 13 jul. 2016.

CHIN, R.W.; INLOW, H.L.; KEJA, T.; HEBERT, P.B.; BENNETT, J.R.; YIN, T.C. Chemical defoamer reduction with new internals in the Mars TLP Separators. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1999, Texas. Anais: SPE paper 56705, Texas: Society of Petroleum Engineers, 1999, p. 1-5. DOI: 10.2118/56705-MS. Disponível em: < https://www.onepetro.org/ conferencepaper/SPE-56705-MS>. Acesso em: 08 set. 2016.

COHEN-ADDAD, S.; HOHLER, L.; PITOIS, O. Flow in foams and flowing foams. Annual Review of Fluid Mechanics, Nova lorgue, v. 45, p. 241-67, 2013. DOI: 10.1146/annurev-fluid-011212-140634. Disponível em: < http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-fluid-011212-140634>. Acesso em: 27 jun. 2016.

COSTA, J. A. Preparo e avaliação da estabilidade de nanoemulsões à base de solbrax e polióxidos. 2009. 192 f. Dissertação de Mestrado. Ciências. em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009. Disponível em: < https://minerva.ufrj.br/F/913TI564G2S6FRDT56IXN2DALBH2JFIAKGT9DRS74 29PRCBUCK-28435?func=service&doc_library=UFR01&doc_number= 000748910 & line number=0001 & func code=WEBBRIEF & service type= MEDIA>. Acesso em: 01 set. 2016.

DENKOV, N. D. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams. Langmuir, Washington, v. 20, p. 9463-9505, 2004. DOI: 10.1021/la0496760. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la049676o>. Acesso em: 26 jun. 2016.

DENKOV, N. D.: MARINOVA, K. G.: TCHOLAKOVA, S. S. Mechanistic understanding of the modes of action of foam control agents. Advances in Colloid and Interface Science, Washington, v. 206, p. 57–67, 2014. DOI: 10.1016/j.cis.2013.08.004. Disponível em: <

FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Influence of nonionic surfactants on the surface and interfacial film properties of asphaltenes investigated by Langmuir balance and Brewster Angle Microscopy. **Langmuir**, Washington, v. 26, p. 10497–10505, 2010. DOI: 10.1021/la100258h. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la100258h>. Acesso em: 8 set 2016.

FIGUEREDO, R. C. R.; RIBEIRO, F. A. L.; SABADINI, E. Ciência de espumas – Aplicação na extinção de incêndio. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 126-130, 1999. DOI: 10.1590/S0100-40421999000100019. Disponível em: < http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v22n1/1146.pdf>. Acesso em: 01 set. 2016.

FØRDEDAL, H.; SCHILDBERG, Y.; SJÖBLOM, J.; VOLLE, J-L. Crude oil emulsions in high electric fields as studied by dielectric spectroscopy. Influence of interaction between commercial and indigenous surfactants. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. I.], v. 106, p. 33-47, 1996. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03354-8. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/0927775795033548>. Acesso em: 31 ago. 2016.

FRAGA, A. K.; SOUZA, L. F. I.; MAGALHÃES, J. R.; MANSUR C. R. E. Development and evaluation of oil in water nanoemulsions based on polyether silicone as demulsifier and antifoam agents for petroleum. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. I.], v. 40889, p. 1-9, 2014. DOI: 10.1002/app.40889. Disponível em: <

http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.40889/abstract>. Acesso em: 13 jul. 2016.

FRAGA, A. K.; SANTOS, R. F.; MANSUR, C. R. E. Evaluation of the efficiency of silicone polyether additives as antifoams in crude oil. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. I.], v. 124, p. 4149–4156, 2012. DOI: 10.1002/app.35394. Disponível em: < http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.35394/abstract> Acesso em: 13 abr. 2016. FRAGA, A. K.; REZENDE, D. A.; SANTOS, R. F.; MANSUR, C. R. E. Method to evaluate foaming in petroleum. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, [S. I.], v. 5, n. 1, p. 25-33, 2011. DOI: 10.5419/bjpg2011-0004. Disponível em: < http://www.portalabpg.org.br/bjpg/index.php/bjpg/article/viewFile/161/160>. Acesso em: 01 set. 2016.

