



Alberto Sant'Anna Stender

**Reologia de Hidratos em emulsões água em óleo na
presença de ciclopentano**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Profa. Mônica Feijó Naccache
Co-orientador: Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Rio de Janeiro
Abril de 2015



Alberto Sant'Anna Stender

**Reologia de hidratos em emulsões água em óleo
na presença de ciclopentano**

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

Profa. Mônica Feijó Naccache
Orientadora

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC - Rio

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes
Co-Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC - Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho
Departamento de Engenharia Mecânica – PUC - Rio

Profa. Aurora Pérez Gramatges
Departamento de Química – PUC - Rio

Prof. Amadeu Kun Wan Sum
Colorado School of Mines

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 6 de abril de 2015

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

Alberto Sant'Anna Stender

Graduou-se em Engenharia Eletrônica no Depto. de Engenharia Elétrica do IME (Instituto Militar de Engenharia), em 2003. Atualmente tem atuado na área de Petróleo e Energia, trabalhando diretamente com garantia de escoamento e avaliação do risco de formação de hidratos em sistemas submarinos.

Ficha Catalográfica

Stender, Alberto Sant'Anna

Reologia de hidratos em emulsões água em óleo na presença de ciclopentano / Alberto Sant'Anna Stender ; orientadora: Mônica Feijó Naccache ; co-orientador: Paulo Roberto de Souza Mendes. – 2015.

111 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2015.

Inclui bibliografia

CDD: 621

Depois de escalar uma montanha muito alta, descobrimos que há muitas outras
montanhas por escalar – Nelson Mandela

Agradecimentos

A Deus, que nos criou e concedeu a razão como principal fonte do conhecimento.

À minha avó e à minha mãe, que partiram sem ver o resultado dessa empreitada, mas sempre me incentivaram e foram fundamentais para que eu desenvolvesse o gosto pelos estudos.

À minha esposa, que sempre me ajudou, e à minha filha, que foi especialmente compreensiva durante toda a elaboração desse documento.

À minha família, minhas irmãs e meu avô, sempre ao meu lado em todas as circunstâncias.

Aos colegas de laboratório do GReo Caroline, Priscila, Patrícia, Alexandra, Paulo Henrique, Maurício, sempre disponíveis para esclarecer e ajudar sempre que necessário.

Aos professores Mônica e Paulo Roberto, que ajudaram nas decisões em diversos momentos em que os resultados não eram animadores.

Agradecimento também a Petrobras, cujo financiamento e liberação parcial permitiram desenvolver esse trabalho com tranquilidade.

Resumo

Stender, Alberto Sant'Anna; Naccache, Mônica Feijó. **Reologia de Hidratos em emulsões água em óleo na presença de ciclopentano**. Rio de Janeiro, 2015. 111p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Hidratos de gás natural são sólidos cristalinos, formados pela associação de moléculas de água a certos hidrocarbonetos leves, sob condições adequadas de pressão e temperatura. No cenário de produção de petróleo offshore, sua ocorrência é motivo de preocupação constante para a indústria de petróleo, pois podem resultar em bloqueios das linhas submarinas e interrupção completa do fluxo. Os custos de prevenção, no entanto, têm se tornado proibitivos, forçando uma mudança conceitual em projetos e privilegiando métodos de gerenciamento desse risco. Dentro dessa estratégia, uma vertente promissora é a avaliação das propriedades reológicas de suspensões de hidrato: seu conhecimento pleno pode determinar as condições em que a formação de hidratos no sistema submarino não vai resultar em bloqueio, constituindo-se em ferramenta valiosa na análise de risco de diversas atividades. O presente trabalho se insere nesse esforço, empregando uma emulsão combinada a ciclopentano (agente formador de hidratos à pressão atmosférica) e examinando diferentes metodologias. Para cumprir esse objetivo, estudou-se o comportamento reológico de emulsões água em óleo, com e sem ciclopentano, sob condições de formação de hidratos, submetidas a ensaios rotacionais e oscilatórios. A resposta do sistema a variações em parâmetros térmicos (temperatura mínima e taxa de resfriamento) e hidrodinâmicos (cisalhamento) também foi brevemente investigada.

Palavras chaves

Hidratos; Reologia.

Abstract

Stender, Alberto Sant'Anna; Naccache, Mônica Feijó (Advisor). **Hydrate Rheology of water-in-oil emulsions with cyclopentane**. Rio de Janeiro, 2015. 111p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Hydrates of natural gases are crystalline solids, composed of water and light hydrocarbon molecules that assemble in special structures under certain conditions of pressure and temperature. For most offshore production facilities, it is a major concern for the oil and gas industry, given that it can lead to a full blockage of subsea and a complete stop of petroleum flow. However, avoidance costs have grown too high, so the industry began shifting towards a risk management methodology. Within this strategy, a promising field is the evaluation of rheological properties of hydrate slurries: its full understanding can help predicting if hydrates formation will lead to a blockage, becoming a valuable tool in risk assessment of many activities. The present work is a part of this effort, employing an emulsion combined with cyclopentane (known hydrate former at atmospheric pressure) to evaluate different methods. In order to fulfill this objective, the rheological behavior of water-in-oil emulsion, with and without cyclopentane, was studied in rotational and oscillatory tests, under hydrate forming conditions. The system response to changes in thermal (minimum temperature and cooling rate) and hydrodynamic (shear) parameters was also briefly investigated.

Keywords

Hydrates; Rheology.

Sumário

1. Introdução	15
1.1. Motivação	15
1.2. Estrutura da Dissertação	17
2. Revisão Bibliográfica	18
2.1. Emulsão	18
2.2. Surfactantes	21
2.3. Hidratos	23
2.4. Mecanismo de Aglomeração em Sistemas Óleo-Dominante	26
2.5. Efeito Memória	28
2.6. Efeito do Volume da Amostra	32
2.7. Efeito do Surfactante	33
2.8. Efeito de Seeds	38
2.9. Reologia da Suspensão de Hidratos	40
2.9.1. Ensaio em <i>Flow Loops</i> .	41
2.9.2. Reometria à Alta Pressão	42
2.9.3. Reometria à Baixa Pressão	48
2.9.3.1. THF	48
2.9.3.2. Ciclopentano	50
2.10. Escolha do Agente Formador	53
2.11. Fluido Modelo	56
3. Metodologia	58
3.1. Materiais	58
3.1.1 Shell Morlina S2 BL 10	58
3.1.2 Água Deionizada	59
3.1.3 Monooleato de Sorbitan	59
3.1.4 Dioctil Sulfossuccinato de Sódio	59
3.1.5 Ciclopentano	60
3.2. Equipamentos e Acessórios	61
3.3. Métodos	61
3.3.1. Preparo da Emulsão	61
3.3.2. Caracterização Reológica das Emulsões	64

3.3.3. Correção de Placas Paralelas	65
3.3.4. Medição de tamanho de gotas e distribuição de tamanho de gotas	65
4. Resultados	68
4.1. Adição de ciclopentano	69
4.1.1. Adição de C5 ao óleo mineral aquecido, antes da mistura com água	69
4.1.2. Adição de C5 à emulsão pronta	70
4.2. Testes Rotacionais	73
4.3. Testes Oscilatórios	83
4.4. Características da Microestrutura	94
5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	101
5.1 Conclusões	101
5.2 Sugestões para próximos trabalhos	102
6 Referências Bibliográficas	104
7 Anexos	109
7.1. Cálculo das quantidades relativas ao preparo da emulsão	109
7.2. Cálculo da viscosidade do óleo pelo método ASTM	110
7.3. Fotos e Figuras Adicionais	111

Lista de tabelas

Tabela 1: Procedimentos experimentados para preparação do fluido modelo. ..	62
Tabela 2: Identificação das amostras usadas em testes reológicos.	68
Tabela 3: Perda Mássica de Ciclopentano no teste.	70
Tabela 4: Parâmetros de ajuste de dados medidos à equação de Herschel-Bulkley.	75
Tabela 5: Comparação entre valores medidos e calculados para a viscosidade.	82
Tabela 6: Valores calculados para a viscosidade da emulsão sem hidratos.	82
Tabela 7: Resumo dos testes oscilatórios para a categoria 1.	83
Tabela 8: Resumo dos testes oscilatórios para a categoria 2.	83
Tabela 9: Resumo dos resultados das medições do Mastersizer 2000.	97
Tabela 10: Resumo dos resultados das medições pela análise da imagem.	99
Tabela 11: Propriedades dos Componentes da Emulsão	109
Tabela 12: Fração volumétrica da emulsão original.	109
Tabela 13: Fração volumétrica da emulsão final.	109
Tabela 14: Comparação entre valores calculados e medidos para a viscosidade cinemática do óleo a 20°C.	110

Lista de figuras

Figura 1: Tipos de emulsões segundo a fase contínua.	18
Figura 2: Diagrama de fases para sistemas óleo/água/surfactante como função do número HLB.	19
Figura 3: Representação esquemática dos diferentes mecanismos responsáveis pela estabilidade de emulsão.	21
Figura 4: Esquemático de uma molécula de surfactante, identificando os grupos lipofílicos e hidrófilos.	22
Figura 5: Representação esquemática de estruturas formadas por surfactantes	22
Figura 6: Representação da adsorção de surfactante à interface em diferentes sistemas.	22
Figura 7: Exemplo de envelope de hidratos.	24
Figura 8: Esquemático do mecanismo de formação de hidratos em gotículas de água.	24
Figura 9: Esquemático do mecanismo de formação de hidratos em sistema óleo dominante	25
Figura 10: Comportamento típico da viscosidade relativa em função da fração volumétrica efetiva.	27
Figura 11: Comportamento da viscosidade para um sistema com hidrato em emulsão de água em óleo	28
Figura 12: Morfologia da película de hidrato formada a partir de uma gotícula de água imersa em ciclopentano, sem surfactante, a 0,2°C.	34
Figura 13: Morfologia de cristais de hidrato durante crescimento superficial lateral.	34
Figura 14: Efeito da presença de Span80 sobre a morfologia de cristais de hidrato de ciclopentano.	35
Figura 15: Morfologia do cristal de hidrato de ciclopentano durante o crescimento lateral, com presença de Span80.	35
Figura 16: Estruturas cônicas ocas em hidratos de ciclopentano.	36
Figura 17: Esquemático da hipótese para o crescimento lateral de hidrato na presença de ciclopentano.	37
Figura 18: Morfologias de cristal de hidrato de ciclopentano.	37
Figura 19: Efeito da Adição de Seeds de gelo sobre a formação de hidrato.	39

Figura 20: Comparação do efeito sobre a viscosidade da formação de água e hidrato, à temperatura de $-4,6^{\circ}\text{C}$	40
Figura 21: Esquemático de <i>flow loop</i> do IFP.....	41
Figura 22: Ajuste da equação de Bingham a uma suspensão de hidratos.	43
Figura 23: Efeito de hidratos de metano sobre diferentes testes reológicos.....	44
Figura 24: Esquemático do arranjo experimental utilizado.	44
Figura 25: Resultado típico do comportamento da viscosidade de suspensão de hidrato de metano.	45
Figura 26: Viscosidade Relativa da suspensão de hidratos em relação à emulsão original, para uma fração de água de 30%.....	46
Figura 27: Efeito da fração volumétrica de água da emulsão sobre a viscosidade da suspensão de hidratos.....	46
Figura 28: Comportamento da tensão limite da suspensão de hidratos.	47
Figura 29: Comparação entre dados medidos e calculados, evidenciando o comportamento <i>shear-thinning</i> das suspensões..	48
Figura 30: <i>Time sweep</i> à taxa de cisalhamento constante para emulsão de água em óleo, à temperatura de $-5,4 \pm 0,6^{\circ}\text{C}$	51
Figura 31: <i>Time sweep</i> à taxa de cisalhamento constante para emulsão de água em óleo com ciclopentano, à temperatura de $-5,3 \pm 0,6^{\circ}\text{C}$	52
Figura 32: Comparação de testes oscilatórios entre emulsão com e sem ciclopentano.	52
Figura 33: Curva de Equilíbrio da fase hidrato para o agente formador ciclopentano, sem a presença de inibidores.....	55
Figura 34: Dados do óleo Shell Morlina S2 BL 10.....	58
Figura 35: Dados do óleo STE Crystal Plus 70T.	58
Figura 36: Estrutura molecular plana do Monooleato de Sorbitano	59
Figura 37: Estrutura molecular plana do AOT	60
Figura 38: Estrutura molecular plana do Ciclopentano.....	60
Figura 39: Mastersizer 2000	66
Figura 40: Resultado da avaliação da evaporação de ciclopentano.....	70
Figura 41: Foto de adição de querosene à emulsão base água.....	71
Figura 42: Evaporação do ciclopentano incorporado à emulsão.	72
Figura 43: Rampa de Cisalhamento em geometria de placa paralela ranhurada, a 20°C (amostra #1).	73

Figura 44: Rampa de Cisalhamento em geometria de placa paralela ranhurada, a 20°C (amostra #1).	73
Figura 45: Rampa de Cisalhamento em geometria de placa paralela ranhurada, a 20°C (amostra #2).	74
Figura 46: Rampa de Cisalhamento em geometria de placa paralela ranhurada, a 20°C (amostra #2).	74
Figura 47: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante, em geometria de placa paralela ranhurada (amostra #3).....	75
Figura 48: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante, em geometria de placa paralela ranhurada (amostra #3 com ciclopentano).	76
Figura 49: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante, em geometria de placa paralela ranhurada (amostra #5).....	77
Figura 50: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante, em geometria de placa paralela ranhurada (amostra #4).....	77
Figura 51: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante, em geometria Couette (amostra #5)..	78
Figura 52: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante, em geometria Couette (amostra #3).	79
Figura 53: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante, em geometria Couette (amostra #6 com C5).	79
Figura 54: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante, em geometria Couette (amostra #6).	80
Figura 55: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante, em geometria Couette (amostra #6 com C5).	81
Figura 56: Teste 1: amostra#1 sem ciclopentano.....	84
Figura 57: Teste 2: amostra#1 com ciclopentano.....	84
Figura 58: Teste 3: amostra#1 com ciclopentano.....	85
Figura 59: Teste 4: amostra#1 com ciclopentano.....	86
Figura 60: Teste 5: amostra#1 com ciclopentano.....	86
Figura 61: Teste 6: amostra#1 com ciclopentano.....	87
Figura 62: Módulo Elástico: consolidação de todos os resultados dos testes oscilatórios de varredura no tempo (amostra#1).	88
Figura 63: Módulo Viscoso: consolidação de todos os resultados dos testes oscilatórios de varredura no tempo (amostra#1).	88
Figura 64: Teste 7: amostra#2 sem ciclopentano.....	90
Figura 65: Teste 8: amostra#2 com ciclopentano.....	90
Figura 66: Teste 9: amostra#2 com ciclopentano.....	91

Figura 67: Teste 10: amostra#2 com ciclopentano.....	91
Figura 68: Teste 11: amostra#2 com ciclopentano.....	92
Figura 69: Módulo Elástico: consolidação de todos os resultados dos testes oscilatórios de varredura no tempo (amostra#2).	93
Figura 70: Módulo Viscoso: consolidação de todos os resultados dos testes oscilatórios de varredura no tempo (amostra#2).	93
Figura 71: Amostra#1 visualizada por microscópio..	95
Figura 72: Amostra#2 visualizada por microscópio..	96
Figura 73: Distribuição do tamanho de gotas para a amostra#1.	98
Figura 74: Distribuição do tamanho de gotas para a amostra#2.	98
Figura 75: Distribuição do tamanho de gotas para a amostra#1, segundo análise do <i>software</i> FIJI.....	99
Figura 76: Distribuição do tamanho de gotas para a amostra#2, segundo análise do <i>software</i> FIJI.....	100
Figura 77: Fotos mostrando aglomerados aderidos à geometria no teste 5.	111
Figura 78: Fotos mostrando teste de gota para as amostras #1 e #2, respectivamente, em 25/11/2014.	111
Figura 79: Fotos mostrando teste de gota para as amostras #1, #2 e #2 com ciclopentano, respectivamente, em 02/12/2014	111

1. Introdução

1.1. Motivação

Hidratos de gás natural são sólidos cristalinos, formados pelo aprisionamento de determinadas moléculas de gás em uma estrutura organizada (“cavidade”) composta por moléculas de água. Segundo Sloan & Koh¹, de inicialmente tratados como curiosidade científica à época de sua descoberta, em 1810, por Sir Humphrey Davy, os hidratos de gás natural passaram a representar uma preocupação constante para a indústria de óleo e gás a partir de 1934, quando Hammerschmidt observou que hidratos de gás natural têm o potencial de criar bloqueios capazes de impedir completamente o fluxo em gasodutos. Desde então, esforços significativos vêm sendo empreendidos para compreender e modelar o processo que leva à formação e aglomeração de hidratos.

Em um primeiro momento, esses esforços se concentraram em determinar as condições necessárias à formação e estabilidade de hidratos de gás natural, através de ensaios experimentais. Desses estudos pioneiros, surgiu o tetraedro de hidrato, diagrama conceitual dos pré-requisitos à formação de hidratos: baixa temperatura, alta pressão, presença de gás e água. Essa concepção resultou na criação da caixa de prevenção (*prevention box*), que preconiza as seguintes medidas para lidar com esse fenômeno:

- Evitar o resfriamento dos fluidos, pela aplicação de isolamento térmico ao sistema
- Despressurizar o sistema, como medida preventiva e corretiva
- Promover a separação do gás, sempre que possível
- Remover a água do sistema através de algum processo de desidratação
- Injetar produtos químicos (inibidores)

Diante da pouca compreensão do processo de formação de bloqueios de hidrato e do potencial impacto severo sobre o negócio pela total interrupção do escoamento e da produção, a indústria de petróleo passou a adotar tradicionalmente uma postura de aversão completa ao risco (*“avoid at all cost”*). Essa orientação consiste basicamente em projetar sistemas de produção com salvaguardas suficientes para operar fora da região favorável à formação de hidratos (*“envelope de hidratos”*) durante toda sua vida produtiva, resultando em encarecimento dos custos de implantação e de operação.

Mais recentemente, com a expansão da fronteira exploratória para regiões cada vez mais profundas, o cenário tornou-se ainda mais desafiador, tornando proibitiva, em certos casos, a manutenção dessa estratégia conservadora, seja pelo custo associado ou pela limitação tecnológica. Essa situação estimulou a busca de uma estratégia orientada ao gerenciamento do risco, que implica, necessariamente, na melhora da precisão das ferramentas de previsão disponíveis, além da criação de medidas ou procedimentos confiáveis que não impeçam a formação de hidrato, mas evitem sua aglomeração para a formação de bloqueios. Uma das alternativas promissoras para essa avaliação do risco de bloqueio é identificar e classificar o comportamento reológico de suspensão de hidratos (*slurry*) sob cisalhamento, buscando antever tendência ao tamponamento ou ao escoamento. Esse esforço, no entanto, envolve criar em escala de laboratório experimentos representativos para a situação real, criar modelos validados para uma série de fenômenos relevantes para o processo e entender os limites e condicionantes para os modelos propostos.

Dentro dessa vertente, a tese de mestrado em questão estudou aspectos da formação de hidratos em emulsões contendo ciclopentano em reômetros sob diferentes condições, visando de definir uma metodologia de testes e servir de alicerce para futuros trabalhos. Para tanto, foram propostos os seguintes objetivos:

- Identificar a formação de hidratos durante a realização de ensaios reológicos;
- Validar um fluido modelo formador de hidrato para uso em testes reológicos à baixa pressão;
- Avaliar superficialmente a influência dos parâmetros térmicos (*subcooling*, taxa de resfriamento) e hidrodinâmicos (cisalhamento);
- Desenvolver protocolo de testes para permitir avaliação futura de

inibidores de hidrato de baixa dosagem (LDHI – *Low Dosage Hydrate Inhibitors*).

1.2. Estrutura da Dissertação

O presente trabalho será apresentado conforme a organização descrita a seguir: no Capítulo 1, é apresentado breve histórico do tema em estudo, sua origem e contextualização no cenário atual. O Capítulo 2, revisão bibliográfica, descreve os conceitos fundamentais relativos à tese: emulsões, tensoativos, hidratos; também são mencionados diversos artigos e estudos que abordaram esse tema, suas conclusões e teorias. O Capítulo 3, Metodologia, detalha os materiais e equipamentos utilizados, bem como o protocolo de testes. O Capítulo 4 expõe os resultados dos testes reológicos realizados e visualização das microestruturas da emulsão, enquanto o Capítulo 5 é a discussão.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Emulsão

Emulsões são definidas como misturas de 2 líquidos imiscíveis, sendo que um constitui a fase dispersa ou discreta e o outro, a fase contínua ou externa. É termodinamicamente instável, o que equivale a afirmar que a separação de fases vai ocorrer, sendo apenas uma função da duração de tempo e das condições gerais do sistema. São usualmente classificadas pelo tipo: água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) e múltiplas, que podem ser água-em-óleo-em-água (A/O/A) ou óleo-em-água-em-óleo (O/A/O). Emulsões múltiplas, também conhecidas como emulsões de emulsões, possuem 2 interfaces, que requerem 2 tipos de emulsificantes, e o tamanho médio de gotículas costuma se situar entre 10µm e 50µm. Pelas suas próprias características, tendem a ser mais instáveis.

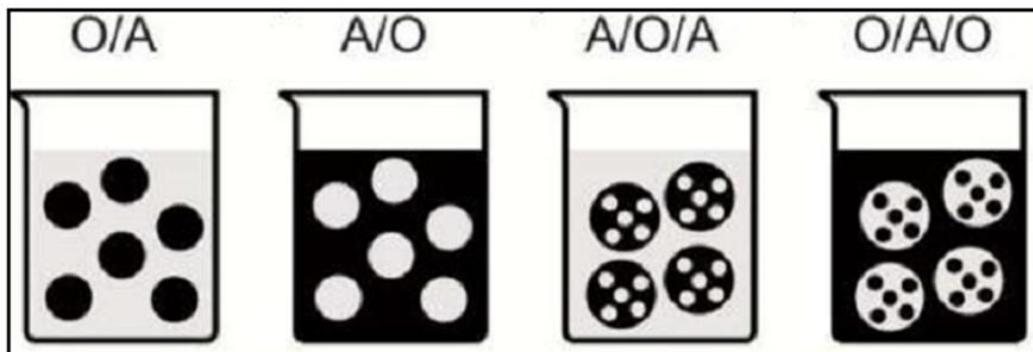


Figura 1: Tipos de emulsões segundo a fase contínua (Reproduzido de Silva²).

As propriedades da emulsão (tipo, distribuição de tamanho de gotas, estabilidade, reologia e fase contínua) dependem de diferentes fatores, tais como:

- natureza do óleo
- natureza e concentração do surfactante utilizado
- salinidade da fase aquosa (tanto o tipo quanto a natureza do eletrólito)
- procedimento de preparação: temperatura, pressão, a ordem da mistura (principalmente a fase em que o surfactante é adicionado) e a adição de energia (a intensidade da agitação e a velocidade da

mistura de fases)

Para prever as características principais de emulsões e auxiliar no seu desenvolvimento, existem alguns critérios estabelecidos. Mais simples deles, a regra de Bancroft estabelece que a fase contínua será aquela em que o surfactante é mais solúvel. O método HLB – *Hydrophilic-lipophilic balance* é o mais consagrado para o projeto de emulsões. Como sugere sua denominação, essa metodologia utiliza um conceito de intensidade relativa de cada grupo funcional do surfactante para escolha do produto mais apropriado para o uso desejado – experimentos comprovaram que esse valor tem relação direta com o desempenho do emulsificante. De uma forma geral, uma emulsão com HLB de 4 a 6 terá fase contínua óleo; um HLB de 8 a 18, por outro lado, resultará em emulsão de óleo em água.

Existem outros critérios para projeto de emulsões. O conceito teórico de Winsor é qualitativo e relaciona o desempenho do surfactante às condições físico-químicas. O método SAD – *Surfactant Affinity Difference* é uma expressão quantitativa da teoria de Winsor e permite prever regiões de emulsão múltipla.

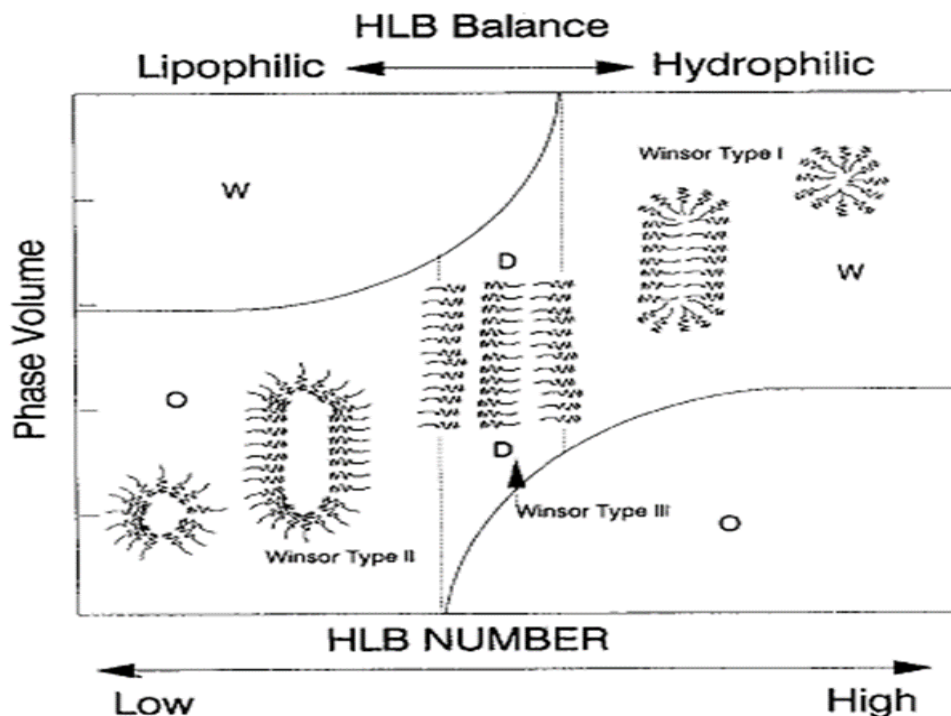


Figura 2: Diagrama de fases para sistemas óleo/água/surfactante como função do número HLB, sendo W – água, O – óleo e D – microemulsão (Reproduzido de Shiao, Sabatini & Harwell³).

Existem diferentes mecanismos para explicar a estabilidade da emulsão:

Repulsão Elétrica (*Electric Double Layer*)

A adsorção de surfactantes iônicos à interface causa a distribuição de cargas elétricas nessa região. Quando duas gotículas se aproximam, há uma força de repulsão elétrica que previne a aglomeração e a coalescência.

Esse efeito é particularmente importante em emulsões óleo-em-água; em emulsões água-em-óleo, seu papel é minimizado pela baixa constante dielétrica do óleo.

Repulsão Estérica

Repulsão estérica decorre de intensas interações entre o solvente e o material adsorvido na interface da gotícula. Com isso, há formação de barreiras físicas de material adsorvido à interface, como polímeros ou cadeias de surfactantes, prevenindo a coalescência de gotículas próximas.

Esse mecanismo é muito atuante com surfactantes não-iônicos.

Efeito Marangoni-Gibbs

Nesse processo, a superfície da gotícula em expansão apresenta um subsequente declínio na concentração de surfactante, seguido de aumento na tensão interfacial. O gradiente de tensão interfacial gerado fornece a força-motriz para o fluxo de surfactante para áreas de alta tensão, em resistência ao afinamento do filme e à deformação da gota, em ação que dificulta a coalescência.

Formação de uma rede entrelaçada rígida, adsorvida à interface

Algumas substâncias, como asfaltenos, podem formar estruturas complexas que criam um filme viscoso e mecanicamente rígido na interface. Essa rede possui significativa resistência mecânica e dificulta fisicamente a fusão de gotículas.

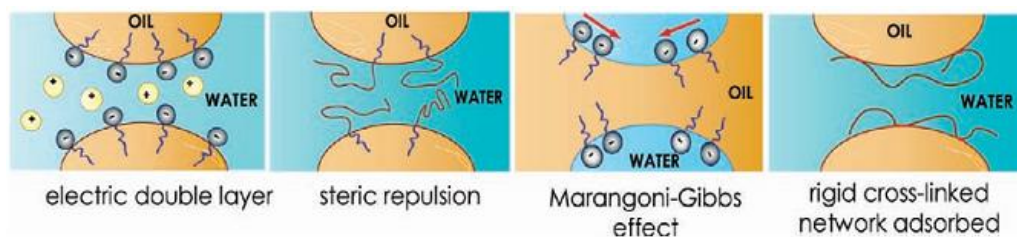


Figura 3: Representação esquemática dos diferentes mecanismos responsáveis pela estabilidade de emulsão (reproduzido de Zerpa et al⁴).

Conforme Shaw⁵, a desestabilização de emulsões pode ocorrer de acordo com os seguintes processos: coagulação, coalescência, sedimentação e *creaming*, e floculação. A coagulação está relacionada à predominância das forças de atração de Van der Waals sobre as forças de repulsão. A coalescência descreve o crescimento progressivo das gotas da fase dispersa pelo contato. A sedimentação e *creaming* referem-se ao efeito da diferença de densidade entre as fases, com migração e acumulação da fase dispersa acima ou abaixo da fase contínua. A floculação reflete a ação de forças de longo alcance superando as forças de repulsão, de forma semelhante à coalescência.

A formação e dissociação de hidratos provocam alterações no fluido, como mudanças de fases, que, a depender das características dos produtos, podem levar à perda da estabilidade de emulsão. Zerpa et al⁴ afirma que, para emulsões de água em óleo com fração volumétrica da fase aquosa maior do que 35%, a ocorrência de hidratos favorece a inversão da emulsão ou o aparecimento de emulsões múltiplas, ambas as alterações justificadas pela coalescência de água durante a dissociação ou devido à aglomeração do hidrato durante a conversão.

2.2. Surfactantes

Surfactantes ou tensoativos são moléculas anfifílicas, isto é, que exibem afinidade dupla com substâncias polares e apolares. Possuem, assim, um grupo funcional polar ou hidrófilo, solúvel na água, e um grupo apolar ou hidrófobo, solúvel no óleo. A resultante dos efeitos produzidos pelo tipo, tamanho e força dos grupos funcionais determina as características do surfactante, que podem ser afetadas pelas condições de pressão e temperatura, e pelos fluidos envolvidos (pH, por exemplo).



Figura 4: Esquemático de uma molécula de surfactante, identificando os grupos lipofílicos e hidrófilos (Reproduzido de Zerpa et al⁴).

Os surfactantes possuem 2 propriedades básicas: adsorção interfacial, que está relacionada à dupla afinidade e provoca a redução da tensão entre fases imiscíveis pela minimização da energia; e associação mútua (*self association*), que pode derivar no aparecimento de estruturas mais complexas (micelas), cuja força-motriz é a hidrofobia do grupo lipofílico, quando a concentração do produto é aumentada. A concentração micelar crítica (CMC) é definida como a concentração de surfactante na qual a primeira micela é formada; acima dela, o excesso de surfactante é incorporado às micelas, que podem ficar inchadas e, nesse processo, gerar microemulsões bi-contínuas, em que há presença de parcela da fase contínua na fase dispersa.



Figura 5: Representação esquemática de estruturas formadas por surfactantes (Reproduzido de Zerpa et al⁴).

Os surfactantes podem ser catiônicos, aniônicos, anfóteros ou não iônicos, de acordo com sua estrutura química. O tipo de surfactante afeta não só as características da emulsão como também o comportamento da suspensão de hidratos resultante, bem como sua interação com o meio externo.

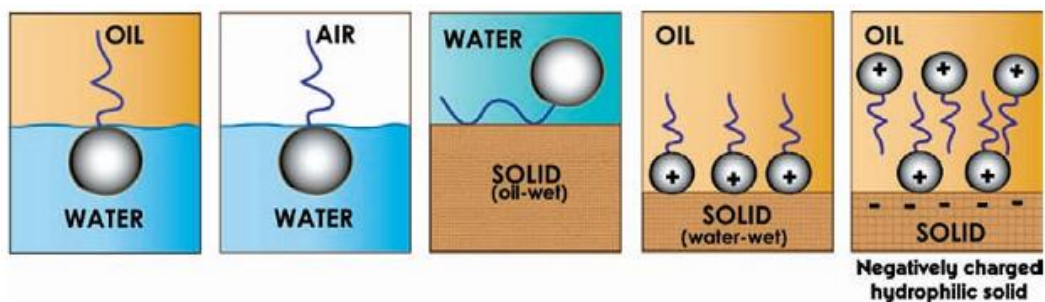


Figura 6: Representação da adsorção de surfactante à interface em diferentes sistemas (Reproduzido de Zerpa et al⁴).

2.3. Hidratos

Hidratos (clatratos) de gás natural são sólidos cristalinos que se formam pela associação de estruturas específicas de moléculas de água e componentes do gás, sob condições apropriadas de pressão e temperatura. As moléculas de água aprisionam determinadas moléculas de gás (ou outros agentes formadores) em uma estrutura organizada (“cavidade”); a molécula hospedeira estabiliza a cavidade e, sem ela, a estrutura se desfaz. Há inúmeras maneiras de organizar as moléculas de água em configurações capazes de gerar hidratos, todas elas compostas por estruturas cristalinas repetitivas, constituídas por cavidades assimétricas de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio.

O estudo de hidratos em si apresenta uma dificuldade adicional: devido à existência de uma região de metaestabilidade, a formação de hidratos não é um fenômeno termodinamicamente estável, ou seja, não ocorre sempre no mesmo ponto de pressão e temperatura dentro de um intervalo de tempo definido. Essa característica da formação de hidratos se manifesta em dificuldades em obter repetitividade de resultados nos ensaios, o que é comum a processos intrinsecamente estocásticos tais como outros eventos de nucleação heterogênea. Ainda assim, é possível determinar uma curva de equilíbrio com a fase líquida – essa curva, denominada envelope de hidratos, é medida experimentalmente pelo ponto de dissociação, que é estável e reproduzível. Em relação à curva de equilíbrio e sua relação com a metaestabilidade, surgem 2 definições: *overpressure* e *subcooling* – ambas estão relacionadas ao “excesso” de pressão e temperatura, respectivamente, que devem ser impostos ao sistema para que seja observada de fato a formação de hidratos. O tempo de indução (ou tempo de nucleação ou “*lag time*”), por sua vez, é definido como o tempo decorrido dentro da região de metaestabilidade até o aparecimento de uma fase hidrato detectável diretamente ou pelo consumo do agente formador.

