



(21) BR 102021020133-9 A2

(22) Data do Depósito: 06/10/2021

(43) Data da Publicação Nacional:
18/04/2023

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

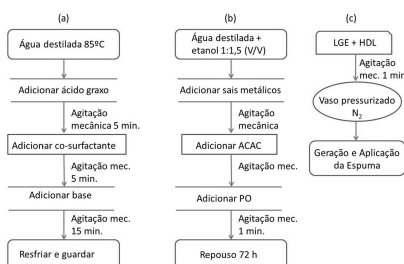
(54) **Título:** FORMULAÇÃO DE ESPUMA E SUA APLICAÇÃO PARA BLOQUEIO TEMPORÁRIO DE TUBULAÇÃO

(51) **Int. Cl.:** C08K 3/10; F16L 55/12.

(71) **Depositante(es):** PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS; UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP.

(72) **Inventor(es):** RONE CESAR MORALES; ROBINSON ANTONIO SILVA; SANDRA HELENA PULCINELLI; EDILENE CRISTINA FERREIRA; RODRIGO MORAIS MENEZES DOS SANTOS; EDUARDO PENA DOS SANTOS; CELSO VALENTIM SANTILLI.

(57) **Resumo:** FORMULAÇÃO DE ESPUMA E SUA APLICAÇÃO PARA BLOQUEIO TEMPORÁRIO DE TUBULAÇÃO. O presente relatório descritivo refere-se a uma patente de invenção de uma formulação de espuma e sua aplicação para bloqueio temporário de tubulação, na qual a espuma tem estabilidade volumétrica e temporal, é preparada a partir de solução de surfactante, co-surfactante, substância alcalina e nanopartículas de HDL, é capaz de ter sua viscosidade aumentada com o tempo e se manter íntegra por 8 horas ou mais, mesmo sob diferença de pressão de até 0,1 bar e temperatura de 60°C e depois é capaz de se dispersar simplesmente com o uso de água ou mesmo o fluido transportado na tubulação. A espuma reforçada com nanopartículas de HDL, objeto desta patente de invenção, pode ser aplicada em tubulações que necessitem ser bloqueadas, quando em manutenção, seja para evitar que respingos de solda ainda incandescentes entrem em contato com atmosfera explosiva, seja para evitar a contaminação no interior da tubulação, entre outras aplicações. O presente invento pertence (mas não se limita) ao campo de bloqueios de tubulação com atmosfera explosiva, podendo ser aplicado em sistemas que necessitem de bloqueio temporário, que pode ser facilmente eliminado com o uso de água ou outro (...).



“FORMULAÇÃO DE ESPUMA E SUA APLICAÇÃO PARA BLOQUEIO TEMPORÁRIO DE TUBULAÇÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] O presente relatório descritivo refere-se a uma patente de invenção de uma formulação de espuma e sua aplicação para bloqueio temporário de tubulação. A espuma líquida, preparada a partir de solução de surfactantes e nanopartículas, tem estabilidade volumétrica e temporal garantida por meio do aumento da viscosidade e do módulo elástico com o tempo. Essa transição líquido-gel permite manter a integridade física/dimensional da espuma por 8 horas ou mais, mesmo sob diferença de pressão de até 0,1 bar e temperatura de até 60°C. Após o uso, a espuma pode ser eliminada facilmente por meio da lavagem com água ou dispersão no fluido de trabalho. A espuma reforçada com nanopartículas, objeto desta patente de invenção, pode ser aplicada em tubulações que necessitem ser bloqueadas, quando em manutenção a quente, seja para evitar o fluxo de gases explosivos emanados da superfície das paredes dos dutos, seja para evitar que respingos incandescentes de solda entrem em contato com atmosfera explosiva existente nas linhas de transporte de petróleo e seus derivados, seja para evitar a contaminação da tubulação com material indesejável, partículas de poeira, entre outras. O presente invento pertence (mas não se limita) ao campo de bloqueios de tubulação com atmosfera explosiva, podendo ser aplicado em sistemas que necessitem de um bloqueio temporário que pode ser facilmente removido por lavagem com água (por exemplo) ou pelo próprio fluido transportado na tubulação.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] As tubulações de transporte de gás, petróleo e seus derivados, após terem a operação interrompida para manutenção eventual, serem esvaziadas e lavadas, apresentam incrustações residuais do fluido transportado, que liberam voláteis inflamáveis. Esta situação se apresenta, sobretudo, quando da falta de linhas de vapor para manutenção que é o caso da maioria das plataformas de petróleo. Estes voláteis cumulativos podem alcançar limites de explosividade

durante o trabalho de manutenção a quente, tal qual a atividade de soldagem de topo visando a união destas tubulações contaminadas.

[003] Desta forma, é necessário separar a atmosfera explosiva da parte que sofrerá a manutenção, para evitar o risco de explosão. Os dispositivos disponíveis no mercado para estas finalidades são balões, discos ou outro corpo inflável, que obstruem por completo a tubulação e impedem o avanço dos vapores inflamáveis na direção da parte da tubulação que está sofrendo manutenção. Todavia, esta solução não é aplicável, quando a tubulação é desprovida de drenos ou respiradouros próximos ao ponto de intervenção, para possibilitar a retirada destas barreiras físicas ao final da manutenção, dificultando o trabalho ou impondo uma etapa de desmontagem de uma parte da tubulação para a retirada do dispositivo mecânico de bloqueio.

[004] Estes fatores limitantes das tecnologias disponíveis para bloqueio de tubulação de transporte de fluidos líquidos e gasosos justificam o desenvolvimento de um novo conceito, objeto deste invento, que pode contribuir para diminuir os custos associados ao tempo de reparo das tubulações e equipamentos ligados a elas, o tempo de inatividade das linhas, bem como aumentar a segurança ocupacional e ambiental durante o período de manutenção. Esses aspectos foram os elementos motivadores para o desenvolvimento de bloqueios físico-químicos que apresentam fácil instalação e que após utilização não necessitam ser retirados, podendo ser eliminados pelo fluido de lavagem ou de trabalho.

ESTADO DA TÉCNICA

[005] O artigo de Duan e colaboradores (Duan, X., Hou, J., Cheng, T., Li, S. & Ma, Y. **Evaluation of oil-tolerant foam for enhanced oil recovery: Laboratory study of a system of oil-tolerant foaming agents.** J. Pet. Sci. Eng. 122, 428–438, 2014) relata o uso de espumas aquosas com alta estabilidade volumétrica para aplicação na recuperação aprimorada de petróleo em poços maduros, porém o contato com as substâncias componentes do petróleo diminuem fortemente a estabilidade física destas espumas. As

deficiências destas formulações têm sido parcialmente contornadas com a aplicação de outros componentes, tais quais partículas poliméricas ou inorgânicas. O artigo de Martinez e colaboradores (Martinez, A.C., Rio, E., Delon, G., Saint-Jalmes, A., Langevin, D., Binks, B.P. **On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: link with microscopic surface properties**. *Soft Matter* 4 (7), 1531–1535, 2008) ensina que as partículas adicionadas na formulação da espuma têm como função se acumular na interface líquido-gás, de forma a aumentar a resistência das lamelas à difusão de gás, além de aumentar a sua rigidez, o que é necessário no caso de injeção de espuma em meio poroso⁸. As partículas diminuem a tensão superficial e a pressão capilar, reduzindo a razão de afinamento do filme e drenagem da lamela, além de aumentar a viscosidade interfacial e evitar a coalescência das cavidades ou bolhas.