FRAGA, A. K; **Avaliação da eficiência de antiespumantes à base de silicone poliéter como inibidores de espuma em petróleo**. 2010. 109 f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2010. Rio de Janeiro. Disponível em: <

https://minerva.ufrj.br/F/1XD9B4V99FKMPNI7KVBP4V82HB4A4655I7MKYE28 XRP9UXMECY-

40774?func=service&doc_library=UFR01&doc_number=000744519&line_numb er=0001&func_code=WEB-BRIEF&service_type=MEDIA>. Acesso em: 13 abr. 2016.

GARRETT, P. R. Defoaming: Antifoams and mechanical methods. **Colloid and Interface Science**, [S. I.], v. 20, p. 81–91, 2015. DOI:

10.1016/j.cocis.2015.03.007. Disponível em: <

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029415000229>. Acesso em: 24 mar. 2016.

GEORGE, D. S.; HAYAT, O.; KOVSCEK, A. R. A microvisual study of solutionsgas-drive mechanisms in viscous oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S. I.], v. 46, p. 101-119, 2005. DOI: 10.1016/j.petrol.2004.08.003. Disponível em: <

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410504001251>. Acesso em: 13 abr. 2016.

GREAT Vista Chemicals. Disponível em:

<http://www.greatvistachemicals.com/industrial_and_specialty_chemicals/tributy l_phosphate.html> Acesso em: 25 de jul. 2017.

HONSE, S. O.; FERREIRA, S. R.; MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F. Separation and characterization of asphaltenic subfractions. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 35, p. 1991-1994, 2012. DOI: 10.1590/S0100-40422012001000019. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012001000019>. Acesso em: 24 mar. 2016.

HUANG, D. D.; NIKOLOV, A.; WASAN, D. T. Foams: Basic properties with application to porous media. **Langmuir**, Washington, v. 2, p. 673-677, 1986. DOI: 10.1021/la00071a027. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00071a027>. Acesso em: 13 abr. 2016.

JOSHI, K. S.; JEELANI, S. A. K.; BLICKENSTORFER, C.; NAEGELI, I.; OLIVIERO, C.; WINDHAB, E. J. Nonionic block copolymer antifoams. **Langmuir**, Washington, v. 22, p. 6893-6904, 2006. DOI: 10.1021/la0600797. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0600797>. Acesso em: 13 abr. 2016.

KARAKASHEV, S. I.; GROZDANOVA, M. V. Foams and antifoams. Advances in Colloid and Interface Science, [S. I.], v. 176–177, p. 1–17, 2012. DOI: 10.1016/j.cis.2012.04.001. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868612000619> Acesso em: 01 set. 2016.

KHOSHANDAM, A.; ALAMDARI, A. Kinetics of asphaltene precipitation in a heptane-toluene mixture. **Energy & fuels**, Washington, v. 24, p. 1917-1924, 2010. DOI: 10.1021/ef9012328. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef9012328> Acesso em: 13 jul. 2016.

KOEHLER, S. A., Foam Drainage. Em: Editor Paul Stevenson. **Foam Engineering: Fundamentals and Applications**; Chichester, John Wiley and Sons, 2012. 530 p. ISBN: 978-0-470-66080-5 LIU, Y.; WU, Z.; ZHAO, B.; LI, L.; LI, R. Enhancing defoaming using the foam breaker with perforated plates for promoting the application of foam fractionation. **Separation and Purification Technology**, [S. I.], v. 120, p. 12– 19, 2013. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.09.021. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613005583>. Acesso em: 23 mar. 2016.

LOBATO, M. D.; PEDROSA, J. M.; MÖBIUS, D.; LAGO, S. Optical characterization of asphaltenes at the air-water interface. **Langmuir**, Washington, v. 25, p. 1377-1384, 2009. DOI: 10.1021/la803431k. Disponível em: < pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la803431k>. Acesso em: 13 abr. 2016.

LOBATO, M. D.; PEDROSA, J. M.; HORTAL, A. R.; MARTÍNEZ-HAYA, B.; LEBRÓN-AGUILAR, R.; LAGO, S. Characterization and Langmuir film properties of asphaltenes extracted from Arabian light crude oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, [S. I.], v. 298, p. 72–79, 2007. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.12.011. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706009368>. Acesso em: 23 mar. 2016

LOBATO, M. D.; PEDROSA, J. M.; LAGO, S. Effects of block copolymer demulsifiers on langmuir films of heavy and light crude oil asphaltenes. **Energy Fuel**, Washington, v. 28, p. 745–753, 2014. DOI: 10.1021/ef402055v. Disponível em: < pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef402055v>. Acesso em: 05 abr. 2016.

