



Paulo Henrique de Lima Silva

Reologia de pastas de hidratos de tetrahidrofurano

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Orientadores: Profa. Mônica Feijó Naccache
Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Rio de Janeiro
Abril de 2019



Paulo Henrique de Lima Silva

Reologia de pastas de hidratos de tetrahidrofurano

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

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

Prof. Rafael Menezes de Oliveira

Departamento de Engenharia Mecânica - PUC – Rio

Prof. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales

Departamento de Engenharia Mecânica - UTFPR

Dr. Ricardo Marques de Toledo Camargo

Petróleo Brasileiro – PETROBRAS

Rio de Janeiro, 3 de abril de 2019.

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

Paulo Henrique de Lima Silva

Graduou-se em Engenharia de Produção na Universidade Cândido Mendes em 2012. Mestre em Engenharia Mecânica pela PUC-Rio. Atualmente tem continuado com a linha de pesquisa na área de Engenharia de Petróleo, com o estudo de reologia de hidratos.

Ficha Catalográfica

Silva, Paulo Henrique de Lima

Reologia de pastas de hidratos de tetrahidrofurano / Paulo Henrique de Lima Silva ; orientadores: Mônica Feijó Naccache ; Paulo Roberto de Souza Mendes. – 2019.

124 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. THF. 3. Reologia. 4. Hidratos. 5. Reometria. I. Naccache, Mônica Feijó. II. Mendes, Paulo Roberto de Souza. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a Deus e a minha família, pais, esposa, filhos e irmãos por mais essa conquista.

Faço um agradecimento em particular ao órgão de fomento à pesquisa CNPq, a PETROBRAS e a PUC – Rio pelo suporte financeiro, sem o qual este trabalho simplesmente não teria sido possível.

Agradeço nomeadamente aos Professores Mônica e Paulo Roberto pela paciência, dedicação, ajuda e pelo ânimo durante todo o processo da montagem deste trabalho.

A todos os Professores e colegas que me incentivaram em todos os momentos, não me deixando desistir e nem desanimar.

Também gostaria de agradecer aos membros do Grupo de Reologia da PUC-Rio pela assistência prestada, em muitos aspectos, especialmente à Priscila, Alexandra, Ricardo, Aline, Carina, Bruno e Alexandre, por me ensinar e apoiar quando eu precisava. Aos colegas Elias, Pedro, Roberta e Eliana. Muito obrigado a todos.

Resumo

Silva, Paulo Henrique de Lima; Naccache, Mônica Feijó. **Reologia de pastas de hidratos de tetrahidrofurano**. Rio de Janeiro, 2019. 124p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Esta tese de doutorado se propõe a estudar a reologia de pastas de hidratos composta por água e tetrahidrofurano (C_4H_8O - THF) em diversas conjunturas. Os hidratos de gás natural são sólidos cristalinos, análogos ao gelo, formados pela agregação de água e de gás numa determinada estrutura organizada. Sua preocupação para a Indústria de petróleo e gás deve-se ao risco potencial relacionada a área de garantia de escoamento. Assim sendo, amplos investimentos são feitos com o propósito de prevenir e avaliar os riscos da formação de hidratos. Neste contexto, a reologia é um elemento chave, pois permite detectar a formação dos hidratos a partir de variações das propriedades reológicas, sendo as mais comuns: viscosidade, módulos viscoso e elástico. Entretanto, duas condições fundamentais para o sucesso desta abordagem são relativamente difíceis de se conseguir em laboratório, a combinação de alta pressão e baixa temperatura. Inicialmente serão estudadas pastas de hidratos formadas à pressão atmosférica, ainda a temperaturas acima de $0^{\circ}C$. Em outro momento, serão estudados os efeitos da adição de álcool nas pastas de hidratos e, finalmente, serão analisadas as pastas formadas em pressões acima da pressão atmosférica. Foram realizados ensaios reológicos para diferentes composições de fluidos. Alcançam-se resultados transientes e de estado estacionário, mostrando que a reologia é fortemente afetada pela aglomeração e desagregação de cristais de hidratos que ocorrem simultaneamente à medida que os hidratos se formam e as condições de contorno que cercam os experimentos.

Palavras chaves

THF; reologia; hidratos; reometria.

Abstract

Silva, Paulo Henrique de Lima; Naccache, Mônica Feijó. **Rheology of tetrahydrofuran hydrate pastes**. Rio de Janeiro, 2019. 124p. Doctoral Thesis - Department of Mechanical Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

This doctoral thesis proposes to study the rheology of water hydrate and tetrahydrofuran slurries (C_4H_8O - THF) at different conditions. Natural gas hydrates are crystalline solids, analogous to ice, formed by the aggregation of water and gas in a given organized structure. Their concern for the oil and gas industry is due to the potential risk related to the area of flow assurance. Thus, extensive investments are made for the purpose of preventing and evaluating the risk of hydrate formation. In this context, rheology is a significant element, since it allows to detect the formation of hydrates from variations in rheological properties, the most common being: viscosity, viscous and elastic modules. However, two fundamental conditions for the success of this approach are relatively difficult to achieve in the laboratory, the combination of high pressure and low temperature. Initially will be studied hydrate pastes formed at atmospheric pressure, still at temperatures above $0^{\circ}C$. In another moment, the effects of the addition of alcohol in the hydrate pastes will be studied and, finally, the pastes formed at pressures encountered above atmospheric pressure will be analyzed. Rheological tests were performed for different fluid compositions. Transient and steady-state results are reached, showing that rheology is strongly affected by the agglomeration and disaggregation of hydrate crystals occurring simultaneously as hydrates form and the boundary conditions surrounding the experiments.

Keywords

THF; rheology; hydrates; rheometry.

Sumário

1. Introdução	10
1.1. Motivação	14
1.2. Objetivos	16
1.3. Justificativa	17
1.4 Estrutura da Tese	18
2. Revisão Bibliográfica	20
2.1 Hidratos	20
2.2 Inibidores	22
2.3 Fluido não – Newtoniano e Reologia	24
2.4 Reometria	26
2.5 Estado da Arte	297
3. Materiais e Métodos	37
3.1 Materiais	37
3.2 Equipamentos e Acessórios	38
3.3 Métodos	39
3.3.1 Preparo das Amostras	39
3.3.2 Caracterização Reológica	39
3.3.3 Sistema de Pressurização	43
4. Resultados	48
4.1 Pastas de Hidratos de THF sem adição de álcool	48
4.1.1 Testes preliminares	48
4.1.2 Cálculo da massa de hidratos formada	58
4.1.3 Testes reológicos	62
4.2 Pastas de Hidratos de THF com adição de álcool	76
4.3 Pastas de hidratos de THF a alta pressão	87
4.3.1 Testes preliminares/calibração	88
4.3.2 Testes com THF	97

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	111
5.1 Conclusões	111
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	113
6. Referências Bibliográficas	115

Lista de Tabelas

Tabela 1- Informações técnicas dos álcoois.	38
Tabela 2 – Dados da geometria da célula de pressão PZ37. Fonte: Thermo Scientific.	44
Tabela 3 – Temperatura máxima e tempo de pico versus taxa de cisalhamento.	54
Tabela 4 – Massa de hidratos formada nas concentrações de THF.	60
Tabela 5 – Massa de hidrato formada e THF _{Livre} .	62
Tabela 6 – Parâmetros dos modelos utilizados no ajuste de curva.	76
Tabela 7 – Picos de temperatura das concentrações de álcool.	80
Tabela 8 – Tensão limite para cada concentração e tipo de álcool.	87