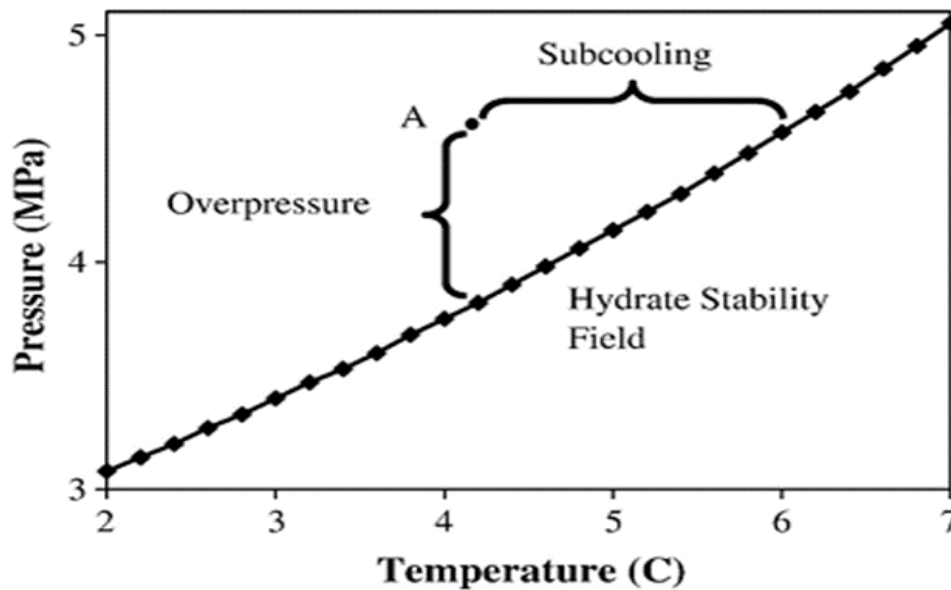


Figura 7: Exemplo de envelope de hidratos (Reproduzido de McCallum et al⁶).

Estudando emulsões de água em óleo, Turner⁷ descobriu que gotículas dispersas de água são convertidas diretamente em hidrato e, descartando-se a existência de aglomeração, a distribuição de tamanho de partículas é mantida. Para esse caso, propôs o seguinte mecanismo de formação de hidratos:

- Surgimento de um filme fino e poroso de hidrato, que se propaga pela interface, no qual todas as fases estão presentes: crescimento lateral
- Espessamento do filme de hidrato ao longo do tempo, tanto pelo crescimento radial em direção ao núcleo da gotícula quanto pelo preenchimento dos poros na interface
- Conversão total da gotícula de hidrato pelo preenchimento dos poros remanescentes

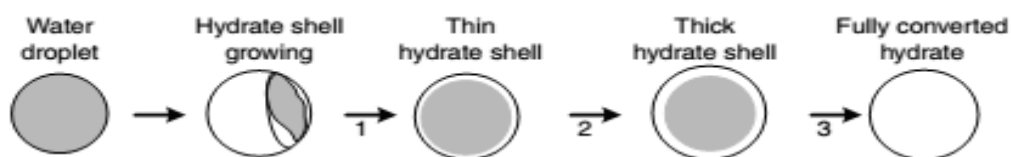


Figura 8: Esquemático do mecanismo de formação de hidratos em gotículas de água. Fase 1: Propagação de um filme fino e poroso de hidratos ao redor da gota – crescimento lateral. Fase 2: Desenvolvimento da película de hidrato. Fase 3: Conversão completa da gota de água em hidrato (Reproduzido de Turner⁷).

Adaptando esse mecanismo a um sistema multifásico óleo dominante, Sloan et al⁸ propôs as seguintes etapas para a formação de um bloqueio de hidrato em um duto:

- Dispersão de gotículas de água no óleo
- Formação de uma “casca” (*shell*) de hidrato na interface com as gotículas
- Aglomeração de partículas de hidrato
- Plugueamento do duto

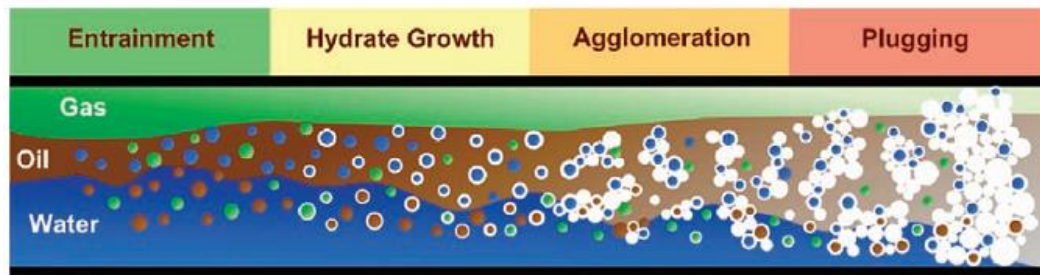


Figura 9: Esquemático do mecanismo de formação de hidratos em sistema óleo dominante (Reproduzido de Sloan et al⁸)

A partir dos modelos de formação e crescimento de hidratos, houve um esforço de desenvolvimento de uma estratégia de prevenção ao bloqueio pela adição de produtos químicos à mistura multifásica. Inibidores de hidrato podem ser classificados nos seguintes tipos:

- Termodinâmicos (THI – *thermodynamic hydrate inhibitors*): deslocam a curva de equilíbrio, deixando o hidrato mais instável e dificultando sua formação. São álcoois (metanol, etanol e MEG são os mais usados) e sais, e exigem altas concentrações para atuar.
- Inibidores de baixa dosagem (LDHI – *low dosage hydrate inhibitors*): não impedem diretamente a formação de hidratos, mas dificultam a formação do bloqueio. Podem ser cinéticos (KHI – *kinetic hydrate inhibitors*), polímeros solúveis em água que retardam a nucleação e o crescimento do cristal de hidrato; ou anti-aglomerantes, que são moléculas que dificultam a adesão entre partículas de hidratos independentes. Por atuarem em baixa concentração, o que aumenta a chance de uso no campo, há muito trabalho para melhorar métodos de avaliação e seleção de produtos para esse uso.

Do ponto de vista reológico, a formação de hidratos é normalmente marcada por uma subida drástica na viscosidade do fluido – alguns autores^{9,10} chegam a

definir o tempo até que esse aumento aconteça como tempo crítico. Foi observado que a viscosidade de uma suspensão de hidratos varia com os seguintes fatores:

- Tempo decorrido: apresenta tixotropia, associada à aglomeração e rearranjo de blocos de hidrato
- Cisalhamento: exhibe comportamento shear-thinning
- Percentual de água da emulsão original: quanto maior a quantidade de água, maior o aumento na viscosidade
- Temperatura: quanto maior o subcooling, maior o aumento na viscosidade

2.4.

Mecanismo de Aglomeração em Sistemas Óleo-Dominante

A aglomeração é um fenômeno que, associado à formação de hidratos, está relacionado ao bloqueio de dutos de transporte de hidrocarbonetos. Recentemente, seu mecanismo tem sido explicado pela maior afinidade da superfície do hidrato com a fase aquosa, o que provoca o surgimento de forças capilares que estabilizam pontes de líquido entre as partículas e mantêm a adesão do conjunto: por essa hipótese, a força capilar entre 2 partículas de hidrato deve ser proporcional à tensão interfacial entre a água líquida intersticial aprisionada e a fase contínua exterior. A teoria da ponte capilar foi usada como explicação para o aumento observado da força micromecânica de coesão entre 2 partículas de hidrato submetidas a aquecimento, em que foi verificado o aparecimento de uma camada quase-líquida de água em suas superfícies; da mesma forma, em estudos sobre o risco de deposição em dutos de produção de hidrocarbonetos, a força de adesão entre partículas mostrou-se muitas vezes maior quando há presença de pequena quantidade de água na superfície da parede do duto. Em outra evidência da validade da teoria, Austvik¹¹ identificou visualmente que a maior parcela da água livre fica aprisionada dentro de poros existentes em plugues de hidrato, que alimentam essas forças capilares de adesão. No entanto, em caso de conversão de parte dessa água intersticial em hidratos, os aglomerados normalmente se quebram em pequenas partículas sólidas que não aderem (nem umas às outras, nem à parede do duto) e, por isso, são facilmente transportados, resultando em redução da viscosidade da suspensão de hidrato.

Sua ocorrência afeta diretamente a viscosidade da suspensão de hidratos,

pois interfere no volume efetivo da fase hidrato: sem aglomeração, é tradicionalmente aceito que a fase hidrato tem o mesmo volume da fase aquosa da emulsão, enquanto que, com o aparecimento de aglomerados, a incorporação de água livre entre os particulados individuais de hidrato que o compõem causa um aumento do seu volume efetivo. De fato, os conjuntos de particulados resultantes desse processo são usualmente grandes e porosos, tornando-se mais compactos quando estão sob cisalhamento, possivelmente pela perda do líquido intersticial e consequente redução do volume efetivo. Cabe destacar que tanto a mudança de fase das gotículas de água na conversão para hidrato quanto o aumento do volume efetivo contribuem para aumentar a viscosidade da suspensão.

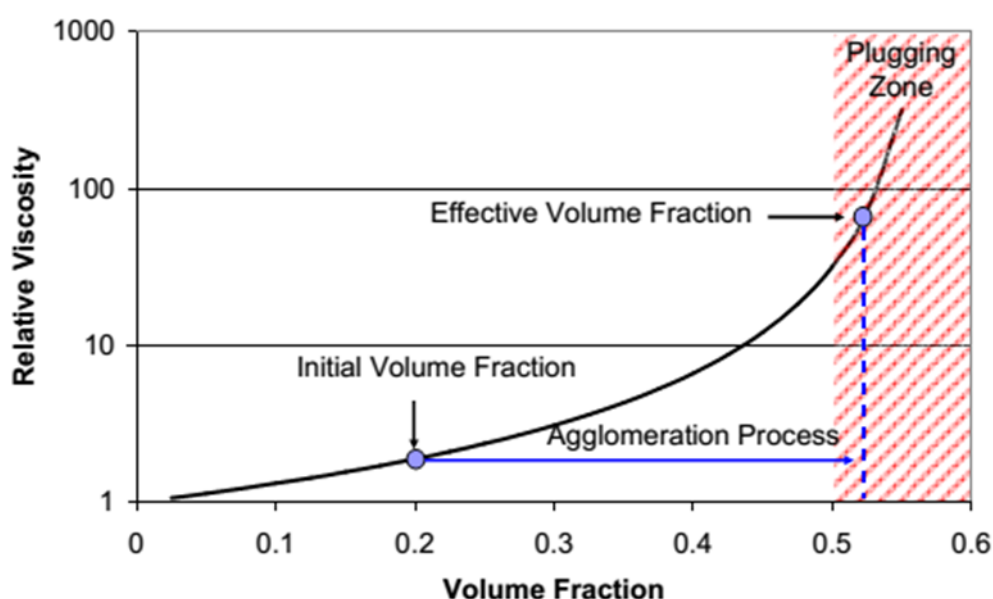


Figura 10: Comportamento típico da viscosidade relativa em função da fração volumétrica efetiva (Reproduzido de Colombel et al¹²).

Por esse motivo, ter meios para prever a viscosidade da suspensão de hidratos é parte fundamental para um bom gerenciamento do risco de bloqueio. Colombel et al¹² avaliou os 2 principais modelos para predição da viscosidade: o modelo de aglomeração induzida por contato e o modelo de aglomeração limitada pelo cisalhamento. O primeiro modelo assume que a aglomeração do cristal é resultado do contato direto entre gotículas de água e partículas de hidrato – consequentemente, o crescimento do aglomerado termina quando há total conversão da água. O segundo modelo avaliado preconiza que o tamanho final do agregado depende do equilíbrio entre forças hidrodinâmicas atuantes, gerando erosão ou partição de conjuntos, e a força de adesão. Após apresentar evidências que sustentam a validade dos 2 modelos, os autores defendem a adoção de um

modelo híbrido, em que a evolução da viscosidade durante a conversão em hidrato pode ser estimada pelo modelo de aglomeração induzida, mas a viscosidade final da suspensão deve ser calculada pelo modelo de aglomeração limitada, usando por exemplo a lei de Mill.

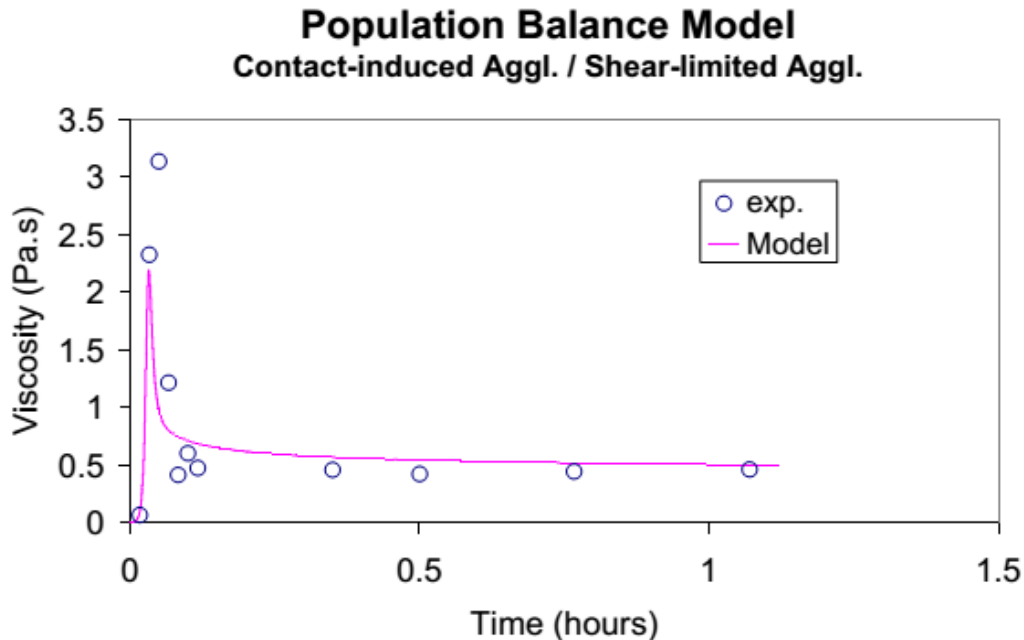


Figura 11: Comportamento da viscosidade para um sistema com hidrato de Freon-11 em emulsão de água em óleo (Reproduzido de Colombel et al¹²).

Outra abordagem na mitigação do risco de bloqueio devido à aglomeração é manter o tamanho dos conjuntos de partículas pequeno. Isso é conseguido pelo uso de surfactantes especificamente desenvolvidos para manter o hidrato disperso, através das seguintes estratégias: minimizar o tamanho das partículas de hidrato pela redução do tamanho original das gotículas de água; diminuir a tensão interfacial e, com isso, as forças capilares em ação; e diminuir a afinidade da superfície do hidrato com a água, o que interfere no ângulo de contato entre as fases. Para tanto, essas substâncias devem ser capazes de permanecer adsorvidos na superfície do hidrato e evitar o seu contato com a água, impedindo, na prática, o crescimento do aglomerado.

2.5. Efeito Memória

Surpreendentemente, a aleatoriedade do processo de nucleação parece ser atenuada em sistemas com histórico prévio de formação de hidratos (isto é, que

foram submetidos à formação e, posteriormente, à dissociação de hidratos), o que é normalmente atribuído a um efeito memória. Parent et Bishnoi¹³ mostraram que a formação e fusão de gelo também pode desempenhar papel importante, e Vysniauskas e Bishnoi¹⁴ apresentaram dados experimentais demonstrando redução do tempo de indução em sistemas água/metano em que hidratos haviam sido previamente formados. A existência do efeito memória é uma conclusão decorrente da observação de que o tempo de indução parece depender fortemente da “história térmica” do sistema.

A determinação da existência desse fenômeno é muito importante na evolução de estudos de hidratos, particularmente na avaliação de potenciais inibidores. Por esse motivo, uma série de trabalhos investigou esse suposto efeito memória, usando diferentes metodologias sem, contudo, obter uma conclusão definitiva.

Ohmura et al.¹⁵ conduziu um extensivo estudo buscando identificar e classificar a natureza estatística do processo de nucleação e, em consequência, obter um melhor entendimento do efeito memória. Para isso, foram realizadas dezenas de testes em tubos de ensaio contendo uma mistura de água (destilada e deionizada) com hidroclorofluorcarbono ($\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{F}$), conhecido agente formador de hidratos à pressão atmosférica em temperaturas abaixo de 281,6K. Resfriando essas amostras em um banho térmico com controle de temperatura e monitorando visualmente a formação e dissociação de hidratos, foi demonstrado que a probabilidade de um sistema subresfriado (dentro do envelope de hidratos) permanecer sem hidratos cai exponencialmente com o tempo – o que é uma evidência conclusiva da natureza não determinística desse processo de nucleação. Também foi identificado que pequenos aumentos na temperatura para dissociação de hidratos, após o evento inicial, causam impacto direto nessa probabilidade, confirmando que o efeito memória é fortemente influenciado pelo afastamento da região de formação de hidratos – possivelmente devido à destruição de clusters teóricos que, presentes na água, funcionariam como precursores de hidrato. Por fim, pela análise estatística dos dados obtidos, o estudo conclui que a taxa de nucleação pode não ser igual nem para amostras submetidas ao mesmo tratamento térmico, sugerindo que cada ensaio pode ter um espectro de nucleação próprio, que se reflete em efeitos memória de características distintas.

Outro estudo que identificou efeito memória foi feito por Sefidroodi et al¹⁶, que buscava métodos de seleção de LDHI. Utilizando béqueres e ciclopentano como agente formador, o primeiro passo do trabalho foi observar o tempo necessário à formação de hidratos em condições propícias, e os resultados confirmaram que se trata de um fenômeno muito lento – houve casos em que nada ocorreu após 72 horas com a mistura sendo mantida a 0°C. Foram então testados diversos meios para acelerar o processo, quais sejam: adição de THF; saturação de CO₂ à baixa pressão; adição de surfactantes para formação de emulsão e aumentar a área interfacial; adição de nucleadores (sólidos e pequena quantidade de gelo) – apenas a última ação teve efeito satisfatório, mas foi descartada porque a presença de sólidos gera consequências secundárias que poderiam distorcer o desempenho dos inibidores. Tendo em vista essa situação, os autores decidiram empregar o método do “hidrato superaquecido” (*superheated hydrate*): formar hidrato na amostra, aquecer até além do ponto de equilíbrio para dissociação e resfriar novamente para provocar nova formação de hidratos. Esse procedimento provou gerar repetitividade de resultados e acelerar muito a nucleação, possivelmente devido à presença de estruturas residuais ou precursoras, manifestando o efeito memória como uma espécie de histerese. Além disso, proporcionou uma vantagem adicional: permitindo a adição do inibidor termodinâmico após o primeiro ciclo de formação/dissociação de hidratos, eliminou qualquer efeito prévio do inibidor, garantindo a mesma condição inicial para todos os testes. Através desse procedimento, a repetitividade de resultados obtida confirmou que o tempo de indução é muito menor em sistemas com histórico prévio de formação de hidratos, desde que a temperatura e o tempo de aquecimento acima da temperatura de equilíbrio sejam mantidos baixos. Ademais, há indícios de que o fator responsável pelo efeito memória reside na fase aquosa e pode ser transferido para outra solução sem qualquer histórico de hidrato.

Por outro lado, 2 estudos^{17,18} investigaram o fenômeno em soluções de água e THF, e não observaram nada que pudesse ser descrito como efeito memória. Esses estudos utilizaram taxas de resfriamento e aquecimento mais elevadas do que aquelas habitualmente praticadas nesse tipo de trabalho, de até 8°C/minuto (o que é defendido pelos autores com a explicação de que a taxa de variação térmica altera apenas a temperatura em que os eventos ocorrem, mas não sua natureza estatística), em um processo repetido centenas de vezes para cada amostra por um aparato experimental especificamente projetado para isso. Detectando a formação e dissociação de hidratos opticamente, pelo efeito da

mudança no índice de refração da mistura, e aquecendo pelo menos 6,5°C acima da temperatura de dissociação de hidratos para garantir o completo derretimento de qualquer cristal residual, os resultados obtidos pelo grupo indicariam que não há qualquer tipo de efeito memória em ação e que a nucleação continua um processo intrinsecamente aleatório e muito dependente do *subcooling*. Esse resultado, associado ao efeito da adição de catalisadores de cristal, denunciaria uma nucleação heterogênea ativada pela superfície. Para justificar a divergência em relação a outros trabalhos, os autores enumeram algumas possíveis causas para um “falso” efeito memória: problemas no protocolo de testes, buscando derivar conclusões estatísticas de um número insuficiente de casos, o que seria mais grave por se tratar de um fenômeno estocástico; definição da temperatura de derretimento muito próxima à temperatura de dissociação de hidratos, o que não garante equilíbrio térmico do sistema, possivelmente devido à capacidade térmica da amostra, e poderia permitir a sobrevivência de cristais – nesse caso, o tempo de indução de fato se reduz; efeitos não considerados, como a variação na solubilidade do agente formador na água nos ciclos de aquecimento e resfriamento – esse fator parece ser muito relevante em sistemas com metano e etano.

Os defensores da existência do efeito memória contra-argumentam que o estudo supracitado impôs temperatura muito distante daquela de equilíbrio, inviabilizando a sobrevivência de qualquer estrutura residual. Além disso, a rápida taxa de resfriamento, associada à observação de nucleação nas paredes do equipamento, denuncia uma possível formação que poderia estar associada ao efeito memória, sendo manifestação de eventual gradiente térmico na própria amostra.

Ainda que inúmeros estudos tenham reportado algum tipo de efeito memória com diversos agentes formadores, ainda não foi identificada o possível responsável por seu funcionamento. Kelland et al¹⁶ cita estudos de difração de nêutrons que não mostraram diferenças significativas nas estruturas presentes na fase aquosa antes e depois da dissociação de hidratos, prejudicando a hipótese de precursores de hidratos. No entanto, segundo Ohmura et al¹⁵, a modelagem molecular, no entanto, tem reforçado a teoria de que a concentração de agentes formadores na fase aquosa pode permanecer acima do equilíbrio termodinâmico por bastante tempo após o desaparecimento do hidrato, eliminando do processo de formação a etapa lenta do transporte de massa e, assim, justificando um efeito

memória. Outra simulação molecular mostrou que, sob aquecimento acima da temperatura de equilíbrio, o hidrato derrete a partir da periferia externa, deixando um núcleo residual – especula-se que esse núcleo possa demorar a desaparecer totalmente, criando pontos de aglomeração que aceleram uma posterior formação após novo resfriamento.

Para evitar tratar as variáveis associadas ao efeito memória e o potencial risco de desestabilização da emulsão após a dissociação do hidrato, nesse trabalho somente será usado ciclo de resfriamento.

2.6. Efeito do Volume da Amostra

Uma vez que o processo de nucleação de hidratos é estocástico e, por isso, possui uma repetitividade muito ruim, Maeda et al¹⁹ buscaram desenvolver um equipamento para identificação automática da formação de hidratos, por fotometria, para fins de levantamento de dados em quantidade suficiente para análise estatística do fenômeno. Durante a execução de diversos experimentos desenhados para investigar a nucleação dos cristais tanto na interface quanto no núcleo líquido, foi observado que pequenos volumes de amostra apresentam maior *subcooling* e maior espalhamento entre valores medidos em sucessivos testes. Essa diferença foi atribuída à área superficial total disponível em cada caso: quanto maior a área de interface disponível, mais provável a ocorrência de hidratos.

Em 2007, ao propor a realização de experimentos em escala intermediária para melhorar a comparação de resultados de laboratório com dados de campo, Phelps et al⁶ já haviam percebido a relevância do volume da amostra. Em todos os casos analisados (avaliação do uso de particulados, nucleadores de cristais e água recém-descongelada, além do efeito da superfície de contato gás-água), os experimentos com maior volume demonstraram menor desvio em relação à pressão de equilíbrio (menor *overpressure*) e menor tempo de indução – a análise estatística dos dados levantados sugere ainda redução da aleatoriedade e da dispersão de valores, com diminuição do desvio-padrão e dos coeficientes de variação de ambos. Os autores justificam esses resultados pela presença de mais superfícies em potencial para formação de hidrato e mais área interfacial para transporte de massa, duas condições que afetam diretamente a probabilidade de

nucleação a pequeno overpressure e facilitam a nucleação. Ademais, um volume interno maior pode significar a existência de mais pontos para formação e aglomeração de *clusters*, favorecendo novamente a formação de hidratos.

Esses resultados são particularmente interessantes para o presente trabalho, pois ajudam a entender a variação de resultados obtidos em diferentes geometrias, com o mesmo fluido e sob as mesmas condições. Ainda que em todos os testes não exista variação de pressão, mas somente de temperatura (isto é, impõe-se *subcooling*, não *overpressure*) e o agente formador seja ciclopentano, ao invés de gás natural, não há motivos para crer que o mecanismo identificado nos artigos supracitados não esteja também em atuação.

2.7. Efeito do Surfactante

Karanjkar et al²⁰ investigaram a morfologia de partículas de hidrato de ciclopentano formado a partir de gotículas milimétricas de água, bem como o impacto da adição de surfactantes. Para tanto, além de ciclopentano e água deionizada, empregaram Span80®, um protocolo de rápida variação térmica, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min, e períodos de manutenção de temperatura entre 0°C e 7,7°C, acima do ponto de fusão da água mas ainda abaixo do ponto de dissociação de hidrato de ciclopentano à pressão atmosférica – seguindo esse procedimento, os autores reportam que a formação de hidrato é imediata.

Observando a Figura 12, que reproduz fotos da amostra sem surfactante, é possível identificar a sequência de conversão da gotícula de água em hidrato. Após o início da nucleação na interface, hidratos crescem lateralmente pela superfície da gota de água, gerando películas (“*shells*”) policristalinas e multifacetadas que retardam a taxa de conversão ao impor limite para o transporte de massa – o ciclopentano precisa migrar para a fase aquosa para ocorrer a formação de hidrato.

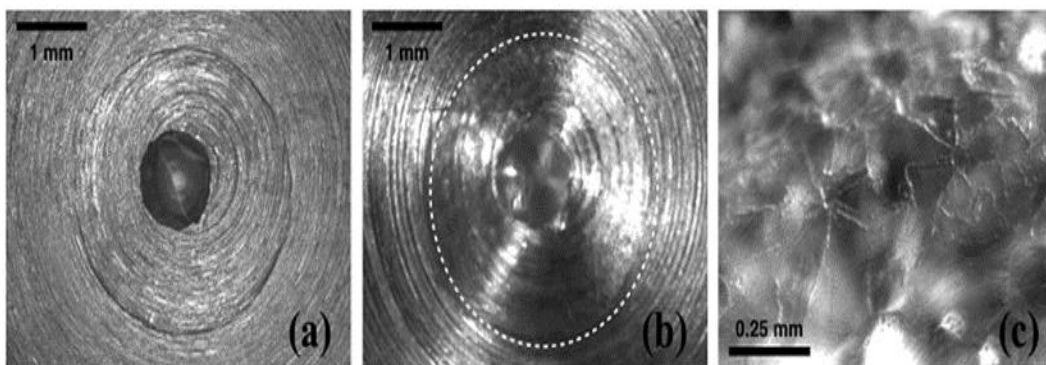


Figura 12: Morfologia da película de hidrato formada a partir de uma gotícula de água imersa em ciclopentano, sem surfactante, a 0,2°C. (a) gota de água original. (b) esfera de hidrato. (c) visão ampliada da esfera de hidrato. (Reproduzido de Karanjkar et al²⁰)

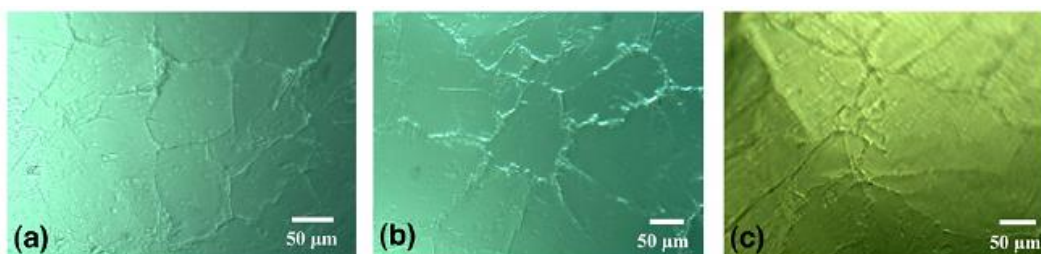


Figura 13: Morfologia de cristais de hidrato durante crescimento superficial lateral. Fotos (a-c) mostram película angulada, sem surfactante. (Reproduzido de Karanjkar et al²⁰)

Comparando essas fotos com as obtidas em amostras com Span80®, usado acima da concentração micelar crítica para a mistura, é fácil perceber diferenças significativas. A mais notável é a transformação da estrutura cristalina formada na interface (Figuras 12 e 13) em uma morfologia molenga e com aspecto peludo (Figura 14), com porosidade considerável, conforme evidenciado pelo crescimento da esfera de hidrato em relação à gotícula original de água. É relevante destacar que esse mesmo comportamento é observado quando outra fase oleosa é adicionada ao ciclopentano – apesar de que, nesse caso, a velocidade de formação de hidrato também é influenciada pela concentração do agente formador. É interessante notar ainda que o artigo menciona outro estudo²¹, que usou THF e Span20®, outro surfactante não iônico, e também observou estruturas semelhantes às descritas, em um claro indício de que elas estão relacionadas à classe do tensoativo, e não ao agente formador de hidrato.

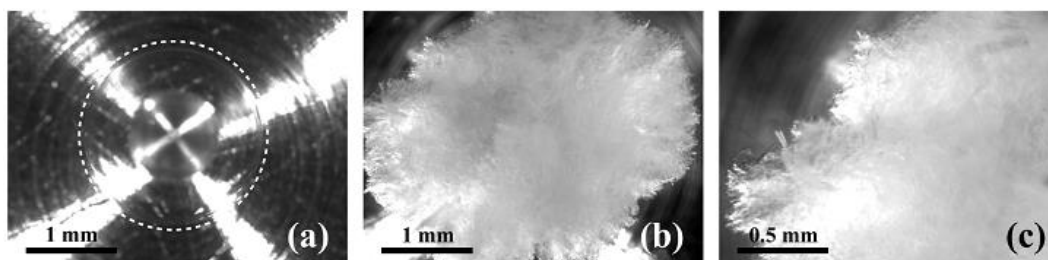


Figura 14: Efeito da presença de Span80 sobre a morfologia de cristais de hidrato de ciclopentano. (a) gota de água original. (b) esfera molenga após conversão completa da água em hidrato. (c) vista ampliada da esfera de hidrato. (Reproduzido de Karanjkar et al²⁰)

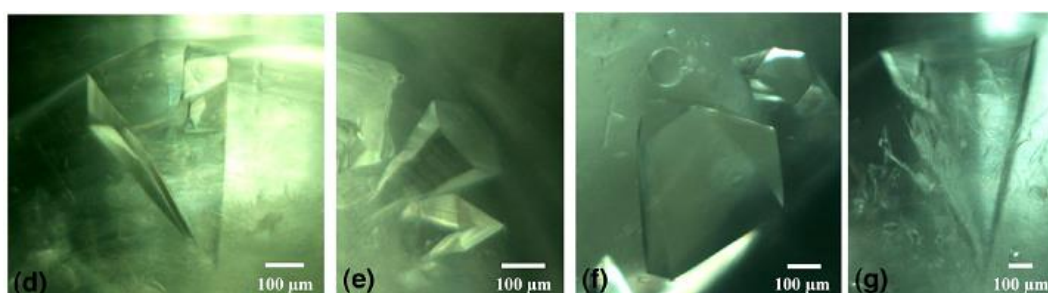


Figura 15: Morfologia do cristal de hidrato de ciclopentano durante o crescimento lateral, com presença de Span80. (d-g) cristais cônicos ocos. (Reproduzido de Karanjkar et al²⁰)

Investigando mais a fundo as etapas da formação da estrutura, foram identificadas particularidades nas 3 etapas de conversão em hidrato. Na nucleação, os cristais apresentam uma estrutura cônica oca, cujo interior está preenchido com ciclopentano, com a base na intercessão entre as fases e o vértice na gota de água (Figura 16). Com o crescimento lateral do cristal pela interface, a água passa a invadir o cone em substituição ao ciclopentano, devido à maior molhabilidade do hidrato pela água. Como efeito disso, o cone submerge na fase aquosa, regenerando a interface para mais formação de hidrato por crescimento lateral – esse processo se repete até o empacotamento dos cristais na fase aquosa, sem, no entanto, consumir toda a água livre. Essa água residual flui radialmente para fora, se convertendo em hidrato ao entrar em contato com ciclopentano, que também invade o espaço intersticial que a água deixou, gerando os poros observados na estrutura.

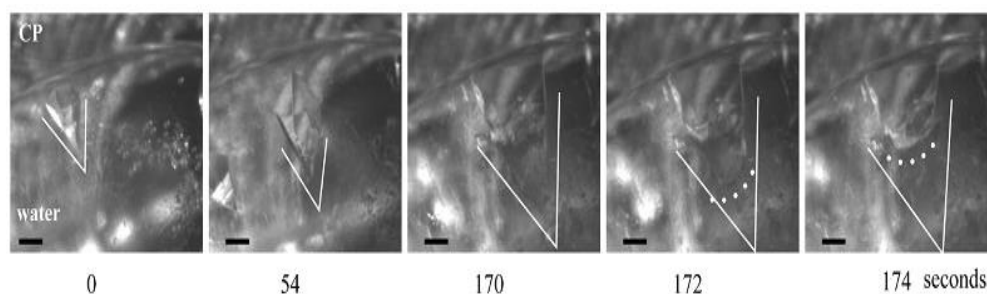


Figura 16: Estruturas cônicas ocas identificadas em hidratos de ciclopentano. Linhas sólidas denotam o vértice do cone e linhas pontilhadas mostram a água invadindo o cone. (Reproduzido de Karanjkar et al²⁰)

Para justificar essa mudança morfológica e essa alteração na evolução da formação de hidrato, os autores propõem que o crescimento lateral do hidrato provoca uma superconcentração de surfactante na área remanescente - isso gera um excesso de pressão superficial localizada que funciona como uma barreira mecânica à continuação do crescimento lateral e força o desenvolvimento da estrutura cônica em direção à fase aquosa (Figura 17). Para que esse mecanismo funcione conforme descrito, a velocidade de redistribuição do tensoativo pela interface precisa ser mais lenta do que o crescimento lateral, o que implica dizer que a dessorção do surfactante é um fenômeno mais lento do que a nucleação na interface. Com o objetivo de testar essa hipótese, o experimento foi repetido, dessa vez impondo um *subcooling* menor à amostra, para diminuir a taxa de formação e, com isso, desacelerar o crescimento lateral. Houve assim nova alteração na morfologia das partículas de hidrato, surgindo estruturas tridimensionais mais achatadas, que também aparentam porosidade e submergem na fase aquosa. Por outro lado, reduzindo substancialmente a concentração de Span80®, nenhuma estrutura tridimensional foi notada (Figura 18), provavelmente pela inexistência de surfactante em concentração mínima para gerar pressão superficial suficiente para criá-las. O artigo conclui, por fim, que a morfologia do hidrato é altamente afetada pela temperatura (*subcooling* imposto à amostra), e pela classe e concentração de tensoativo utilizado.