[006] Quando as partículas são totalmente hidrofóbicas, elas se agregam dentro da solução e tendem a desestabilizar a espuma, não servindo ao seu propósito. O processo de adsorção de partículas na interface líquido-gás é assegurado no caso partículas parcialmente hidrofóbicas, como pode ser visto no artigo de Lu e colaboradores (Lu, Y., Wang, T., Pang, M. & Tian, Z. J. **Preparation and High Temperature Resistance of a Novel Aqueous Foam for Fire Extinguishing**. *Procedia Eng.* 211, 514–520, 2018). As superfícies destas partículas, quando hidrofílicas, são funcionalizadas com moléculas anfifílicas, de modo que a parte apolar destas moléculas fique exposta na solução, enquanto a parte polar se liga quimicamente à partícula, tornando-a hidrofóbica. Por meio da variação e da razão partícula/agente funcionalizante se obtém partículas totalmente ou parcialmente hidrofóbicas e esta graduação possibilita o controle das características das espumas obtidas. Nanopartículas de sílica com superfície modificada por meio da reação dos silanois SiOH (34%) com diclorodimetilsilano (65%) foram usadas na geração de espuma com N₂. Essas espumas apresentaram maior estabilidade do tamanho das cavidades, que aumentaram 20% em 11 h, contra variação de 100% em 17 min

das espumas obtidas com surfactante dodecil sulfato de sódio, SDS, de acordo com o trabalho de Martinez e colaboradores.

[007] Outra maneira de modificar o balanço hidrofílico/hidrofóbico consiste no uso de surfactantes iônicos, com carga oposta a da superfície das nanopartículas. Neste caso a interação eletrostática promove o recobrimento das nanopartículas por uma camada de surfactante com a parte apolar voltada para a solução, de acordo com o que é ensinado no artigo de Li e colaboradores (Li, S., Li, Z. & Wang, P. Experimental Study of the Stabilization of CO₂ **Foam by Sodium Dodecyl Sulfate and Hydrophobic Nanoparticles**. Ind. Eng. Chem. Res. 55, 1243–1253, 2016). Espumas de CO₂ obtidas com nanopartículas de sílica recobertas parcialmente com surfactante SDS tiveram a estabilidade e as propriedades interfaciais ajustadas pela razão nanopartícula/surfactante (SiO₂/SDS 6:1), atingindo um máximo de tempo de meia vida (65 min) para concentração de nanopartículas de 1,0% (m/m), contra um tempo de meia-vida de 5 min para amostras preparadas apenas com SDS.

[008] Espumas preparadas com mistura de surfactante catiônico (CTAB) e sílica apresentam hidrofobicidade modulada com a formação da monocamada insaturada de moléculas de surfactante na superfície das nanopartículas de sílica, com o ângulo de contato variando de 130 a 148°, para concentração de CTAB entre $0,5 \times 10^{-4}$ e $8,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. A concentração de nanopartículas (de sílica) moderadamente hidrofóbicas, capazes de estabilizar espumas, varia de 0,75 e 2% (m/V).

[009] Yekeen e colaboradores (Yekeen, N. et al. **Bulk and bubble-scale experimental studies of influence of nanoparticles on foam stability**. Chinese J. Chem. Eng. 25, 347–357, 2017) apresentam a preparação de espumas com o uso de nanopartículas de sílica ou de alumina (Al₂O₃) e SDS, com tempo de meia-vida máximo de 280 e 150 min (respectivamente) para concentração de surfactante de 0,3% (m/V) e de nanopartículas de 1% (m/V), contra meia vida de 60 min para espuma preparada apenas com SDS nas mesmas concentrações.

[0010] A concentração de partículas em soluções usadas na geração de espumas varia entre 0,5 e 2 % (m/V). As partículas empregadas podem ter formato esférico ou lamelar e ter dimensões entre 12 nm e 770 nm. Normalmente são empregadas partículas de sílica, alumina, polímero ou látex e são associadas à tensoativos iônicos tais quais dodecilsulfato de sódio (SDS), quando estas apresentam carga superficial positiva ou brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), quando apresentam carga superficial negativa, de acordo com o que é ensinado no artigo de Hinnant e colaboradores (Hinnant, K. M., Conroy, M. W. & Ananth, R. **Influence of fuel on foam degradation for fluorinated and fluorine-free foams**. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 522, 1–17, 2017).

[0011] O uso de partículas na estabilização de espumas permitiu alcançar tempo de meia vida da espuma máximo de 4 h e 35 min. (para espumas feitas com ar), quando se usou 1% (m/V) de partícula de SiO₂ hidrofílica e 0,3% (m/V) de surfactante SDS, como ensinado pelo artigo de Yekeen e colaboradores (parágrafo 009).

[0012] No caso das espumas preparadas com 1% (m/m) de nanopartículas lamelares de óxihidróxido de alumínio recobertas com surfactante SDS (Yang, W., Wang, T., Fan, Z., Miao, Q., Deng, Z., & Zhu, Y., **Foams Stabilized by in Situ-Modified Nanoparticles and Anionic Surfactants for Enhanced Oil Recovery. Energy and Fuels**, 31(5), 4721–4730, 2017), verificou-se que a perda de 50% do volume da espuma ocorre em 72 h, para solução contendo 0,15% (m/m) de SDS.

[0013] Nanopartículas de laponita ($\text{Na}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$) em formato de disco recobertas com surfactante CTAB, resultaram em espumas com tempo de drenagem de até 1 h, quando a concentração de partículas atingiu 2,0 % (m/m) e a razão surfactante/laponita 1,75:1, como pode ser visto no trabalho de Zhang e colaboradores (Zhang, S., Lan, Q., Liu, Q., Xu, J., & Sun, D. **Aqueous foams stabilized by Laponite and CTAB**. Colloids and

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 317(1–3), 406–413, 2008).

[0014] A adsorção de surfactante na superfície das nanopartículas, de modo a cobri-las parcialmente, favorece seu acúmulo na interface líquido-gás da espuma, bloqueando a difusão do gás do interior das bolhas/cavidades e minimizando o colapso destas, o que causa o aumento da estabilidade da espuma. Apesar da eficiência desse mecanismo de estabilização da espuma, estas formulações não são capazes de manter inalterado o volume de espuma por várias horas. Desta maneira essas formulações não satisfazem as exigências necessárias à aplicação como bloqueadores de tubulação, onde uma variação dimensional de 1% do seu volume é suficiente para permitir a passagem de gás, ou vapores, de um lado do tubo, para o outro.