Lista de Figuras

Figura 1 - Produção de petróleo em m ³ por localização - Terra e Mar, 2000 até 2017 (ANP, 2018).	14
Figura 2 – Hidrato de THF.	15
Figura 3 - Cavidades e estruturas cristalinas dos hidratos tipo I, tipo II e tipo H e a célula unitária de cada estrutura. Fonte: Antunes (2014, p. 2).	22
Figura 4 – a) Viscosímetro de Brookfield; b) Reômetro rotativo HAAKE™ MARS™. Fontes: https://medicaonet.com.br/viscosimetro-de-brookefield e https://prod/thermo-scientific-scientific-instruments-and-aut/product-7217-797295.html .	27
Figura 5 – Detalhes das geometrias ranhuradas: a) DHR -3, b) Physica MCR.	40
Figura 6 – Capa protetora para depósito de sílica gel em acrílico.	42
Figura 7 – Esquemático do sistema de pressurização.	43
Figura 8 – Componentes da célula de pressão D400. Fonte: Thermo Scientific.	44
Figura 9 – Bomba seringa 260D – Teledyne Isco.	45
Figura 10 – a) Válvulas internas e mangueira; b) Engate rápido na mangueira; c) Válvulas externas.	46
Figura 11 – Mapa de temperatura de formação e dissociação de hidratos em diferentes concentrações de THF, a 1 atm.	49
Figura 12 - Hidratos de THF: (a) 30%, (b) 35% e (c) 40% em massa de THF.	51
Figura 13 – Comparação entre as viscosidades das pastas de hidratos de THF em diferentes concentrações.	52
Figura 14 – Valores de temperatura na amostra ao longo do processo de formação de hidratos em diferentes taxas de cisalhamento nas concentrações de: a) 30%, b) 35% e c) 40% em massa de THF.	53

Figura 15 – Testes para verificação de dissipação viscosa para os óleos S3 e OP 2000.	55
Figura 16 - Evolução da viscosidade para $T = 1^{\circ}\text{C}$, 30% THF e taxa de cisalhamento igual a: a) 10s^{-1} , b) 100s^{-1} e c) 500s^{-1} .	57
Figura 17 - Efeito da taxa de cisalhamento na formação das pastas de hidratos de THF: a) 30%, b) 35, c) 40% em massa.	63
Figura 18 – Curvas de escoamento para a concentração de 30%, 35% e 40% de THF em massa a temperatura de 1°C .	65
Figura 19 - Curvas de escoamento para concentrações em massa de THF a) 30%; b) 35%, c) 40%.	67
Figura 20 – Varredura de tensão para as concentrações de 30%, 35% e 40% de THF em massa a temperatura de 1°C .	68
Figura 21 – Testes de tensão constante para as concentrações de a) 30%, b) 35% e c) 40% de THF em massa a temperatura de 1°C .	70
Figura 22 - Variação da tensão limite com o tempo de repouso para a) 40% de THF e b) resumo dos testes as concentrações de 35% e 40% de THF.	72
Figura 23 - Testes de tensão constante longos para as concentrações de: a) 30%, b) 35% e c) 40 de THF em massa a temperatura de 1°C .	73
Figura 24 - Curvas de escoamento e modelos aplicados as concentrações de 30%, 35% e 40% de THF em massa.	75
Figura 25 - Teste de cisalhamento constante para os álcoois: a) monoetilenoglicol, b) etanol e c) isopropanol.	77
Figura 26 – Valor da viscosidade x concentração de álcool.	79
Figura 27 – Resumo da temperatura ao longo do tempo para o monoetilenoglicol.	80
Figura 28 - Hidratos de THF com: (a) 0,2% e (b) 2% de isopropanol em massa.	81
Figura 29 - Curvas de escoamento para os álcoois: a) monoetilenoglicol, b) etanol, c) isopropanol.	82

Figura 30 – Testes de varredura de tensão: a) monoetilenoglicol, b) etanol, c) isopropanol.	84
Figura 31 – Testes de tensão constante para: a) monoetilenoglicol 0,2%; b) monoetilenoglicol 2%; c) etanol 0,2%; d) etanol 2%; e) isopropanol 0,2%; f) isopropanol 2%.	86
Figura 32 – Valores de gap médio para diferentes células de pressão. Fonte: Thermo Scientific – manual D400/300, pág. 78.	88
Figura 33 – Teste de ajuste de separação entre acoplamento e a tampa da célula de pressão.	89
Figura 34 – Teste de controle de micro tensão da célula de pressão.	90
Figura 35 – Testes de controle de micro tensão da célula de pressão.	92
Figura 36 – Viscosidade em função do tempo dos óleos.	93
Figura 37 - Viscosidade em função do torque para: a) Morlina S2 BL10; b) Morlina S2 B 150; e c) OP 600 a 20°C.	95
Figura 38 – Morlina S2 B 150 em diferentes pressões e 20°C.	97
Figura 39 – a) Temperatura no banho termostático; b) Temperatura no termopar.	98
Figura 40 – Temperatura em função do tempo para amostra na célula de pressão.	99
Figura 41 – Testes de cisalhamento constante em várias pressões para THF 30%.	100
Figura 42 – Evolução viscosidade em função do tempo para THF 30%.	101
Figura 43 – Hidratos de THF 30% e nitrogênio a 30bar.	102
Figura 44 – Testes de cisalhamento constante em várias pressões para THF 40%.	103
Figura 45 – Hidratos de THF 40% e nitrogênio a 30bar.	104
Figura 46 – Testes de cisalhamento constante em várias pressões para THF 50%.	105
Figura 47 – Hidratos de THF 50% e nitrogênio a 30bar.	106

Figura 48 – Variação da pressão e da temperatura ao longo do tempo THF 50%.	107
Figura 49 – Variação da viscosidade e pressão em função do tempo para THF 50% e 100bar.	108
Figura 50 – Varredura de tensão para THF 50% com pressão.	109
Figura 51 – Curva de escoamento para o THF 50% a 10bar.	110

1.

Introdução

1.1.

Motivação

O Brasil é um grande produtor de petróleo, tendo a maior parte de sua produção, cerca de 95% (noventa e cinco por cento), derivado do mar (Fig.1 - ANP 2018). Perante essa fronteira, grandes desafios são lançados diariamente na produção do petróleo proveniente do mar, especialmente em lâminas d'água profundas e ultras profundas. Define-se lâminas d'água rasa, profunda e ultra profunda aquelas situadas, respectivamente, até 300m, entre 300m e 1000m, e acima de 1000m (FILHO, 2016). Essa produção é escoada por meio de tubulações denominadas de linhas de produção.

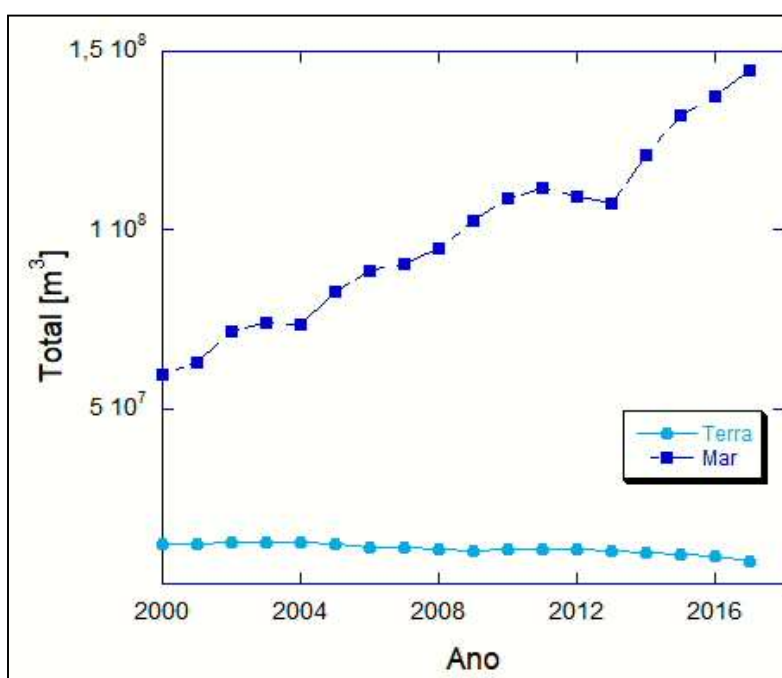


Figura 1 - Produção de petróleo em m³ por localização - Terra e Mar, 2000 até 2017 (ANP, 2018).