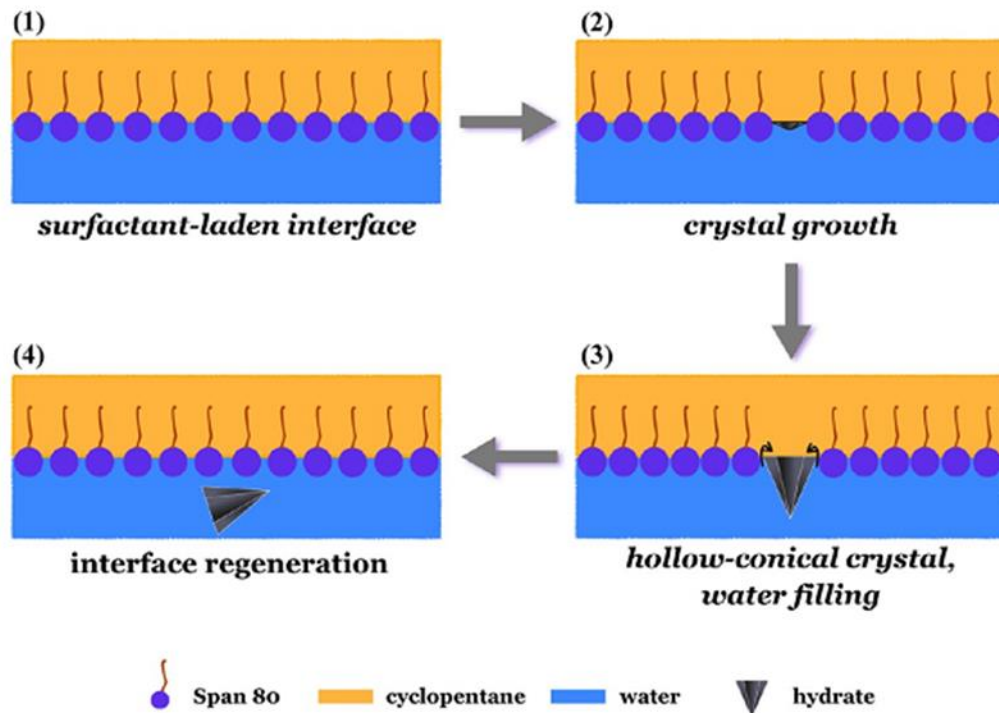


Figura 17: Esquemático da hipótese para o crescimento lateral de hidrato na presença de ciclopentano. O crescimento do cristal reduz a área interfacial, resultando em superconcentração de surfactante. O excesso de pressão superficial provoca a formação de uma estrutura cônica oca que, ao submergir, regenera a interface. (Reproduzido de Karanjkar et al²⁰)

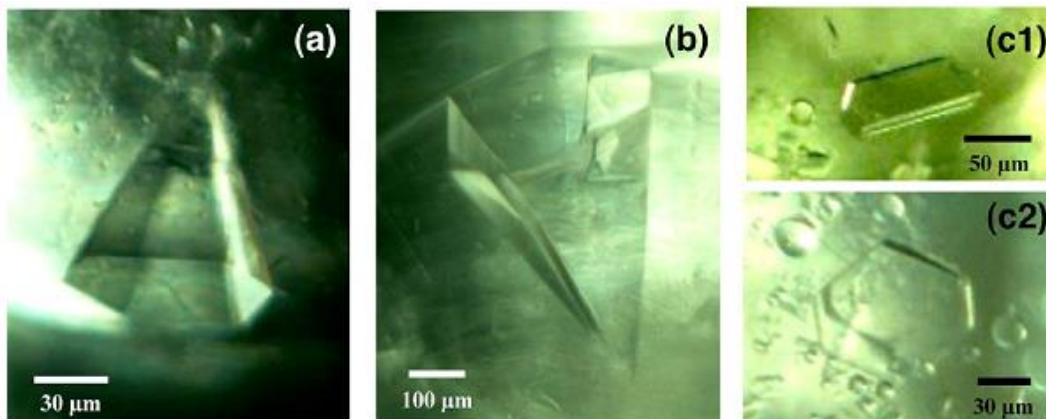


Figura 18: Morfologias de cristal de hidrato de ciclopentano. (a) cone oco à concentração de Span80 de 0,01% e 0,2°C; (b) cone oco à concentração de Span80 de 0,1% e 0,2°C; (c) estruturas achatadas à concentração de 0,1% e 4°C. (Reproduzido de Karanjkar et al²⁰).

2.8. Efeito de Seeds

Zylyftari et al¹⁰, buscando identificar o efeito de *seeds* de hidrato sobre a nucleação, criaram emulsões com mesma densidade entre fases para minimizar a sedimentação. O diâmetro das gotículas de água foi determinado na ordem de 10µm e o fluido não apresentou coalescência por vários dias, ainda que flocculação fosse identificada após algumas horas em condições quiescentes. Reologicamente, a emulsão apresentou comportamento *shear thinning*, possivelmente associado à quebra de flocculação devido ao cisalhamento.

O procedimento adotado pelo grupo foi resfriar a amostra em uma geometria Couette, adicionar o *seed* a ser avaliado e iniciar cisalhamento à taxa de 100s⁻¹ em um reômetro Ares-G2. Definindo o tempo de conversão como o período de tempo entre a fusão do gelo a 0°C e a completa conversão da água em hidrato, foi observado que há grande dependência da taxa de variação térmica (garantindo-se disponibilidade de água livre suficiente, há proporcionalidade direta: maior a velocidade de aquecimento, maior o tempo de conversão) e nenhuma relação com o *subcooling* imposto nem com a taxa de crescimento do cristal. Para explicar esse resultado, os autores teorizam que, a menores taxas de aquecimento, são criados muitos cristais pequenos, aumentando a área total de interface e favorecendo a nucleação de hidratos, enquanto taxas maiores redundam em poucos cristais de tamanho maior. A importância do gelo em derretimento foi comprovada ao repetir o procedimento, dessa vez evitando o prévio congelamento da água: não houve formação de hidrato durante as 5 horas de duração do experimento, o que comprova a raridade da nucleação homogênea e o impacto da presença de gelo na interface para a ocorrência da nucleação heterogênea. O trabalho afirma também que a supersaturação do agente formador durante o início do derretimento do gelo não se mostrou causa de nucleação rápida e que, como a fase hidrato se manifesta ainda sob presença de gelo, não estaria evidenciado efeito memória. Além disso, o trabalho verificou que a presença do surfactante utilizado (Span80®) afeta o processo de conversão: sem tensoativo, o hidrato se limita à interface, cujo comprimento é estimado da ordem de 1nm.

Avaliando a reologia da suspensão de hidrato, vários comportamentos interessantes são observados. Sem *seeds*, o sistema permanece estável por mais

de 16 horas sob taxa de cisalhamento de 100s^{-1} ; após a adição de cristais de gelo, há uma redução imediata na viscosidade seguida de um aumento abrupto – os autores creditam a queda inicial à quebra da floculação de gotículas de água provocada pelos cristais de gelo, enquanto o incremento rápido na viscosidade é evidência da formação de hidratos. Cabe destacar que esse salto na viscosidade nem sempre acontece em sistemas metaestáveis sem *seeds* quando há baixo sub-resfriamento, em função da baixa taxa de nucleação homogênea. O *subcooling*, conforme esperado, também mostrou intensa influência sobre o tempo crítico (em proporcionalidade inversa), reforçando a hipótese de efeito sobre a taxa de crescimento e não sobre o tempo de nucleação. Quanto ao tempo de nucleação, foi reportada relação com a taxa de cisalhamento: maiores taxas promovem maior interação entre gotículas, aumentando a chance de uma partícula de hidrato já formado interagir com uma gotícula de água e reproduzindo, essencialmente, o papel de *seeds* na propagação de hidrato pela amostra e induzindo maior taxa de crescimento.

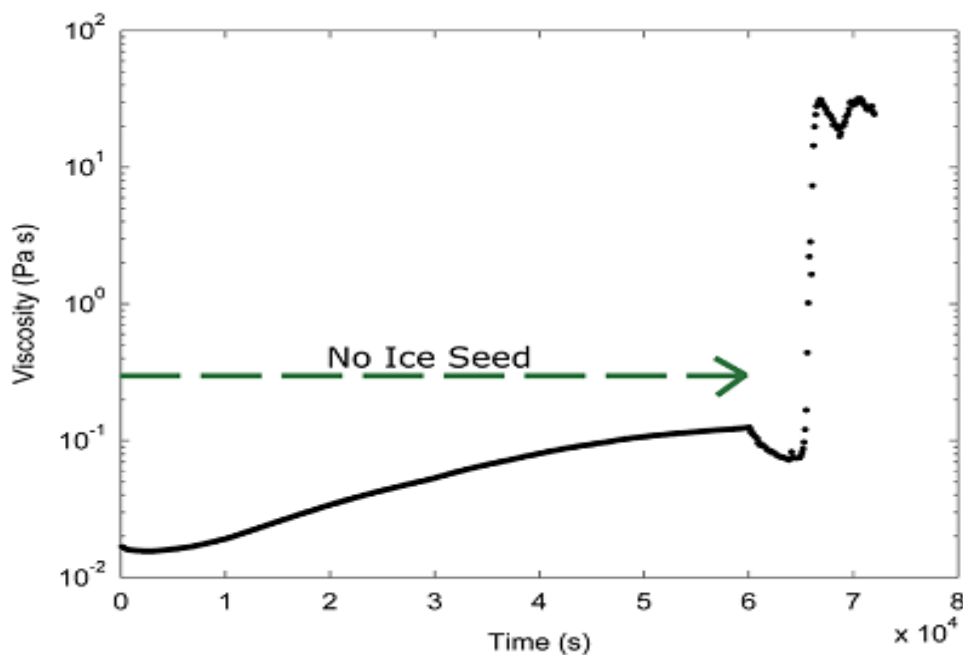


Figura 19: Efeito da Adição de Seeds de gelo sobre a formação de hidrato.

(Reproduzido de Zylyftari et al¹⁰)

Para destacar o efeito do hidrato sobre a reologia, uma emulsão equivalente sem agente formador de hidratos foi submetida às mesmas condições de resfriamento e temperatura. Nesse sistema, não houve aumento abrupto na viscosidade, mas um crescimento gradual que pode ser atribuído à floculação, à sedimentação de gotículas ou à formação de gelo.

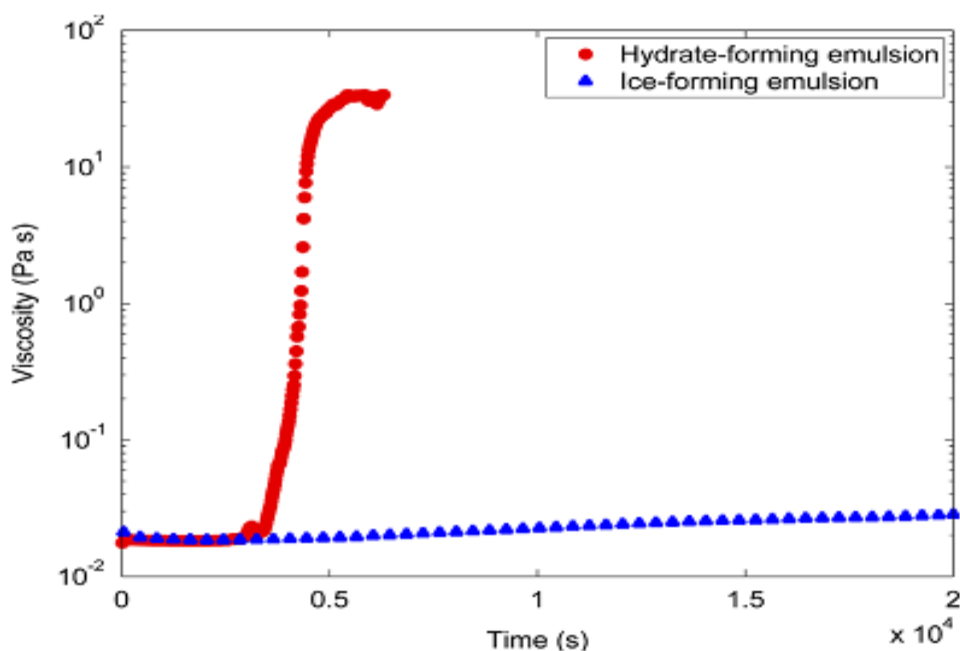


Figura 20: Comparação do efeito sobre a viscosidade da formação de água e hidrato, à temperatura de -4,6°C. (Reproduzido de Zylyftari et al¹⁰)

Por fim, o artigo conclui que seeds de gelo são menos eficientes do que seeds de hidrato para promoção da nucleação, pois o último torna o tempo crítico menos estocástico. A justificativa apresentada atrela esse comportamento a fatores que privilegiam a criação de interfaces: a tensão interfacial em cada caso, a natureza mais hidrofóbica do hidrato em relação ao gelo ou até mesmo a estrutura porosa observada em hidratos.

2.9. Reologia da Suspensão de Hidratos

A determinação das propriedades reológicas da suspensão de hidratos é tema fundamental para o gerenciamento do risco de garantia de escoamento em partidas e paradas de produção, permitindo estimar a perda de carga durante fluxo e avaliar melhor o risco de plugueamento. Para isso, são usados basicamente 2 tipos de equipamentos: reômetros ou viscosímetros e flow loops.

2.9.1. Ensaio em *Flow Loops*

Flow loops são arranjos experimentais constituídos por tubulações e equipamentos para injeção de gás e bombeamento de líquido, capazes de simular o escoamento multifásico. Impondo as condições termodinâmicas desejadas, é viável promover a formação de hidratos e estudar seu comportamento em fluxo, principalmente a viscosidade aparente da suspensão de hidratos resultante.

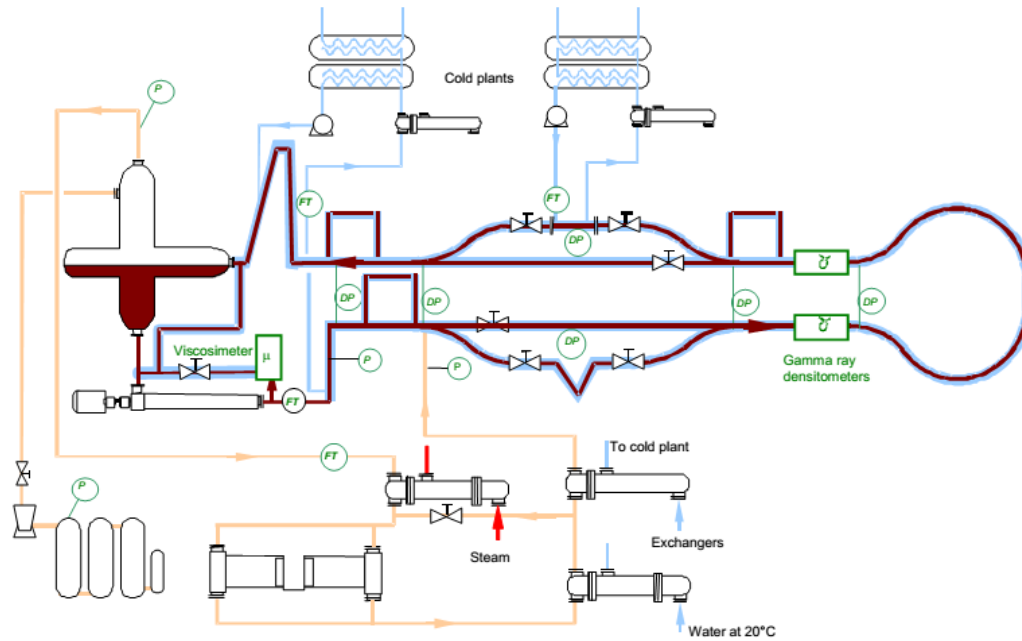


Figura 21: Esquemático de *flow loop* do IFP (Reproduzido de Pauchard et al²²).

Pauchard et al²² usaram medidas da perda de carga no *flow loop* multifásico do IFP (Instituto Francês do Petróleo) e, considerando fluxo laminar e homogêneo, calcularam a viscosidade aparente da suspensão de hidratos através da equação:

$$\mu_{slurry} = \frac{\pi D^4 \Delta P}{128 Q L} \quad \text{eq.(1)}$$

em que D é o diâmetro interno e L , o comprimento do tubo (ambos em metros), Q é a vazão volumétrica em m³/h e ΔP é o diferencial de pressão medido em kPa.

Para avaliar fórmulas para prever a viscosidade da suspensão, foi feita uma comparação entre os valores assim obtidos e aqueles calculados pela lei de Mill, que determina a viscosidade da emulsão (μ_{slurry}) em função da viscosidade do óleo ($\mu_{óleo}$), da fração volumétrica da fase dispersa (ϕ) e do máximo empacotamento ($\phi_{máx}$):

$$\mu_{slurry} = \mu_{óleo} \frac{(1-\phi)}{(1-\phi/\phi_{máx})^2} \quad \text{eq.(2)}$$

Os resultados mostraram que, considerando $\phi_{m\acute{a}x} = 4/7 \approx 0,57$, o que corresponde a um empacotamento aleat3rio de esferas monodispersas, houve boa concord4ncia entre dados calculados e medidos para fra3o volum3trica de 4gua menor ou igual a 30%. A hip3tese para $\phi_{m\acute{a}x}$ constante para qualquer fra3o volum3trica se sustenta, segundo os autores, porque as part3culas de hidratos individuais se comportam como esferas r3gidas e n4o se deformam; alertam, no entanto, que a aglomera3o de hidrato em agregados porosos gera um volume efetivo da fase que 4 maior do que o somat3rio das part3culas que a constituem, ainda que alto cisalhamento possa reverter essa condi3o.

Aproveitando essas conclus3es e construindo em cima da mesma metodologia, mais recentemente Zhao et al²³ conduziu experimento em *flow loop* com o objetivo de identificar efeito do di4metro inicial das bolhas e do m4ximo empacotamento sobre a viscosidade da suspens4o, para fins de melhoria de software. Ap3s calibra3o do modelo te3rico, foi poss3vel determinar ainda que a adi3o de antiaglomerantes reduziu a viscosidade da suspens4o pela diminui3o do tamanho m3dio das part3culas de hidrato, impactando tamb3m o coeficiente de fric3o e a perda de carga no escoamento.

2.9.2. Reometria 4 Alta Press4o

A reologia de hidrato tamb3m 4 investigada em experimentos com uso de g4s natural pressurizado. Em 2008, Sloan et al²⁴ avaliou diferentes maneiras de identificar a forma3o de hidratos atrav3s de reologia. Para tanto, foi selecionado petr3leo da costa da 4frica com boas caracter3sticas de estabilidade de emuls4o; esse petr3leo foi misturado a 4gua deionizada para gerar emuls3es com got3culas de tamanho m3dio de aproximadamente 15 μ m. Recombinando essa emuls4o com g4s metano e usando uma c3lula de press4o com cilindros conc3ntricos e um re3metro AR-G2 controlado 4 tens4o, o fluido foi submetido 4 forma3o de hidratos durante a realiza3o de 3 tipos de testes: *shear time sweeps* (testes de varredura no tempo 4 taxa de cisalhamento constante), para identificar nuclea3o ou altera3o nas caracter3sticas da amostra; *shear ramps*, testes que iniciavam com taxa de cisalhamento pequena e a aumentavam ao longo do teste, com objetivo de perceber comportamento *shear thinning* e estimar *yield stress* (tens4o limite); e *time sweeps* oscilat3rios, em que se buscou identificar a nuclea3o ou mudan3as

na amostra ao longo da duração de testes oscilatórios. O trabalho concluiu que todas as metodologias forneceram indicativos claros da formação de hidratos e, em alguns casos, informações adicionais. Testes *shear time sweeps* mostraram aumento rápido na viscosidade e redução na pressão da célula, indicativo de consumo de gás para a formação de hidrato; *shear ramps* permitiram determinar a tensão limite de escoamento da suspensão, que pôde ser modelada pela lei de Bingham (Figura 22):

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma} \quad \text{eq(3)}$$

Os mesmos testes mostraram ainda que cisalhar durante a formação de hidratos quebra *clusters* (estruturas agregadas), fato manifestado pela redução na *yield stress* medida, o que confirma que o fluxo pode ser eficaz na prevenção ao plugueamento (e criação de bloqueios); os testes *time sweeps* oscilatórios mostraram, durante a formação, aumento inicial em G' e G'' , seguido de estabilização de G' e queda gradual em G'' , o que é indicativo de que a amostra está se reorganizando ao longo do tempo (Figura 23-b), comprovando comportamento quase totalmente elástico; durante a dissociação (Figura 23-c), os testes oscilatórios apresentaram queda abrupta em G'' , o que é interpretado não como comportamento de sólido, pois a suspensão já estava sendo cisalhada e, portanto, já fluía, mas sim como efeito da liberação de gás pela dissociação de hidrato e a formação de espuma. Os testes transientes indicaram que interromper o teste oscilatório para cisalhar a amostra altera a estrutura macroscópica do hidrato formado, com mudança sensível nos parâmetros reológicos (Figura 23-d).

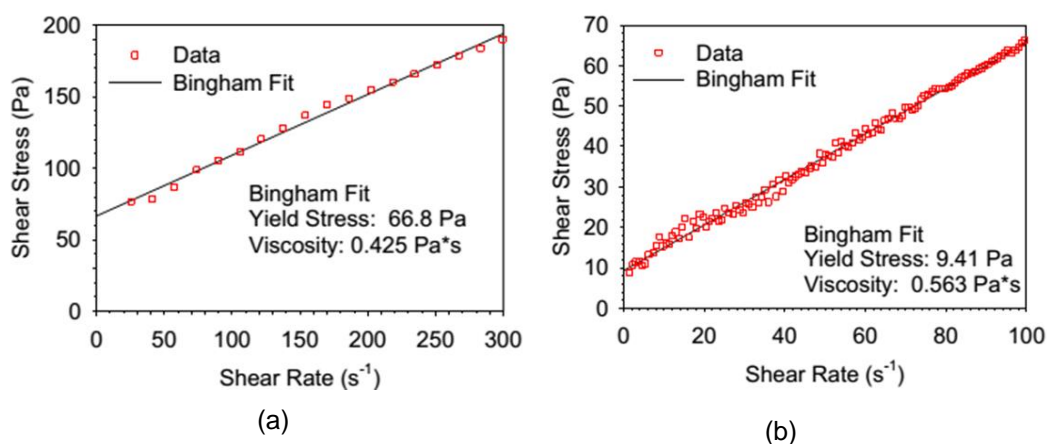


Figura 22: Ajuste da equação de Bingham a uma suspensão de hidratos.

(a) Formação durante teste oscilatório. (b) Formação durante cisalhamento constante (100s⁻¹).

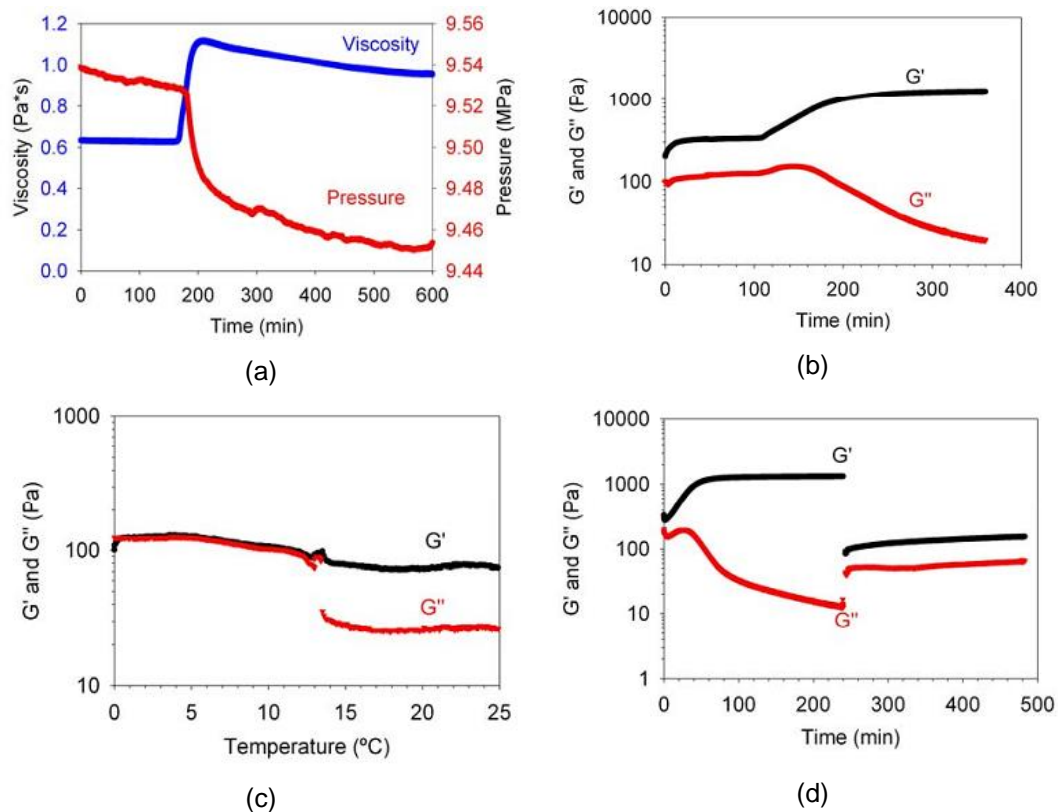


Figura 23: Efeito de hidratos de metano sobre diferentes testes reológicos. (a) formação durante cisalhamento constante; (b) formação durante teste oscilatório; (c) dissociação durante teste oscilatório; (d) testes oscilatórios intercalados por uma rampa de cisalhamento. (Reproduzido de Sloan et al²⁴)

Já em 2012, Webb et al²⁵ usaram óleo morto da Costa da África e o arranjo experimental abaixo descrito para medir propriedades reológicas da suspensão de hidratos de metano:

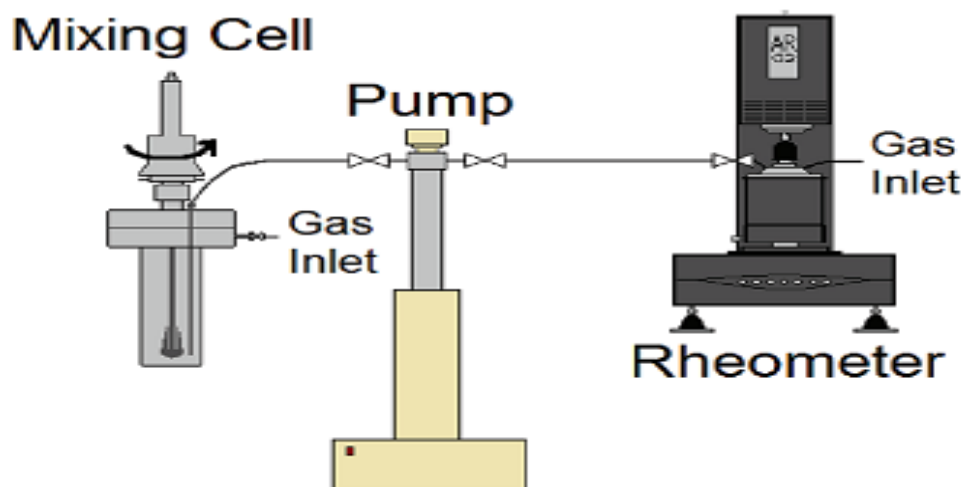


Figura 24: Esquemático do arranjo experimental utilizado. O reômetro é um TA Instruments AR-G2. (Reproduzido de Webb et al²⁵)

Cada amostra era submetida a diversos ensaios sequenciais (oscilatórios, *flow curves*, medição de tensão limite de escoamento através de rampa de tensão cisalhante), segundo procedimento descrito no artigo. Qualitativamente, todos os resultados das amostras submetidas à taxa de cisalhamento constante de 100s^{-1} mostram um aumento inicial abrupto da viscosidade da suspensão, decorrente da criação de sólidos (partículas de hidrato) e sua aglomeração na suspensão, simultaneamente ao aumento da viscosidade da fase óleo pela perda de frações leves (metano) para a fase hidrato. Posteriormente, há também uma redução na viscosidade ao longo do tempo (tixotropia), provavelmente associada à quebra e rearranjo de aglomerados de hidrato – conforme teoria de aglomeração, pode haver variação no volume efetivo da fase hidrato, afetando a viscosidade da mistura. Esse comportamento é afetado pela temperatura na nucleação, pois é resultado do equilíbrio entre as forças cisalhantes, aproximadamente constantes, e de coesão, que aumentam com a redução da temperatura.

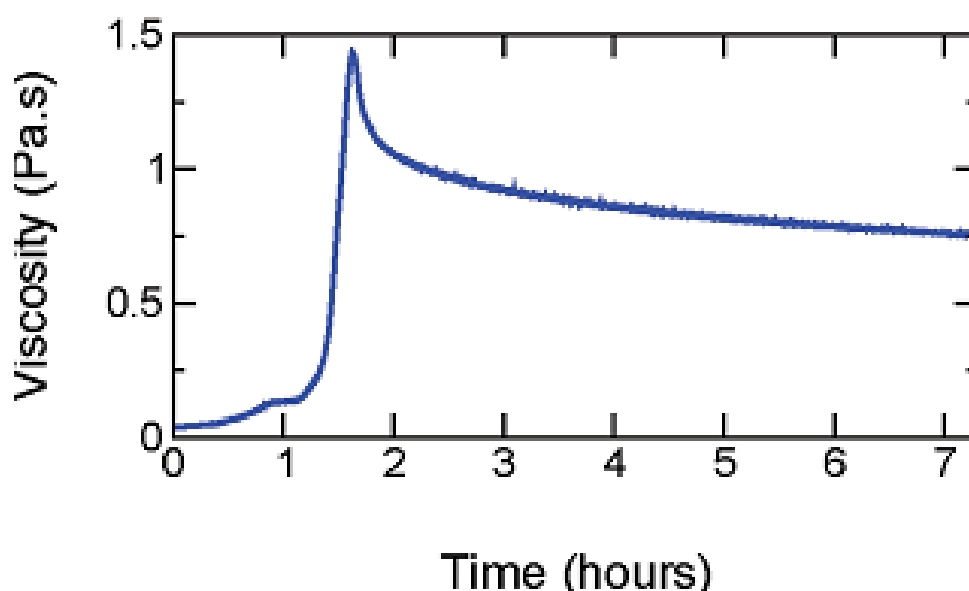


Figura 25: Resultado típico do comportamento da viscosidade de suspensão de hidrato de metano. (Reproduzido de Webb et al²⁵)

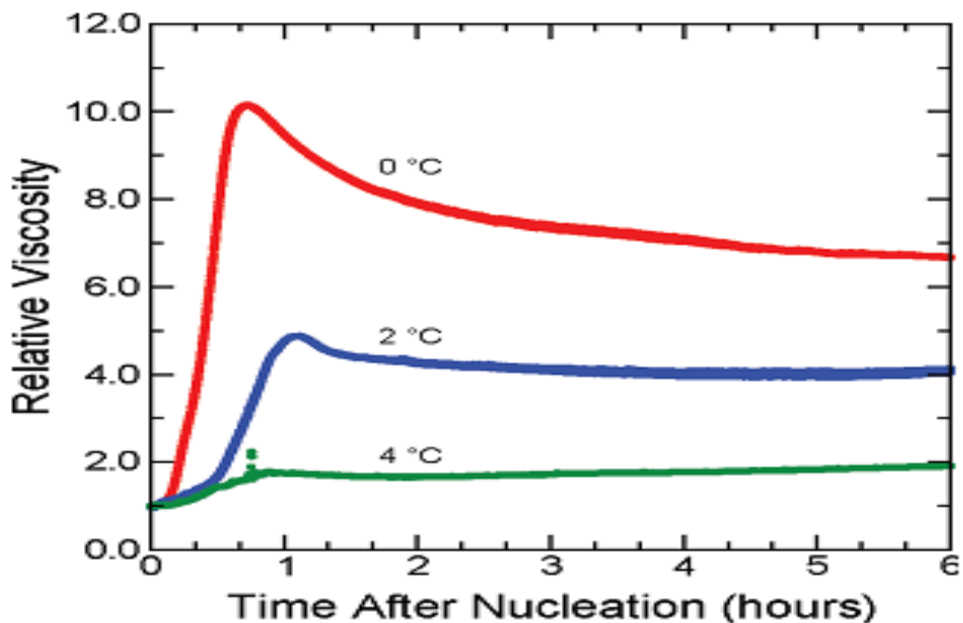


Figura 26: Viscosidade Relativa da suspensão de hidratos em relação à emulsão original, para uma fração de água de 30%. (Reproduzido de Webb et al²⁵).

Quantitativamente, o estudo mostrou que, quanto maior a fração volumétrica de água da emulsão geradora, mais alta a viscosidade da suspensão de hidratos e maiores as flutuações em seu pico (Figura 27). Os autores supõem que isso se deve ao efeito do tamanho do aglomerado, que pode crescer tanto a ponto de interferir na geometria (travamento, criação de região de escorregamento) e afetar a medição.