LUCAS, E.; BLUMA, G. S.; MONTEIRO, E.; **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, Rio de Janeiro. Editora E-papers, 2001, 366 p. ISBN: 85-87922-25-4. MARCANO, L.; GUTIERREZ, X.; PEREZ, B.; MARTÍNEZ, E. Effect of some physicochemical variables on the formation and stability of foam in an oil-air system and their correlation with the formation of foamy crude oil. In: Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 2009, Cartagena de Indias. **Anais: SPE paper 123060**, Cartagena de Indias: Society of Petroleum Engineers, 2009. p. 1-5. Caribe. DOI: 10.2118/123060-MS. Disponível em: <

https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/fr/articles/ogst/ref/2014/03/ogst130052/ogst1 30052.html>. Acesso em: 10 jul. 2016.

MARTÍNEZ-PALOU, R.; MOSQUEIRA, M. L.; ZAPATA-RENDÓN, B.; MAR-JUÁREZ, E.; BERNAL-HUICOCHEA, C.; CLAVEL-LÓPEZ, J. C.; ABURTO, J. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S. I.], v. 75, p. 274–282, 2011. DOI: 10.1016/j.petrol.2010.11.020. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410510002640>. Acesso em: 01 set. 2016.

MERIEM-BENZIANE, M.; ABDUL-WAHAB, S. A.; BENAICHA, M.; BELHADRI, M. Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow. **Fuel**, [S. I.], v. 95, p. 97–107, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.10.007. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111006247>. Acesso em: 25 jul. 2016.

MOHAMMED, R. A.; BAILEY, A. I.; LUCKHAM, P. F.; TAYLOR, S. E. Dewatering of crude oil emulsions 1. Rheological behaviour of the crude oilwater interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. I.], v. 80, p. 223-235, 1993. DOI: 10.1016/0927-7757(93)80202-P. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/092777579380202P>. Acesso em: 25 jul. 2016. MORRISON, I. D. Ross's rule: Sydney Ross and the phase diagram. **Colloids** and **Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. I.], v. 118, p. 257-261, 1996. DOI: 10.1016/0927-7757(93)80202-P. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775796036904>. Acesso em: 31 ago. 2016.

POINDEXTER, M. K.; ZAKI, N. N.; KILPATRICK, P. K.; MARSH, S. C.; EMMONS, D. H. Factors contributing to petroleum foaming 1, Crude oil systems. **Energy and Fuels**, Washington, v. 16, p. 700- 710, 2002. DOI: 10.1021/ef010224i. Disponível em: < pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef010224i>. Acesso em: 31 ago. 2016.

PUGH, R. J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. I.], v. 64, p. 67-142, 1996. DOI: 10.1016/0001-8686(95)00280-4. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001868695002804>. Acesso em: 29 fev. 2016.

REZENDE, D. A.; BITTENCOURT, R. R.; MANSUR, C. R. E. Evaluation of the efficiency of polyether-based antifoams for crude oil. **Journal of Petroleum Science an Engineering**, [S. I.], v. 76, p. 172-177, 2011. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.01.009. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410511000209>. Acesso em: 6 jul. 2016.

ROCKER, J.; MAHMOUDKHANI, A.; BAVA, L.; WILSON, R.; Kemira Chemical Inc. Low environmental impact non-silicone defoamers for use in oil/gas separators. In: SPE Eastern Regional Meeting, 2011, Ohio. **Anais: SPE-149462-MS**, Ohio: Society of Petroleum Engineers, 2011, p.17-19, p. 17-19. DOI: 10.2118/149462-MS. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-149462-MS>. Acesso em: 29 fev. 2016. ROSS, S.; HUGHES, A. F. L.; KENNEDY, M. L.; MARDOIAN, A. R. The inhibition of foaming. v. synergistic effects of antifoaming agents. **J. Phys. Chem**., Washington, v. 57, n. 7, p. 684–686, 1953. DOI: 10.1021/j150508a019. Disponível em: < pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150508a019>. Acesso em: 06 jul. 2016.

SANTOS, I. C. V. M. **Desenvolvimento e avaliação de microemulsões para aplicação como redutores de viscosidade de emulsões de petróleo**. 2017. 119 f. Dissertação de Mestrado. Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2017. Disponível em: < http://objdig.ufrj.br/64/teses/859580.pd>. Acesso em: 01 set. 2016.