Um problema comum que pode ocorrer, devido às características particulares de baixa temperatura e altas pressões onde essas linhas de produção operam, é o surgimento de hidratos. Em média, a temperatura do leito marinho no Oceano Atlântico é de aproximadamente 4°C (MARINS *et al.*, 2010).

Hidratos são sólidos cristalinos compostos de água e gás. As moléculas de gás ficam aprisionadas pelas moléculas de água (SLOAN e KOH, 2008), e se assemelham ao gelo (Fig. 2).



Figura 2 – Hidrato de THF.

Os hidratos que se formam em uma linha de produção podem causar entupimento e ocasionar paradas não planejadas. A formação de hidratos também pode ocorrer em atividades que envolvem a perfuração e a completção de poços, danificar equipamentos e comprometer a segurança da instalação (SANTOS, 2006; SAIKIA e MAHTO, 2016). Em muitos casos é preciso interromper totalmente as operações de perfuração ou de produção para remoção desses hidratos, constituindo grandes prejuízos financeiros (BAPTISTA, 2007; TOHIDI *et al.*, 2012; ZHAO *et al.* 2015).

Além das condições de baixa temperatura e alta pressão, outras variáveis podem influenciar na formação de hidratos, sendo a composição do fluido que está escoando no sistema, a agitação, a superfície de contato para formação de cristais, a possibilidade de aglomeração e a salinidade, as principais (SLOAN e KOH, 2008; KOH *et al.*, 2011).

As técnicas de prevenção de hidratos partem desde a utilização de inibidores de sua formação e anti-aglomerantes, até o aquecimento e isolamento das linhas de produção (COCHRAN, 2003; SLOAN *et al.*, 2011). Ainda, segundo SLOAN *et al.* (2011), o controle e remediação de hidratos são alguns dos maiores desafios no desenvolvimento de campos de petróleo em águas profundas. É necessária uma quantidade significativa de esforço na fase de concepção do

campo para desenvolver um sistema de produção que permita o controle dos hidratos com um nível de risco aceitável.

1.2. Objetivos

O presente estudo tem como objetivo geral aplicar conhecimentos da área de reologia para o estudo de pastas de hidratos formados com água e tetrahidrofurano (THF). Quando os primeiros cristais surgem e o fluido passa a ter partículas suspensas, ocorrem determinadas modificações nos parâmetros reológicos, tais como: viscosidade, módulos elástico e viscoso, entre outros, que podem ser detectadas e analisadas.

A partir destes resultados pode-se sugerir condições favoráveis que reduzam a aglomeração dos cristais e, conseqüentemente, evitem a formação de tampões ou impeçam a circulação normal dos fluidos nos sistemas, equipamentos e tubulações.

No primeiro momento serão analisadas pastas de hidratos concebidas a partir uma mistura de água e THF a pressão ambiente e, no segundo momento, serão analisadas as mesmas pastas em pressões acima das encontradas no ambiente. Assim, pretende-se:

- Analisar a influência da concentração de THF na formação de hidratos.
- Avaliar diferentes taxas de cisalhamento onde essas estruturas podem ser facilmente formadas e suas temperaturas de formação.
- Avaliar a utilização e eficiência de inibidores termodinâmicos como procedimento de mitigação de hidratos de THF.
- Desenvolver o conhecimento na área de reologia de pastas de hidratos, área carente de estudos nesse sentido, além de integrar o conhecimento desenvolvido no cenário brasileiro.
- Analisar o efeito da pressão sobre os resultados de formação de hidratos de THF.

1.3. Justificativa

Nos últimos anos, muitas pesquisas foram, e estão sendo desenvolvidas, relacionadas ao desenvolvimento tecnológico na área de produção e garantia de escoamento em águas profundas e ultra profundas sob forte investimento. A formação de hidratos é um tema de amplo interesse que se enquadra neste contexto (SLOAN e KOH, 2008).

Este estudo teve a iniciativa de ampliar o conhecimento sobre esse fenômeno e de desenvolver um procedimento de experimentação que venha futuramente a ter aplicação prática para a indústria de petróleo. O estudo da formação de hidratos indica um projeto multidisciplinar, pois exige conhecimentos ligados à Engenharia, Química, Física, Reologia, dentre outros. Além desses, conhecimentos, conceitos e metodologias de projeto e de pesquisa serão aplicados para se alcançar os objetivos desejados.

Apesar de não ser petróleo ou até mesmo uma emulsão que se aproxime da realidade, as pastas formadas com THF e água podem trazer muitos resultados semelhantes aos encontrados na produção real. Quando o processo de formação de hidratos inicia pode-se identificar algumas alterações em variáveis como a pressão e temperatura.

Além da pressão e temperatura o estudo analisa de forma precisa e objetiva alguns parâmetros reológicos, por exemplo, a viscosidade, que aumenta abruptamente quando os cristais se formam. Criar condições laboratoriais de alta pressão e baixa temperatura é uma tarefa complexa e de alto custo. A busca por alternativas que possam substituir tais condições é fundamental para avançar nos estudos ligados a hidratos. Utilizar fluidos modelos que possam simular condições similares às de campo a pressão ambiente, pode trazer um resultado satisfatório a um custo menor.

Assim, a escolha por tetrahidrofurano (THF), que é capaz de formar hidratos a pressão atmosférica e temperaturas acima de 0°C é uma boa alternativa. Estudos utilizando fluidos modelos, como por exemplo um fluido composto por THF e água, apresentam as seguintes vantagens (IIDA *et al.*, 2011):

- O THF está no estado líquido sob pressão atmosférica;
- O THF é solúvel em água líquida ilimitadamente;
- O composto THF e água forma hidrato Tipo II, a mesma estrutura de hidrato formada por gás natural, com ponto de fusão 277,4 K sob pressão atmosférica, na razão molar de THF para água de 1:17, ou 19% em massa de THF (SLOAN e KOH, 2008);
- Qualquer processo de transferência de massa pode ser eliminado do processo de crescimento de cristais a partir da concentração de 19% em massa de THF, favorecendo assim a intenção de estudar o crescimento de cristais de hidratos em sistema mais simplificados (DEVARAKONDA, GROYSMAN e MYERSON, 1999);
- O composto THF e água diminui o tempo de teste para a formação de hidratos em comparação com a interface gás-líquido, devido à sua miscibilidade em água que elimina o problema de resistência à difusão durante a formação de hidratos (RUEFF e SLOAN, 1985)

O fluido modelo utilizado neste estudo é composto por THF e água deionizada. O objetivo é avaliar o processo de formação de hidratos, principalmente, analisando a mudança nos parâmetros reológicos quando os cristais começaram a surgir. Em seguida, a reologia da pasta formada é obtida a fim de avaliar as suas características.