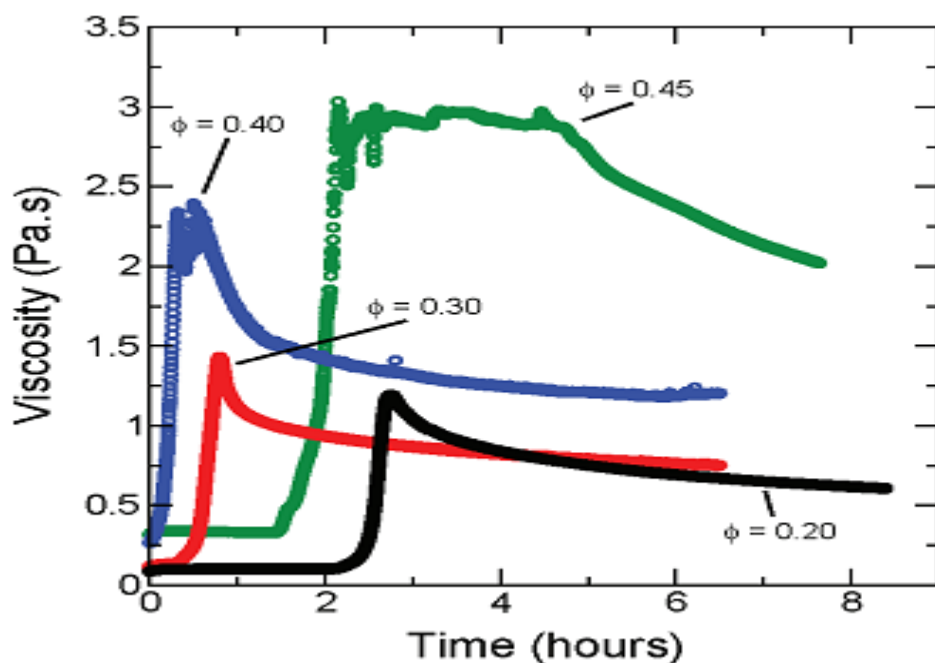


Figura 27: Efeito da fração volumétrica de água da emulsão sobre a viscosidade da suspensão de hidratos. (Reproduzido de Webb et al²⁵).

Com relação à tensão limite, foi simulado um *shut-in* de 8 horas, mantendo a suspensão de hidratos a 0°C praticamente em repouso para permitir a reorganização espontânea da estrutura. Definindo a tensão limite como a região em que um aumento na tensão cisalhante provoca um aumento não desprezível na taxa de cisalhamento, inicialmente quase nula, o estudo mostra que o comportamento dessa “tensão limite” é monotônico, subindo com o tempo decorrido até estabilizar assintoticamente em torno de um valor máximo. Contudo, a fração volumétrica de água da emulsão interfere diretamente tanto no valor da tensão limite quanto na dispersão das medidas obtidas, conforme gráficos abaixo:

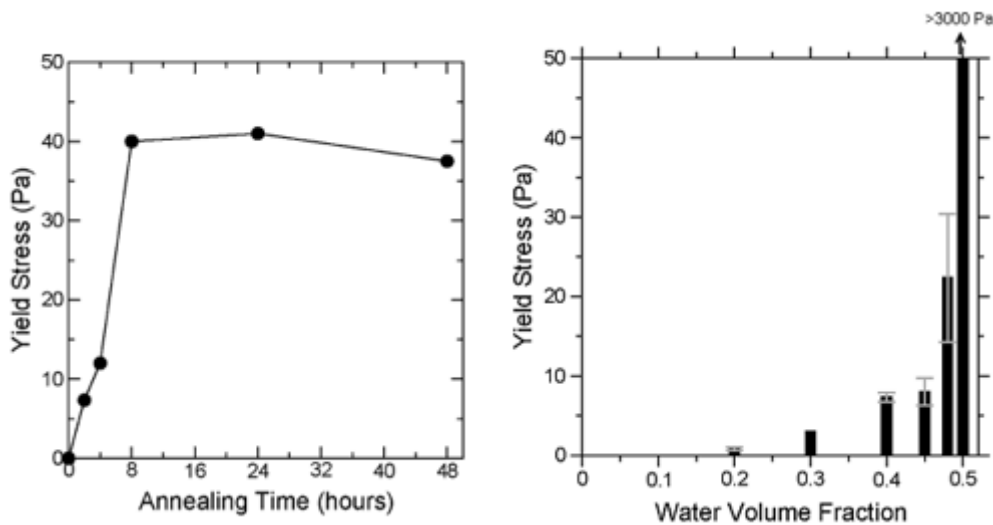


Figura 28: Comportamento da tensão limite da suspensão de hidratos. (Adaptado de Webb et al²⁵).

Todas as suspensões avaliadas mostraram comportamento *shear-thinning*, sendo que esse efeito é mais pronunciado quanto maior é a fração volumétrica de água. Foi possível obter bom ajuste dos dados de viscosidade da suspensão medidos pelo uso de um modelo Power Law:

$$\mu = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{eq. (3)}$$

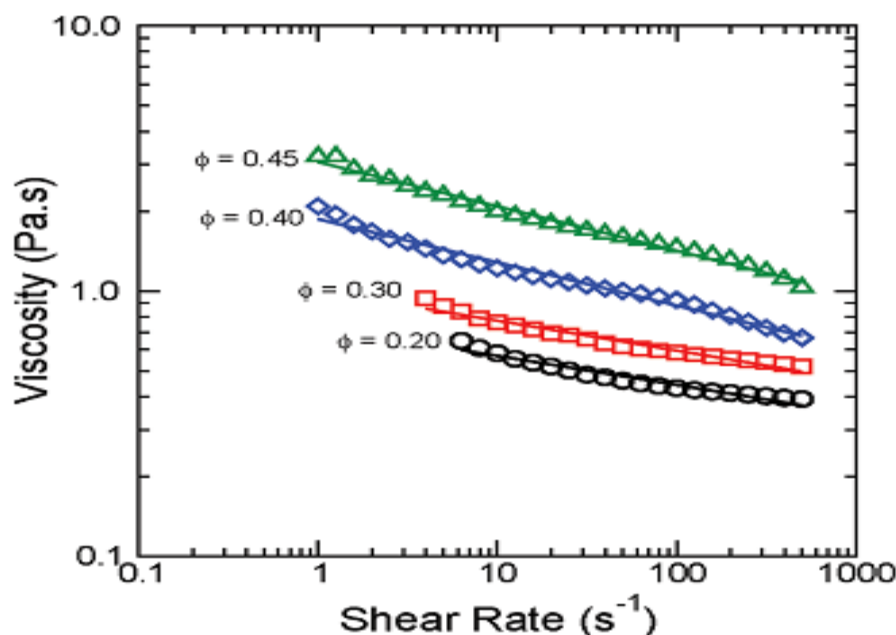


Figura 29: Comparação entre dados medidos e calculados, evidenciando o comportamento *shear-thinning* das suspensões. (Reproduzido de Webb et al²⁵).

2.9.3. Reometria à Baixa Pressão

2.9.3.1. THF

O THF (tetrahidrofurano) é um éter de cadeia fechada de fórmula química C_4H_8O . Esse composto orgânico heterocíclico é completamente solúvel em água e extremamente volátil. É um agente formador de hidrato de estrutura II, assim como diversos componentes do gás natural.

O uso de THF remonta a algumas das primeiras tentativas de estudar o comportamento reológico de hidratos. Em 1995, Sloan et al²⁶ usou viscosimetria para identificar inibidores de hidrato usando THF, CO_2 e gás natural como agentes formadores – o aumento súbito na viscosidade da amostra foi relacionado à formação de hidratos e o tempo de indução do sistema não inibido foi usado como referência para classificação de potenciais inibidores. Ainda que o viscosímetro utilizado provocasse aquecimento não desprezível da amostra, foi observado que a mistura não inibida, contendo 20% (em peso) de THF e 80% de água (tanto deionizada quanto salgada), formava hidrato quase imediatamente a temperaturas

acima do ponto de congelamento da água – e a boa reprodutibilidade dos resultados confirmou a validade da metodologia proposta.

Mais recentemente, Yao et al²⁷ investigou a reologia de uma suspensão de hidrato de THF em condensado de petróleo. O equipamento utilizado (um viscosímetro NJD-1B, que trabalha com taxa de cisalhamento imposta e apenas 6 velocidades de rotação; e um banho térmico a ar para resfriamento dos fluidos e equipamentos) e o próprio procedimento experimental proposto (com medição de viscosidade a cada 10 minutos, até que não sejam observadas mais mudanças) parecem ter limitações, especialmente considerando que mudanças abruptas na viscosidade, associadas à formação de hidrato, podem ocorrer muito repentinamente. De toda maneira, o artigo investigou o efeito de alguns parâmetros e chegou às seguintes conclusões:

- Para fração volumétrica de água de 10% e 20%, o efeito da suspensão de hidratos sobre a reologia da emulsão é muito pequeno. A viscosidade relativa entre a suspensão de hidratos e a emulsão simples fica muito próxima da unidade, mostrando que não há formação de hidrato suficiente para alterar o comportamento reológico do fluido. De fato, há até mesmo redução na viscosidade relativa para fração volumétrica de água de 10%, possivelmente associado à tixotropia da suspensão.
- Para fração volumétrica de água de 30%, a viscosidade da suspensão de hidratos cresce ao longo do tempo de teste, até atingir um valor constante (regime permanente, em que toda água ou THF se converte em hidrato).
- As suspensões obtidas a partir de emulsões de 20% e 30% de fração volumétrica de água apresentam claro comportamento *shear-thinning*.
- Conforme esperado, a concentração de THF tem efeito direto sobre a quantidade de hidrato formada e, assim, sobre a viscosidade. Ilustrativamente, um aumento na fração mássica de THF de 6% para 10% seria suficiente para provocar aumento de várias ordens de grandeza na viscosidade da suspensão, e esse incremento maior quanto mais água existe no sistema. Esse resultado em particular sinaliza que existe uma concentração mínima de agente formador de hidrato, até a qual não há mudança na característica reológica da

amostra mesmo com a formação de pequenas quantidades de hidrato de THF.

2.9.3.2. Ciclopentano

O ciclopentano (C5) é um hidrocarboneto alicíclico extremamente volátil, com fórmula química C_5H_{10} . É totalmente solúvel em óleo, mas sua miscibilidade na água é muito baixa, apenas 0,156g/litro segundo o fornecedor. É um conhecido agente formador de hidrato de estrutura tipo II: à pressão atmosférica, a temperatura de dissociação já foi determinada por outros estudos^{1,28} e está situada em torno de 7°C. O estudo da formação de hidratos em ciclopentano tem sido bastante utilizado como alternativa ao uso de células pressurizadas, que apresentam maior complexidade e algumas restrições importantes, como impossibilidade de visualização direta e limitação para homogeneização.

Masahiro et al²⁸ investigou a formação de hidratos de ciclopentano de um ponto de vista térmico, para avaliar seu potencial como meio de transferência de calor em processos de resfriamento. Nesse trabalho, foram testadas emulsões de água e C5 com diferentes concentrações de surfactantes, que não tiveram efeito significativo sobre a taxa de formação inicial. Por fim, o estudo identificou diferentes estruturas macroscópicas que se formaram ao longo da conversão de C5 e água em hidrato: uma suspensão de hidratos de consistência pastosa (*slurry*), composta por partículas de hidrato e líquido intersticial que pode ou não se solidificar de acordo com a quantidade de hidrato formado, e, por vezes, a criação de depósitos sólidos na parede interna do cilindro. Evidentemente, é esperado que esse comportamento afete o resultado de um teste reológico.

Peixinho et al.⁹ estudaram a reologia de suspensão de hidratos de ciclopentano, conduzindo experimentos com temperaturas de -10°C a 25°C. Para isso, foram usados 2 sistemas com 40% de fase aquosa em base volumétrica, apenas um dos quais com ciclopentano, que representava 50% da fase óleo em volume. Ambos os fluidos foram submetidos aos mesmos testes, em uma tentativa de isolar o efeito da formação de gelo.

O protocolo de preparação consistia em juntar óleo mineral e surfactante, para posteriormente misturar com água por 5 minutos a 500rpm – segundo os autores, daí resulta uma emulsão sem diferença significativa de densidade entre fases e estável sob condições quiescentes por horas, ainda que reportem floculação induzida por baixas taxas de cisalhamento. A avaliação das propriedades das emulsões preparadas mostrou gotículas de mesma ordem de grandeza, cerca de $30\mu\text{m}$, em ambos os casos, mas a transferência para a geometria Couette provocou coalescência no sistema com ciclopentano - a esse fato foi atribuída a maior dispersão de medidas de viscosidade verificada nessa emulsão.

Do ponto de vista reológico, observou-se que a emulsão com ciclopentano era menos viscosa, o que é coerente com a redução da viscosidade da fase óleo pela sua adição, e que todas as emulsões preparadas mostraram comportamento *shear-thinning*. Sob resfriamento, observou-se que na emulsão simples há formação de uma suspensão de gelo, com posterior aglomeração e surgimento de uma fase sólida, processo que explica as características do aumento de viscosidade identificado (Figura 30); a emulsão com ciclopentano, por outro lado, apresenta aumento brutal na viscosidade com a formação de hidratos (Figura 31). Durante esses testes, não foi identificada relação entre o tempo crítico e a taxa de cisalhamento; para confirmar esse resultado, o fluido foi submetido a testes oscilatórios com deformação ($\gamma=0.05\%$) e frequência ($f=1\text{Hz}$) muito baixas – novamente, não houve alterações significativas no tempo crítico.

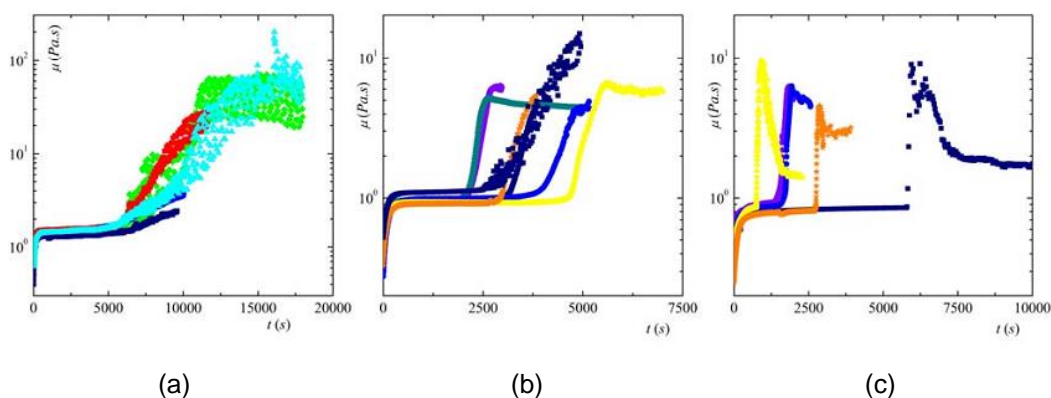


Figura 30: *Time sweep* à taxa de cisalhamento constante para emulsão de água em óleo, à temperatura de $-5,4 \pm 0,6^\circ\text{C}$. (a) $\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$. (b) $\dot{\gamma}=10\text{s}^{-1}$. (c) $\dot{\gamma}=100\text{s}^{-1}$.

(Reproduzido de Peixinho et al⁹)

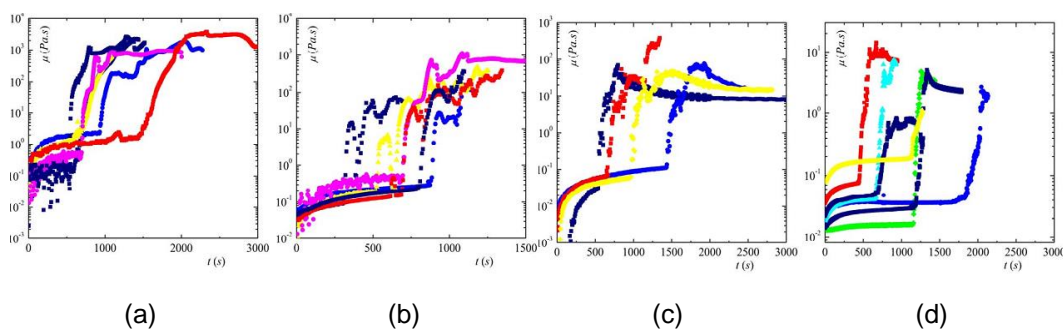


Figura 31: *Time sweep* à taxa de cisalhamento constante para emulsão de água em óleo com ciclopentano, à temperatura de $-5,3 \pm 0,6^\circ\text{C}$. (a) $\dot{\gamma}=0,1\text{s}^{-1}$. (b) $\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$. (c) $\dot{\gamma}=10\text{s}^{-1}$. (d) $\dot{\gamma}=100\text{s}^{-1}$. (Reproduzido de Peixinho et al⁹)

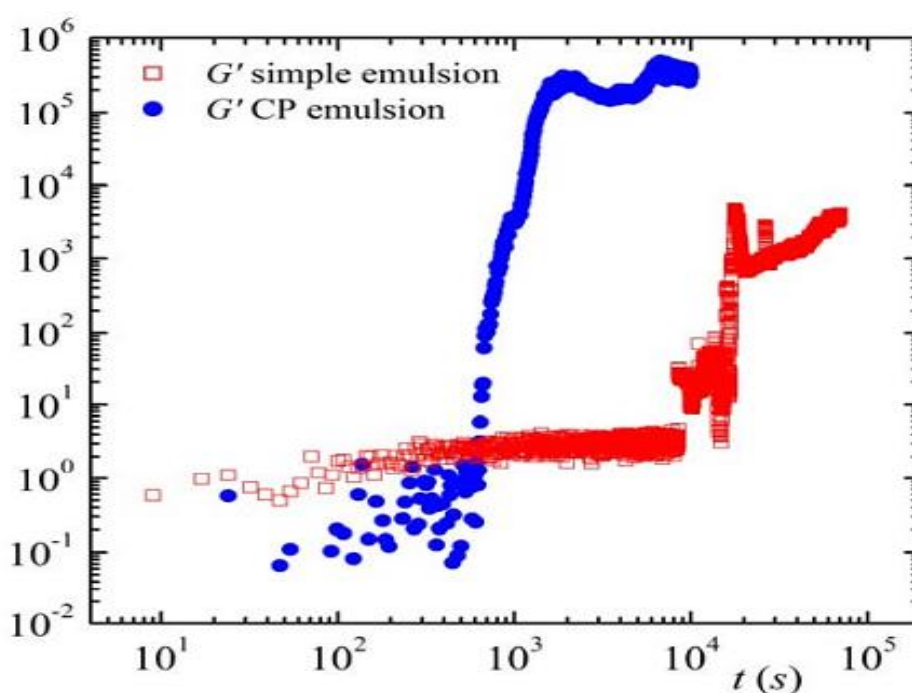


Figura 32: Comparação de testes oscilatórios entre emulsão com e sem ciclopentano. (Reproduzido de Peixinho et al⁹)

Dirdal et al²⁹ também escolheram ciclopentano para testar um método para classificação de inibidores cinéticos de hidrato à pressão atmosférica. Para isso, o arranjo experimental utilizado era composto basicamente por béqueres com tampa (para evitar a evaporação de água e de ciclopentano), um agitador magnético com velocidade controlada entre 100 e 600rpm (para promover continuamente mistura entre as fases) em cada béquer e um banho térmico com estabilidade de $\pm 0,03^\circ\text{C}$ – foram usados também de ciclopentano, água destilada e inibidores cinéticos selecionados para teste. Os resultados iniciais mostraram que, mesmo à temperatura de -3°C (isto é, sob um *subcooling* de $10,7^\circ\text{C}$), a formação de hidrato de ciclopentano demorava mais de 24 horas – e prosseguia

muito lentamente, possivelmente devido à baixa solubilidade de ciclopentano na água. Esse resultado, por si só, já dificultaria a classificação dos inibidores, pois a reação no sistema não inibido já é muito lenta. Para contornar essa dificuldade, o protocolo foi modificado para incluir a adição de indutores, e cristais de hidrato de ciclopentano foram escolhidos por não influírem no desempenho dos inibidores por outros fatores, como adsorção à sua superfície. Usando o método de hidrato superaquecido, foi viável comparar a ação de cada inibidor sobre o tempo de indução e avaliar o efeito da sua concentração – ainda assim, a comparação a testes equivalentes feitos com gás natural mostrou divergências importantes, inclusive no tocante à reprodutibilidade. Essas divergências foram atribuídas às diferenças nas características entre as moléculas formadoras de hidrato: estruturas formadas (gás natural pode formar hidratos de estrutura I e II, de acordo com os componentes presentes), solubilidade na água (a do propano a 10bar é aproximadamente 10 vezes maior do que a do ciclopentano a 20°C, e a do metano, ainda maior) e sub-resfriamento atingido (maior no caso do gás natural), sendo que os dois últimos fatores justificam a menor concentração necessária para inibir o sistema com ciclopentano. O artigo conclui que cada inibidor pode atuar de forma própria sobre cada estrutura formada e que o aumento da concentração de inibidor não resulta necessariamente em melhor performance de inibição. De qualquer maneira, tal como proposto, o método tem limitações que podem torná-lo inadequado para o ordenamento e seleção de inibidores cinéticos para sistemas reais.

2.10.

Escolha do Agente Formador

Para utilização do arranjo experimental disponível, foi necessário selecionar produtos químicos capazes de formar hidrato à pressão atmosférica. Dirdal et al²⁹ sugeriram que um bom candidato a molécula formadora deveria atender às seguintes características:

- Capaz de formar hidrato de estrutura II, a mesma normalmente formada por gás natural, à pressão atmosférica, sem necessitar de auxílio de gás
- Líquido até 40°C, pelo menos, para facilitar armazenagem e manuseio

- Insolúvel em água, para representar adequadamente o fenômeno da difusão
- Barato e disponível nas quantidades necessárias
- Temperatura alta de equilíbrio com a fase hidrato, para permitir um *subcooling* razoável sem interferência da formação de gelo. Essa propriedade é particularmente importante porque o *subcooling* afeta diversas propriedades do hidrato e pode ser crítico, a depender do objetivo do estudo.

A literatura disponível apresentava 2 candidatos naturais, THF e C5. Tendo em vista todas as informações, optou-se pelo ciclopentano como formador de hidratos para fins desse trabalho. Essa escolha se justifica pelos seguintes motivos:

- THF é totalmente solúvel em água, o que significa que não é um bom fluido-modelo para a teoria mais aceita para a formação de hidratos em sistemas óleo dominante – não há transporte de massa da molécula formadora de hidrato da fase óleo para a fase água.
- THF é uma molécula polar, ao contrário dos hidrocarbonetos leves normalmente associados a hidratos de gás natural. Dessa maneira, efeitos associados a dipolos elétricos podem ser relevantes, representando mais um ponto de divergência em relação a casos práticos de interesse.
- A temperatura de equilíbrio com a fase hidrato em pressão atmosférica varia de acordo com a concentração de THF utilizada.
- THF possui mais restrições ao manuseio e seu armazenamento requer alguns cuidados para evitar contato com o ar, prevenindo a formação de compostos de peróxido que podem explodir. Além disso, possui toxicidade bastante elevada, recomendando cuidados adicionais no manuseio.

A decisão pelo uso do ciclopentano, por outro lado, criou algumas dificuldades que precisaram ser tratadas:

- Não é solúvel em água, exigindo a adição de surfactantes para estabilização da emulsão e gerando preocupações quanto ao tamanho e distribuição das gotículas de água. A formulação e

preparo do fluido modelo (emulsão sem ciclopentano) torna-se extremamente importante;

- É volátil, o que pode prejudicar testes de longa duração;
- Experimentos indicam que a cinética é muito lenta, o que poderia exigir a adição de agentes aceleradores, com impactos imprevisíveis sobre os fenômenos investigados (efeito memória, interação de tensoativos ou partículas de hidrato com sólidos em suspensão);
- Limitação do *subcooling* para evitar influência da formação de gelo;
- Diferença na taxa de difusão (do ciclopentano na água), com relação ao gás pressurizado, pode ser responsável por diferenças identificadas em relação a ensaios reológicos em células pressurizadas, limitando a representatividade dos resultados.

A curva de equilíbrio de hidratos para o ciclopentano foi determinada por Fan & Guo³⁰. Empregando uma célula PVT e o método de *pressure search*^{31,32} para busca dos pontos de equilíbrio, os autores reportam medidas com precisão de $\pm 0,01\text{K}$ na temperatura e $\pm 0,1\text{kPa}$ na pressão – a dificuldade da formação de hidrato de ciclopentano é novamente destacada, demorando mais de 24 horas abaixo de 273K. Comparando os resultados experimentais àqueles previstos pelo simulador PVTsim, de propriedade da Calsep, pode-se notar boa concordância entre os valores medidos e os simulados:

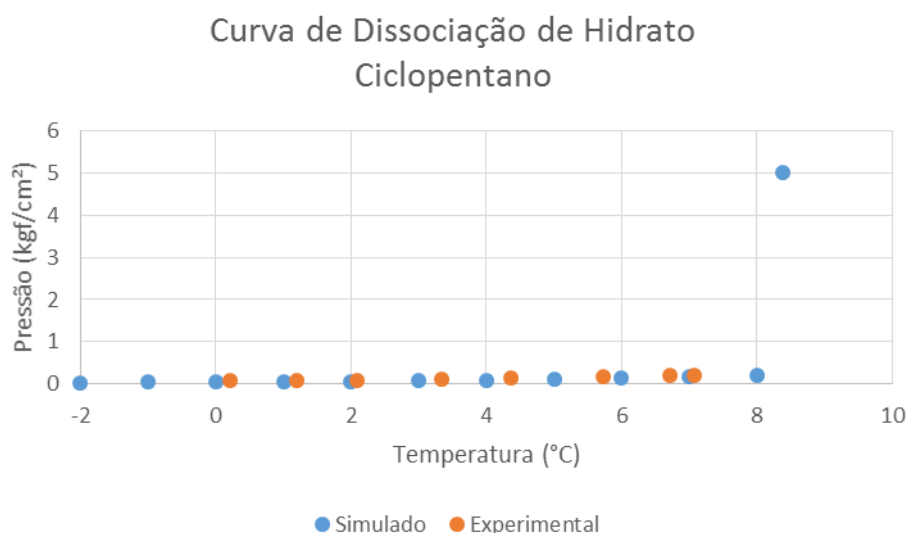


Figura 33: Curva de Equilíbrio da fase hidrato para o agente formador ciclopentano, sem a presença de inibidores (Adaptado de Fan & Guo³⁰).

2.11. Fluido Modelo

Nas diversas vertentes de estudos envolvendo hidratos, a seleção de um fluido modelo tem grande importância para atingir os objetivos. Um fluido modelo apropriado deve ser estável para a duração do experimento, inerte ao fenômeno estudado e homogêneo. Para tanto, cuidado no preparo e na seleção dos componentes é fundamental.

Para o presente trabalho, o fluido utilizado foi baseado em modelo proposto por Sum et al³³, que estudou as características de uma emulsão composta por óleo mineral, surfactantes Span 80® e AOT, com frações volumétricas de água deionizada de 10% a 70%. Nos diversos testes realizados, houve medição do tamanho médio de gotículas, determinado entre 2 e 3µm – não houve variação no período de avaliação; atestaram também a estabilidade reológica da emulsão por uma semana, através de monitoramento visual diário, que não enxergou coalescência, e realização de sucessivas medições de viscosidade. Essa estabilidade da emulsão é relacionada ao uso conjugado de dois surfactantes de natureza lipofílica e ao excesso de tensoativo, que garante rápida adsorção pela interface e previne a coalescência.

Os testes reológicos mostraram um fluido cuja viscosidade aparente aumenta com o crescimento do volume da fase dispersa, em função do maior empacotamento das gotículas. Também foi identificado comportamento *shear-thinning* para fração volumétrica de água superior a 30%, explicado pela ruptura de agregados de gotículas seguido do alinhamento e deformação de gotículas sob cisalhamento.

Também foram feitos experimentos com ciclopentano misturado a pequena quantidade de óleo mineral, acrescido de água, com e sem surfactante. Resultados das medições de MMF (*micromechanical force measurements*), que determina as forças de coesão atuantes, não observaram diferenças relevantes na tensão interfacial em função da concentração de surfactantes.

Este mesmo protocolo de preparação do fluido foi analisado a fundo por Silva². Seus experimentos se concentraram na completa caracterização reológica da emulsão, com realização de testes rotacionais e oscilatórios que comprovaram

a excelente estabilidade da emulsão e mostraram que as emulsões têm comportamento próximo ao de um fluido de Herschel-Bulkley, cuja equação é apresentada abaixo:

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + k\dot{\gamma}^{n-1} \text{ ou } \tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \text{ se } \tau > \tau_0 \quad \text{eq. (4)}$$

em que η é a função viscosidade, τ é a tensão de cisalhamento, τ_0 é a tensão limite de cisalhamento, k é o índice de consistência, n é o índice power law, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação.

3. Metodologia

Este capítulo apresenta os materiais e equipamentos utilizados, bem como a metodologia empregada nos testes e medições executados.

3.1. Materiais

3.1.1 Shell Morlina S2 BL 10

A família de óleos minerais Shell Morlina BL S2 apresenta baixa viscosidade, sendo indicada para aplicações a altas rotações (fonte: Data Sheet – Shell Morlina S2 BL 10, v1³⁴). Suas propriedades são semelhantes às do óleo mineral Crystal Plus 70T, de fornecimento da STE Oil Company Inc., utilizado por Sum et al³³, cuja aquisição não foi possível no Brasil.

Properties	Method	Shell Morlina S2 BL
ISO VG	ISO 3448	10
Viscosidade Cinemática @20°C mm²/s	ASTM D 445	-
Viscosidade Cinemática @40°C mm²/s	ASTM D 445	10
Viscosidade Cinemática @100°C mm²/s	ASTM D 445	2.3
Densidade @15°C kg/m³	ISO 12185	881
Ponto de Fulgor (COC) °C	ASTM D 93	150
Ponto de Fluidez °C	ISO 3016	-30

Figura 34: Dados do óleo Shell Morlina S2 BL 10. (Adaptado de folha de dados técnica³⁴).

Typical Properties	ASTM Test Methods	70T
Gravity, °API	D287	40
Specific Gravity @ 25°C	D1298	.8250
Viscosity, SUS @ 100°F	D12161	70
Viscosity, cST.@ 40°C	D445	12.32
Pour Point, °F	D97	-30C (-22F)

Figura 35: Dados do óleo STE Crystal Plus 70T (Adaptado de folha de dados³⁵).

3.1.2 Água Deionizada

A água deionizada utilizada como fase aquosa foi produzida no momento da preparação da emulsão.

3.1.3 Monooleato de Sorbitan

É um surfactante não-iônico que pode ser usado para formar emulsões óleo em água ou, em combinação com surfactantes de HLB alto, emulsões de água em óleo (fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/85548?lang=pt®ion=BR>). O HLB reportado pelo fabricante é de $4,3 \pm 1,0$, com densidade de 0,986g/mL a 25°C e viscosidade variando de 1200 a 2000mPa.s a 20°C.

Sua fórmula mínima ou empírica é $C_{24}H_{44}O_6$, com peso molecular de 426,8g/mol. Foi adquirido à Sigma Aldrich, que o comercializa com o nome de Span® 80.

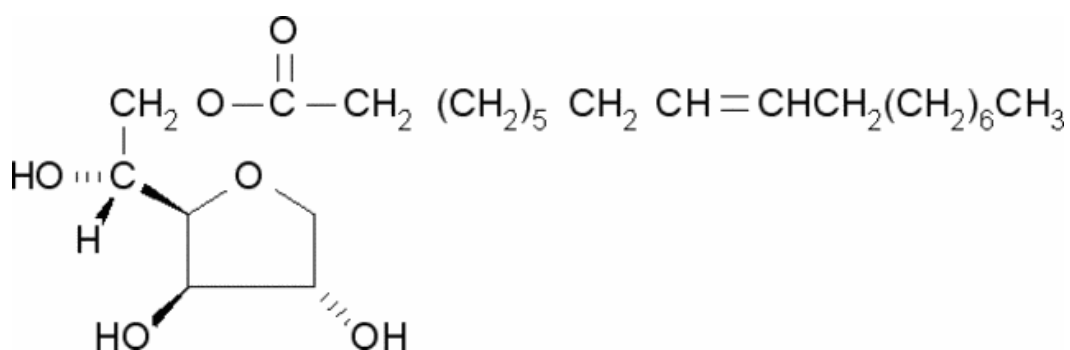


Figura 36: Estrutura molecular plana do Monooleato de Sorbitano (fonte: catálogo de produtos da Sigma Aldrich³⁸).

3.1.4 Diocil Sulfossuccinato de Sódio

É um surfactante aniônico sólido, com uma extremidade polar (hidrofílica) e duas cadeias hidrofóbicas. Possui densidade de 1,1g/cm³ e sua fórmula mínima é $C_{20}H_{37}NaO_7S$, com peso molecular de 444,56g/mol.

Essa substância também é conhecida por diversos outros nomes: DSS, DOSS, Aerosol OT, AOT. Foi adquirido à Fisher Scientific.

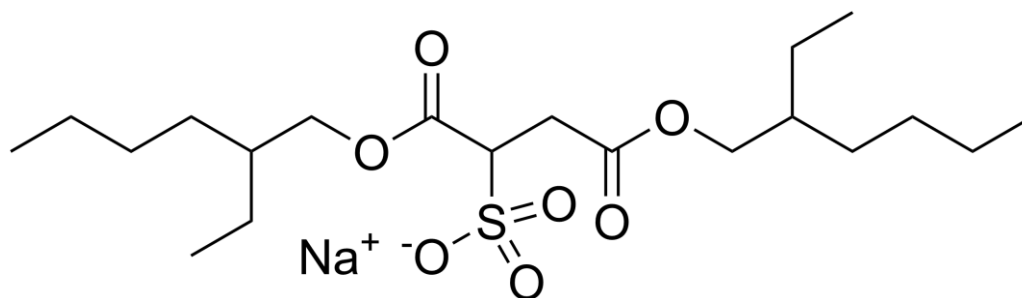


Figura 37: Estrutura molecular plana do AOT. (fonte: catálogo de produtos da Fisher Scientific⁸⁹)

3.1.5 Ciclopentano

O ciclopentano (aqui denotado como C5) é um hidrocarboneto alicíclico (com estrutura em cadeia fechada) de fórmula mínima C_5H_{10} e peso molecular de 70,1g/mol. Apresenta viscosidade de 0,44cP a 20°C e massa específica de 0,751g/cm³. É praticamente imiscível com água: a solubilidade da água em C5 é da ordem de 10^{-4} , enquanto a solubilidade do C5 na água é de $O(10^{-5})$, ambos em fração molar.

Em termos de segurança, é inflamável, mas não há registro de toxicidade ou bioacumulação em seres humanos – a única recomendação é manter a temperatura de armazenamento entre 15°C e 25°C. Sua temperatura de evaporação é de 49°C. Foi fornecido pela Merck, com pureza de 99%.