[0015] Portanto, não se encontram produtos no mercado ou trabalhos no estado da arte que relatam o desenvolvimento de espumas com resistência mecânica e estabilidade volumétrica suficiente para bloquear tubulações por horas, com capacidade de evitar o contato de atmosfera explosiva gerada pelo calor dissipado, durante um trabalho de soldagem, por exemplo. Desta maneira, torna-se imperativo o desenvolvimento de um novo tipo de espuma que seja estável durante o tempo de intervenção dos trabalhadores e que atenda aos requisitos citados.

[0016] A eliminação do transporte de gases inflamáveis na tubulação em manutenção pela espuma-N₂, capaz de evoluir de espuma-líquida para espuma-gel, é um conceito simples e eficaz, que permite o trabalho a quente em sistemas de transporte de hidrocarbonetos com a devida segurança. Além de economicamente viável, a aplicação da espuma de bloqueio torna o processo de reparo mais rápido, garantindo a segurança dos operários na execução de trabalhos de manutenção de estruturas de gasodutos/oleodutos com geometria complexa.

[0017] Buscou-se neste desenvolvimento de espumas com transição líquidas-gel explorar o efeito memória que permite regeneração da estrutura

lamelar das nanopartículas dos hidróxidos duplos (HDL), pelo contato com água do HDL calcinado. Além disso, a superfície destas nanopartículas foi funcionalizada com as moléculas de surfactante de modo que a superfície se tornasse parcialmente hidrofóbica, favorecendo a acumulação das nanopartículas na interface líquido-gás e promovendo a estabilidade da espuma.

[0018] Hidróxidos duplos lamelares tiveram seu desenvolvimento acelerado nas últimas décadas do século 20, quando se verificou que a combinação de dois íons metálicos (um divalente e um trivalente) e seus contra-íons formavam estruturas lamelares (carregadas positivamente) compostas por hidróxidos dos íons metálicos, intercaladas pelos contra-íons. Estas partículas tinham dimensões nanométricas, apresentavam grande área superficial e grande capacidade de troca iônica, o que atraiu o interesse de aplicação desses materiais, como catalisadores, dispositivos de liberação controlada de medicamentos e adsorventes para remediação do meio ambiente.

[0019] Foram desenvolvidas diversas rotas de síntese de HDL baseadas, principalmente, em reações de coprecipitação, que consistiam em misturar soluções de hidróxido ou de carbonato de sódio com soluções salinas dos íons metálicos.

[0020] A titulação com solução de hidróxido de sódio também foi empregada para a obtenção de HDL, e o emprego de reações de decomposição de uréia também foi proposto, para induzir o aumento gradativo do pH das soluções contendo sais de íons metálicos.

[0021] As rotas de obtenção de HDL consistiam, em sua maioria, em reações de hidrólise e condensação com a consequente formação de hidróxidos de íons metálicos di e trivalentes a partir de solução salina. Em geral, as nanopartículas de HDL obtidas por métodos de precipitação apresentam elevado estado de agregação, causando dificuldades na dispersão das partículas. Variações de tempo e da temperatura de envelhecimento foram

bastante empregadas como parâmetros de controle das dimensões e geometria das partículas e dos agregados.

[0022] Tokudome e colaboradores (Tokudome, Y., Morimoto, T., Tarutani, N.; Vaz, P. D., Nunes, C. D., Prevot, V.; Stenning, G. B. G., Takahashi, M., **Layered Double Hydroxide Nanoclusters: Aqueous, Concentrated, Stable, and Catalytically Active Colloids toward Green Chemistry**. ACS Nano 10 (5), 5550-5559, 2016) propuseram uma rota fundamentada no processo sol-gel, que permite controlar as reações de formação de sois e géis de HDL por meio do emprego de acetilacetona (ACAC), agente complexante, para retardar a hidrólise/condensação e sua posterior precipitação na forma de sol de HDL. Essa rota emprega o óxido de propileno (PO) como agente sequestrante de íons H^+ , o que propicia o aumento contínuo do pH e a obtenção de nanopartículas de dimensões controladas e baixo nível de agregação.

[0023] Durante o desenvolvimento destas espumas, descobriu-se que a adição das nanopartículas de HDL na solução aquosa contendo surfactante palmitato de amônio, palmitato de sódio ou trietanolamônio ocasiona aumento da viscosidade do módulo elástico, transformando o líquido precursor da espuma em sólido (após aproximadamente 1 h). Assim sendo, esta formulação pode ser usada para preparar espumas líquidas que se transformam em espumas sólidas e se mostram muito interessantes para aplicação como bloqueadores de tubulação, entre outras.

[0024] Foi verificado durante o desenvolvimento desta formulação de espuma, objeto de pedido de proteção deste invento, que o aumento da viscosidade é ocasionado pela intercalação das moléculas de surfactante entre as lamelas, tendo o surfactante carga oposta à da superfície das lamelas dos hidróxidos duplos metálicos. Isto dá origem a uma dupla camada de surfactante na galeria interlamelar, em que a parte polar da molécula está voltada para a superfície da partícula e a parte apolar voltada para a parte apolar da outra molécula de surfactante, que está aderida à superfície da lamela oposta. A intercalação das moléculas de surfactante causa o aumento da distância

interlamelar, uma vez que o comprimento das moléculas de surfactante é muito maior que o tamanho dos contra-íons presentes no HDL. Isto provoca um aumento considerável da fração em volume das partículas, aumentando a viscosidade da solução onde estas se encontram.

[0025] Este aumento da viscosidade da solução precursora de espuma com o tempo, quando da presença de nanopartículas ainda não foi relatado no estado da arte, tão pouco é relatado o uso de nanopartículas de HDL com este propósito, demonstrando o caráter inovador este invento.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0026] Foram obtidas na presente invenção espumas com base aquosa, compostas por surfactante, co-surfactante e nanopartículas de HDL, capazes de aumentar a viscosidade com o tempo, tornando-se estruturalmente e volumetricamente estáveis por períodos de tempo acima de 8 h, em temperaturas de até 60°C e resistentes a diferenças de pressão de até 0,1 atm.

[0027] A espuma é obtida a partir da mistura a quente de surfactante e co-surfactante com água, depois é feita a conversão do surfactante e do co-surfactante (quando ácido) em sal, a partir de reação do tipo ácido-base, com o uso de base forte (NaOH), ou fraca (NH₄OH ou trietanolamina) ou uma mistura delas ou similares. Após resfriamento, a solução é misturada com a dispersão de HDL em meio aquoso. Depois disso, é preparada a espuma, seja por agitação ou por injeção de gás.

[0028] A espuma obtida pode ser aplicada em tubulação, no momento da sua geração e atuar como bloqueio, evitando a passagem de vapor de hidrocarbonetos, ou a entrada de sujidades na tubulação, podendo o bloqueio ser eliminado após o uso, simplesmente pela passagem pelo sistema de água ou seu vapor ou até mesmo pela ação do fluido de trabalho (óleo).