1.4

Estrutura da Tese

Este estudo está estruturado da seguinte maneira: No Capítulo 1, apresenta-se a introdução, descrevendo os pontos fundamentais como motivação, justificativa e objetivos do estudo. No Capítulo 2, estado da arte, descrevendo os principais conceitos abordados na Tese: hidratos, inibidores, fluidos não-Newtonianos e reologia, reometria. No Capítulo 3, serão mostrados os materiais utilizados, equipamentos e aparelhagem auxiliar, e será descrita a metodologia de preparo das amostras e o sistema de pressurização. No Capítulo 4, serão apresentados e analisados os resultados obtidos nos testes reológicos, exibindo os resultados das pastas de hidratos sem inibidores, com inibidores e sob pressão.

O Capítulo 5 apresenta a conclusão do estudo. No Capítulo 6 são encontradas as referências bibliográficas utilizadas no estudo.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos e uma revisão da literatura, evidenciando os trabalhos que envolvam os resultados de pesquisas anteriores que são relevantes para o desenvolvimento e contextualização deste estudo.

2.1 Hidratos

Os hidratos de gás são compostos cristalinos formados como resultado da combinação de moléculas de gás de tamanho adequado e água em determinadas condições de pressão e temperatura. Esses compostos se assemelham ao gelo, podendo se formar a temperaturas acima da temperatura de formação do gelo (NOTZ *et al.*, 1996).

Mesmo havendo as condições necessárias para a formação de hidratos, nada se pode afirmar sobre o momento em que ocorrerá a sua formação. Existe um tempo entre a detecção dos cristais e o contato inicial entre o gás e a água, chamado tempo de indução (SOUSA, 2009). Assim, a interface entre a água e o gás estará sempre em saturação, sendo este o local mais provável para a formação de hidratos (SUM, 2015; LEOPERCIO, 2016).

O tempo de indução é definido como o tempo decorrido pelo sistema até o aparecimento de uma fase hidrato diretamente detectável ou pelo consumo do agente formador de hidratos. Outro parâmetro ligado ao tempo muito importante é o tempo de formação de hidratos. Como o próprio nome sugere, o tempo de formação de hidratos é o tempo do início da formação de hidratos até a completa formação dos mesmos (SOUSA, 2009).

Segundo Carroll (2003), as estruturas formadas pelos hidratos dependem do arranjo das moléculas de água na estrutura cristalina, bem como da estrutura desse cristal. Dois tipos são mais facilmente encontrados na indústria do petróleo: Tipo I e Tipo II, e um terceiro tipo pode ser encontrado, o Tipo H, mas muito menos frequente. As estruturas de hidratos Tipo I e Tipo II são de particular importância na indústria do petróleo porque elas encapsulam pequenas moléculas de gás que são encontradas na composição do gás natural.

Ainda segundo o autor, a estrutura formada do Tipo I é a mais simples (Fig. 3), contendo basicamente dois tipos de cavidades: dodecaedro (5^{12} - cavidade pequena) e tetradecaedro ($5^{12}6^2$ - cavidade grande). É composta por 46 moléculas de água. Alguns formadores de hidratos do Tipo I são: metano, etano, dióxido de carbono e ácido sulfídrico (CARROLL, 2003).

A estrutura de hidrato do Tipo II é mais complexa do que a do Tipo I. As estruturas do Tipo II também são compostas por dois tipos de cavidades (Fig. 3): dodecaedro (5^{12} - cavidade pequena) e hexadecaedro ($5^{12}6^4$ - cavidade grande). A estrutura II possui 136 moléculas de água e, se todas as cavidades forem ocupadas, tem-se uma fórmula de cinco moléculas de hidrato para cada 2/3 de moléculas de água. Entretanto, se somente as cavidades grandes forem ocupadas, a composição teórica terá uma molécula do formador de hidrato para cada 17 moléculas de água (CARROLL, 2003). É justamente esse tipo de estrutura que é formada quando se utiliza o THF como formador de hidratos. Outros formadores como nitrogênio, propano e isobutano também são comuns. O interessante é que quando a estrutura do Tipo II é formada o nitrogênio pode ocupar as cavidades grande e pequenas, enquanto o THF, o propano e o isobutano só ocupam as cavidades grandes (CARROLL, 2003).

As estruturas de hidratos do Tipo H são muito menos comuns, possui em sua estrutura 34 moléculas de água, formando três tipos de cavidades, uma pequena, uma média e uma grande (Fig. 3): dodecaedro (5^{12} - cavidade pequena), dodecaedro irregular ($4^35^66^3$ - cavidade média) e icosaedro irregular ($5^{12}6^8$ - cavidade grande). A estrutura do Tipo H é formada por um hidrato duplo, as moléculas pequenas, como o metano, ocupam as cavidades pequenas e médias e as moléculas grandes, como ciclopentano, ocupam as cavidades grandes. Alguns exemplos de formadores de hidratos do Tipo H são: 2-metilbutano,

metilciclopentano, ciclopentano, ciclohexano, 2,2-dimetilpentano, entre outros (CARROLL, 2003).

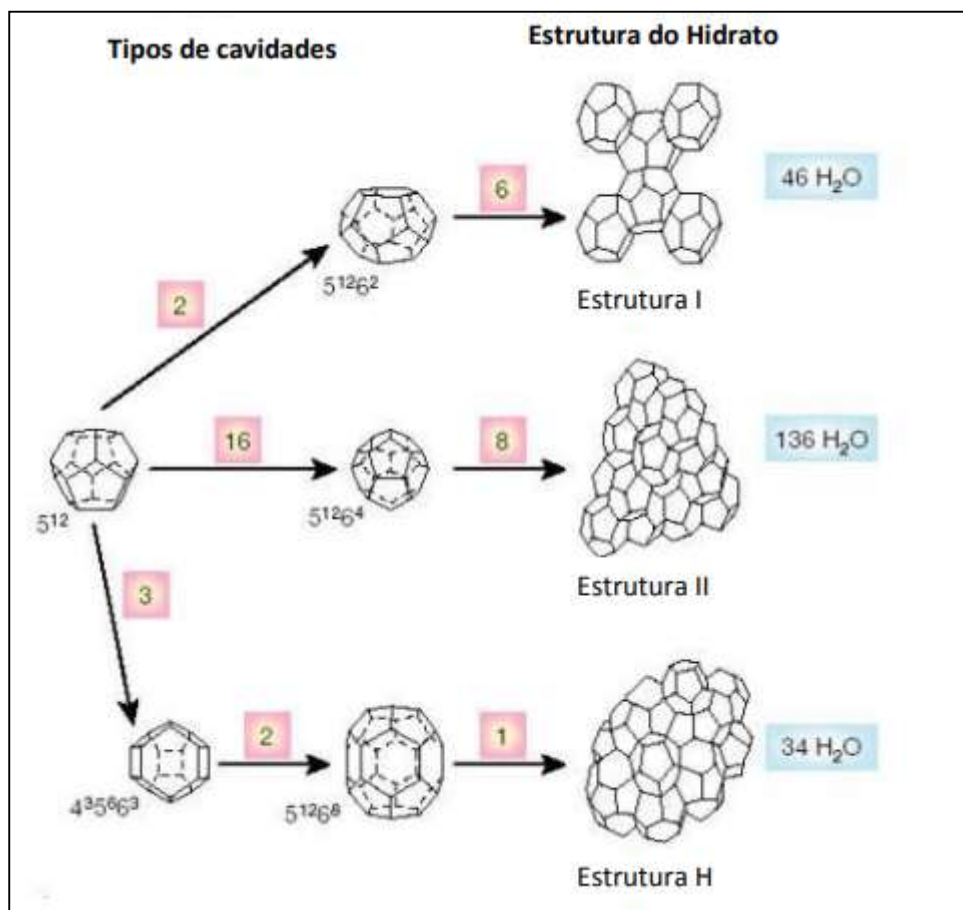


Figura 3 - Cavidades e estruturas cristalinas dos hidratos tipo I, tipo II e tipo H e a célula unitária de cada estrutura. Fonte: Antunes (2014, p. 2).