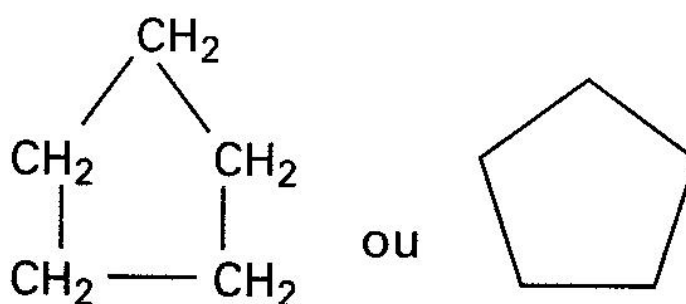


Figura 38: Estrutura molecular plana do Ciclopentano.
(fonte:http://profs.ccems.pt/PauloPortugal/CFQ/Compostos_Organicos/Hidrocarbonetos_Alifaticos.htm).

3.2. Equipamentos e Acessórios

Para a execução dos trabalhos descritos nessa tese, foram utilizados os seguintes materiais:

- Agitador magnético com placa de aquecimento – FISATOM, modelo 754A.
- Ultra-Turrax® - IKA Modelo T25.
- Reômetros Physica MCR301 e Physica MCR501, ambos da Anton Paar
- Geometria de placa paralela ranhurada PP50/P2
- Geometria Couette CC27 12013
- BG4400 - GEHAKA (balança semi-analítica, com duas casas decimais de precisão).
- Béquer de 50, 100, 250 e 500 ml.
- Pipetas Pasteur.
- Bastão de vidro.
- Vidro de Relógio.
- Capela
- BL320H – SHIMADZU (balança com precisão de 2 casas decimais - erro verificado contra corpo de prova de 0,02 gramas)
- Microscópio Axiovert 40 mat, da Zeiss
- Mastersizer 2000, da Malvern

3.3. Métodos

3.3.1. Preparo da Emulsão

O procedimento de preparo das emulsões foi evoluindo conforme dificuldades e novas informações surgiam. A intenção original era repetir o procedimento proposto originalmente por Sum et al³³ e executado por Silva², adicionando apenas o ciclopentano à mistura. Para tanto, havia basicamente duas possibilidades: adição antes ou após a mistura do óleo com a água, sempre seguindo etapas e quantidades pré-definidas.

Para ajudar na seleção do melhor procedimento, foi idealizado um teste para avaliar a estabilidade da emulsão, do ponto de vista de evaporação de água ou ciclopentano. O experimento, muito simples, consistiu em estimar a taxa de evaporação de componentes em diferentes condições, através do acompanhamento do peso de uma amostra de fluido em balança de precisão. Foram investigadas as seguintes situações:

- C5 e óleo mineral com temperatura inicial de 50°C
- Água à temperatura ambiente
- C5 à temperatura ambiente
- Emulsão de óleo e água (40% v/v) à temperatura ambiente; C5 adicionado com agitação por 10 minutos, à concentração de 30% em volume da fase óleo.

Os resultados desses testes serão apresentados no próximo capítulo. Todavia, em função das avaliações feitas, foi necessário alterar o procedimento original de preparo de emulsões, buscando torná-las mais adequadas aos testes. Foram avaliadas diversas mudanças: no aquecimento dos fluidos, na solubilização de surfactantes e na agitação no *turrax*, além de um único teste utilizando a Concentração Micelar Crítica dos surfactantes, conforme proposto por Silva². Um resumo das diferentes formas de preparo de emulsão tentadas é apresentado adiante:

Tabela 1: Procedimentos experimentados para preparação do fluido modelo.

	Método (Amostras)					
	Tipo I (24/06, 01/07, 08/07, 12/08)	Tipo II (05/08)	Tipo III (06/08)	Tipo IV (19/08, 01/09)	Tipo V (04/09, 16/09, 25/09)	Tipo VI (30/09)
Composição	AOT: 1,59g Span 80: 14,4g Água: 128,7g Óleo: 177,4g	AOT: 0,35g Span 80: 3g Água: 128,7g Óleo: 177,1g	AOT: 1,59g Span 80: 14,4g Água: 128,7g Óleo: 177,4g	AOT: 1,68g Span 80: 14,6g Água: 128,6g Óleo: 177,2g	AOT: 1,58g Span 80: 14,6g Água: 128,35g Óleo: 177,25g	AOT: 1,56g Span 80: 15,95g Água: 128,03g Óleo: 176,2g
Surfactante	AOT adicionado à água deionizada Span 80 adicionado ao óleo	AOT adicionado à água deionizada Span 80 adicionado ao óleo	AOT adicionado à água deionizada Span 80 adicionado ao óleo	AOT adicionado à água deionizada Span 80 adicionado ao óleo	AOT adicionado à água deionizada Span 80 adicionado à mistura [água + AOT]	AOT adicionado à água deionizada Span 80: 9,4g adicionados à mistura [água + AOT] 6,55g adicionados ao óleo
Aquecimento	50°C por 25 minutos	Não	50°C por 25 minutos	50°C por 25 minutos	Não	Não
Agitação	8000rpm por 8 minutos Água adicionada lentamente, ao longo de 1 minuto	8000rpm por 8 minutos Água adicionada lentamente, ao longo de 1 minuto	8000rpm por 8 minutos Água adicionada lentamente, ao longo de 1 minuto	8000rpm por 9 minutos e 9000rpm por 1 minuto Água adicionada lentamente, ao longo de 1 minuto	8000rpm por 8 minutos Água adicionada lentamente, ao longo de 1 minuto	8000rpm por 8 minutos Água adicionada lentamente, ao longo de 1 minuto
Fase Contínua	24/06: Óleo 01/07: Óleo, mas inverteu 08/07: Água 12/08: Óleo	Água	Água	Água	04/09: Óleo 16/09 e 25/09: Água	Óleo
Estável (visualmente)	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Sim

Ainda que na maioria das emulsões preparadas a água tenha se tornado a fase contínua, a execução conforme descrita resultou em algumas emulsões extremamente estáveis. Mais importante, foram obtidos fluidos com viscosidade maior do que as obtidas por Silva², com fase contínua óleo, conforme teste de gotas. Essas amostras foram usadas para os testes de reologia de hidrato, mediante mistura simples, com sucesso. Foram criadas emulsões com ciclopentano para as amostras de 24/06, 01/07, 12/08, 04/09 e 30/09 – em todas elas, o volume de ciclopentano foi calculado para representar $\frac{1}{3}$ da fase oleosa, reduzindo a fração volumétrica de água a cerca de 30% da mistura, e deixando o ciclopentano em excesso em relação à proporção molar com a água⁹. Os cálculos referentes a essas quantidades são apresentados em detalhe no anexo.

O preparo de emulsões estáveis e idênticas se mostrou um desafio que não pôde ser vencido nesse momento. De fato, apesar de simplificar o protocolo (retirando o aquecimento, por exemplo, o que elimina eventuais efeitos de temperatura) e repetir as mesmas etapas de preparo e quantidades, não foi possível obter emulsões com as mesmas características reológicas. Embora a causa dessa discrepância não tenha sido identificada, suspeita-se que o parâmetro menos controlado, a velocidade de adição da fase dispersa, seja o responsável pelas diferentes emulsões obtidas – esse aspecto pode estar de alguma forma influenciando a distribuição de surfactantes e, com isso, afetando a definição da fase contínua. Uma proposta de procedimento a ser testada, então, pode ser descrita da seguinte maneira (quantidades segundo Silva², para uma concentração recomendada de 5% de tensoativos em peso):

- i. Pesar água e óleo na balança BG4400. Sugere-se o uso de um béquer de 100mL para água e um de 400mL para o óleo.
- ii. Pesar na balança BG4400 a quantidade de AOT desejada, em um vidro de relógio.
- iii. Adicionar o AOT à fase aquosa e promover solubilização por 15 minutos, com auxílio de um bastão de vidro.
- iv. Com o béquer contendo água e AOT solubilizado sobre a balança BG4400, adicionar lentamente Span 80 até atingir a quantidade desejada. Esse procedimento garante que não há perda de Span 80.
- v. Em seguida, usar um dispersor de alto desempenho, como o Turrax - IKA modelo T25 para preparação final da emulsão A/O. Adicionar a mistura de água, AOT e Span80 ao óleo lentamente, ao longo de 1 minuto, usando

uma bomba-seringa (esse equipamento não foi utilizado para preparo das emulsões desse trabalho), sob agitação.

- vi. Manter agitação a 8000rpm por mais 8 minutos.
- vii. Após confirmação de que a emulsão tem fase contínua óleo, através de um teste de gota, o ciclopentano pode ser adicionado à mistura, em quantidade desejada. Sugere-se calcular o volume de C5 respeitando uma fração volumétrica de água mínima superior a 20%, para que o efeito da formação de hidratos seja considerável.

3.3.2. Caracterização Reológica das Emulsões

Para a execução de todos os ensaios reológicos, foram utilizados os reômetros Physica MCR301 e Physica MCR501, da Anton Paar. Esses equipamentos são reômetros de tensão controlada e possuem excelente controle da temperatura da amostra, tornando-os ideais para a realização dos testes propostos. Para seleção da geometria, foram usados os resultados de Silva², que recomendou o uso de placas ranhuradas (*Cross Hatched*), em oposição às placas paralelas lisas, por motivo de deslizamento. A evaporação durante a execução dos ensaios não foi considerada um problema com nenhuma geometria por dois motivos:

- Todos os testes de longa duração foram a baixas temperaturas
- A emulsão utilizada era estável, com fase contínua óleo

Foram feitos os seguintes testes para caracterização reológica das emulsões e das suspensões de hidrato:

- i. *Flow Curves* (curvas de escoamento), com o objetivo de verificar a estabilidade das emulsões entre testes. Os testes rotacionais foram feitos a 20°C, com taxa de deformação de 100 a 0,001s⁻¹. Para a primeira amostra preparada, em 24/06, foi determinado que o tempo de regime permanente das medidas era de 300s para taxas de 100 a 0,01s⁻¹ e 2000s de 0,01 a 0,001s⁻¹.
- ii. *Stress Sweep*, teste oscilatório usado para reafirmar a estabilidade da emulsão entre testes. Os parâmetros de teste foram temperatura de 20°C, frequência de 1Hz e tensão de 0,01Pa a 100Pa.

- iii. Rampa de temperatura com cisalhamento constante. Para esse teste rotacional, cujo propósito era identificar a formação de hidratos no reômetro, a taxa de cisalhamento foi mantida constante, em 1s^{-1} , enquanto se impunha uma rampa de resfriamento (de $-0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ ou $-0,1^\circ\text{C}/\text{min}$) de 25°C até uma temperatura final: 0°C , -2°C , -5°C ou -10°C .
- iv. *Time Sweep*, com o intuito de perceber a formação de hidratos no reômetro. Nesses testes oscilatórios de longa duração (maior do que 10.000s), a amostra foi resfriada a partir de 20°C até 0°C , à taxa constante (de $-0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ ou $-0,1^\circ\text{C}/\text{min}$); durante o resfriamento, foram testadas diferentes situações de cisalhamento: 1s^{-1} , $0,1\text{s}^{-1}$ e cisalhamento intermitente (15 minutos em repouso seguido de mesmo tempo com $\dot{\gamma}=0,1\text{s}^{-1}$). A frequência foi mantida em 1Hz e a tensão cisalhante aplicada, em 0,1Pa.

3.3.3. Correção de Placas Paralelas

Conforme explicado por Silva³, a taxa de deformação na geometria de placas paralelas não é constante ao longo do raio, exigindo correção das medidas de viscosidade. Para os reômetros utilizados, a correção é da forma:

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} = \frac{\eta_a}{4} \left[3 + \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right] \quad \text{eq. (5)}$$

3.3.4. Medição de tamanho de gotas e distribuição de tamanho de gotas

Para a medição de tamanho de gotículas de água na emulsão, foram empregados 2 métodos: medição direta por microscopia e utilização do equipamento Mastersizer 2000.

A medição direta por microscopia envolveu a colocação de uma gota de emulsão sobre uma lâmina, que deve ser então superposta por uma lamínula e colocada em um microscópio da Zeiss, conectado a um computador. Após ajuste de foco e contraste, o software é capaz de inserir graduação nas medidas de acordo com a lente utilizada. Cabe destacar que ocorre achatamento da amostra, que pode causar deformação da gota.

O Mastersizer 2000 utiliza a técnica de difração laser, combinada à teoria de difusão de Mie, para medir o tamanho das partículas em suspensão em uma dada amostra. Para isso, ele mede o efeito da interação entre as partículas dispersas e um laser incidente sobre a variação angular na intensidade da luz espalhada. Esses dados são então analisados para calcular a distribuição do tamanho das partículas obtidas a partir do padrão de espalhamento gerado, com base no diâmetro de uma esfera de volume equivalente (fonte: <http://www.malvern.com/br/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/default.aspx>). A depender da preparação e do tipo de amostra, esse equipamento pode detectar partículas com diâmetros entre $0,02\mu\text{m}$ e $2000\mu\text{m}$, com precisão e reprodutibilidade superiores a 1%.

Para proceder com a medição do tamanho de gotículas, algumas gotas da emulsão são adicionadas a um volume de dispersante com índice de refração conhecido – no caso, água. Através do uso controlado de ultrassom que, segundo o fabricante, apenas dispersa aglomerados e não influencia o tamanho de gotículas (fonte: <http://www.malvern.com/br/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/accessories/hydro-2000g/default.aspx>), juntamente com o acompanhamento do limite de obscurecimento do sensor, foi possível obter valores coerentes com a medições diretas por microscopia.



Figura 39: Mastersizer 2000 (<http://www.malvern.com/br/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/default.aspx>)

Com o intuito de confirmar os valores medidos no Mastersizer2000 e validar a metodologia empregada, as fotos obtidas no microscópio foram reanalisadas. Para tanto, foi adotado o software FIJI, uma distribuição do programa gratuito ImageJ específica para processamento e análise de imagens com fins científicos. Essa preocupação adquire importância porque ultrassom é uma ferramenta utilizada para quebra de emulsão e poderia, apesar da alegação do fabricante, alterar o tamanho e a distribuição de gotas no fluido.

4. Resultados

Neste capítulo, são apresentados os resultados das avaliações da evaporação do ciclopentano e dos ensaios reológicos feitos, tanto na emulsão quanto na suspensão de hidratos.

Com relação às medições da evaporação do ciclopentano em diferentes condições, para definição do método de preparo da emulsão formadora de hidratos, foram identificados 2 efeitos que afetam os resultados. O primeiro é a pressão levemente negativa imposta pela capela, que favorece a evaporação e provoca um vento ascensional que interfere na medição da balança, provocando oscilação na medida com amplitude de cerca de 0,02g. O outro é a condensação de água no béquer utilizado, que mascara a perda de massa para a fase gás e está associada à queda de temperatura que ocorre pela evaporação. Apesar disso, considera-se que a metodologia proposta foi eficaz para uma avaliação meramente qualitativa e para identificar inviabilidades. A seguir, alguns comentários sobre cada caso.

Sobre os testes reológicos, somente serão apresentados resultados de emulsões às quais também foi adicionado ciclopentano. A partir desse momento, os fluidos produzidos em 04/09, 30/09, 24/06, 24/07, 12/08 e 01/07 serão denominados, respectivamente, amostra #1, #2, #3, #4, #5 e #6, conforme tabela a seguir:

Tabela 2: Identificação das amostras usadas em testes reológicos.

Amostra	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Data de Preparação	04/09	30/09	24/06	24/07	12/08	01/07
Método de Preparo	Tipo V	Tipo VI	Tipo I	Tipo I	Tipo I	Tipo I

4.1.

Adição de ciclopentano

A seguir, são mostrados os resultados das avaliações para definir o procedimento de preparo de uma emulsão formadora de hidrato, pela adição de ciclopentano.

4.1.1.

Adição de C5 ao óleo mineral aquecido, antes da mistura com água

A vantagem principal da adição de C5 nessa fase é garantir que a fase oleosa será sempre homogênea, em função da completa solubilidade do C5 no óleo mineral e da pequena diferença de densidade entre eles – com isso, não seria necessária nova agitação no turrax, o que seria um complicador pela inexistência de capela no laboratório de reologia. Essa sequência permitiria eliminar a preocupação quanto à inversão de fase, tornando indiferente a fase contínua final da emulsão. No entanto, a incorporação do ciclopentano à fase óleo aquecida antes da adição de água trazia um risco inerente: a evaporação de fração significativa do ciclopentano adicionado, pois a sua temperatura de ebulição - 49°C - é muito próxima da temperatura de preparo recomendada (50°C).

Nesse teste, um béquer com 70ml de óleo mineral foi aquecido em placa até aproximadamente 50°C por 25 minutos e colocado sobre a balança, na capela. Em seguida, foram adicionados 70ml de ciclopentano, que foram misturados @ 400rpm por 10 minutos – posteriormente, a mistura permaneceu resfriando, em repouso. O gráfico abaixo ilustra a perda mássica de C5, em percentual acumulado e taxa “instantânea”, definida como a variação de massa em gramas a cada 10minutos:

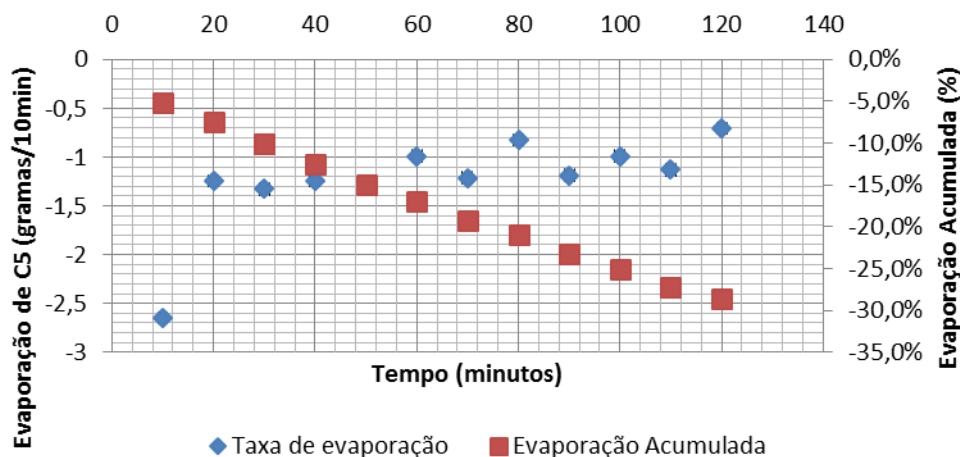


Figura 40: Resultado da avaliação da evaporação de ciclopentano.

Tabela 3: Perda Mássica de Ciclopentano.

Peso (g)	
Óleo + béquer	143,27
Inicial	194,86
12h	161,15
36h	144,1

Como pode ser observado, as medidas indicaram que a volatilidade do ciclopentano nas condições de mistura do óleo é muito intensa: cerca de 30% em peso do produto adicionado evaporou em apenas 2 horas e, após 1 dia, praticamente todo o C5 havia evaporado. Esses resultados claramente mostraram que essa alternativa provocaria severa perda da quantidade de ciclopentano adicionado, prejudicando o controle da fração de água final e tornando difícil a estimativa do volume residual de ciclopentano. Por esses motivos, essa opção foi descartada.

4.1.2. Adição de C5 à emulsão pronta

Em princípio, a mistura do ciclopentano à emulsão previamente preparada apenas exigiria que a emulsão tivesse fase contínua óleo, para permitir a completa homogeneização sem depender de agitação. Abaixo, a Figura 40 é apresentada como evidência de que não seria possível trabalhar com uma emulsão base água:



Figura 41: Foto de adição de querosene à emulsão base água.

Para confirmar sua viabilidade, no entanto, era importante garantir que toda evaporação identificada poderia ser atribuída à perda de ciclopentano para a fase gasosa. Para tanto, além de 50ml de emulsão, também foram colocados na capela um béquer com água pura e outro com cerca de 25ml de C5 com 99% de pureza – em todos os casos, o ensaio foi conduzido à temperatura ambiente (cerca de 25°C), sendo que apenas a emulsão foi submetida à agitação por 10 minutos. Os resultados verificados permitem afirmar que:

- A evaporação do ciclopentano puro ainda é bastante intensa, mesmo sem aquecimento: após 2 horas, visualmente não havia mais nada no béquer. Há que se destacar que a presença de água condensada na parede externa do béquer distorcia o resultado da pesagem.
- Não há evaporação considerável de água nessas condições: não houve variação de massa além da margem de erro ao longo de mais de 1 hora de acompanhamento. Assim, é razoável afirmar que toda a perda de massa na emulsão observada durante o experimento se deve à evaporação de C5.
- A adição de ciclopentano não provocou qualquer alteração visual perceptível na emulsão. Uma vez que a emulsão utilizada era base óleo e o C5 é tido como solúvel em qualquer concentração, esse comportamento era esperado.
- Há redução acentuada na evaporação do ciclopentano adicionado à emulsão – além disso, não foi observada diferença significativa na taxa para emulsões com 20% e 40% de fração volumétrica de água.

Com a capela desligada, a taxa se reduz à ordem de grandeza da incerteza da balança.

- É possível conviver com a evaporação do ciclopentano, mas devem ser tomados cuidados no armazenamento para minimizar a evaporação.

A Figura 41 ilustra esses resultados:

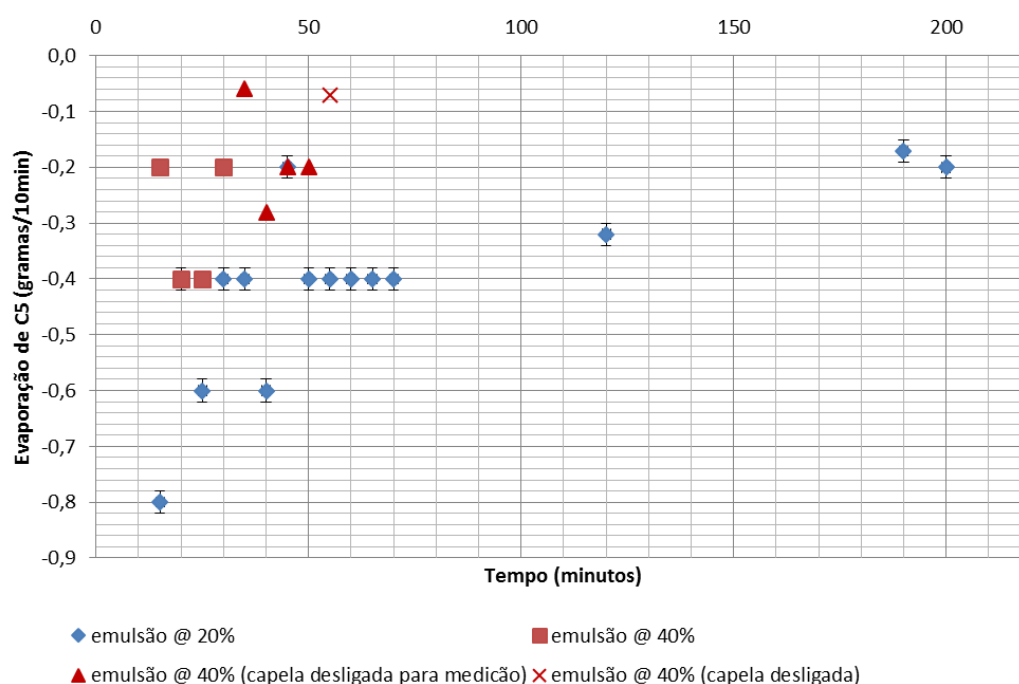


Figura 42: Evaporação do ciclopentano incorporado à emulsão.

Tendo em vista, contudo, os resultados de Silva², a opção de misturar o ciclopentano após o preparo da emulsão apresentava dificuldades. Uma delas estava relacionada à viscosidade da emulsão, que já era muito baixa e demandou o uso da geometria *double-gap* para a realização dos testes – após a adição de ciclopentano e o aumento volumétrico da fase óleo, a expectativa era que a viscosidade ficasse ainda menor. Para tentar contrabalançar esse efeito, uma possibilidade seria aumentar o teor de água da emulsão original, mas foi identificado no mesmo trabalho que há aumento da possibilidade de inversão da emulsão para teores de água superiores a 40% em volume.

4.2. Testes Rotacionais

Inicialmente, foram feitas *flow curves* com o objetivo de avaliar o efeito da adição do ciclopentano à reologia da emulsão. Os resultados para as amostras #1 e #2 são apresentados a seguir:

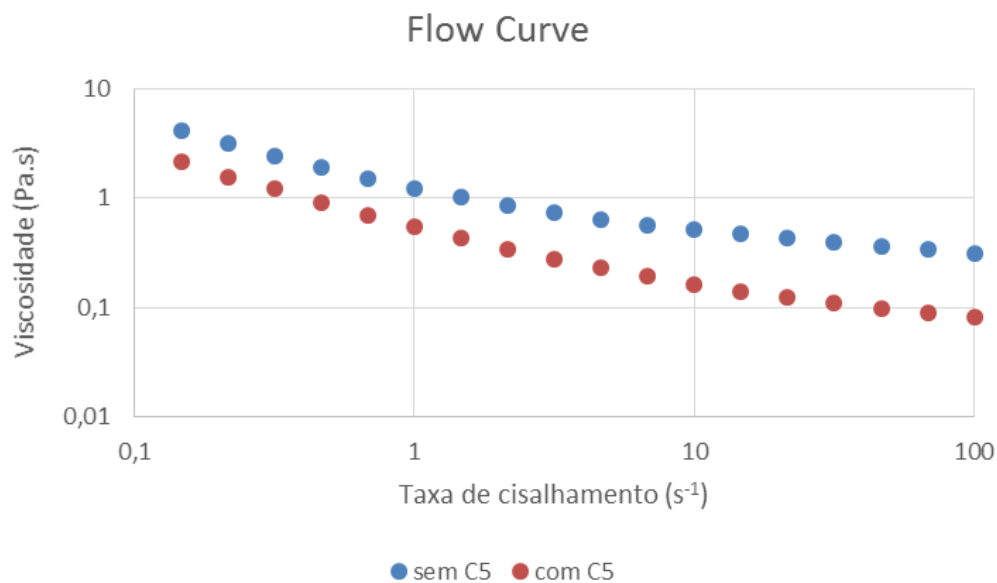


Figura 43: Rampa de Cisalhamento em geometria de placa paralela ranhurada, a 20°C (amostra #1). Valores de viscosidade corrigidos.

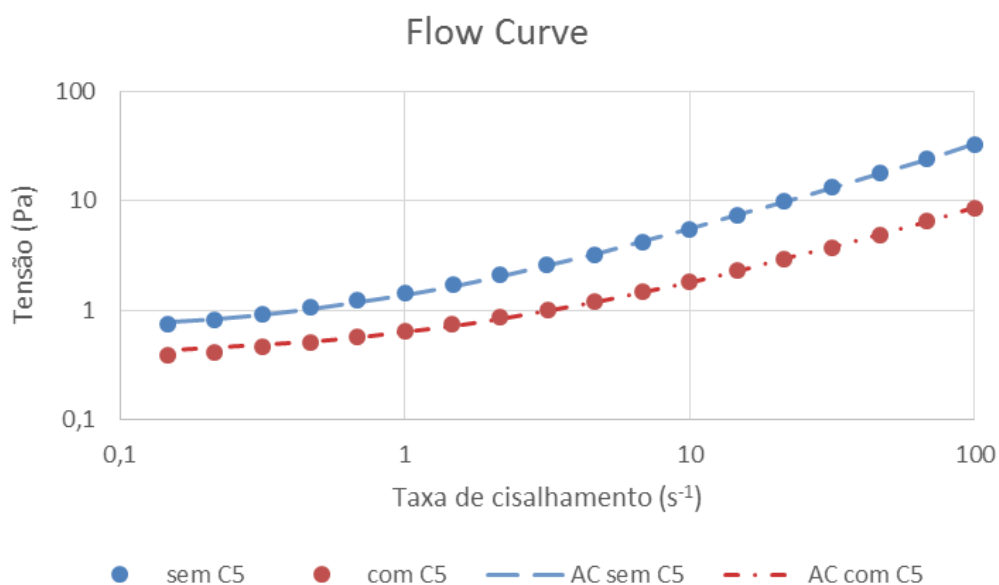


Figura 44: Rampa de Cisalhamento em geometria de placa paralela ranhurada, a 20°C (amostra #1). Ajuste de curva (AC) pelo modelo de Herschel-Bulkley.

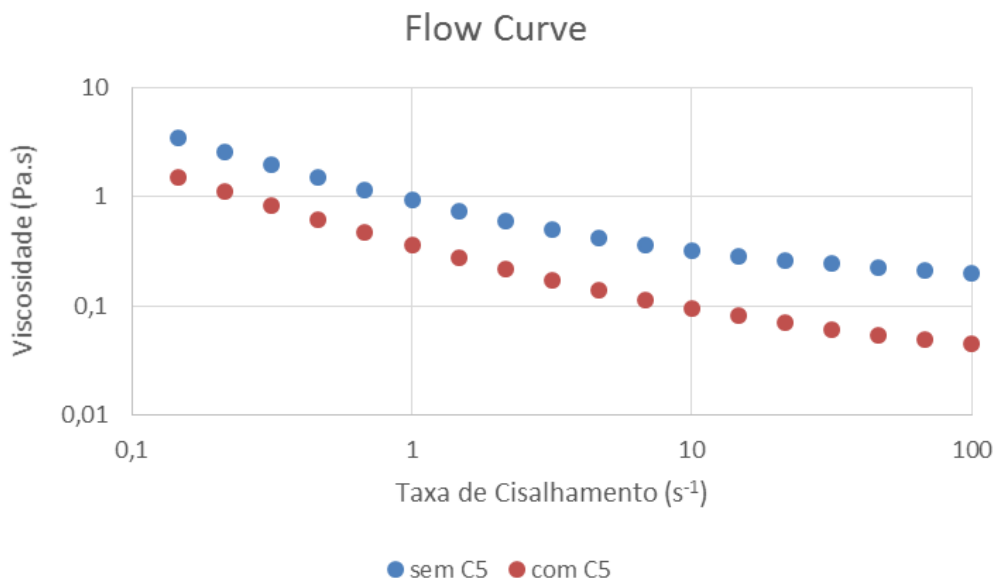


Figura 45: Rampa de Cisalhamento em geometria de placa paralela ranhurada, a 20°C (amostra #2). Valores de viscosidade corrigidos.

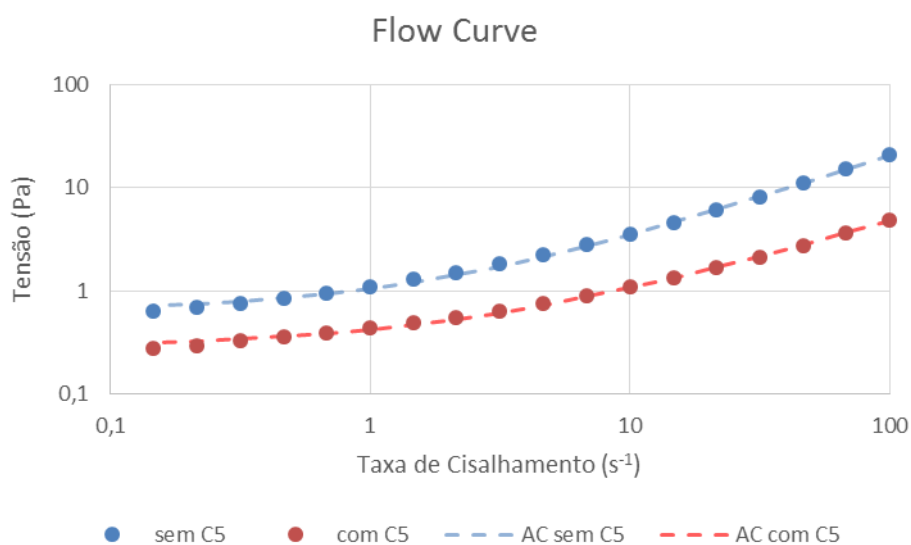


Figura 46: Rampa de Cisalhamento em geometria de placa paralela ranhurada, a 20°C (amostra #2). Ajuste de curva (AC) pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Conforme esperado, a adição de ciclopentano à emulsão reduz sensivelmente a viscosidade da mistura. Esse comportamento pode ser explicado facilmente pela combinação de 2 efeitos: a redução da fração volumétrica da fase dispersa e a adição de um novo componente à fase contínua, de menor viscosidade.

De acordo com Silva², o modelo de Herschel-Bulkley apresentou o melhor ajuste aos dados medidos para emulsão análoga. De fato, calculando os coeficientes pelo método dos mínimos quadrados, foi possível obter excelente aderência aos dados medidos. O resultado desse ajuste pode ser verificado nos gráficos acima, identificado pela série AC – Ajuste de Curva; os coeficientes utilizados são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 4: Parâmetros de ajuste de dados medidos à equação de Herschel-Bulkley.

Amostra	τ_0	k	n	R ²
#1	0,611155	0,772937	0,808952	0,999963
#1 + C5	0,37607	0,253569	0,755198	0,999787
#2	0,639212	0,41272	0,841936	0,999866
#2 + C5	0,282684	0,137148	0,757983	0,997469

Para promover a formação de hidratos, foram realizados diversos testes impondo uma rampa de resfriamento à amostra, sob cisalhamento constante de 1s^{-1} . Embora tenham sido avaliadas diferentes temperaturas finais, em todos os casos a taxa de resfriamento utilizada foi de $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$. Nos casos em que a temperatura final foi negativa, foi feito um teste adicional para determinar se há congelamento da água nesse caso. Cabe destacar que estudos anteriores indicam que o congelamento de gotículas de água em emulsões pode ocorrer a temperaturas muito abaixo do seu ponto de fusão^{36,37} – ainda assim, não é possível afirmar que não ocorrerá formação de gelo associada à formação de hidratos. Abaixo, são apresentados os resultados desses experimentos:

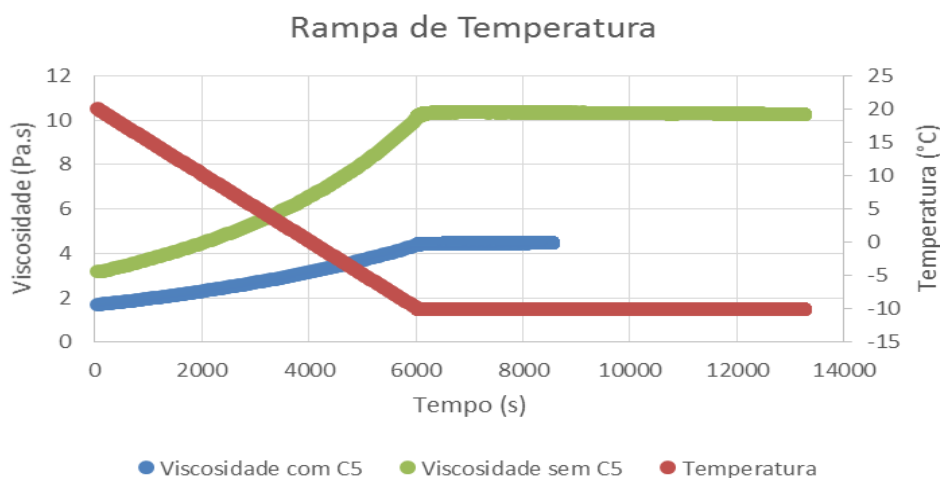


Figura 47: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante de 1s^{-1} , em geometria de placa paralela ranhurada (amostra #3). Temperatura final de -10°C .