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0029] Para obter uma total e completa visualização do objetivo desta invenção, são apresentadas as figuras nas quais se faz referências, conforme segue.

[0030] A figura 1 apresenta de forma esquemática a preparação do LGE (líquido gerador de espuma) (a), a preparação do HDL (b) e a preparação de espuma de LGE com HDL (c).

[0031] As figuras 2a e 2b apresentam a variação do volume da espuma e de drenagem com o tempo, para as amostras preparadas com surfactante palmitato de amônio, laurileterglicolato de amônio etoxilado e nanopartículas de HDL (2a) e com surfactante SDS, laurileterglicolato de amônio etoxilado e nanopartículas de HDL (2b). Todos os componentes da amostra da figura 2b estão com a mesma concentração dos componentes da amostra da figura 2a.

[0032] A figura 3 apresenta a evolução temporal do módulo elástico G' , do módulo de perdas G'' e da viscosidade para a amostra contendo surfactante palmitato de amônio, laurileterglicolato de amônio etoxilado e nanopartículas de HDL.

[0033] A figura 4 apresenta os diagramas de SAXS da cinética de intercalação do íon palmitato entre as lamelas do HDL (a) gráfico em 3D (b) gráfico em 2D.

[0034] A figura 5 mostra a estabilidade estrutural e capacidade de bloqueio da espuma preparada com a formulação contendo palmitato de trietanolamônio, laurileterglicolato de trietanolamônio etoxilado mantida a 60 °C: (a) após a geração da espuma, (b) após 1 h.

[0035] Figura 6a, 6b e 6c apresenta em sequência a aplicação do bloqueio de espuma no tubo de aço, tendo um lado do tubo atmosfera explosiva gerada com mistura de hidrocarbonetos voláteis e o outro lado do tubo sendo isento de hidrocarbonetos.

[0036] Figura 7 mostra o teste de inflamabilidade no lado do tubo sem atmosfera explosiva.

[0037] Figura 8 apresenta a sequência do avanço da chama no teste de inflamabilidade do lado do tubo contendo atmosfera explosiva. Exposição à chama (a), ocorrência da explosão (b-c), término da explosão (d-e), espuma após explosão (f). A sequência apresenta intervalo temporal de

aproximadamente 0,2 s.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0038] A seguir, serão descritas as formas de realização da espuma para bloqueio temporário de tubos, para depois apresentar a rota de preparação do líquido gerador de espumas (LGE), do HDL e da geração de espuma, além de sua aplicação como bloqueio de tubulação, sendo a formulação da espuma e sua aplicação como bloqueio temporário de tubos, objetos desta patente de invenção. Ressalta-se que, no caso da formulação da espuma, é proposta uma rota de preparação do LGE, com formulações diferentes e depois, a rota de formação de espuma. As formulações resultam em espuma capaz de bloquear a tubulação por tempos acima de 8 h, com resistência a diferença de pressão de até 0,1 bar.

Preparação do líquido gerador de espuma (LGE)

[0039] Em uma realização, o método de preparação de líquido gerador de espuma (LGE) consistiu nas seguintes etapas (Figura 1a):

- a) Adicionar 7,9% (m/m) (0,26 mol) de ácido palmítico, sob agitação, em um recipiente contendo 86,4 % (864 mL) de água destilada a 85°C;
- b) Agitar por 5 min, mantendo temperatura de 85°C;
- c) Adicionar 0,8% (m/m) (0,01 mol) de co-surfactante ácido laurileterglicólico etoxilado (Laureth-11), agitar por 5 min., mantendo temperatura de 85°C;
- d) Adicionar, sob agitação, 4,9 % (m/m) (0,27 mol) de base trietanolamina, agitar por 15 min.
- e) Aguardar resfriar e estocar em vaso de vidro fechado.

[0040] Em outra realização, o método de preparação de líquido gerador de espuma (LGE) consistiu nas seguintes etapas:

- a) Adicionar 7,9% (m/m) (0,26 mol) de ácido palmítico, sob agitação, em um recipiente contendo 86,4 % (864 mL) de água destilada a 85°C;

- b) Agitar por 5 min, mantendo temperatura em 85°C;
- c) Adicionar 0,8% (m/m) (0,01 mol) de co-surfactante ácido laurileterglicólico etoxilado (Laureth-11), agitar por 5 min, mantendo temperatura em 85°C;
- d) Adicionar, sob agitação, 4,9 % (m/m) (0,06 mol) de base hidróxido de amônio, agitar por 15 min.
- e) Aguardar resfriar e estocar em vaso de vidro fechado.

[0041] Em outra realização, o método de preparação de líquido gerador de espuma (LGE) consistiu nas seguintes etapas:

- a) Adicionar 7,9% (m/m) (0,26 mol) de ácido palmítico, sob agitação, em um recipiente contendo 86,4 % (864 mL) de água destilada a 85°C;
- b) Agitar por 5 min, mantendo temperatura em 85°C;
- c) Adicionar 0,8% (m/m) (0,01 mol) de co-surfactante ácido laurileterglicólico etoxilado (Laureth-11), agitar por 5 min, mantendo temperatura em 85°C;
- d) Adicionar, sob agitação, 4,9 % (m/m) (0,02 mol) de base hidróxido de sódio, agitar por 15 min.
- e) Aguardar resfriar até a temperatura ambiente e estocar em frasco fechado.

[0042] Em outra realização, o método de preparação de líquido gerador de espuma (LGE) consistiu nas seguintes etapas:

- a) Adicionar 7,9% (m/m) (0,26 mol) de ácido palmítico, sob agitação, em um frasco contendo 86,4 % (864 mL) de água destilada a 85°C;
- b) Agitar por 5 min, mantendo a temperatura em 85°C;
- c) Adicionar 0,8% (m/m) (0,01 mol) de co-surfactante BRIJ-56, agitar por 5 min., mantendo a temperatura em 85°C;
- d) Adicionar, sob agitação, 4,9 % (m/m) (0,26 mol) de base trietanolamina, agitar por 15 min.

e) Aguardar resfriar e estocar em vaso de vidro fechado.

[0043] Em outra realização o método de preparação de LGE consistiu nas seguintes etapas:

- a) Adicionar 0,26 mol de ácido graxo de soja, sob agitação, em um frasco contendo 845 mL de água destilada a 85°C;
- b) Agitar por 5 min mantendo temperatura em 85°C;
- c) Adicionar 0,01 mol de co-surfactante BRIJ-56, agitar por 5 min, mantendo temperatura em 85°C;
- d) Adicionar, sob agitação, 0,26 mol de trietanolamina, agitar por 15 min.
- e) Aguardar resfriar e estocar em vaso de vidro fechado.

[0044] Em outra realização o método de preparação de LGE consistiu nas seguintes etapas:

- a) Adicionar 0,26 mol de ácido graxo de soja, sob agitação, em um frasco contendo 845 mL de água destilada a 85°C;
- b) Agitar por 5 min mantendo temperatura em 85°C;
- c) Adicionar 0,01 mol de co-surfactante BRIJ 56, agitar por 5 min, mantendo temperatura em 85°C;
- d) Adicionar, sob agitação, 0,03 mol de NH_4OH e 0,23 mol de trietanolamina, agitar por 15 min.
- e) Aguardar resfriar e estocar em vaso de vidro fechado.