2.2 Inibidores

Diferentes técnicas são utilizadas para, além de prevenir a formação de hidratos, impedir que os cristais se aglomerem formando um tampão. Diversas fontes existentes na literatura, como nos trabalhos de Song *et al.* (2015), Almeida (2015), Sloan (2003) e Sloan, Strobel e Koh (2009), citam que as maneiras mais comuns de se mitigar ou evitar a formação de hidratos são: diminuir a quantidade de água livre no sistema, manter o sistema em temperaturas superiores ao envelope de formação de hidratos (aquecendo o local ou utilizando isolamento

térmico), também pode-se manter a pressão abaixo da qual se formariam os hidratos e introduzir inibidores, que podem ser classificados em: cinéticos, anti-aglomerantes e termodinâmicos.

Os inibidores cinéticos vão atuar de maneira a retardar o aparecimento de cristais de hidratos. Tais inibidores são compostos por polímeros de alto peso molecular e são solúveis em água, atuando durante um período de tempo. Dependem do nível de sub-resfriamento a que está exposto o sistema e ao tempo de permanência na região de formação de hidratos (ANDRADE, 2009; MOKHATAB e POE, 2014; RENATO *et al.*, 2018).

Ainda, segundo Mokhtab e Poe (2014), os inibidores anti-aglomerantes não impedem que os cristais apareçam, mas impedem que tais cristais se aglomerem, mantendo a viscosidade baixa e permitindo o seu escoamento. Os inibidores termodinâmicos afetam os parâmetros de temperatura e pressão, alterando o seu diagrama de fases.

Neste estudo foram utilizados inibidores termodinâmicos. Dentre tais inibidores encontramos os sais inorgânicos, álcoois e glicóis que proporcionam uma alteração no equilíbrio de fases do sistema, reduzindo a temperatura de formação de hidratos e, simultaneamente, requerendo pressões mais elevadas para sua formação (SIVINO *et al.*, 2015; SA *et al.*, 2016).

Todavia, esse tipo de abordagem na prática requer que grandes quantidades de inibidores sejam injetadas, além do suporte de instalações específicas. Os inibidores têm o papel de adiar a nucleação dos hidratos. Sua utilização deve ser comedida não só por razões econômicas, mas também por questões ambientais (SLOAN, STROBEL e KOH, 2009; PAEZ e BLOK, 2001; BELDA, HERRAEZ, DIEZ, 2004; LI, HEMMINGSEN, KINNARI, 2011).

Conforme descrito em Gupta, Crosby e Guillory (2011), o inibidor utilizado depende de diversas variáveis sendo as mais relevantes: a composição fluida do sistema, a quantidade de água disponível no sistema, o nível de sub-resfriamento, a disponibilidade local dos inibidores, as regulamentações ambientais e o custo dos inibidores. A quantidade de hidratos formada sob a ação de inibidores depende basicamente de dois fatores: a quantidade de inibidores injetada e o nível de sub-resfriamento ou, em inglês, *subcooling*. Tendo esta

quantidade de hidratos formada minimizada, o risco de entupimento também é minimizado, podendo a pasta de hidratos formada ser transportada por longas distâncias (LI, HEMMINGSEN, KINNARI, 2011).

Em um estudo mais recente, Aminnaji *et al.* (2017) mostram em seu trabalho que o uso de misturas de inibidores termodinâmicos pode ser mais eficiente que a utilização de um único inibidor. Em seu trabalho, os autores utilizaram uma mistura de metanol/monoetilenoglicol na formação do bloqueio de hidrato em tubos verticais. Os resultados indicam que uma mistura de metanol/monoetilenoglicol com uma densidade em torno de 1 g/cm^3 pode impedir o bloqueio de hidratos eficientemente. A densidade atingida pela combinação de inibidores vai facilitar a sua difusão, aumentando o contato destes inibidores com a água presente no sistema. A pressão hidrostática conseguida com tal combinação também tem seu efeito potencializado, ainda a quantidade da mistura metanol/ monoetilenoglicol necessária para remover o tampão pode ser inferior ao metanol ou ao monoetilenoglicol sozinhos.

No presente trabalho, os inibidores termodinâmicos monoetilenoglicol, etanol e isopropanol foram utilizados com o objetivo de avaliar a sua influência na quantidade de hidratos formada e simultaneamente nos parâmetros reológicos obtidos, sendo os parâmetros estudados a viscosidade, os módulos viscoso e elástico e a tensão limite de escoamento.

2.3

Fluido não – Newtoniano e Reologia

Os fluidos Newtonianos apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, ou seja, apresentam valor de viscosidade apenas dependente da temperatura e pressão. Contudo, existe um conjunto de fluidos que não segue a descrição anterior, ou seja, estes fluidos não apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, sendo denominados fluidos não-Newtonianos.

Os fluidos não-Newtonianos mais comuns são fluidos com comportamento puramente viscoso, podem ser denominados pseudoplásticos, dilatantes, ou

viscoplásticos, dependendo do comportamento da função viscosidade. Estes fluidos não apresentam características elásticas e são independentes do tempo. Os fluidos pseudoplásticos (*shear-thinning*) apresentam viscosidade caindo quando a taxa de cisalhamento aumenta, enquanto os dilatantes (*shear-thickening*) têm o comportamento inverso, assim, sua viscosidade aumenta conforme a taxa de cisalhamento aumenta (BIRD, ARMSTRONG, HASSAGER, 1987).

Um outro tipo de fluido não-Newtoniano puramente viscoso é o fluido viscoplástico. Este tipo de fluido tem como principal característica uma tensão crítica, conhecida como tensão limite de escoamento ou, em inglês, *yield stress*, abaixo da qual ele se comporta como um material elástico, com deformação muito pequena ou praticamente nula (BIRD, ARMSTRONG, HASSAGER, 1987).

Os fluidos para os quais a viscosidade varia com o tempo de cisalhamento, são denominados fluidos tixotrópicos e reopéticos. Os fluidos tixotrópicos apresentam o valor da viscosidade reduzindo com o tempo de cisalhamento, enquanto nos fluidos denominados reopéticos a viscosidade aumenta com o tempo de cisalhamento.

A equação constitutiva que modela o comportamento dos fluidos puramente viscosos e independentes do tempo é a equação do Fluido Newtoniano Generalizado, dada por:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad \text{eq. (1)}$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento, η é a função viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. A expressão mais utilizada para modelar os fluidos pseudoplásticos e dilatantes é a do modelo de fluido de potência, desenvolvida empiricamente por Ostwald e Waele (BARNES *et al.*, 2000) abaixo descrita:

$$\eta(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{eq. (2)}$$

No modelo apresentado acima η é a função viscosidade, k é o índice de consistência, n é o índice de potência e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

O modelo de Herschel-Bulkley descreve bem o comportamento dos fluidos viscoplásticos, é expresso por (BARNES *et al.*, 2000):

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \text{ ou } \eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + k\dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{se } \tau > \tau_0 \quad \text{eq. (3)}$$

No modelo apresentado acima η é a função viscosidade, τ é a tensão de cisalhamento, τ_0 é a tensão limite de escoamento, k é o índice de consistência, n é o índice *power law* e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. Abaixo da tensão limite a viscosidade do fluido é dita infinita.