Em ambas as amostras, há um aumento da viscosidade decorrente da redução da temperatura. Mesmo à temperatura de -10°C , não há indicativo de cristalização em nenhum caso, mesmo em um período de 40 minutos (emulsão com C5) ou 2 horas (emulsão original).

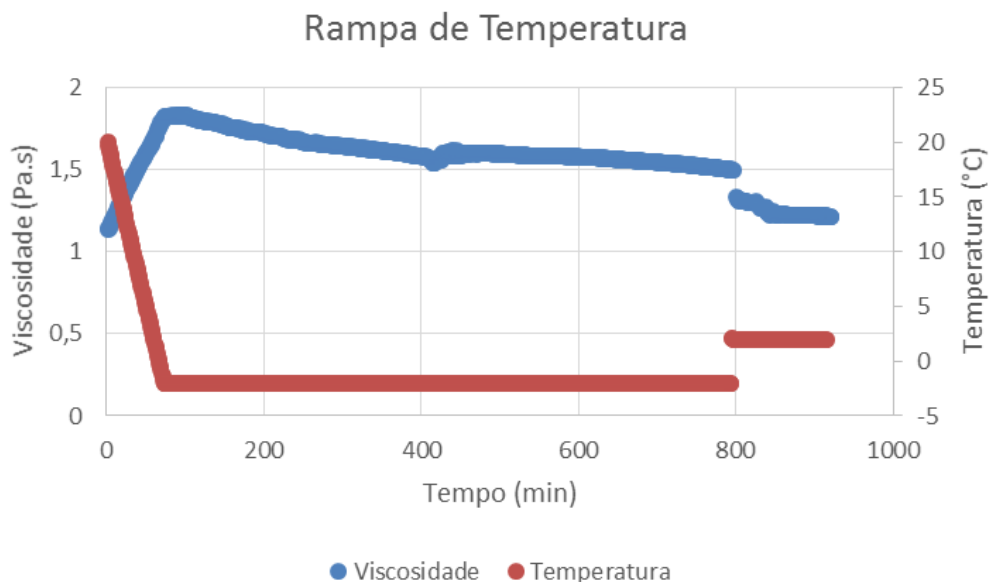


Figura 48: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante de 1s^{-1} , em geometria de placa paralela ranhurada (amostra #3 com ciclopentano).

No teste descrito na Figura 48, foi induzido resfriamento até -2°C por 12 horas, seguido de aquecimento até 2°C por 2 horas. O comportamento da viscosidade, que atinge um pico para depois reduzir-se gradualmente, pode indicar tixotropia ou a formação de hidrato ou gelo, seguida de destruição de aglomerados, conforme reportado por outros trabalhos^{9,10,24,25} – outra explicação seria a evaporação de parte da amostra (água ou ciclopentano), o que parece improvável nas condições do teste. Após o aquecimento até 2°C , a perturbação observada pode estar relacionada a algum transiente (térmico, pela rápida transição na temperatura, e/ou reológico, pela duração da medição do ponto ser inferior ao necessário para atingir o regime permanente) ou à desestabilização da emulsão pela fusão de quantidade de gelo eventualmente formada.

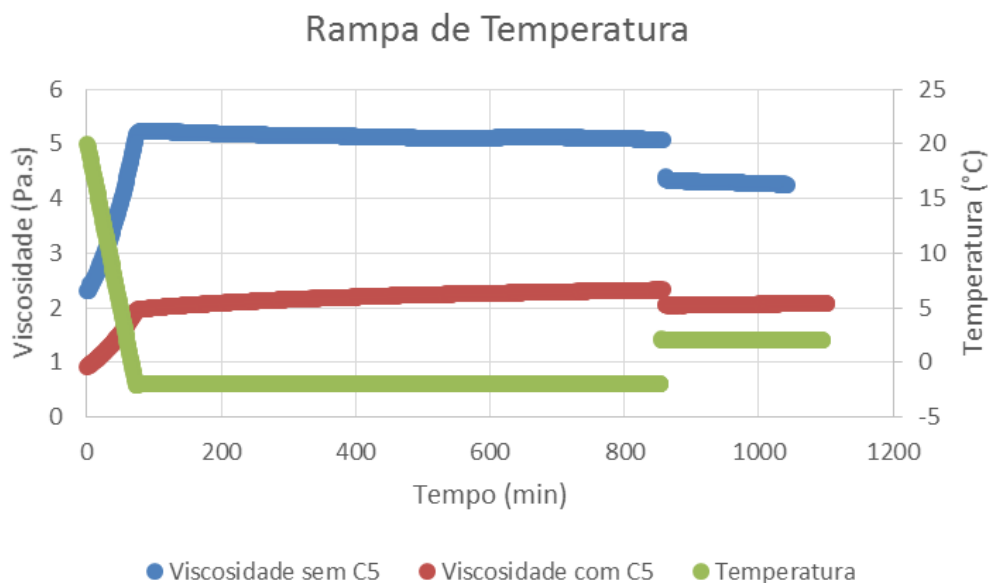


Figura 49: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante de 1s^{-1} , em geometria de placa paralela ranhurada (amostra #5). Temperatura final de 2°C .

Repetindo os mesmos parâmetros do teste anterior, para outra amostra, os resultados são análogos. Ainda que a emulsão com ciclopentano apresente um incremento gradual na viscosidade da mistura à temperatura de -2°C , e que esse crescimento persista mesmo quando a temperatura é elevada para 2°C , a falta de um aumento abrupto na viscosidade torna difícil identificar a formação de hidrato.

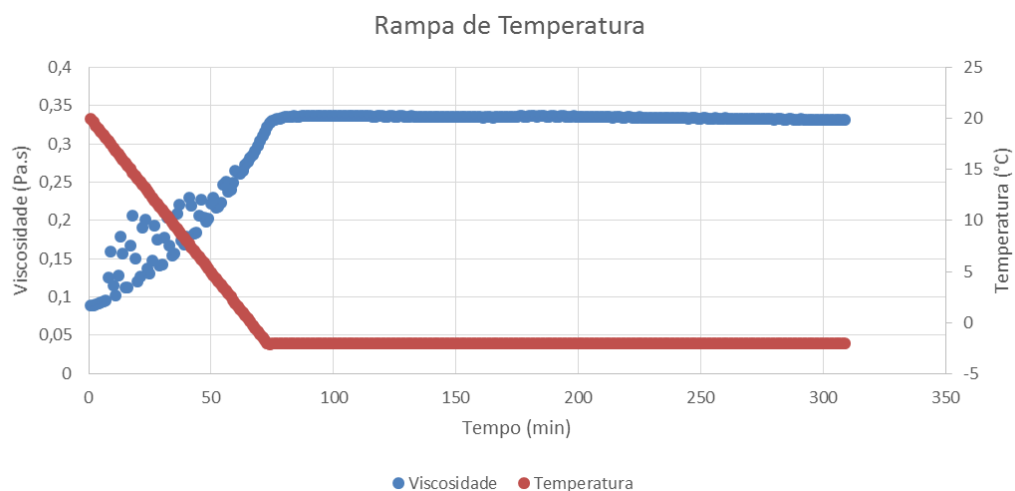


Figura 50: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante de 1s^{-1} , em geometria de placa paralela ranhurada (amostra #4). Temperatura final de -2°C .

Para tentar isolar o efeito da redução da fase dispersa sobre a viscosidade da emulsão, foi feito um ensaio com rampa de temperatura para uma amostra com

30% de fração volumétrica de água. No gráfico acima, a dispersão na medida de viscosidade ao longo da rampa de resfriamento provavelmente se deve ao baixo torque (menor que $10\mu\text{N.m}$), que compromete a acurácia dos sensores. A viscosidade medida a -2°C , no entanto, é muito inferior a qualquer outro teste, indicando que possivelmente a queda na viscosidade está relacionada à característica dessa emulsão, especificamente, o que compromete a comparação desejada.

Adiante, são mostrados os resultados comparativos de diversas amostras, com e sem ciclopentano, submetidas aos mesmos parâmetros de teste, na geometria Couette:

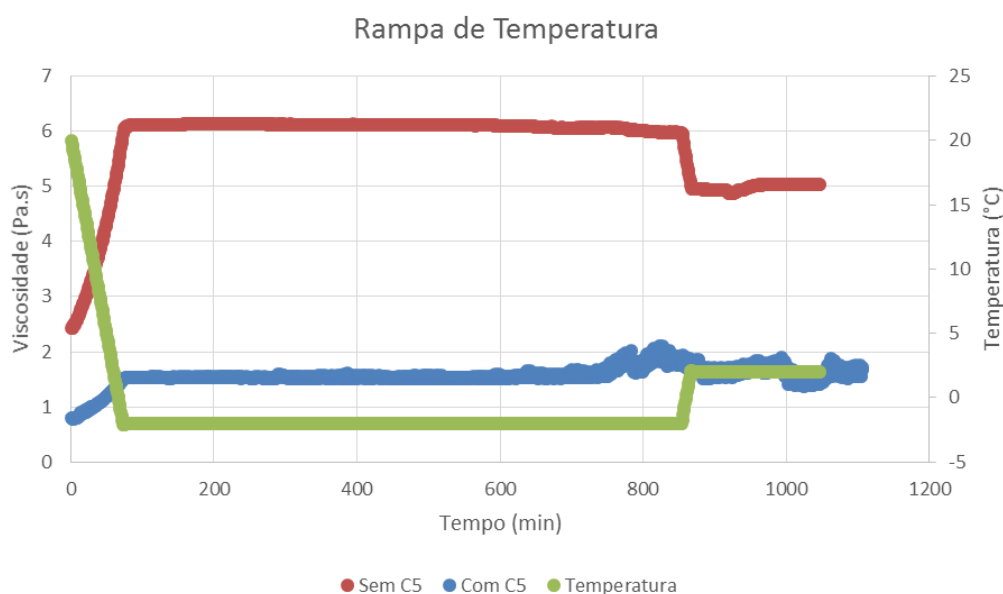


Figura 51: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante de 1s^{-1} , em geometria Couette (amostra #5). Temperatura final de 2°C .

O teste descrito pela Figura 51 apresenta um gradual aumento da viscosidade, que pode ser uma possível indicação de formação de hidrato após aproximadamente 9 horas à temperatura constante de -2°C . Cabe destacar que o torque encontra-se em valores adequados para as medições.

Por outro lado, o teste representado pela Figura 52 não mostrou qualquer alteração clara na amostra, mesmo após mais de 10 horas à temperatura de -2°C .

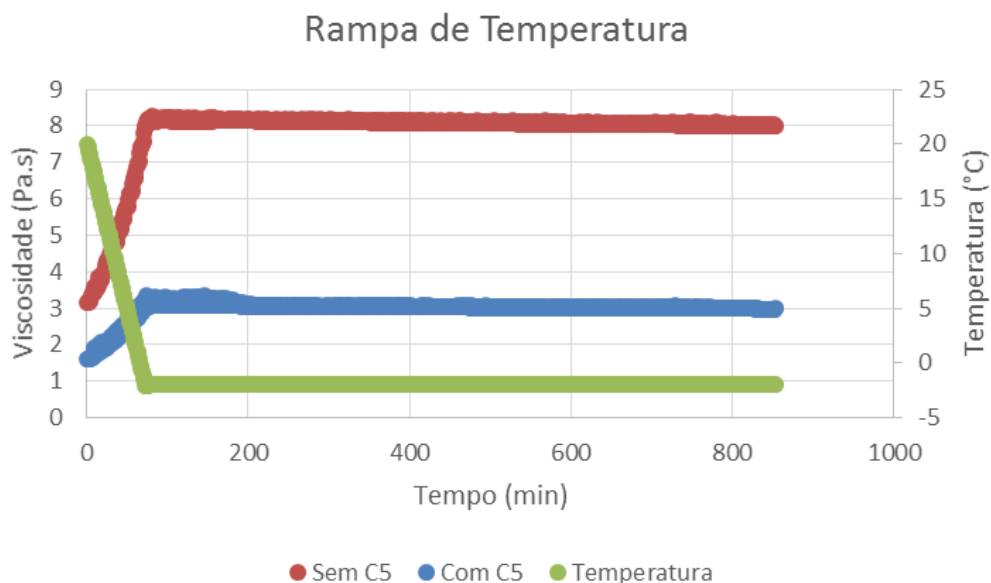


Figura 52: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante de 1s^{-1} , em geometria Couette (amostra #3). Temperatura final de -2°C .

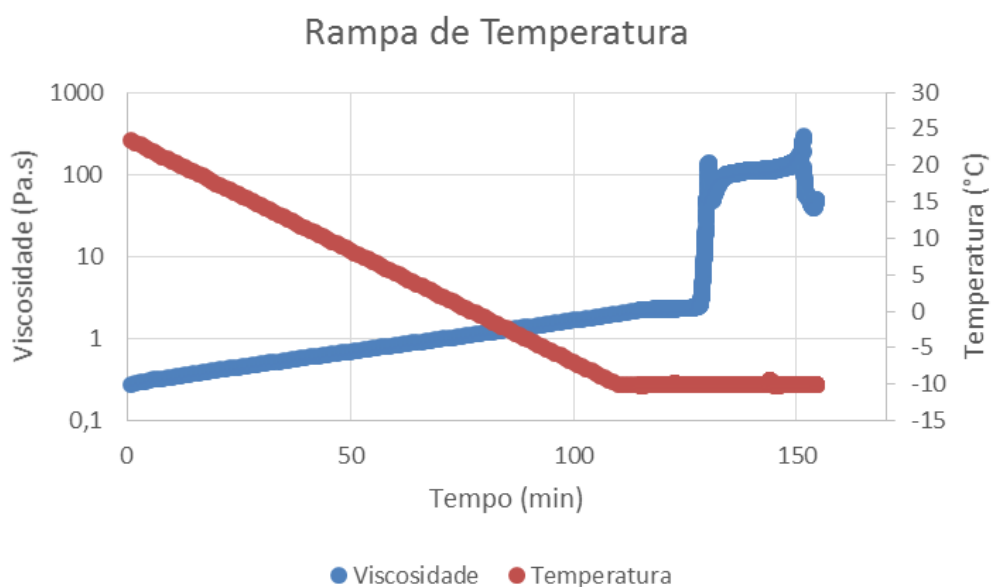


Figura 53: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante de 1s^{-1} , em geometria Couette (amostra #6 com C5). Temperatura final de -10°C .

No ensaio descrito acima, há um crescimento abrupto na viscosidade, da ordem de 100 vezes a viscosidade da emulsão com ciclopentano, após cerca de 10 minutos. Esse comportamento é sinal de formação de hidratos, associada ou não à formação de gelo, pois nesse caso a temperatura foi mantida constante a -10°C . Destaque-se que outros testes sem ciclopentano não apresentaram os

mesmos resultados, permitindo descartar a hipótese de formação apenas de gelo – também outros trabalhos^{36,37} apontam que a temperatura de congelamento de gotículas de água de pequeno diâmetro, dispersas em emulsões, pode ser muito menor que -10°C .

A Figura 54 representa outros testes sem assinatura reológica da formação de hidratos. A divergência dos valores medidos durante o resfriamento pode ser explicada por regime transiente (térmico e reológico), afetando os valores medidos. Note-se que a viscosidade final da emulsão é aproximadamente a mesma em todos os casos.

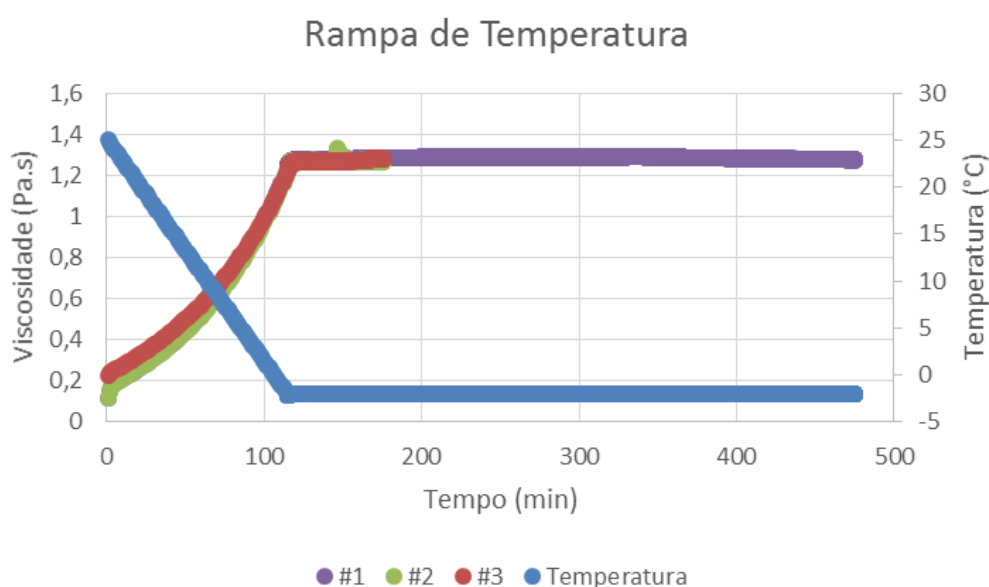


Figura 54: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante de 1s^{-1} , em geometria Couette (amostra #6). Temperatura final de -2°C .

O próximo teste, apresentado na Figura 55, mostrou significativo aumento da viscosidade: cerca de 20 vezes após 250 minutos. Esse comportamento é decorrente da formação de hidrato e/ou gelo, visto que a temperatura final do teste foi -5°C . Novamente, descarta-se a formação exclusiva de gelo.

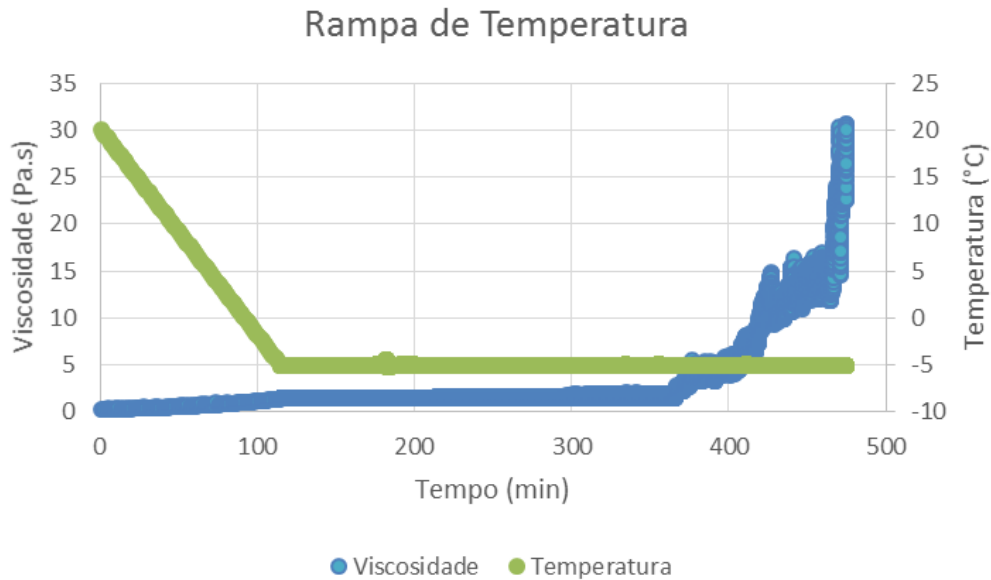


Figura 55: Rampa de temperatura à taxa de cisalhamento constante de 1s^{-1} , em geometria Couette (amostra #6 com C5). Temperatura final de -5°C .

Nos experimentos em que foi verificada cristalização e aglomeração, a viscosidade da suspensão não estabilizou, possivelmente pela ação do cisalhamento, que atua destruindo clusters eventualmente formados. Ainda assim, para fins meramente qualitativos, foi calculada a viscosidade prevista para a emulsão e para a suspensão de hidratos pela Lei de Mill, conforme sugerido por alguns trabalhos^{12,22,23}.

Para tanto, foi necessário extrapolar a viscosidade do óleo para diferentes temperaturas (-2°C , -5°C e -10°C), o que foi conseguido pela utilização do método ASTM, segundo a equação:

$$\log_{10}[\log_{10}(\nu + 0,7)] = A - B \log_{10}(T) \quad \text{eq. (6)}$$

em que ν é a viscosidade cinemática, T é a temperatura em Kelvin, A e B são coeficientes de ajuste.

Aplicando os valores obtidos à equação da lei de Mill, foi determinada uma viscosidade prevista tanto para a emulsão quanto para a suspensão de hidratos. Essa estimativa foi comparada aos valores medidos durante os testes, usando 2 metodologias para definição do empacotamento máximo: o valor constante de $\approx 57\%$ (hipótese de esferas sólidas após a completa conversão da gotícula de água) ou, conforme proposto por Zhao et al²³, segundo a equação:

$$\phi_{\text{máx}} = 0,0116\phi - 0,0007 \quad \text{eq.(7)}$$

O resultado dessa comparação pode ser conferido na tabela abaixo:

Tabela 5: Comparação entre valores medidos e calculados para a viscosidade.

Temperatura(°C)	Viscosidade do óleo (cP)	Viscosidade da emulsão (cP)		Viscosidade da suspensão (cP)	
		medição	$\phi_{\text{máx}}=32\%$	medição	$\phi_{\text{máx}}=4/7$
-2	75,44	≈1.300	65,71	≈2.000	244,14
-5	94,44	≈1.500	82,25	≈30.000	305,63
-10	141,61	≈2.300	123,34	≈100.000	458,29

Os erros obtidos foram consideráveis: em torno de 20 vezes para a viscosidade de emulsão e de até 200 vezes para a viscosidade da suspensão de hidratos. Esse desvio grave comprova a dificuldade de obter um modelo confiável para a predição da viscosidade da suspensão de hidratos e indica que possivelmente há outros fatores relevantes, como a aglomeração, que precisam ser considerados para uma modelagem mais precisa.

Considerando que a água incorpore o ciclopentano de acordo com a relação estequiométrica²³, mas sem a formação de hidratos, há um aumento relativo da fração volumétrica da fase dispersa que também afeta a viscosidade de emulsão prevista. Os resultados da viscosidade calculada segundo essa hipótese são mostrados abaixo:

Tabela 6: Valores calculados para a viscosidade da emulsão sem hidratos.

Temperatura(°C)	Fração de Água (%v)	Viscosidade da emulsão (cP)	
		medição	$\phi_{\text{máx}}=4/7$
-2	36,28%	≈1.300	361,20
-5		≈1.500	452,17
-10		≈2.300	678,03

De fato, conforme esperado, os valores calculados aumentam significativamente e se aproximam das medições no reômetro. Ainda assim, no entanto, o erro permanece em patamares que desencorajam a utilização desse método para estimativa precisa de viscosidade de emulsão.

Sobre os testes rotacionais, é interessante notar, ainda, que não foi observado um aumento abrupto na viscosidade em nenhum ensaio executado com a geometria de placas paralelas, mesmo quando testes análogos (mesmas condições térmicas e hidrodinâmicas) feitos na geometria Couette mostraram formação de hidratos. Esse fato pode estar relacionado à quantidade de amostra requerida em cada geometria: volumes totais maiores têm maior chance

acumulada de ocorrência de nucleação^{6,19}, tornando mais provável a nucleação na geometria Couette em um mesmo período de tempo. Outra possibilidade é que a evaporação de água e ciclopentano na geometria de placas seja tão intensa, quer durante a fase de estabilização de temperatura, quer durante o período de teste, a ponto de inviabilizar a detecção da formação de hidratos.

4.3. Testes Oscilatórios

Tendo em vista os resultados das rampas de temperatura (*shear time sweeps*), foi priorizada a utilização da geometria Couette. Os testes oscilatórios de varredura no tempo (*oscillatory time sweeps*) que deram prosseguimento à investigação do comportamento reológico da suspensão de hidratos podem ser agrupados em 2 categorias: aqueles que verificaram o efeito de variáveis térmicas (temperatura e taxa de resfriamento) e os que avaliaram o efeito da taxa de cisalhamento durante o resfriamento. Um resumo das condições de teste para cada grupo é informado a seguir:

Tabela 7: Resumo dos testes oscilatórios para a categoria 1.

Amostra	Teste 1 #1	Teste 2 #1 + C5	Teste 3 #1 + C5	Teste 4, Teste 5 e Teste 6 #1 + C5
Temperatura Inicial (°C)	20	20	20	20
Temperatura Final (°C)	-2	-2	-2	0
Taxa de Resfriamento (°C/min)	-0,3	-0,3	-0,1	-0,3
Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	1	1	1	1
Tensão (Pa)	0,1	0,1	0,1	0,1
Frequência (Hz)	1	1	1	1

Tabela 8: Resumo dos testes oscilatórios para a categoria 2.

Amostra	Teste 7 #2	Teste 8 #2 + C5	Teste 9 #2 + C5	Teste 10 e Teste 11 #2 + C5
Temperatura Inicial (°C)	20	20	20	20
Temperatura Final (°C)	0	0	-2	0
Taxa de Resfriamento (°C/min)	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3
Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	1	0,1	0	alternadamente 0,1 e 0
Tensão (Pa)	0,1	0,1	0,1	0,1
Frequência (Hz)	1	1	1	1

Os resultados dos testes oscilatórios do 1º grupo são apresentados adiante:

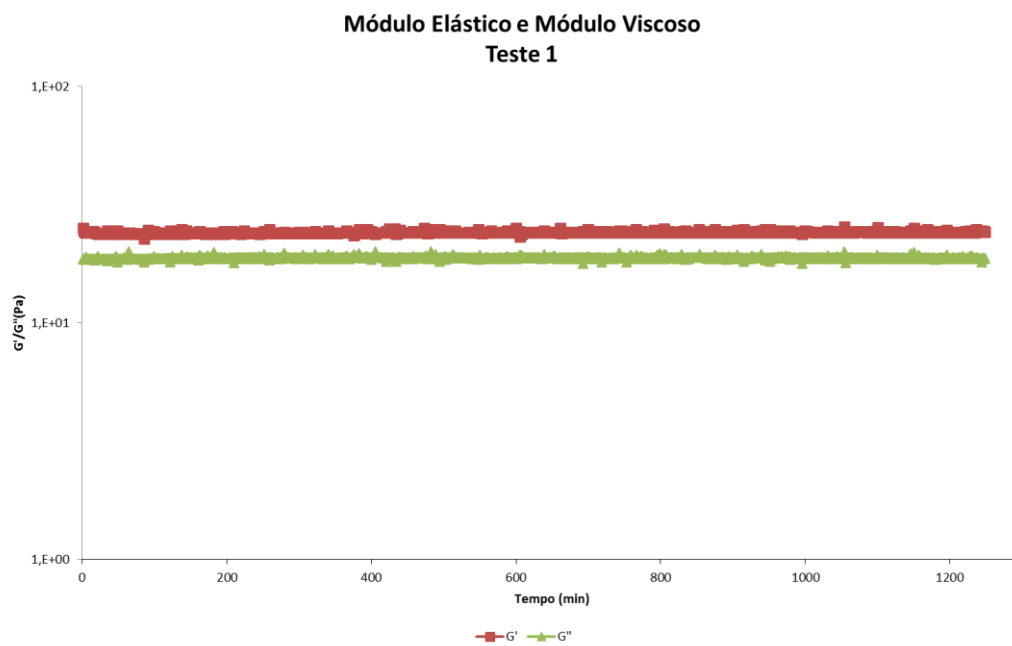


Figura 56: Teste 1: amostra#1 sem ciclopentano.

No teste da emulsão sem ciclopentano à temperatura de -2°C (Figura 56), o Módulo Elástico e o Módulo Viscoso apresentam valores muito próximos e pouco variam ao longo do tempo. Isso permite afirmar que a amostra não sofreu mudanças significativas em sua composição, sem formação de gelo ou evaporação (de água ou ciclopentano) significativas.

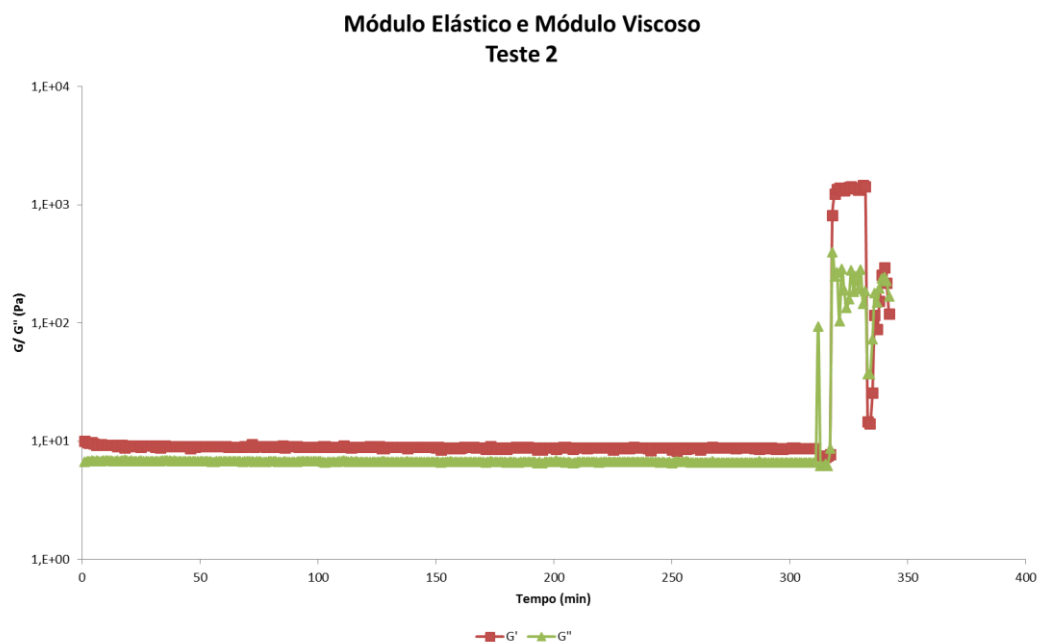


Figura 57: Teste 2: amostra#1 com ciclopentano.

A Figura 57 mostra uma estabilidade inicial do Módulo de Armazenamento e do Módulo de Perda, em valores muito próximos. Após cerca de 5 horas de teste, no entanto, um aumento abrupto em ambos denuncia a formação de hidratos. De forma similar, a Figura 58 apresenta o mesmo comportamento incipiente, seguido de um pico similar ao verificado no teste anterior (Figura 57), também associado à formação de hidratos. Nesse experimento, no entanto, há uma queda rápida no módulo elástico imediatamente depois desse pico, que pode estar relacionada à destruição de aglomerados em função de cisalhamento.

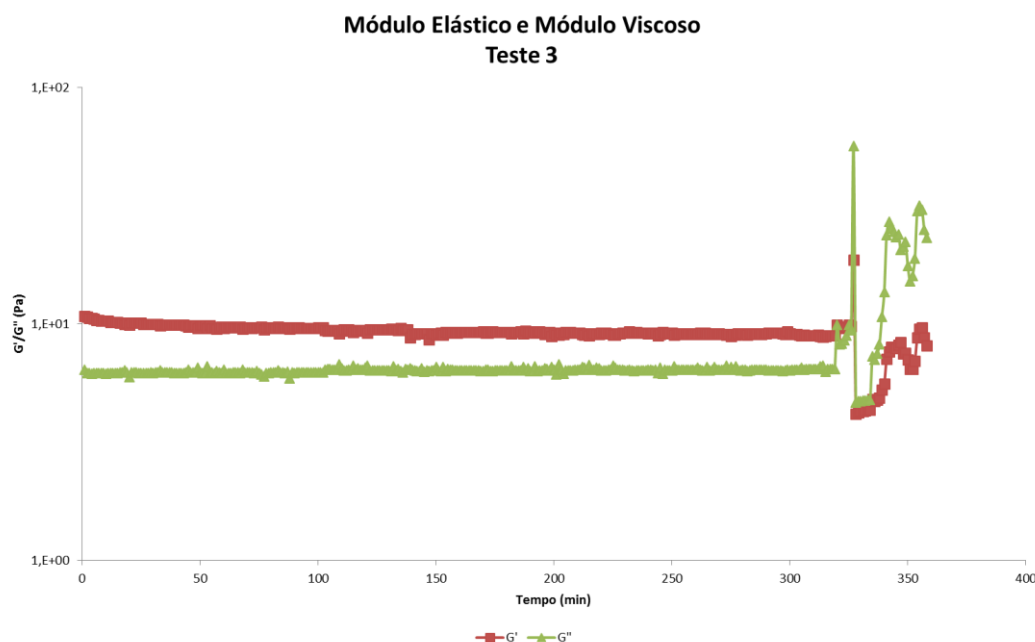


Figura 58: Teste 3: amostra#1 com ciclopentano.

No ensaio abaixo (Figura 59), o Módulo Elástico e o Módulo Viscoso apresentam valores muito próximos no início. Contudo, após cerca de 1 hora à temperatura de 0°C, a mudança drástica no comportamento reológico indica a constituição de uma suspensão de hidratos.

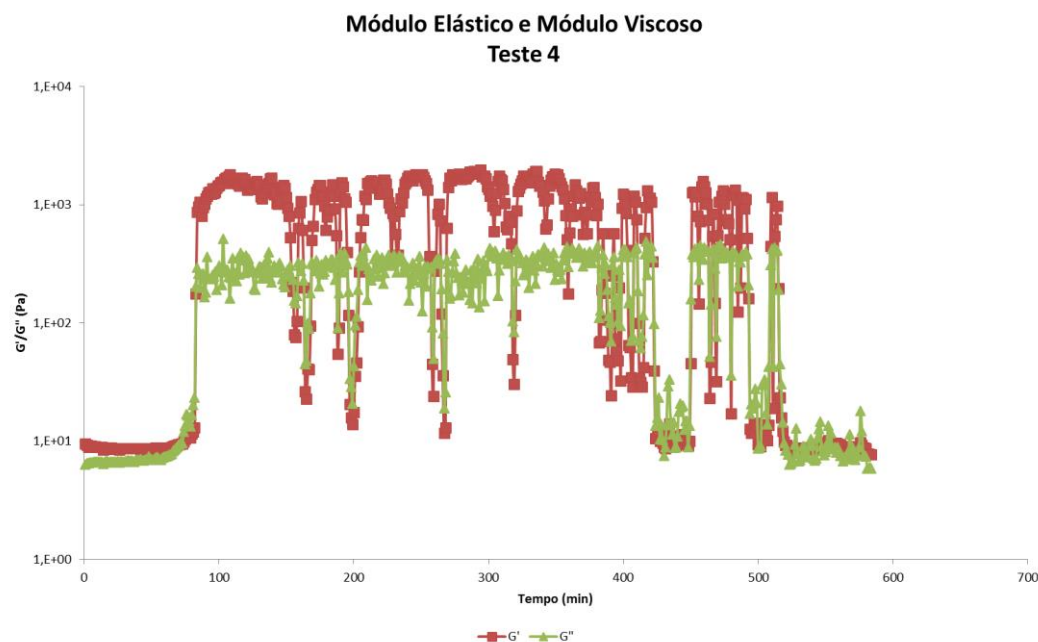


Figura 59: Teste 4: amostra#1 com ciclopentano.