[0045] Podem ser adicionados outros ácidos graxos no lugar do ácido palmítico, tais quais ácidos linoleico, oleico ou esteárico, ou uma mistura desses (ácido graxo destilado de soja) ou similares.

[0046] O co-surfactante Laureth-11 pode ser substituído por polietilenoglicol hexadecil éter (BRIJ-58), polioxietileno (10)cetil éter (BRIJ-56), polioxietileno (23)lauril éter (Laureth-23) ou uma mistura desses ou similares.

[0047] Podem ser adicionadas outras bases no lugar da trietanolamina tais quais hidróxidos de sódio, de amônio ou similares, ou uma mistura dessas bases.

Preparação de sol de HDL

[0048] Em uma realização, o método de preparação de hidróxidos duplos lamelares (HDL) consistiu nas seguintes etapas (Figura 1b):

- a) Adicionar uma mistura de cloreto de zinco (342 mg, 2,5 mmol) e cloreto de alumínio (302 mg, 1,25 mmol) em 2,5 mL de solução de água/etanol na razão 1:1,5 (v/v) de forma a obter uma concentração de cátions igual a 1,0 mol.L⁻¹.
- b) Adicionar, 131 µL (1,25 mmol) de acetilacetona (acac) sob agitação mecânica e, em seguida;
- c) 1,31 mL (18,75 mmol) de óxido de propileno (PO), mantendo-se a agitação por mais 1 min.
- d) Fechar O frasco reacional e manter a amostra por 72 h a 25 °C. A suspensão concentrada de nanopartículas contém aproximadamente 10% (m/v) de HDL.

[0049] Em uma outra realização, o método de preparação de hidróxidos duplos lamelares (HDL) consistiu nas seguintes etapas:

- a) Adicionar uma mistura de nitrato de níquel (1,5 mmol), nitrato de magnésio (1,0 mmol) e nitrato de alumínio (1,25 mmol) em 2,5 mL de solução de água/etanol na razão 1:1,5 (v/v) de forma a obter uma concentração de cátions de 1,0 mol.L⁻¹.
- b) Adicionar, 131 µL (1,25 mmol) de acetilacetona (acac) sob agitação mecânica e, em seguida;
- c) 1,31 mL (18,75 mmol) de óxido de propileno (PO), mantendo-se a agitação por mais 1 min.
- d) Fechar O frasco reacional e manter a amostra por 72 h a 25 °C.

A suspensão concentrada de nanopartículas contém aproximadamente 10% (m/v) de HDL.

[0050] Podem ser empregados outros sais metálicos, tais quais nitratos de zinco, de cobre, de estanho, ou cloretos destes metais, ou outros equivalentes.

Preparação de espuma com HDL

[0051] Em uma realização, o método de preparação de espuma contendo HDL consiste nas seguintes etapas (Figura 1c):

- a) Adicionar 83,8 mL de LGE em um frasco;
- b) Adicionar, sob agitação magnética, 16,2 mL de suspensão de HDL;
- c) Agitar por mais 1 min;
- d) Adicionar a mistura no sistema gerador de espuma. A mistura

resultante apresenta 1,5 % (m/m) de nanopartículas.

[0052] Em outra realização, foi preparada solução de espuma com concentração de nanopartículas de 0,5 %, de acordo com as seguintes etapas:

- a) Adicionar 83,8 mL de LGE em um frasco;
- b) Adicionar, sob agitação magnética, 10,8 mL de água destilada;
- c) Adicionar, sob agitação magnética, 5,4 mL de suspensão de HDL;
- d) Agitar por mais 1 min;
- e) Adicionar a mistura no sistema gerador de espuma.

Composições da formulação da espuma

[0053] A presente invenção é caracterizada por ser composta por um surfactante ou uma mistura de surfactantes, um co-surfactante ou uma mistura de co-surfactantes, uma base ou uma mistura de bases e nanopartículas de HDL (de carga superficial inversa à do íon do surfactante) responsáveis pelo aumento programado da viscosidade e do módulo elástico da espuma líquida inicial.

[0054] O invento consiste na formulação de uma espuma contendo ácido graxo preferencialmente em concentração entre 0,09 e 0,54 mol.L⁻¹, mais preferencialmente em concentração entre 0,15 e 0,40 mol.L⁻¹, mais preferencialmente ainda em concentração entre 0,20 e 0,30 mol.L⁻¹. A espuma

também contém ácido ou álcool de hidrocarboneto etoxilado preferencialmente em concentração entre 0,001 e 0,060 mol.L⁻¹, mais preferencialmente em concentração entre 0,005 e 0,020 mol.L⁻¹ e mais preferencialmente ainda em concentração entre 0,008 e 0,012 mol.L⁻¹. A espuma ainda contém uma base que atua como gerador do surfactante (e co-surfactante) iônico, com intervalo de concentração preferencialmente entre 0,009 e 0,84 mol.L⁻¹, mais preferencialmente entre 0,018 e 0,36 mol.L⁻¹, mais preferencialmente ainda entre 0,02 e 0,30 mol.L⁻¹. Finalmente, podem ser preparadas soluções precursoras de espuma com concentração de HDL variando preferencialmente entre 0,5 e 3% (m/m), mais preferencialmente entre 1 e 2%, mais preferencialmente ainda entre 1,25 e 1,75%.

[0055] O precursor do surfactante é da classe dos ácidos graxos do tipo C_mH_nCOOH, sendo $15 \leq m \leq 17$ e $31 \leq n \leq 33$, tais quais o ácido palmítico, ácido linoleico, ácido oleico e ácido linolenico, ou uma mistura desses. O co-surfactante é da classe dos alcoóis ou ácidos glicólicos do tipo lauril éter etoxilados ou uma mistura deles, do tipo R₁C_xH_y(C₂H₄O)_zR, sendo $12 \leq x \leq 16$, $27 \leq y \leq 31$, $10 \leq z \leq 21$, R₁ sendo H ou O e R₂ a função álcool, ácido carboxílico ou éter (-CH₂OH, -CH₂COOH ou -OC₂H₅), tais quais o Laureth-11, Brij-58, Brij-56 ou o Laureth-23. O agente de ajuste de pH é da classe química das bases (fortes ou fracas), tais quais o hidróxido de sódio, hidróxido de amônio ou trietanolamina, ou uma mistura deles. As nanopartículas são do tipo hidróxidos duplos lamelares, neste caso, compostas por lamelas de uma mistura de óxihidróxido de alumínio, óxihidróxido de zinco. As nanopartículas de HDL também podem ser compostas por uma mistura de oxihidróxido de alumínio, níquel e magnésio, ou quaisquer outras misturas formadoras de HDL, cuja superfície apresente carga positiva, ou inversa à carga do íon do surfactante em solução.