SHABAN, H. I. A study of foaming and carry-over problems in oil and gas separators. **Gas Separation and Purification**, [S. I.], v. 9, n. 2, p. 81-86, 1995. DOI: 10.1016/0950-4214(95)93944-F. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/095042149593944F>. Acesso em: 29 fev. 2016.

SHAW, D. J. Introdução à química dos colóides e de superfícies, São Paulo. Editor: Edgar Blucher Ltda., 1975. 195 p.

SHENG, J. J.; MAINI, B. B.; HAYES, R. E.; TORTIKE, W.S. A non-equilibrium model to calculate foamy oil properties. In: Annual Technical Meeting, 1999, Calgary. **Anais: PETSOC-95-19**, Calgary: Society of Petroleum Engineers, 1999, p. 38-45. DOI: 10.2118/95-19. Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/PETSOC-95-19>. Acesso em: 06 jul. 2016.

SHENG, J. J.; MAINI, B. B.; HAYES, R. E.; TORTIKE W. S. Experimental study of foamy oil stability. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, Alberta, v. 36, n. 4, p. 31-37, 1997. DOI: 10.2118/97-04-02. Disponível em: < https://www.onepetro.org/journal-paper/PETSOC-97-04-02>. Acesso em: 30 set. 2016.

Silverstein, R.M.; Webster, F.X, Kiemle, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Nova Iorque. Editor: John Willey e Sons Inc., 2005. 530 p.

VARDAR-SUKAN, F. Foaming: consequences, prevention and destruction, **Biotechnology Advances**, [S. I.], v. 16, n. 516, p. 913-948, 1998. DOI: 10.1016/S0734-9750(98)00010-X. Disponível em: < https://ac.elscdn.com/S073497509800010X/1-s2.0-S073497509800010Xmain.pdf?_tid=81fc7be6-e64f-11e7-aa45-00000aab0f6b&acdnat=1513861670_4755923fd62a4449d2d7dc5137a554e1>. Acesso em: 30 set. 2016.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Rio de Janeiro. 1 ed. Editora Interciência, 2005. 344 p.

WALSTRA, P. Principles of Foam Formation and Stability.. **Foams: physics, chemistry and structure**. Berlim. Editor Wilson AJ. Springer, 1989. 233 p. DOI: 10.1007/978-1-4471-3807-5. Disponível em: < http://www.springer.com/it/book/9781447138099>. Acesso em: 06 jul. 2016.

WANG, J.; YUAN, Y.; ZHANG, L.; WANG, R. The influence of viscosity on stability of foamy oil in the process of heavy oil solution gas drive. **Journal of Petroleum Science and Engineering,** [S. I.], v. 66, p. 69-74, 2009. DOI: 10.1016/j.petrol.2009.01.007. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410509000412>. Acesso em: 10 jun. 2016.

WYLDE, J. J. Successful field application of novel, nonsilicone antifoam chemistries for high-foaming heavy-oil storage tanks in Northern Alberta. In: International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, 2010, Calgary. **Anais: SPE-117176-PA**, Calgary: Society of Petroleum Engineers. 2010, p. 25-30. DOI: 10.2118/117176-PA. Disponível em: <

https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-117176-PA>. Acesso em: 10 jun. 2016.

ZAKI, N. N.; POINDEXTER, M. K.; KILPATRICK, P. K. Factors contributing to petroleum foaming 2. Synthetic crude oil systems. **Energy and Fuels**, Washington, v. 16, p. 711-717, 2002. DOI: 10.1021/ef010225a. Disponível em: < pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef010225a>. Acesso em: 30 set. 2016.

PIPING engineering. Adaptado de: http://www.piping-engineering.com/crudeoil-processing-offshore-facilities.html# - Acesso em: 25 abr. 2017

PETROLEUM high production volume (HPV). http://www.petroleumhpv.org/~/ media/PetroleumHPV/Documents/2010_sept21_Kerosene_Jet%20fuel%20robu st%20summaries%20final.pdf – Acesso em: 12 mai. 2017

PETROBRAS. http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/paraindustrias/ fluidos-especiais - Acesso em: 10 abr. 2017

GREAT vista chemicals. http://www.greatvistachemicals.com/industrial_and_ specialty_chemicals/tributyl_phosphate.html - Acesso em: 11 mar. 2017. LAVAL lab. http://lavallab.com/es/products/tensiometros/tensiometro-anilloplaca/. Acesso em: 05 set 2017.

DIRECT industry. http://www.directindustry.com/pt/prod/kruess/product-14849-33037.html. Acesso em: 05 set. 2017.