A reologia passou a existir como ciência no início do século XX, sua aplicação se propõe ao estudo das deformações e do escoamento dos materiais. A origem do nome vem da junção dos radicais grego *rheos* (fluir) e *logos* (estudo) (MACOSCO, 1994). Uma força ao ser aplicada sobre o material faz com que este último responda de uma maneira específica, podendo essa resposta ser representada por uma deformação ou por um escoamento. A reologia estuda estes padrões de respostas e, a partir de modelos teóricos ou empíricos, sendo capaz de descrever o comportamento desse material.

2.4 Reometria

Segundo Macosco (1994), Reometria constitui um conjunto de técnicas experimentais empregadas na determinação das propriedades reológicas. Os experimentos reológicos são realizados por meio de instrumentos, os mais comuns são os viscosímetros e reômetros (Fig. 4).



Figura 4 – a) Viscosímetro de Brookfield; b) Reômetro rotativo HAAKE™ MARS™.

Fontes: <https://medicaonet.com.br/viscosimetro-de-brookefield> e

<https://prod/thermo-scientific-scientific-instruments-and-aut/product-7217->

Os viscosímetros são aparelhos que medem as propriedades de viscosidade e fluxo dos fluidos. O reômetro é um instrumento laboratorial usado para medir as propriedades reológicas, a fim de determinar o comportamento mecânico de fluidos complexos. Para determinação destes parâmetros, são realizados testes reológicos. Alguns destes testes reológicos são: curvas de escoamento, varredura de tensão, teste de taxa de cisalhamento constante e teste de tensão constante.

A curva de escoamento fornece a relação entre a viscosidade do material em função da taxa de cisalhamento, em regime estacionário. Também é comum exibir a tensão cisalhante em função da taxa de cisalhamento. Deste modo, a curva de escoamento fornece informação importante sobre o comportamento do material para diferentes condições impostas.

Se um fluido não-Newtoniano pode ser submetido a diversas condições de escoamento, como o caso do petróleo, é importante identificar suas propriedades reológicas em função de cada condição. Por exemplo, enquanto na produção pode-se encontrar altas taxas de cisalhamento, o comportamento a baixas taxas de cisalhamento pode ocorrer em condições de armazenamento.

A varredura de tensão é um teste oscilatório, onde uma faixa de tensão cisalhante é definida e fixa-se o valor da frequência. É utilizado para identificar a região onde os módulos elástico (G') e viscoso (G'') apresentam um paralelismo em sua curva. Assim, os módulos G' e G'' fornecem a resposta elástica e viscosa de um material complexo em baixas deformações (ou tensões), ou na região linear.

A medida da amplitude de deformação dos módulos elástico e viscoso é o primeiro passo para caracterizar o comportamento viscoelástico de um material. Um teste de varredura de tensão estabelecerá a extensão da linearidade do material.

O teste de taxa de cisalhamento constante, como o próprio nome sugere, é um teste rotacional onde é imposta uma determinada taxa de cisalhamento e o reômetro mede a resposta de tensão da amostra. Normalmente a evolução no tempo de duas variáveis são acompanhadas, a viscosidade ou a tensão de cisalhamento. Esse teste tem como objetivo estabelecer o tempo em que a amostra entra em regime permanente. Este tempo obtido é um dado de entrada para a curva de escoamento, pois se o fluido apresentar alguma dependência com o tempo de exposição à taxa de cisalhamento, como os fluidos tixotrópicos, o regime permanente não é atingido. Quanto maior o valor taxa de cisalhamento colocada no teste mais rapidamente o regime permanente é alcançado.

Teste de tensão constante também é um teste rotacional, onde uma tensão estabelecida é atribuída e observa-se a evolução da resposta de deformação ou taxa de cisalhamento ao longo do tempo. Este teste é de fundamental importância, principalmente quando se deseja determinar a tensão limite de escoamento em fluidos viscoplásticos. Geralmente, quando o teste está sendo executado com uma tensão abaixo da tensão limite de escoamento o fluido se comporta como um sólido, sofrendo deformações muito pequenas, caso contrário, quando uma tensão acima da tensão limite de escoamento é imposta, o fluido escoar e a resposta de deformação ou taxa de cisalhamento é bem maior que zero.

2.5

Estado da Arte

Estudos relacionados a hidratos datam do início do século XIX, onde Davy (1811) conseguiu produzir uma estrutura sólida composta por um tipo de gás, formado basicamente por cloro e água, podendo esta estrutura ser formada numa temperatura acima do ponto de fusão da água.

Muito tempo se passou até que Hammersmidt (1934) relatou pela primeira vez a formação de hidratos dentro do contexto da indústria petrolífera. Em seu estudo foi mostrado que o entupimento das tubulações de gás durante os meses de inverno ocorreu devido à aglomeração de hidratos e não pela formação de gelo. Além disso, o autor estudou os efeitos da temperatura, pressão e composição da mistura de água e gás na formação de hidratos.

A partir do estudo de Hammersmidt devido à aplicação prática, muito passou a ser estudado sobre os hidratos, condições termodinâmicas de sua formação e uma grande variedade de composições de fluidos capazes de formar hidratos. Os principais objetivos destes estudos estavam voltados nas condições de formação de hidratos e na capacidade de prever esta formação, proporcionando o surgimento da área de garantia de escoamento (BATISTA, 2007). Esta área estava mais focada em aspectos ligados em garantir o escoamento da produção do que evitar a formação de hidratos, ou seja, o foco estava na gestão de riscos.

A prevenção está relacionada com a formação de hidratos, evitando que o fluido entre no envelope de formação de hidratos que é representado por um diagrama de fases de temperatura versus pressão. Por outro lado, na de gestão de riscos estão envolvidos conceitos como a utilização de métodos transientes para atrasar a formação de hidratos ou impedir que as partículas de hidratos se aglomerem, impedindo, assim, os bloqueios de gasodutos, linhas de produção, equipamentos, etc. (SILVA, 2014).

Uma revisão feita por Davalath e Barker (1995), analisou o uso de sistemas de inibição de hidratos e seus impactos na formação destes e a obstrução em poços de águas profundas. Também foi realizada uma análise de uma taxa

máxima de injeção de inibidores com o intuito de evitar a precipitação de sais da água de formação ou dos fluidos de completação. Os autores concluíram que os hidratos podem ser um grande desafio para a área de garantia de escoamento. A utilização correta de inibidores, associados, ou não, ao uso de um isolamento térmico, é possível produzir o óleo grandes problemas. O sistema de inibição de hidratos deve ser bem dimensionado para a operação desejada. O tamanho das linhas de injeção de inibidores e as bombas de injeção de inibidores são outros parâmetros fundamentais no projeto.

Para a compreensão do comportamento mecânico de suspensões de hidratos, diferentes sistemas têm sido utilizados na literatura. Os hidratos de gás se formam naturalmente em condições de alta pressão e baixa temperatura, mas existem alguns sistemas modelos que podem formar hidratos à pressão atmosférica, que apresentam estrutura e comportamento reológico semelhante aos sistemas naturais.

As experiências e medidas realizadas com estes sistemas modelo são menos complexas e dispendiosas, uma vez que são feitas à pressão atmosférica. O ciclopentano e o tetrahidrofurano (THF) são exemplos de agentes formadores de hidratos à pressão atmosférica utilizados em sistemas modelos.