Característica da nova formulação de espuma com HDL

[0056] O uso de ácido graxo como surfactante tem função importante no abaixamento da tensão superficial do líquido e consequente aumento do

volume e da estabilidade da espuma, se comparado, por exemplo, com o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS), como pode ser visto na figura 2, que compara a estabilidade das espumas preparadas com SDS e ácido palmítico. Verifica-se maior estabilidade do volume da espuma com o tempo, bem como a menor drenagem da fase líquida, para amostras cujas formulações se diferenciam apenas pela natureza do surfactante.

[0057] O melhor desempenho da formulação contendo ácido palmítico é explicado pelo aumento gradual da viscosidade e do módulo elástico (Figura 3) com o tempo, o que contribui para a maior estabilização da espuma. A viscosidade da amostra atinge um patamar após 6 h aproximadamente.

[0058] A figura 4a e 4b apresenta os padrões de difração de raios-X monitorados por SAXS (em 3D e 2D) para a formulação de espuma contendo íon palmitato e HDL. Nota-se dois picos localizados em $q(\text{\AA}^{-1}) = 0,175$ e $0,165 \text{\AA}^{-1}$, sendo que a intensidade do primeiro diminui com o tempo enquanto a do segundo aumenta. A posição do pico inicial é compatível com distância entre as lamelas de HDL intercaladas com contra-íons (Cl^- ou NO_3^-), já os valores do pico de intensidade crescente são compatíveis com a distância entre as lamelas contendo uma dupla camada do íon palmitato intercalada. A evolução desse processo de troca iônica tende assintoticamente a um equilíbrio estacionário após 6 h, que é muito próximo ao equilíbrio atingido pela viscosidade (Fig. 3). Assim sendo, o aumento de viscosidade é explicado pela expansão do volume das partículas de HDL causado pela troca iônica dos íons Cl^- e/ou NO_3^- , presentes inicialmente, pelos íons do ácido graxo. Esta substituição não ocorre com a formulação contendo o surfactante SDS. Este comportamento específico de estabilização da espuma contendo HDL e surfactante a base de ácido graxo demonstra toda a atividade inventiva e novidade deste invento, objeto desta patente.

Teste de estabilidade da espuma com HDL com a temperatura

[0059] Amostra de espuma preparada com ácido palmítico, Laureth-11, trietanolamina e 1,5 % de HDL foi aplicada em tubo de vidro termostatizado, o

que permitiu avaliar a estabilidade da sua espuma em função do tempo e da temperatura. As imagens da Figura 5a e 5b ilustram a estabilidade da espuma mantida a 60°C por 8 h demonstrando seu potencial como dispositivo de bloqueio de tubulação durante os trabalhos de manutenção a quente.

Teste de Capacidade de Bloqueio e Inflamabilidade

[0060] A espuma, objeto deste pedido de patente, foi aplicada na parte central de um tubo de aço de 1 m de comprimento e 4" de diâmetro (figura 6a a 6c), formando um bloco de 15 cm de comprimento (aproximadamente), tendo um lado do tubo atmosfera inerte e do outro lado, foi induzida uma atmosfera explosiva, com a aplicação nas paredes do tubo, de uma mistura de gasolina e diesel (proporção 1:1). As extremidades do tubo foram seladas e depois de 1 h os selos foram retirados e a extremidade de tubo (supostamente) inerte foi exposta à chama (Fig. 7). Neste procedimento não foi observada qualquer ocorrência de incêndio ou explosão. Depois a extremidade contaminada com a atmosfera explosiva também foi exposta à chama, ocorrendo o incêndio da atmosfera explosiva (Fig. 8a a 8f) sem propagação da chama pelo bloco de espuma, comprovando sua capacidade de bloqueio de atmosfera explosiva.

[0061] Uma vantagem desta espuma, objeto deste invento, é a sua facilidade de aplicação, como pode ser visto na figura 6a a 6c.

[0062] Outra grande vantagem que esta espuma apresenta é a capacidade de bloqueio e separação entre atmosfera inerte (Fig. 7) e atmosfera explosiva (Fig. 8), resistência à diferença de pressões de até 0,1 bar e resistência a explosões, como pode ser visto na figura 8a a 8f, na qual a espuma se mantém intacta após a explosão.

[0063] A abrangência desta patente de invenção não deve ser limitada às aplicações descritas, mas sim, aos termos definidos nas reivindicações e seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de espuma **caracterizada pelo** fato de ser composta por um surfactante ou uma mistura de surfactantes, um co-surfactante ou uma mistura de co-surfactantes, uma base ou uma mistura de bases e nanopartículas de HDL.
2. Formulação de espuma, de acordo com a reivindicação 1 **caracterizada pelo** fato de o surfactante ser da classe dos ácidos graxos do tipo C_mH_nCOOH , sendo $15 \leq m \leq 17$ e $31 \leq n \leq 33$, tais quais o ácido palmítico, ácido esteárico, ácido linoleico, ácido oleico e ácido linolênico, ou uma mistura desses ou outras substâncias equivalentes.
3. Formulação de espuma, de acordo com as reivindicações 1 e 2 **caracterizada pelo** fato de o ácido graxo ter concentração preferencialmente entre 0,09 e 0,54 mol.L⁻¹, mais preferencialmente entre 0,15 e 0,40 mol.L⁻¹, mais preferencialmente ainda entre 0,20 e 0,30 mol.L⁻¹.
4. Formulação de espuma, de acordo com a reivindicação 1 **caracterizada pelo** fato de o co-surfactante ser da classe dos alcoóis ou ácidos glicólicos do tipo lauril éter etoxilados do tipo $R_1C_xH_y(C_2H_4O)_zR_2$, sendo $12 \leq x \leq 16$, $27 \leq y \leq 31$, $10 \leq z \leq 21$, R_1 sendo H ou O e R_2 a função álcool, ácido carboxílico ou éter ($-CH_2OH$, $-CH_2COOH$ ou $-OC_2H_5$), tais quais o Laureth-11, Brij-58, Brij-56, o Laureth-23, uma mistura deles ou similares.
5. Formulação de espuma, de acordo com as reivindicações 1 a 4 **caracterizada pelo** fato do co-surfactante ácido ou álcool de hidrocarboneto etoxilado ter concentração preferencialmente entre 0,001 e 0,060 mol.L⁻¹, mais preferencialmente entre 0,005 e 0,020 mol.L⁻¹, mais preferencialmente ainda entre 0,008 e 0,012 mol.L⁻¹.
6. Formulação de espuma, de acordo com a reivindicação 1 **caracterizada pelo** fato de a base ser da classe química das bases fortes, moderadamente fortes ou fracas, tais quais o hidróxido de sódio, hidróxido de amônio ou trietanolamina, ou uma mistura deles ou similares.