As Figuras 60 e 61 mostram mesmo comportamento básico, com o Módulo Elástico e o Módulo Viscoso inicialmente muito próximos e com leve redução ao longo do teste – mais pronunciada no Módulo Elástico. É interessante observar que, após cerca de 3 horas de teste, há uma queda inesperada nas grandezas reológicas que só ocorre no Teste 5 (Figura 60).

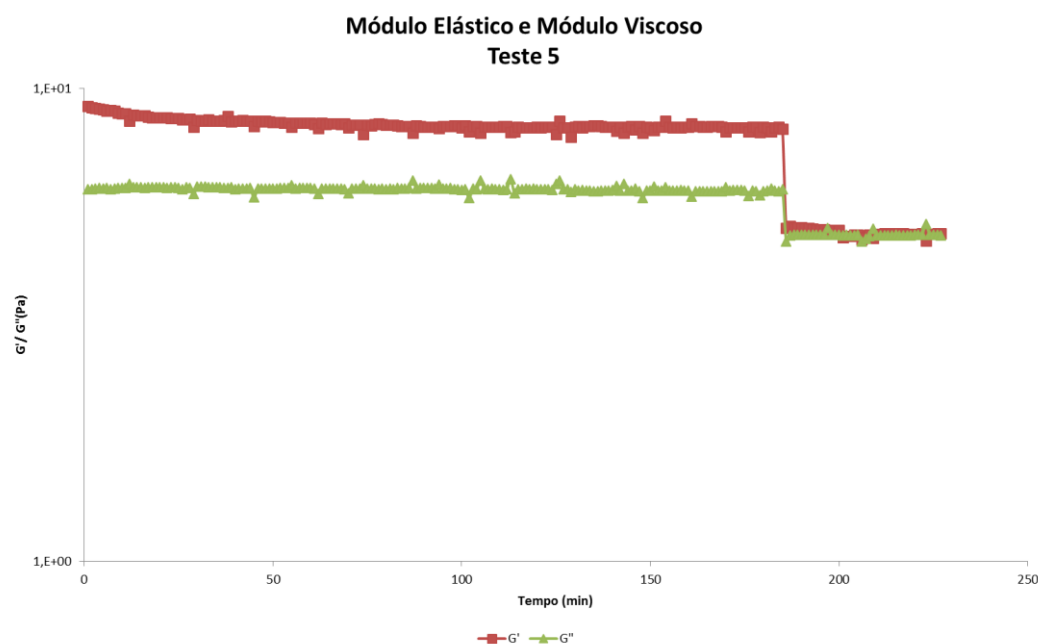


Figura 60: Teste 5: amostra#1 com ciclopentano.

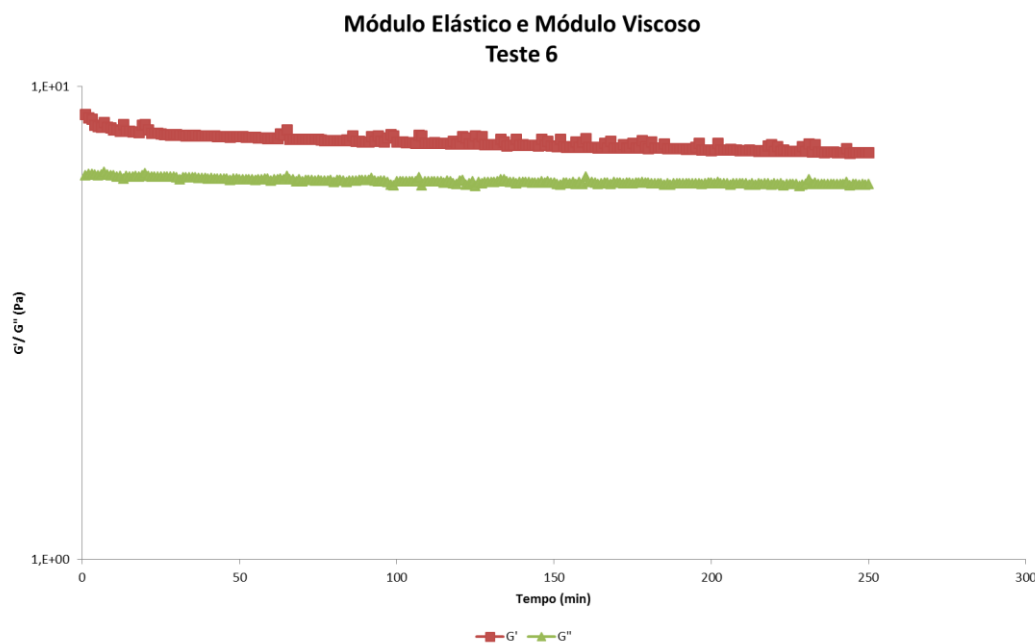


Figura 61: Teste 6: amostra#1 com ciclopentano.

Todas as amostras apresentaram comportamento inicial viscoelástico, com leve predominância do Módulo de Armazenamento. É interessante notar que, após evento interpretado como formação de hidratos, apenas no teste 3 (temperatura final de -2°C e taxa de resfriamento de $-0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) o Módulo de Dissipação ficou significativamente maior do que o Módulo Elástico, em clara inversão da situação original – em todos os outros ensaios, ambos ficaram em valores praticamente iguais.

Agrupar todos os testes no mesmo gráfico permite fazer algumas observações adicionais, que devem ser relativizadas em função da natureza estocástica do fenômeno e da pouca quantidade de casos analisados:

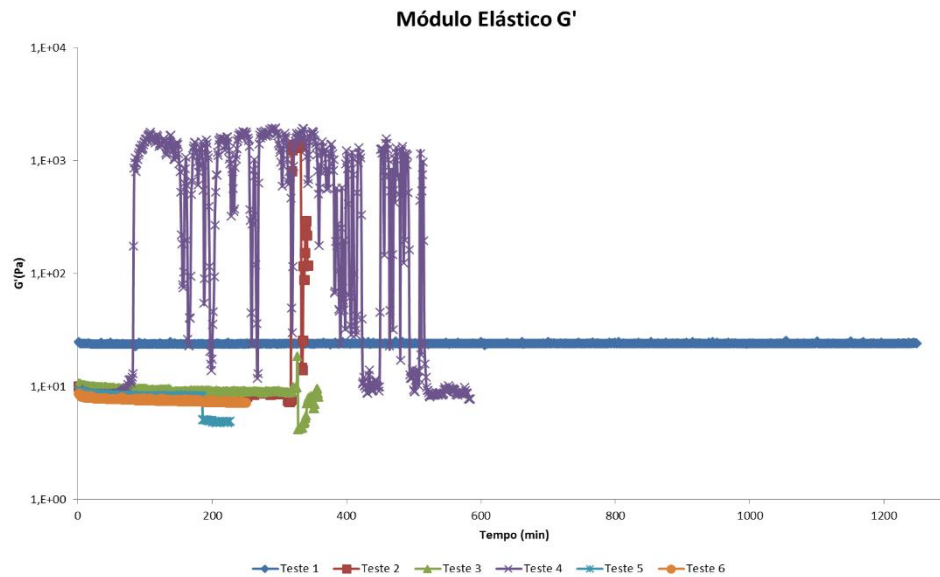


Figura 62: Módulo Elástico: consolidação de todos os resultados dos testes oscilatórios de varredura no tempo (amostra#1).

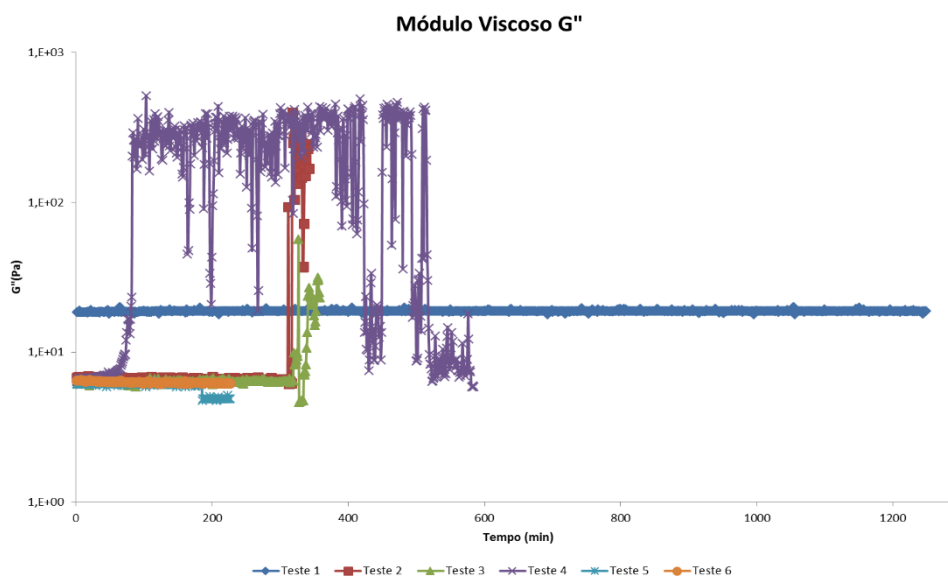


Figura 63: Módulo Viscoso: consolidação de todos os resultados dos testes oscilatórios de varredura no tempo (amostra#1).

- Os testes 2 e 3 apresentaram pico em seus respectivos módulos após aproximadamente o mesmo período de tempo. Uma vez que a única diferença entre seus parâmetros foi a taxa de resfriamento ($0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectivamente), isso parece indicar que essa diferença não é significativa para afetar o fenômeno – em outras palavras, outra etapa do processo continua dominando a velocidade

da formação de hidratos, ou seja, a taxa de $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ já é suficientemente lenta.

- Os testes 2 e 4 tiveram picos de mesma amplitude nos módulos de perda e de armazenamento, o que pode ser indicativo da formação da mesma quantidade de hidratos em ambos os casos.
- Os testes 5 e 6 tiveram uma queda abrupta nas duas grandezas reológicas. Não está clara a explicação desse fenômeno, mas foram identificadas no teste 5 estruturas aderidas ao cilindro interno que podem ter gerado algum efeito de lubrificação ao modificar a folga entre os cilindros concêntricos da geometria. Outra hipótese é que, nesses casos, a formação de hidratos foi acompanhada instantaneamente pela erosão ou partição em conjuntos menores, em predominância sobre a aglomeração.
- O teste 4 formou hidrato no menor tempo entre todas as amostras, o que foi inesperado: como esse teste foi feito a 0°C , houve redução do *subcooling* em relação ao teste 2 – ambos os experimentos foram submetidos à mesma taxa de resfriamento ($-0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). A ausência da formação de gelo não deveria, em princípio, ter influência alguma, pois vários trabalhos^{36,37}, e os resultados já apresentados aqui parecem concordar, sugerem que a cristalização da água é muito lenta em emulsões de gotículas de pequeno diâmetro. Ainda assim, a não solidificação da água deveria tornar mais demorada qualquer alteração no material induzida por eventos de nucleação (gelo ou hidrato), pois o cristal de gelo também atua como gérmen de cristalização e a competição entre gelo e hidrato não torna o processo global mais lento. Por esse motivo, foi teorizado que essa distorção poderia estar relacionada ao cisalhamento durante o resfriamento: à mesma taxa de resfriamento, o teste que atinge a menor temperatura é cisalhado por mais tempo. Essa anomalia levou à investigação desse efeito sobre a formação de hidratos, conforme mostrado pelos ensaios apresentados a seguir.

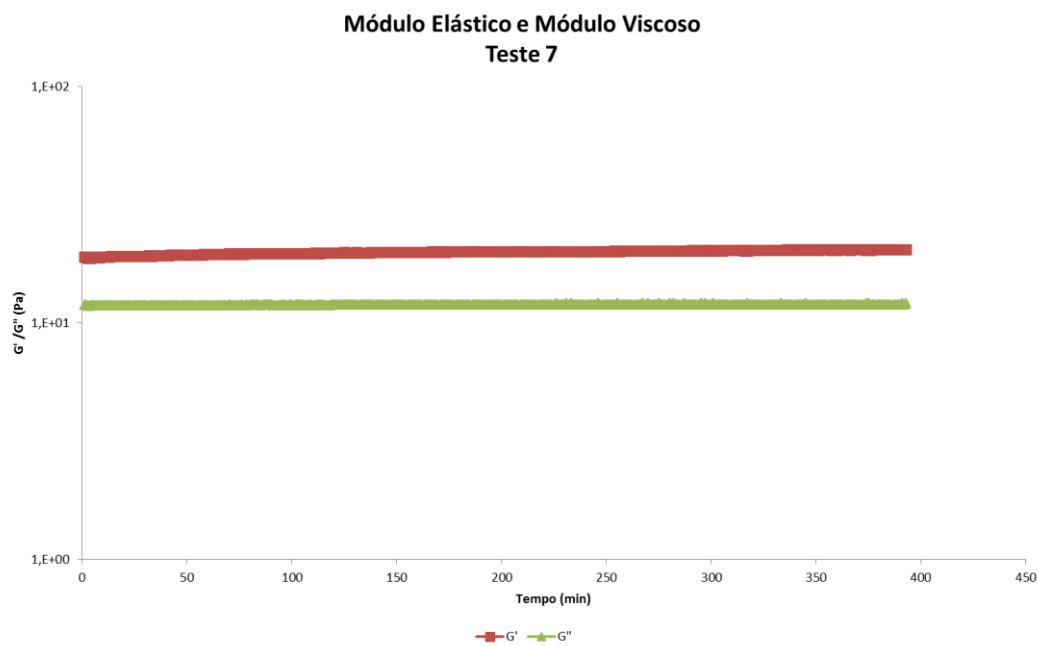


Figura 64: Teste 7: amostra#2 sem ciclopentano.

Acima, o teste sem ciclopentano a 0°C (Figura 64) não apresenta qualquer mudança apreciável em parâmetros reológicos. O primeiro teste com ciclopentano para avaliar o efeito do cisalhamento durante o resfriamento, descrito abaixo (Figura 65), tampouco mostra variações expressivas, à exceção de uma ligeira queda ao longo do tempo.

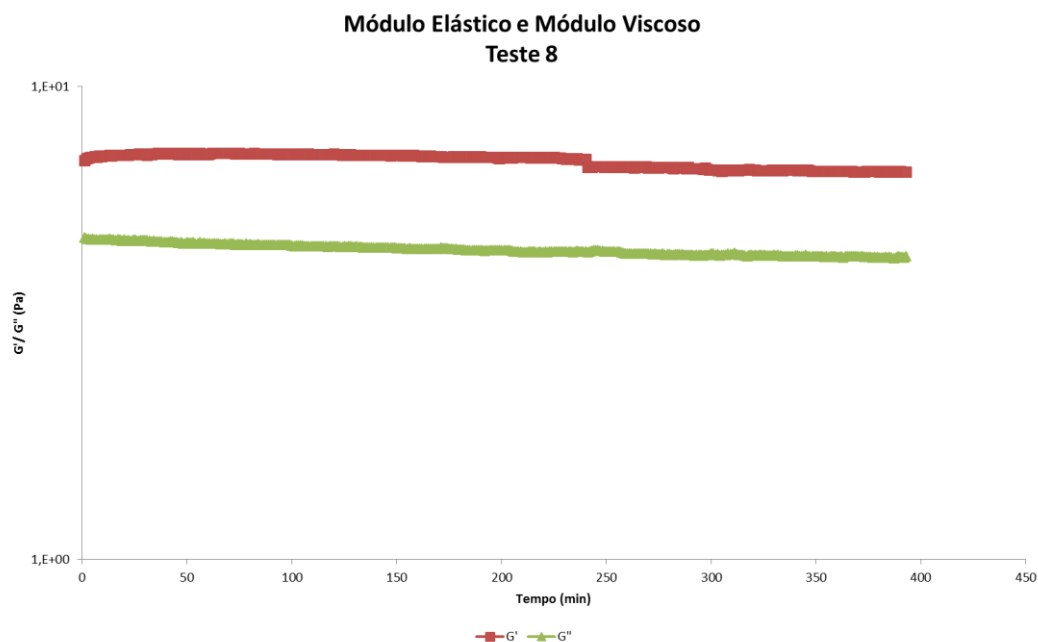


Figura 65: Teste 8: amostra#2 com ciclopentano.

No teste descrito pela Figura 66, o fluido permanece sem agitação durante a rampa de resfriamento. Módulo Elástico e Módulo Viscoso apresentam valores muito próximos e pouco variam ao longo do tempo – a dispersão de dados pode ser atribuída ao torque muito baixo durante todo o experimento.

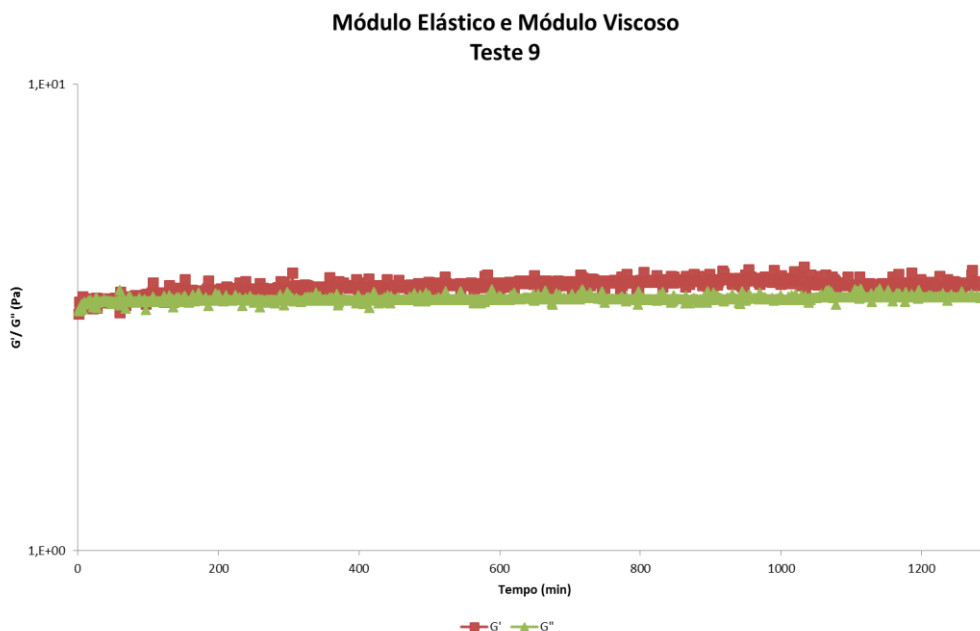


Figura 66: Teste 9: amostra#2 com ciclopentano.

Nos testes seguintes (Figura 67 e 68), que tiveram a mesma configuração, o Módulo Elástico e o Módulo Viscoso iniciam com valores muito próximos. Após algum tempo, contudo, observa-se em ambos os casos a assinatura reológica de formação de hidratos, com predominância do comportamento elástico.

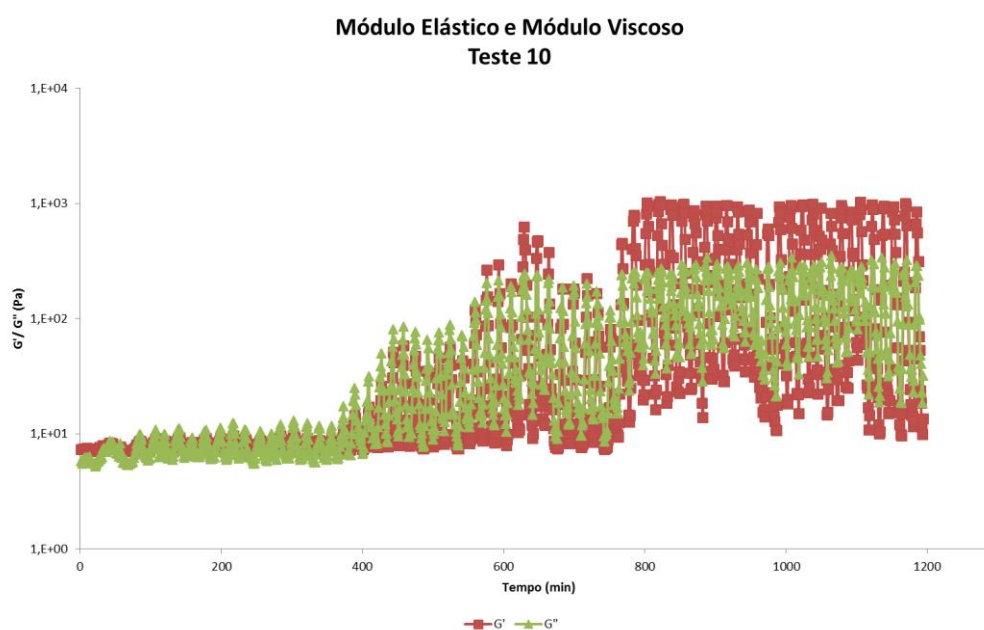


Figura 67: Teste 10: amostra#2 com ciclopentano.

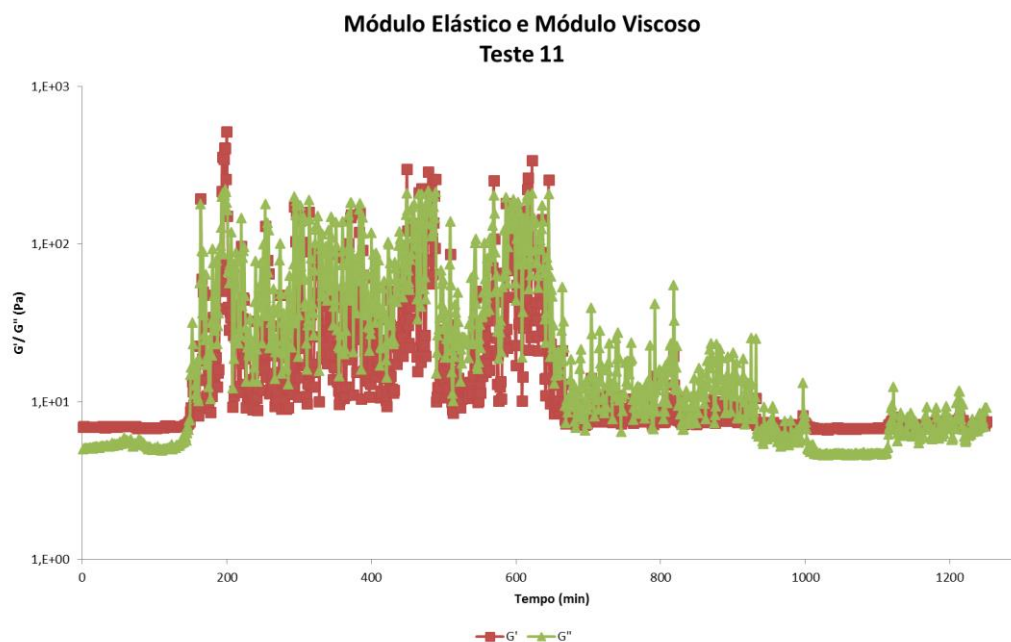


Figura 68: Teste 11: amostra#2 com ciclopentano.

Em relação ao grupo 2, a emulsão original de 30/09 (amostra#2) já mostrou características viscoelásticas de menor amplitude, quando comparadas às da emulsão de 04/09 (amostra#1). Em quase todas as amostras, o Módulo Elástico predominou sobre o Viscoso – as exceções foram os testes 9 e 10 (Figuras 66 e 67, respectivamente), em que ambos tiveram valores equivalentes. No teste 10 (Figura 67), chama a atenção o crescimento gradual em G' e G'' , sendo que os valores do Módulo Viscoso começam a oscilar antes, seguida de uma grande dispersão nas medições do Módulo Elástico. O teste 11 (Figura 68), por outro lado, apresenta um comportamento curioso: algumas horas após o aumento abrupto provocado pela formação de hidratos, G' e G'' retornam a valores muito próximos daqueles do início do teste, sendo que as medições do Módulo Viscoso variam muito mais do que as do Módulo Elástico.

Novamente, agrupando os resultados dos testes para uma análise comparativa direta, sempre ressaltando a pequena quantidade de testes realizados:

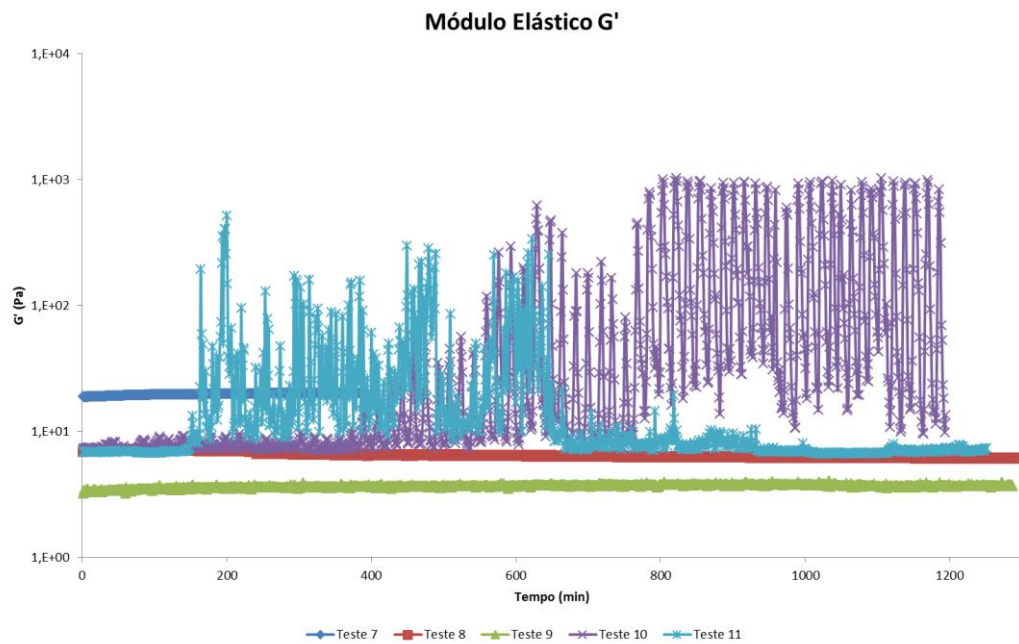


Figura 69: Módulo Elástico: consolidação de todos os resultados dos testes oscilatórios de varredura no tempo (amostra#2).

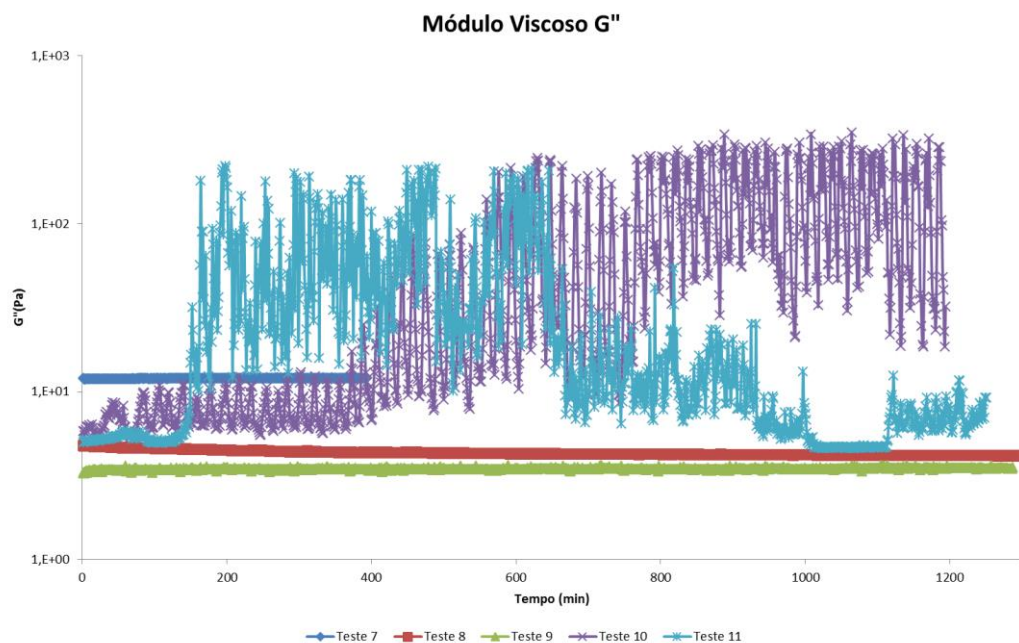


Figura 70: Módulo Viscoso: consolidação de todos os resultados dos testes oscilatórios de varredura no tempo (amostra#2).

- Os testes 8 e 9 apresentaram valores relativamente baixos e constantes de G' e G'' ao longo de toda a duração do teste. Esses foram os experimentos feitos com menor taxa de cisalhamento durante o resfriamento. Note-se ainda que o teste 9 foi o único do

grupo 2 a atingir temperatura negativa, sendo o teste realizado sob maior subcooling.

- Os testes 10 e 11 mostraram picos nos módulos viscoso e elástico de mesma magnitude, o que pode ser indicativo de formação da mesma quantidade de hidratos. Esses dois testes usaram a mesma programação de parâmetros reológicos.
- No teste 10, G' e G'' crescem de maneira errática e gradual, com grande oscilação nas medidas. Após atingir seu pico, o valor do módulo elástico passa a variar com grande amplitude. Vale registro que o crescimento quase imediato no módulo viscoso foi o sinal mais rápido de formação de hidratos em qualquer teste realizado.
- No teste 11, após atingir os valores de máximo e oscilar por algumas horas, as medidas de G' e G'' retornam a valores muito próximos aos do início do teste. Destaca-se que o comportamento do módulo viscoso fica extremamente parecido com aquele observado no início do teste 10.

4.4. Características da Microestrutura

Nesse subitem, serão apresentados aspectos investigados sobre a microestrutura da emulsão. Para avaliar a estabilidade da emulsão, foi verificado o tamanho médio das gotículas de água cerca de 2 meses após sua fabricação. Com esse objetivo, foram empregadas técnicas de microscopia e difração a laser – os resultados são apresentados adiante:

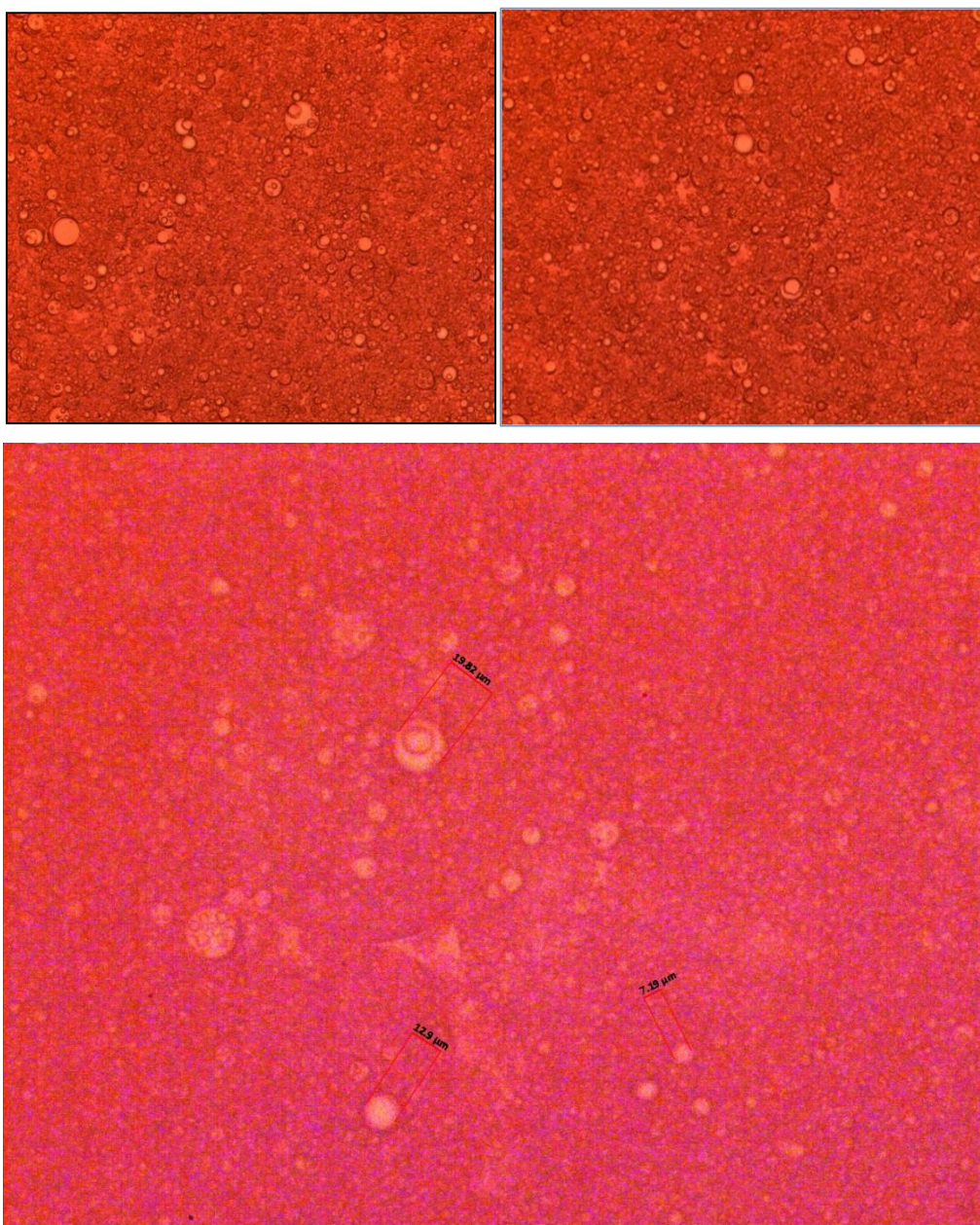


Figura 71: Amostra#1 visualizada por microscópio. O maior diâmetro de gotícula de água identificado foi inferior a 20µm.