Utilizando um sistema modelo água / hidroclorofluorocarboneto, Ohumura *et al.* (2003) mostram a natureza estocástica da nucleação de hidratos em um sistema com histórico de formação / dissociação de hidratos. Os autores também observaram que a história térmica do sistema afeta a taxa de nucleação, isto é, analisaram a influência do efeito memória. O efeito memória se caracteriza pelo resfriamento da amostra para o aparecimento dos cristais de hidratos em uma temperatura abaixo da formação desses hidratos, depois a amostra é aquecida para a completa dissociação desses cristais. A partir desta amostra que passou pelo processo de resfriamento e aquecimento, os autores conseguiram diminuir o tempo de indução.

A reologia de uma pasta de hidratos formada por um sistema modelo composto de óleo de condensado e THF, com diferentes cortes de água, foi analisada em Yao *et al.* (2007). Neste estudo foi mostrado que a formação de hidratos começa por nucleação e formação de partículas individuais cercadas por água livre. Estas partículas vão formar uma suspensão de hidratos. Podem

formar-se pontes líquidas entre as partículas e causar aglomeração, o que leva a uma estrutura semelhante a uma lama ou, como está sendo tratada neste estudo, uma pasta de hidratos.

Ainda, segundo Yao *et al.* (2007), a pasta de hidratos apresentou um comportamento viscoelástico e a função de viscosidade foi bem delineada pela equação de Herschel-Buckley. Também é mostrado neste trabalho que a viscosidade aumenta à medida que aumenta o corte de água.

Kalbus, Christiansen e Sloan (1995) analisaram diferentes aditivos químicos (inibidores cinéticos) para retardar a formação de hidratos, usando reometria, partindo de dois sistemas. O primeiro sistema como uma pasta composta de hidratos de THF e água, e o segundo sistema pressurizado com três diferentes gases: uma mistura de gases (não definida), CO₂ e um gás sintético semelhante ao gás natural em sua composição, denominado *Synthetic Green Canyon*, e água. Os resultados nos experimentos mostraram que a combinação dos aditivos poderia ser uma alternativa à utilização de metanol.

O metanol apresenta muitos perigos, os mais relevantes são: altamente inflamável e tóxico, corrosivo e sua chama é invisível a olho nu. Logo, a substituição do metanol por tais aditivos vai acarretar uma série de vantagens, não apenas às ligadas aos perigos, mas também as relacionadas com o meio ambiente (POTRICH, AMARAL, RAVASI, 2018).

Wang *et al.* (2010) utilizaram uma pasta de hidratos de THF para estudar os comportamentos de fluxo e o mecanismo de bloqueio de hidratos em dutos. Tal estudo indicou uma concentração em volume crítica, em torno de 50,6%, para suspensões de THF para qual a tubulação estará livre de bloqueio de hidratos, caso contrário, a tubulação será simplesmente bloqueada. Assim, o estudo propôs uma região segura, definida de acordo com a concentração crítica de volume para a suspensão de hidratos de THF. Outra conclusão importante do estudo foi que o fluxo turbulento na tubulação pode acelerar a formação de hidratos, pois facilita o contato entre mistura de THF e água.

Liu *et al.* (2018) criaram um modelo de predição na formação de hidratos em linhas de transmissão de gás natural. Neste novo modelo utilizaram balanço de massa, momento e energia. Compararam com dados de produção de campos de

petróleo e levantaram algumas variáveis que tinham grande importância no modelo. De acordo com a análise de sensibilidade, a taxa de transmissão, a temperatura de entrada e a temperatura do ponto de orvalho do gás natural têm diferentes efeitos na geração de hidrato, na localização do maior ponto de entupimento e no grau de bloqueio. Portanto, as medidas reais de prevenção e controle de hidratos podem ser tomadas para se obter uma transmissão segura e eficiente do gás natural.

Delgado-Linares *et al.* (2013) investigaram o efeito de uma mistura de surfactantes sobre a formação de hidratos e suspensões em emulsões de água em óleo. Medidas de Força Micromecânica mostram que a presença da mistura de surfactante tem pouco impacto na força de coesão das partículas de hidratos, embora uma mudança na morfologia da superfície do hidrato tenha sido observada com o surfactante adicionado. Experimentos com células de autoclave mostraram dois tipos diferentes de formação de hidratos: grandes pedaços de hidratos para o sistema sem surfactante e uma suspensão de hidratos soltos para o sistema com surfactante. Observa-se também que a viscosidade relativa da pasta de hidrato é menor e a taxa de formação é maior em comparação com o sistema sem a mistura de surfactantes.

O processo de formação e nucleação de hidratos depende da composição dos fluidos e das condições de pressão e temperatura, afetando a reologia da pasta de hidratos resultante (KHURANA, YIN e LINGA, 2017).

Austvik (1992) sugere em seu estudo que os aglomerados de hidratos podem se quebrar em suas respectivas partículas individuais, provocando uma diminuição na viscosidade da suspensão de hidratos. Assim, após a nucleação, partículas individuais de hidratos são formadas e cercadas por água livre. Em seguida, as pontes líquidas são convertidas em hidratos que podem aglomerar-se e eventualmente romperem à medida que aumenta a taxa de cisalhamento, conduzindo a uma diminuição da viscosidade, o que mostra um comportamento pseudoplástico.

O processo de formação de hidratos numa emulsão água-em-óleo com ciclopentano foi analisado por Nakajima, Ohmura e Mori (2008). As medições de temperatura foram realizadas durante a formação e dissociação de hidratos, tal estudo mostrou a natureza exotérmica do processo.

Peixinho *et al.* (2010) também realizaram um estudo experimental da reologia dos hidratos formados à pressão atmosférica, utilizando emulsões água-em-óleo com ciclopentano. Os autores analisaram os efeitos da temperatura e cisalhamento sobre a formação de hidratos por meio da reologia. Mostrou-se que a viscosidade e o módulo elástico aumentam abruptamente quando os hidratos se formam. Além disso, os autores observaram que a formação de hidratos é mais sensível à temperatura de sub-resfriamento do que à taxa de cisalhamento, para o tipo de sistema estudado.

Ahuja, Zylyftari e Morris (2015a) realizaram medidas de tensão limite de escoamento em pastas de hidratos usando o mesmo sistema modelo de emulsões de água em óleo com ciclopentano. As pastas de hidratos analisadas também mostraram comportamento pseudoplástico além de apresentarem uma tixotropia. Os autores observaram que a tensão limite de escoamento é fortemente afetada pelo corte da água e pelo tempo de repouso das pastas de hidratos, aumentando com o aumento de ambos os parâmetros. Os efeitos de deslizamento na parede de geometrias lisas foram observados durante os testes de taxa de cisalhamento constante (100s^{-1}), enquanto o uso de paredes ranhuradas e ásperas aceleram a formação de hidratos.

Em outro trabalho, Ahuja, Zylyftari e Morris (2014) apresentaram alguns resultados reológicos para a tensão limite de escoamento e viscosidade usando outro sistema modelo, neste caso, emulsões de água em querosene com ciclopentano como formador de hidratos. O tempo de formação dos hidratos foi medido para diferentes faixas de sub-resfriamento, mostrando que um maior sub-resfriamento leva a menores tempos de formação de hidratos. As pastas de hidratos formadas no estudo também apresentaram um comportamento pseudoplástico.