7. Formulação de espuma, de acordo com as reivindicações 1 a 6 **caracterizada pelo** fato da base ter concentração preferencialmente entre 0,009 e 0,84 mol.L⁻¹, mais preferencialmente entre 0,018 e 0,36 mol.L⁻¹, mais preferencialmente ainda entre 0,02 e 0,30 mol.L⁻¹.
8. Formulação de espuma, de acordo com a reivindicação 1 **caracterizada pelo** fato de as nanopartículas serem da classe dos hidróxidos duplos lamelares, podendo ser compostos por lamelas de uma mistura de óxihidróxido de alumínio, óxihidróxido de zinco e seus contra-íons ou também podendo ser compostas por uma mistura de oxihidróxido de alumínio, níquel e magnésio, ou quaisquer outras misturas formadoras de HDL, cuja superfície das lamelas apresente carga positiva.
9. Formulação de espuma, de acordo com as reivindicações 1 a 8 **caracterizada pelo** fato da concentração de HDL variar, preferencialmente de 0,5 e 3% (m/m), mais preferencialmente entre 1 e 2%, mais preferencialmente ainda entre 1,25 e 1,75%
10. Uso de espuma para bloqueio temporário de tubulação **caracterizado pelo** fato da espuma ter composição de acordo com as reivindicações de 1 a 9.