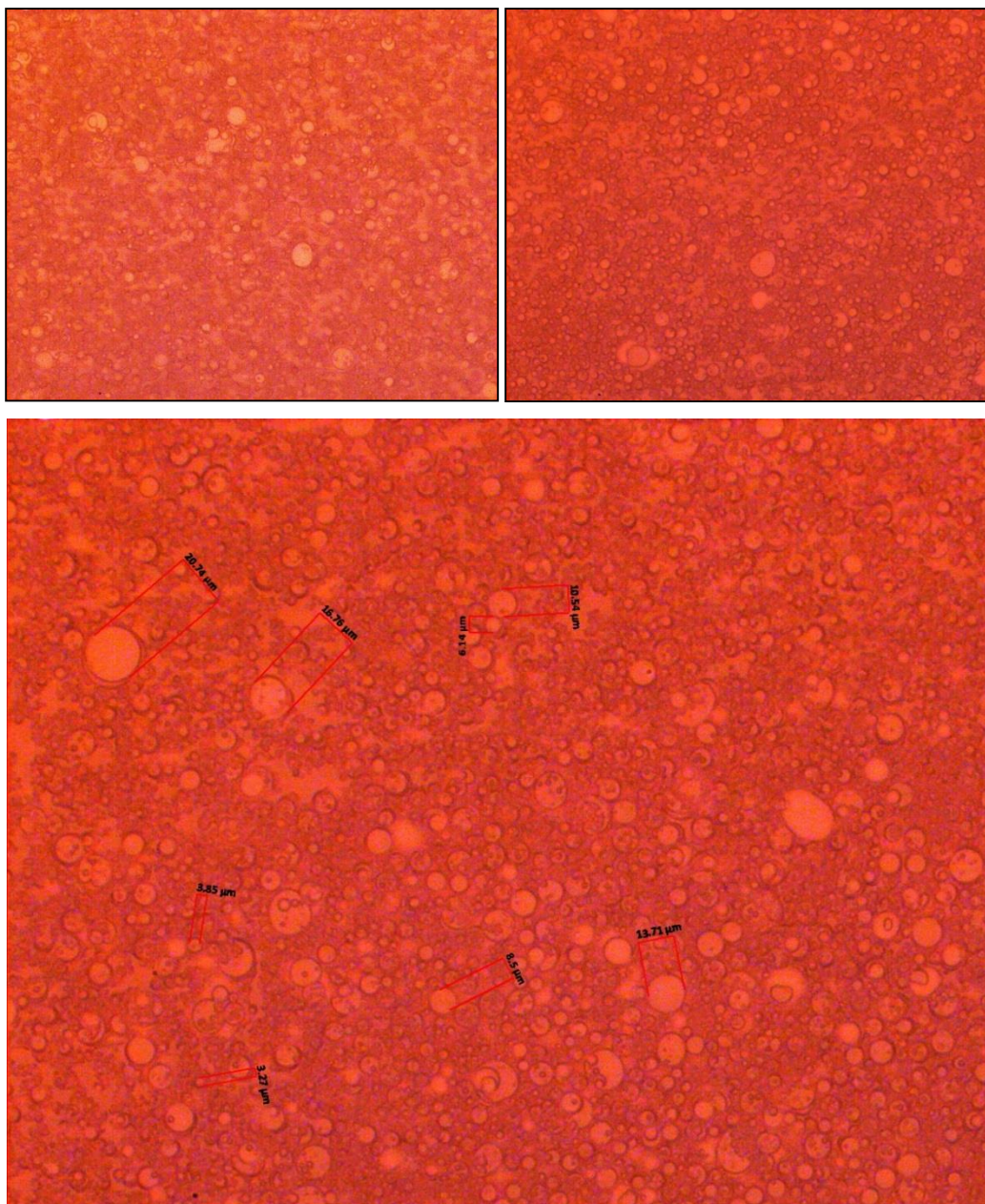


Figura 72: Amostra#2 visualizada por microscópio. O maior diâmetro de gotícula de água identificado foi inferior a $21\mu\text{m}$.

A comparação da medição direta dos tamanhos de gota permite prever que a amostra#1 é uma emulsão mais viscosa: considerando que a fração volumétrica da fase dispersa é a mesma, quanto menores as partículas, maior será sua quantidade. Observando-se o relatório do Mastersizer 2000, essa suposição se confirmou na prática.

Em seu relatório de medição, o Mastersizer 2000 apresenta as seguintes grandezas para caracterizar a emulsão analisada:

- $d(0,1)$: diâmetro de gota em que 90% das gotas da amostra têm diâmetro maior
- $d(0,5)$: diâmetro de gota em que metade das gotas da amostra têm diâmetro maior
- $d(0,9)$: diâmetro de gota em que apenas 10% das gotas da amostra têm diâmetro maior
- $D[3,2]$: diâmetro médio das gotículas obtido a partir da área superficial determinada pelo sensor (diâmetro médio de Sauter)
- $D[4,3]$: diâmetro médio das gotículas obtido a partir do volume determinado pelo medidor

À primeira vista, os resultados contradizem as indicações da microscopia: conforme a tabela abaixo, a amostra#1 teria gotículas maiores do que a amostra#2.

Tabela 9: Resumo dos resultados das medições do Mastersizer 2000.

Diâmetros de Gotas (μm)					
	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	$D[3,2]$	$D[4,3]$
Amostra #1	1,199	7,971	77,724	2,667	25,969
Amostra #2	1,087	4,741	39,758	2,651	13,686

Para entender essa aparente inconsistência, é preciso lembrar que o princípio de funcionamento do Mastersizer é a difração a laser. Dessa maneira, a presença de aglomerados de partículas pode interferir diretamente nas medidas, distorcendo os resultados. Para minimizar esse efeito, sugerem-se duas ações: utilizar meio dispersante compatível com a fase contínua da emulsão ou utilizar ultrassom para quebra desses aglomerados. Tendo em vista a informação constante do manual do Mastersizer de que o ultrassom não interfere no tamanho de partículas e a indefinição da configuração do equipamento para um meio dispersante diferente da água, decidiu-se pela segunda técnica proposta. A comparação entre medições consecutivas, intercaladas por aplicação de ultrassom, mostra o efeito sobre a distribuição do tamanho de partículas:

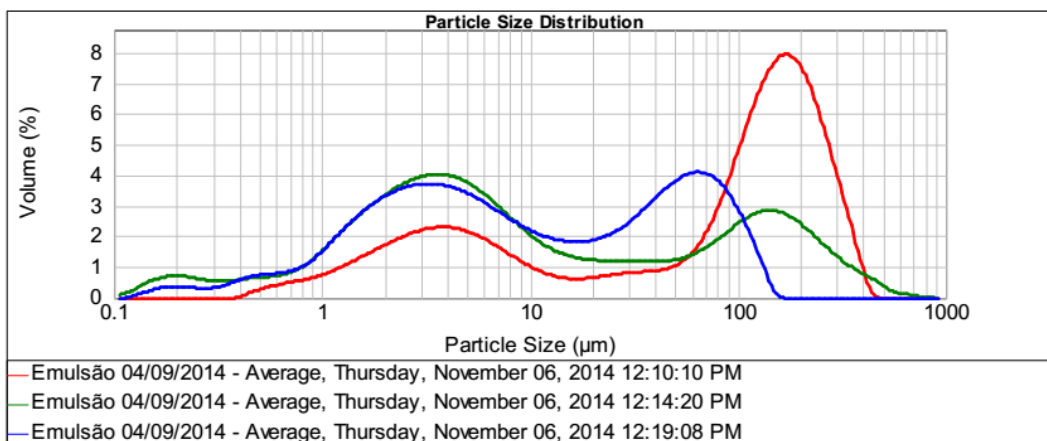


Figura 73: Distribuição do tamanho de gotas para a amostra#1.

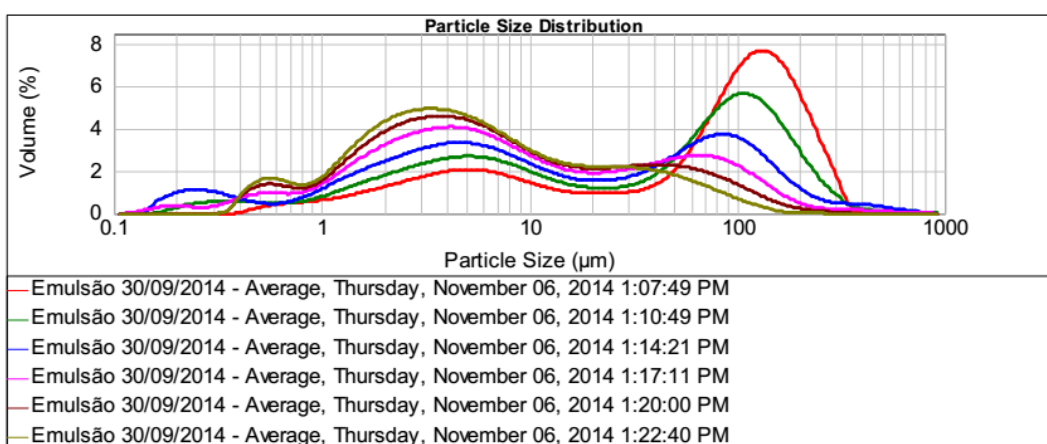


Figura 74: Distribuição do tamanho de gotas para a amostra#2.

Como pode ser observado, o número de aplicações de ultrassom tem um efeito importante sobre a distribuição do tamanho de gotas. Uma vez que a amostra#2 foi submetida a mais incidência de ultrassom, e acreditando-se no manual do fabricante, é razoável considerar que seus dados estão menos contaminados pela presença de aglomerados e, portanto, se aproximam mais dos valores reais. De fato, comparando a mesma duração total de aplicação de ultrassom nas 2 amostras, é fácil perceber que a distribuição de partículas da amostra#1 aponta para um diâmetro médio menor, o que seria coerente com os resultados da microscopia.

Pela análise dos dados coletados, é aceitável imaginar que a emulsão permanece bastante estável e com tamanho de gotículas reduzido mesmo após 2 meses. Para confirmar essa suposição, um acompanhamento mais detalhado, com medições intermediárias, precisaria ter sido feito. Utilizar um dispersante apolar, como óleo mineral, certamente também contribuiria para melhorar a

confiabilidade dos dados, tanto por minimizar o obscurecimento do sensor quanto por dificultar a formação de aglomerados.

Complementando a análise feita pelo Mastersizer 2000, foi feito um processamento das fotos obtidas pelo microscópio. Com esse objetivo, foi utilizado o software FIJI, que é capaz de identificar cada gotícula em uma amostra e produzir uma série de análises estatísticas. Para tanto, contudo, é necessário transformar a imagem colorida em escala de cinza, pela aplicação de um dos métodos pré-definidos disponíveis, buscando maximizar o contraste e favorecer o discernimento entre meio contínuo e meio disperso – a escala para converter pixels em micrômetros é uma informação constante no arquivo das fotos.

Após seleção do tratamento adequado por comparação aos valores com medição direta por microscopia, os resultados obtidos confirmam qualitativamente as medições do Mastersizer 2000 após o uso do ultrassom:

Tabela 10: Resumo dos resultados das medições pela análise da imagem.

	Diâmetros de Gotas (μm)		
	Diâmetro Mínimo (μm)	Diâmetro Médio (μm)	Diâmetro Máximo (μm)
Amostra #1	1,128	4,618	59,516
Amostra #2	1,128	6,575	123,412

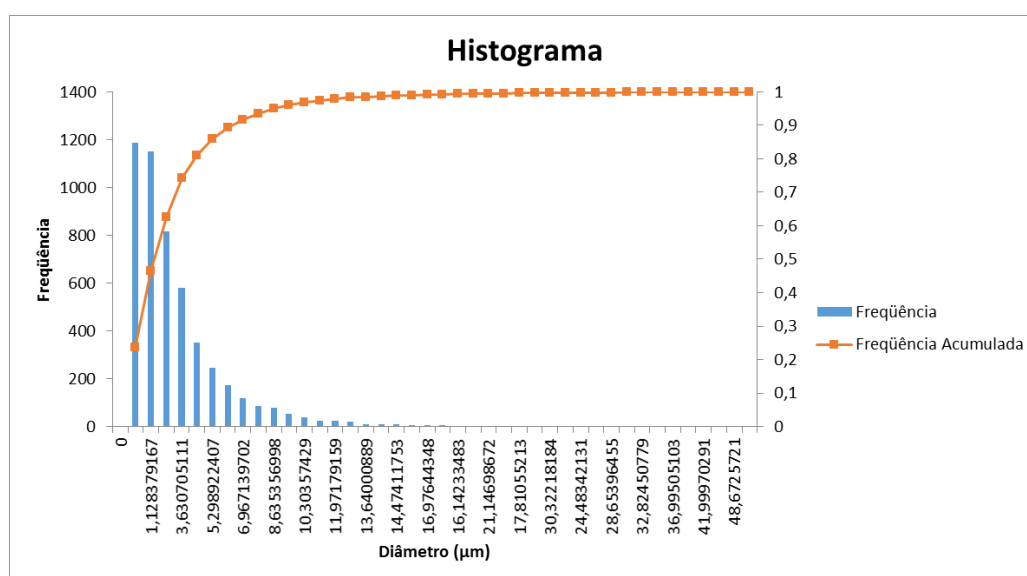


Figura 75: Distribuição do tamanho de gotas para a amostra#1, segundo análise do software FIJI.

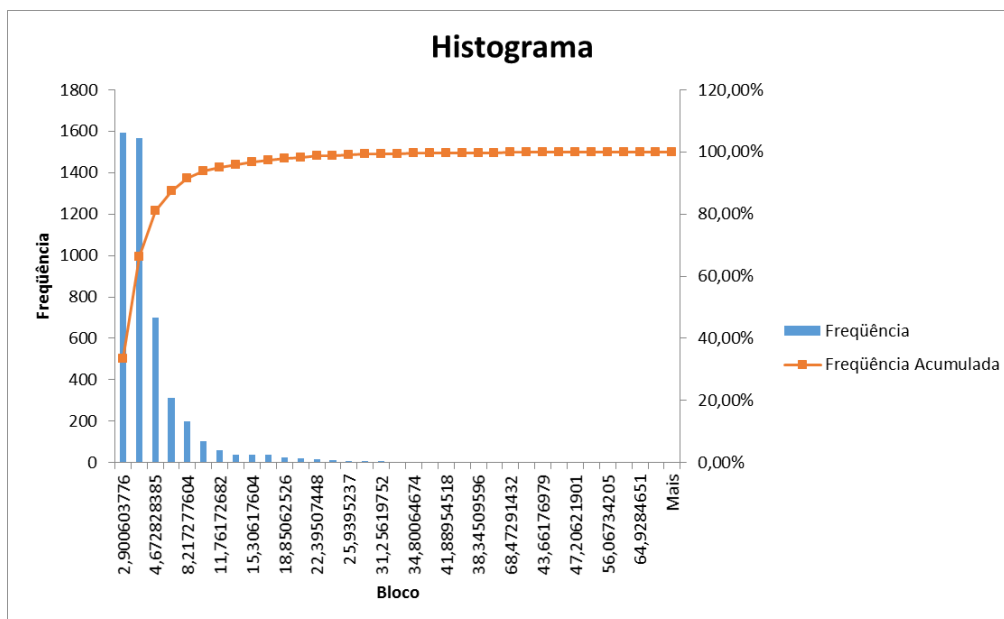


Figura 76: Distribuição do tamanho de gotas para a amostra#2, segundo análise do *software* FIJI.

5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1

Conclusões

Ao longo de todos os testes realizados, foi possível identificar o efeito reológico da formação de hidratos de ciclopentano em reômetros, sob diferentes condições de cisalhamento e temperatura. Comprovou-se a formação de hidratos em testes rotacionais e oscilatórios, através da observação de medidas de viscosidade e dos módulos elástico e viscoso.

Foram executados experimentos projetados para investigar a importância de parâmetros térmicos e reológicos na formação de hidratos em reômetros. Para a primeira avaliação, foi adotada a estratégia de variar a temperatura final (e, conseqüentemente, o *subcooling*, força-motriz para a formação de hidratos) e a taxa de resfriamento; os resultados mostraram pouca influência desse último fator, dentro da faixa considerada, sugerindo que a taxa mais intensa é suficientemente lenta para não ser relevante para o fenômeno. Por outro lado, a temperatura final, analisada separadamente, teve resultados discrepantes e dependentes do tipo de teste realizado: enquanto maior *subcooling* implicou em menor tempo de indução em testes rotacionais, de forma surpreendente ocorreu o oposto em testes oscilatórios. Esse desvio do comportamento esperado pode ser atribuído à característica estocástica do fenômeno de nucleação associada à pequena quantidade de testes realizados – outra hipótese é a influência do cisalhamento, que foi investigada mais detidamente na segunda categoria de testes.

Para estudar o efeito da taxa de cisalhamento, foram conduzidos testes oscilatórios precedidos de rampas de resfriamento em que a amostra era submetida a condições diferentes de cisalhamento. Pelas medições obtidas, não cisalhar não promoveu a formação de hidratos, enquanto cisalhar intercaladamente minimizou o tempo de indução. Supõe-se que esse efeito esteja relacionado a comportamentos mais complexos que se contrapõem: forças hidrodinâmicas de destruição ou erosão de estruturas formadas também atuam

induzindo o crescimento volumétrico da fase de hidratos, tanto pela distorção da forma das gotículas quanto pela promoção de choques entre componentes da fase dispersa – o que pode derivar em aceleração da conversão da água (choques entre partículas de hidrato, que atuam como seeds, e gotículas de água) e aglomeração de partículas de hidrato (com crescimento do volume efetivo da fase dispersa). Dentro dessa hipótese, manter o sistema estático durante o resfriamento deixaria o processo sujeito apenas à nucleação homogênea, fenômeno sabidamente muito lento.

Tendo em vista os resultados obtidos, é possível inferir que a realização de testes oscilatórios precedidos de rampa de resfriamento com cisalhamento intercalado por períodos estáticos se mostrou o melhor método para maximizar a chance de ocorrência de hidrato de ciclopentano em períodos comparativamente curtos de tempo.

5.2

Sugestões para próximos trabalhos

Considerando os resultados apresentados e a revisão bibliográfica disponível, sugerem-se os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

1. Melhorar a repetitividade das características da emulsão. Para tanto, sugerem-se 2 ações: testar uma bomba seringa para controlar melhor a adição de água e aumentar o tempo de agitação em função do volume de emulsão preparado
2. Avaliar o uso de surfactantes diferentes para a estabilização da emulsão
3. Repetir o protocolo de testes proposto, buscando reproduzir os resultados obtidos, com o intuito de validar o comportamento verificado e as conclusões associadas
4. Caracterizar completamente as emulsões produzidas, com e sem a presença do agente formador de hidratos
5. Utilizar taxas de resfriamento mais intensas (de $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), para comparação dos resultados reológicos

6. Utilizar taxas de cisalhamento maiores, limitadas pela região viscoelástica linear do fluido utilizado em time sweeps oscilatórios
7. Concatenar testes oscilatórios e rotacionais nas suspensões de hidrato, para aprofundar o conhecimento de seu comportamento reológico
8. Provocar a formação de hidratos durante o ensaio reológico e, em seguida, sua dissociação, durante o mesmo teste, para avaliar o comportamento do fluido
9. Buscar modelos diferentes para previsão de valores de viscosidade da emulsão e da suspensão de hidratos, confrontando a estimativa a dados medidos
10. Identificar por microscopia estruturas formadas na interface, sob formação de hidratos de ciclopentano, com a presença de 2 surfactantes e sem surfactantes
11. Visualizar por microscopia a emulsão e a suspensão de hidratos após a realização dos testes reológicos
12. Adicionar gérmens de nucleação (*seeds*) em testes reológicos, usando geometria Couette
13. Executar ensaios MMF – *micromechanical force*, para avaliação da tensão interfacial e da força de adesão entre as partículas de hidrato, buscando mensurar a intensidade das forças capilares atuantes
14. Adicionar inibidores (termodinâmicos, antiaglomerantes, cinéticos) à emulsão e desenvolver metodologia de ordenação e classificação da sua eficiência

6 Referências Bibliográficas

1. SLOAN, E. D. Jr. and KOH, C. A. 2008. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**, third edition, Vol 119. Boca Raton, Florida: Chemical Industries, CRC Press.
2. SILVA, Paulo Henrique de Lima. **Caracterização de emulsões de água em óleo visando ao estudo da formação de hidratos**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 94p. 2014.
3. SHIAU, Boy-Jier; SABATINI, David A.; HARWELL, Jeffrey H. **Solubilization and Microemulsification of Chlorinated Solvents using direct food additive (edible) surfactants**. Ground Water. v. 32. Estados Unidos. n. 4, p. 561-569
4. ZERPA, Luis E.; SALAGER, Jean-Louis; KOH, Carolyn A.; SLOAN, E. Dendy; SUM, Amadeu K.; (2011). **Surface Chemistry and Gas Hydrates in Flow Assurance**. v. 50. Estados Unidos. p. 188-197
5. SHAW, D. J.. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 1975
6. McCALLUM, Scott D; RIESTENBERG, David E.; ZATSEPINA, Olga Y.; PHELPS, Tommy J.. (2007). **Effect of pressure vessel size on the formation of gas hydrates**. Journal of Petroleum Science and Engineering. v. 56. Estados Unidos. p. 54-64. 2007.
7. TURNER, D. J., 2006. **Clathrate Hydrate Formation in Water-in-Oil Dispersions**. Dissertação de pós-doutorado. Departamento de Engenharia Química, Colorado School of Mines, Golden, Colorado. 2006.

8. ZERPA, L. E; SLOAN, E. D.; KOH, C. A.; SUM, A. K. **Hydrate Risk Assessment and Restart-Procedure Optmization of na Offshore Well Using a Transient Hydrate Prediction Model**. Oil and Gas Facilities. Estados Unidos. p 49-56. Outubro/2012.
9. PEIXINHO, Jorge; KARANJKAR, Prasad U.; LEE, Jae W.; MORRIS, Jeffrey F. **Rheology of Hydrate Forming Emulsions**. Langmuir. 26 (14). Estados Unidos. p.11699-11704. 2010.
10. ZYLYFTARI, Genti; AHUJA, Amit; MORRIS, Jeffrey F.. **Nucleation of Cyclopentane hydrate by ice studied by morphology and rheology**. Chemical Enginerring Science. v. 116. Estados Unidos. p 497-507. 2014.
11. AUSTVIK, T.; XIAOYUN, L.; GJERTSEN, L. H.. **Hydrate plug properties: Formation and removal of plugs**. Proceedings of the 3rd International Conference on Gas Hydrates. Salt Lake City. Annals of the New York Academy of Sciences, 200, vol. 912, pp. 294-393.
12. COLOMBEL, Emilie; GATEAU, Patrick; BARRÉ, Loïc; GRUY, Frédéric; PALERMO, Thierry. **Discussion of agglomeration mechanisms between hydrate particles in water in oil emulsions**. Oil & gas Science and Technology, IFP, 64 (5). p. 629-636. 2009.
13. PARENT, J. S.; BISHNOI, P. R., Chem. Eng. Commun, v. 51. Estados Unidos. p. 144. 1996.
14. VYSNIAUSKAS, A.; BISHNOI, P. R., Chem. Eng. Sci. v. 38. Estados Unidos. p. 1061. 1983.
15. OHMURA, Ryo; OGAWA, Mikio; YASUOKA, Kenji; MORI, Yasuhiko H. **Statistical Study of Clathrate-Hydrate Nucleation in a Water/Hydrochlorofluorocarbon System: Search for the Nature of the "Memory Effect"**. J. Phys. Chem. B. Estados Unidos. v. 107. p. 5289-5293. 2003.

16. SEFIDROODI, Hamidreza; ABRAHAMSEN, Eirin; KELLAND, Malcolm A.. **Evidence of a Memory Effect in the Formation and Reformation of Cyclopentane Hydrate**. Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. Edinburgh. Julho 17-21.2011.
17. WILSON, P. W.; LESTER, Daniel; HAYMET, A. D. J. **Heterogeneous nucleation of clathrates from supercooled THF/water mixtures and the effect of an added catalyst**. Chem. Eng. Sci.. v. 60. Estados Unidos. p. 2937-2941. 2005.
18. WILSON, P. W.; HAYMET, A. D. J.. **Hydrate formation and re-formation in nucleating THF/water mixtures show no evidence to support a “memory” effect**. Chem. Eng. J.. v. 161. Estados Unidos. p. 146-150. 2010.
19. MAEDA, Nobuo; WELLS, Darrell; BECKER, Norman C.; HARTLEY, Patrick G.; WILSON, Peter W.; HAYMET, Anthony D. J.; KOZIELSKI, Karen A.. **Development of a high pressure automated lag time apparatus for experimental studies and statistical analyses of nucleation and growth of gas hydrates**. Review of Scientific Instruments. v. 82. p 065109. 2011.
20. KARANJKAR, Prasad U.; LEE, Jane W.; MORRIS, Jeffrey F.. **Surfactant Effects on Hydrate Crystallization at the Water-Oil Interface: Hollow-Conical Crystals**. Crystal Growth and Design. v. 12. Estados Unidos. p. 3817-3824. 2012.
21. TAYLOR, C. J.; DIEKER, L. F.; MILLER, K. T.; KOH, C. A.; SLOAN, E. D.. J. Colloid Interface Sci. v. 306. Estados Unidos. p. 255-261. 2007.
22. PAUCHARD, Vincent; DARBOURET, Myriam; PALERMO, Thierry. **Gas hydrate slurry flow in a black oil**. 13th International Conference on Multiphase Production Technology. Edinburgh. 2007.
23. LI, Wen qing; GONG, Jing; CHEN, Yuan yuan; ZHAO, Jian kui. **Study on Flow Friction of Hydrate Slurry under Water-in-Oil Emulsions Condition**. Proceedings of the 20th International Offshore and Polar Engineering Conference. Beijing. China. Junho 20-25. 2010.

24. RENSING, Patrick J.; LIBERATORE, Matthew W.; KOH, Carolyn A.; SLOAN, E. Dendy. **Rheological Investigation of Hydrate Slurries**. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver. Canadá. Julho 6-10. 2008.
25. WEBB, Eric B.; RENSING, Patrick J.; KOH, Carolyn A.; SLOAN, E. Dendy; SUM, Amadeu K.; LIBERATORE, Matthew W.. **High-Pressure Rheology of Hydrate Slurries Formed from Water-in-Oil Emulsions**. Energy & Fuels. v. 26. Estados Unidos. p. 3504-3509. 2012.
26. KALBUS, James S.; CHRISTIANSEN, Richard L.; SLOAN, E. Dendy. **Identifying Inhibitors of Hydrate Formation Rate with Viscometric Experiments**. Paper 30642 presented at the 1995 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Dallas. Estados Unidos. Outubro 22-25. 1995.
27. YAO, Hai-Yuan; LI, Qing-Ping; CHEN, Guang-Jin; GONG, Jing. **An Experimental Investigation on Rheology of Condensate Oil/tetrahydrofuran Hydrate Slurry**. Proceedings of the 7th ISOPE Ocean Mining Symposium. Lisboa. Portugal. Julho 1-6. 2007
28. NAKAJIMA, Masahiro; OHMURA, Ryo; MORI, Yasubiko H.. Ind. Eng. Chem. Res.. v. 47. Estados Unidos. p. 8933-8939. 2008.
29. DIRDAL, Erik Gisle; ARULANANTHAM, Chandrakala; SEFIDROODI, Hamidreza; KELLAND, Malcolm A.. **Can cyclopentane hydrate formation be used to rank the performance of kinetic hydrate inhibitors?**. Chemical Engineering Science. v. 82. Estados Unidos. p. 177-184. 2012.
30. FAN, S. S.; LIANG, D. Q.; GUO, K. H.. **Hydrate Equilibrium Conditions for Cyclopentane and a Quaternary Cyclopentane-Rich Mixture**. J. Chem. Eng. Data. v. 46. Estados Unidos. p. 930-932. 2001.
31. BISHNOI, P. R.; DHOLABAI, P. D.. **Experimental study on propane hydrate equilibrium conditions in aqueous electrolyte solutions**. Fluid Phase Equilib.. v. 83. Estados Unidos. p. 455-462. 1993.

32. FAN, S. S; GUO, T. M.; **Hydrate Formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions.** J. Chem. Eng. Data. v. 44. Estados Unidos. p. 829-832. 1999.

33. LINARES, Jose G. Delgado; MAJID, Ahmad A. A.; SLOAN, E. Dendy; KOH, Carolyn A.; SUM, Amadeu K.. **Model Water-in-Oil Emulsions for Gas Hydrate Studies in Oil Continuous Systems.** Energy & Fuels. Estados Unidos. 2012.

34. Folha de Dados Técnica - Shell Morlina S2 BL 10, v1. Disponível em: <http://www.lubcenter.com/fichas%20tecnicas/shell/fispq%20shell/morlina%20s2%20bl%2010-21%203277-7468.pdf>.- Acesso em 04 de abril de 2015.

35. Folha de Dados Técnica – STE Crystal Plus 70T. Disponível em: <http://www.steoil.com/pdfs/techdata-crystalplus70t.pdf> - Acesso em 04 de abril de 2015.

36. CLAUSSE, D.; GOMEZ, F.; DALMAZZONE, C.; NOIK, C.; J. Colloid Interface Sci.. v. 287. Estados Unidos. p. 694-703. 2005.

37. HENEGHAN, A. F.; HAYMET, A. D. J.; J. Chem. Phys.. v. 117. Estados Unidos. p. 5319-5327. 2002.

38. Catálogo de Produtos Sigma Aldrich – Monooleato de Sorbitan. Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/85548> – Acesso em 04 de abril de 2015.

39. Catálogo de Produtos Fisher Scientific - AOT . Disponível em <http://www.fishersci.com/ecomm/servlet/itemdetail?catalogId=29104&productId=2514702&storeId=10652&fromSearch=1&distype=0&endecaSearchQuery=%23store%3DScientific%23nav%3D0%23rpp%3D25%23offset%3D0%23keyword%3DAerosol%2BOT%252C%2BSolid%2B%2528Anhydrous%2529%252C%2BFisher%2BChemical%23searchType%3DCHEM%23SWKeyList%3D%5B%5D&matchedCatNo=A349500> – Acesso em 04 de abril de 2015.

7 Anexos

7.1.

Cálculo das quantidades relativas ao preparo da emulsão

Nesta seção, são detalhados os cálculos relativos aos componentes da emulsão, antes e após a adição de ciclopentano. Inicialmente, são resumidas as características relevantes de todos os produtos usados:

Tabela 11: Propriedades dos Componentes da Emulsão

	massa específica (g/ml)	massa molar (g/mol)
AOT	1,1	444,56
Span80	0,986	426,8
Água	0,9982	18,015
Óleo	0,881	
Ciclopentano	0,751	70,1

Transformando as massas de cada componente em volume, chegamos à fração volumétrica da água na emulsão original – 37%:

Tabela 12: Fração volumétrica da emulsão original.

	massa (g)	volume (ml)	fração volumétrica (%)
AOT	1,59	1,4	0,4%
Span80	14,4	14,6	4,2%
Água	128,7	128,9	37,2%
Óleo	177,4	201,4	58,1%

Após a segregação de 50ml de emulsão para mistura a 16ml de ciclopentano, a fração volumétrica de água é então reduzida para 28%:

Tabela 13: Fração volumétrica da emulsão final.

	volume (ml)	massa (g)	fração volumétrica (%)
AOT	0,2	0,2	0,3%
Span80	2,1	2,1	3,2%
Água	18,6	18,6	28,2%
Óleo	29,1	25,6	44,0%
Ciclopentano	16,0	12,0	24,2%

Considerando, portanto, a razão molar estequiométrica entre ciclopentano e água (1:17)⁹ para completa conversão de água em hidrato, há aproximadamente 3 vezes mais ciclopentano do que o necessário: 0,166 ($\approx 1:6$).

7.2.

Cálculo da viscosidade do óleo pelo método ASTM

A seguir, é apresentada brevemente a memória de cálculo para viscosidade do óleo Shell Morlina S2 BL 10 em diferentes temperaturas, usando o método ASTM.

Da eq. (6) e dos dados fornecidos pela ficha técnica do óleo (Figura 34) para as temperaturas de 40°C e 100°C, determinam-se os valores dos coeficientes A (10,95447) e B (4,38457). Calculando o valor da viscosidade para a temperatura de 20°C e comparando à ficha de dados do óleo, observa-se um erro da ordem de 1%, confirmando a validade da metodologia.

Tabela 14: Comparação entre valores calculados e medidos para a viscosidade cinemática do óleo a 20°C.

	Viscosidade do óleo (cSt)	erro
calculado	23,02	1,4%
medido	22,70	

Aplicando-se a mesma teoria às demais temperaturas, foram obtidas as viscosidades dinâmicas usadas para a comparação da tabela 4.

7.3. Fotos e Figuras Adicionais

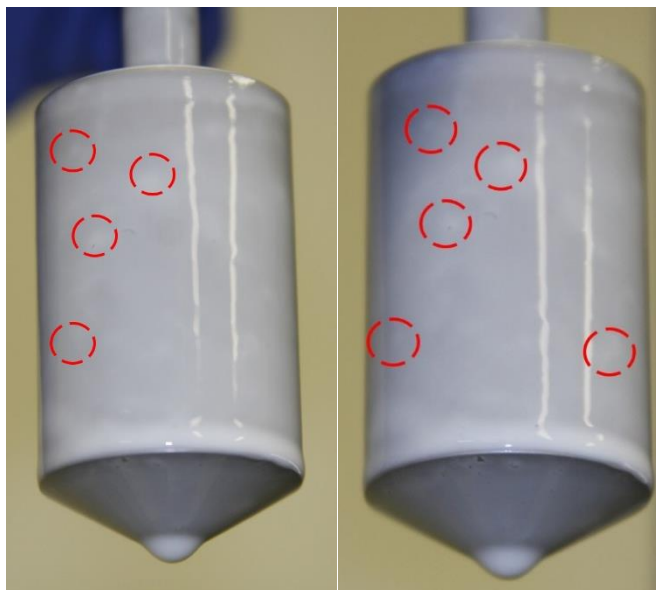


Figura 77: Fotos mostrando aglomerados aderidos à geometria no teste 5.



Figura 78: Fotos mostrando teste de gota para as amostras #1 e #2, respectivamente, em 25/11/2014.



Figura 79: Fotos mostrando teste de gota para as amostras #1, #2 e #2 com ciclopentano, respectivamente, em 02/12/2014