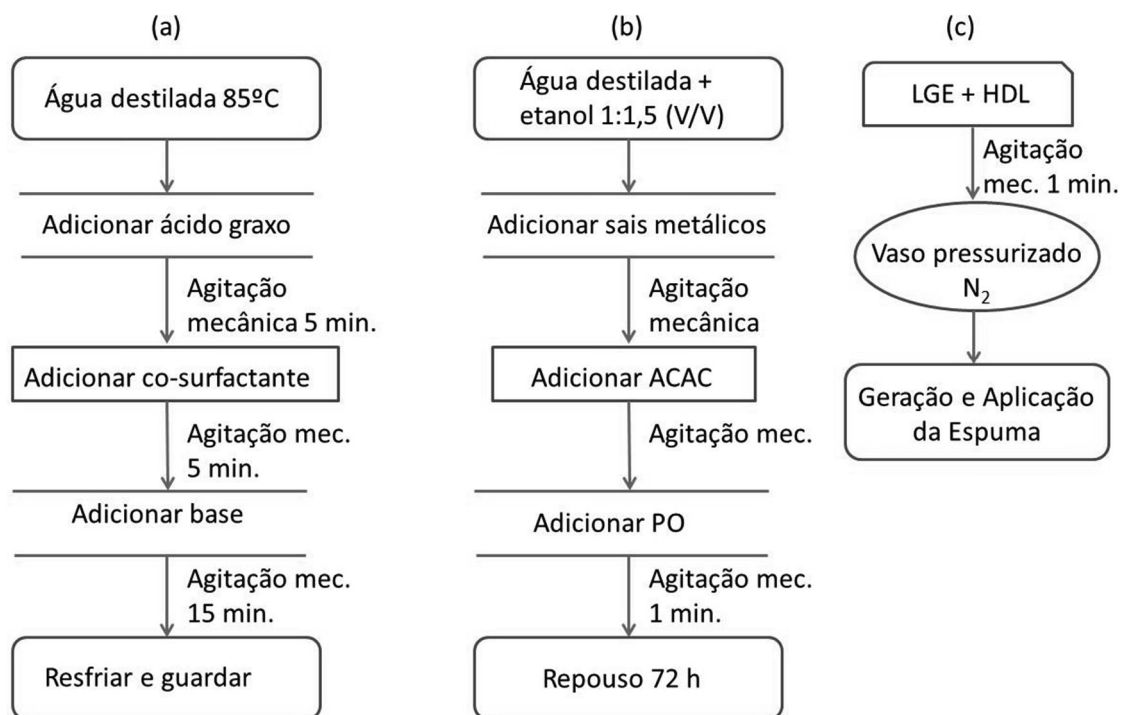


Figura 1

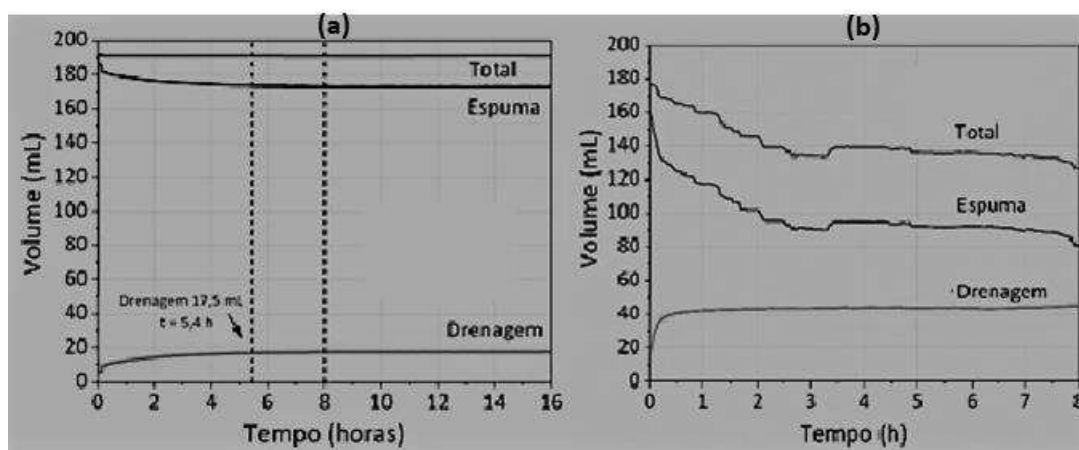


Figura 2

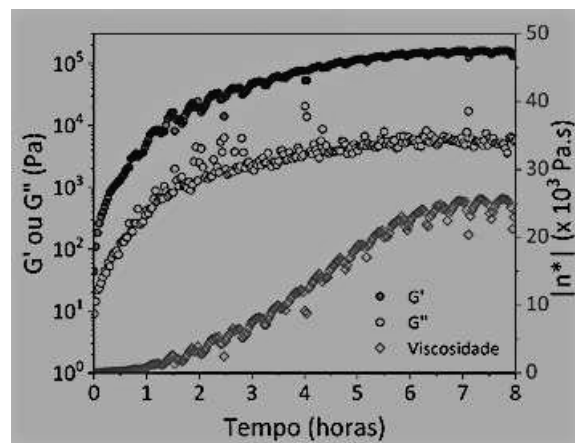


Figura 3

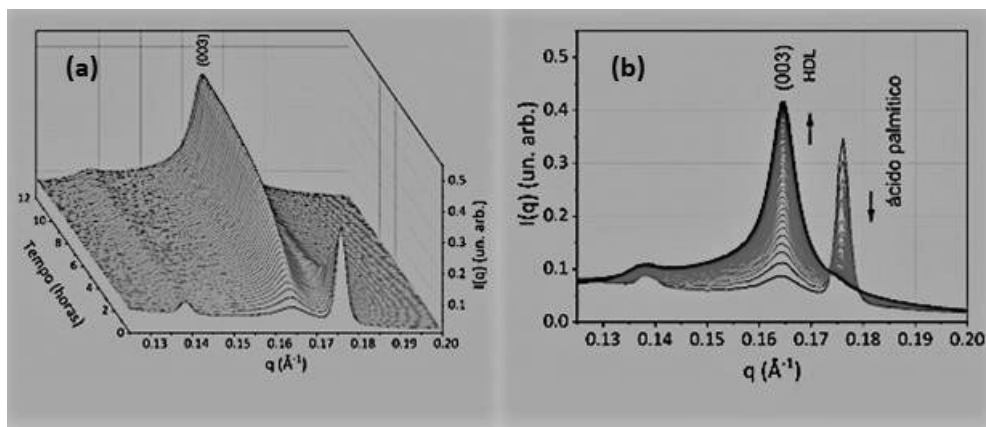


Figura 4

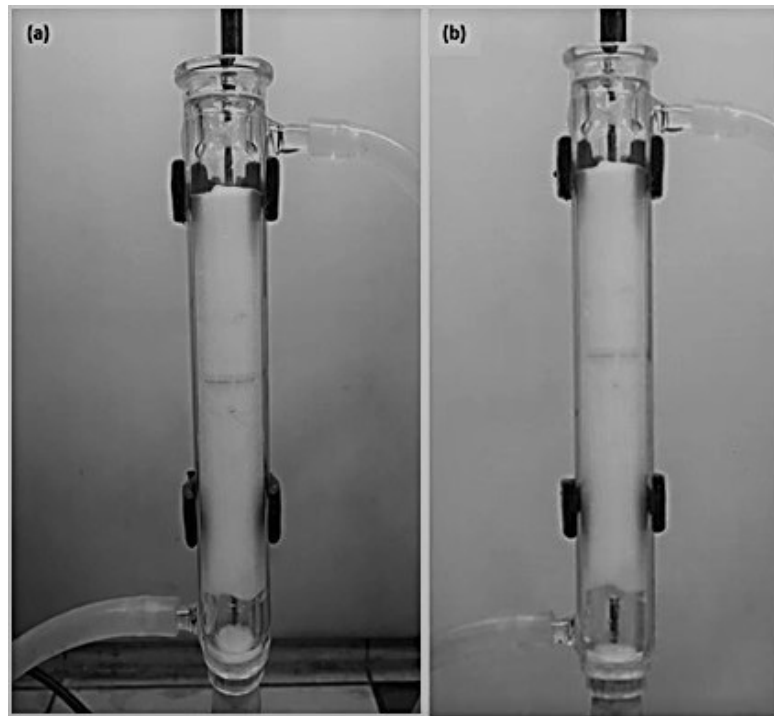


Figura 5

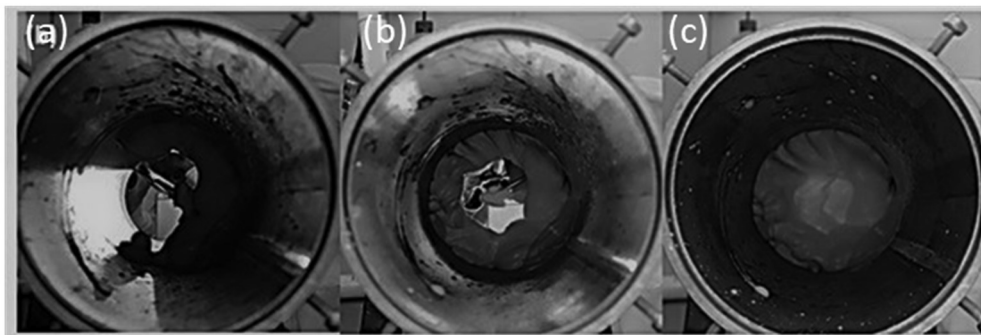


Figura 6



Figura 7

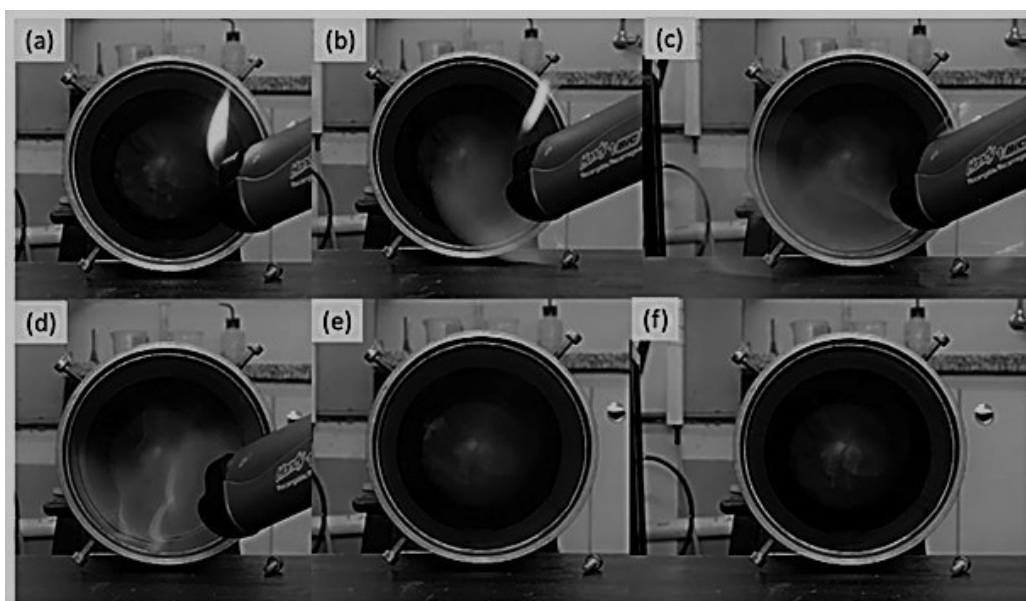


Figura 8

RESUMO**“FORMULAÇÃO DE ESPUMA E SUA APLICAÇÃO PARA BLOQUEIO
TEMPORÁRIO DE TUBULAÇÃO”**

O presente relatório descritivo refere-se a uma patente de invenção de uma formulação de espuma e sua aplicação para bloqueio temporário de tubulação, na qual a espuma tem estabilidade volumétrica e temporal, é preparada a partir de solução de surfactante, co-surfactante, substância alcalina e nanopartículas de HDL, é capaz de ter sua viscosidade aumentada com o tempo e se manter íntegra por 8 horas ou mais, mesmo sob diferença de pressão de até 0,1 bar e temperatura de 60°C e depois é capaz de se dispersar simplesmente com o uso de água ou mesmo o fluido transportado na tubulação. A espuma reforçada com nanopartículas de HDL, objeto desta patente de invenção, pode ser aplicada em tubulações que necessitem ser bloqueadas, quando em manutenção, seja para evitar que respingos de solda ainda incandescentes entrem em contato com atmosfera explosiva, seja para evitar a contaminação no interior da tubulação, entre outras aplicações. O presente invento pertence (mas não se limita) ao campo de bloqueios de tubulação com atmosfera explosiva, podendo ser aplicado em sistemas que necessitem de bloqueio temporário, que pode ser facilmente eliminado com o uso de água ou outro solvente.