Ahuja, Zylyftari e Morris (2015b) comparam as emulsões que desenvolveram hidratos a partir de ciclopentano na fase oleosa como formador de hidratos e emulsões que utilizaram água em óleo e propano como formador de hidratos, empregando no estudo medidas de reologia e visualização. Observaram-se grandes diferenças na viscosidade e tensão limite de escoamento da estrutura final entre as emulsões formadas com ciclopentano e propano. Ambas as emulsões formadoras de hidratos apresentam comportamento pseudoplástico,

mas o comportamento pseudoplástico da pasta de hidrato com ciclopentano é mais evidenciado, bem como os valores de viscosidade e tensão limite de escoamento. Neste estudo ainda pode-se observar que o mecanismo de evolução das morfologias nos dois sistemas, um com geometria lisa e o outro com geometria ranhurada, é diferente.

A reologia das pastas de gelo formadas em emulsões água-em-óleo também é abordada no trabalho de Rensing *et al.* (2011), a fim de compreender a reologia dos hidratos. As medições de viscosidade e tensão limite de escoamento são realizadas utilizando diferentes cortes de água. Os autores também compararam os resultados usando água deionizada e salmoura nas emulsões. As emulsões com salmoura apresentaram uma agregação de cristais de hidratos mais fraca, sendo rapidamente quebrados pelo cisalhamento exposto. Ainda, apresentaram histerese nos resultados das curvas de escoamento.

Alguns estudos foram realizados usando sistemas de alta pressão, utilizando uma emulsão de água-em-óleo e metano. Rensing *et al.* (2008) realizaram um estudo reológico em suspensões de hidratos formadas em condições de alta pressão. Os testes transientes revelaram um aumento abrupto da viscosidade devido à nucleação desses hidratos. O efeito sobre os módulos elástico (G') e viscoso (G'') também é forte: G' aumenta, enquanto G'' decai. Os resultados mostraram um comportamento tipo Plástico de Bingham, com a tensão limite de escoamento. Outra conclusão do estudo mostra que quando a amostra contendo hidratos é submetida a um cisalhamento constante, esses hidratos são fragmentados, enquanto essa mesma amostra volta ao repouso os hidratos se aglomeram, formando estruturas maiores.

Quin *et al.* (2017) verificaram que a taxa de cisalhamento é um fator fundamental da formação de hidratos em sistemas de emulsões de água em óleo com diversos cortes de água, utilizando metano como gás formador de hidratos. Foi verificado um aumento brusco na viscosidade de tais sistemas à medida que o gás, em um processo isocórico, foi sendo consumindo, acarretando numa diminuição dos valores de pressão. Uma outra conclusão mostrada neste estudo foi o comportamento pseudoplástico das pastas de hidratos geradas, bem como a dificuldade de se medir em taxas de cisalhamento baixas, os autores consideraram tal região entre $4s^{-1}$ e $200s^{-1}$.

Webb *et al.* (2012) também apresentam resultados reológicos de alta pressão de pastas de hidratos formadas a partir de emulsões de água-em-óleo, mostrando os efeitos de tempo, taxa de cisalhamento, corte de água e temperatura. As pastas de hidratos analisadas apresentaram tensão limite de escoamento e comportamento pseudoplástico. Tanto a viscosidade quanto a tensão limite de escoamento acordam com o comportamento dos sistemas modelo, aumentando com o corte de água.

Douïeb *et al.* (2016) mostraram em seu estudo que a taxa de cisalhamento interfere no tempo e quantidade de hidratos formada. Taxas maiores facilitam a formação de hidratos, além de induzir o sistema a formar hidratos num tempo muito menor que em experimentos onde foram aplicadas taxas de cisalhamento baixas. Já no estudo elaborado por Chaudhari, Zerpa e Sum (2018) revela que existe uma relação direta entre o risco de uma tubulação vir a ser bloqueada com a quantidade de hidratos formada. Durante as operações de produção e reinicialização da produção, após uma parada programada ou não, os hidratos vão se aglomerar e formar um tampão.

A natureza estocástica do tempo de formação de hidratos, o tempo de indução e o pico de temperatura do hidrato de THF sob várias condições foi investigada por Sun *et al.* (2017), por meio de uma grande quantidade de experimentos e sendo os resultados analisados por um método estatístico. De acordo com a análise estatística, tanto o tempo de indução quanto o tempo de formação são reduzidos em um maior nível de sub-resfriamento. Também, na presença de um grau de resfriamento maior, o tempo de indução se torna menos estocástico.

O presente trabalho traz algumas contribuições na área de estudos reológicos de pastas de hidratos, sendo as mais relevantes:

- Um método para caracterizar pastas de hidratos, destacando o uso de geometrias adequadas para evitar problemas de deslizamento nas paredes em baixas taxas de cisalhamento. Desta forma, ressalta-se a necessidade do uso de geometrias ranhuradas para evitar tal problema. Os resultados são fortemente afetados, dentre eles a tensão limite de escoamento, módulos viscoso e elástico e as curvas de escoamento.

- Curvas de escoamento para diferentes pastas de hidratos foram obtidas, permitindo a análise detalhada do comportamento de fluidos similares.
- A introdução de inibidores termodinâmicos e um comparativo com os sistemas sem adição de inibidores foi realizada. A tensão limite de escoamento sofreu forte variação, além das curvas de escoamento apresentarem um outro nível de viscosidade para cada taxa de cisalhamento imposta.
- Foi definido um protocolo para medidas a alta pressão e obtida a reologia de alguns sistemas. Este pode ser considerado um primeiro passo para a análise de sistemas mais complexos e mais próximos dos sistemas encontrados na indústria.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo descrevem-se os materiais, os equipamentos e os métodos utilizados para a produção das amostras para as medidas reológicas.

3.1 Materiais

As amostras basicamente foram preparadas com tetrahidrofurano (THF) e água deionizada. A água deionizada foi obtida a partir de um sistema de purificação de água por meio de osmose reversa modelo OS10 LX fabricado pela Gehaka. O THF é produzido pela Sigma-Aldrich, com concentração acima de 99%, miscível em água.

As propriedades da água deionizada e do THF são mostradas abaixo:

- THF:
 - o Massa molar: 72,11 g/mol
 - o Densidade: 890 kg/m³ (a 25°C)
 - o Viscosidade: 4,56x10⁻⁴ Pa.s (a 25°C)
- Água deionizada:
 - o Massa molar: 18,01 g/mol
 - o Densidade: 997 kg/m³ (a 25°C)
 - o Viscosidade: 9,30x10⁻⁴ Pa.s (a 25°C)

Por sua miscibilidade em água, o THF pôde ser adicionado diretamente na água sem a exigência de um aparato de mistura, bastando uma leve agitação manual para homogeneizar a mistura.

Para a parte do estudo que compõe a mitigação na formação de hidratos, foram utilizados três diferentes álcoois: monoetilenoglicol, etanol e isopropanol. A

Tabela 1, apresenta algumas características desses álcoois obtidas pela Folha de Dados de cada um.

Tabela 1- Informações técnicas dos álcoois.

	Monoetilenoglicol	Etanol	Isopropanol
Fabricante	TEC-LAB	SIGMA-ALDRICH	VETEC (SIGMA-ALDRICH)
Fórmula química	HOCH₂CH₂OH	CH₃CH₂OH	(CH₃)₂CHOH
Massa molar	62.07 g/mol	46.07 g/mol	60.1 g/mol
Densidade	1.11 g/cm³ (20 °C)	0.789 g/cm³ (20°C)	0.786 g/cm³ (20°C)
Pureza	≥ 99.5 %	≥ 99.8%	≥ 99.5%

Os álcoois utilizados também são miscíveis em água e, portanto, foram adicionados diretamente nas amostras.

3.2 Equipamentos e Acessórios

Segue abaixo uma lista de equipamentos utilizados para a realização dos testes e preparo das amostras:

- Reômetros Physica MCR301 e Physica MCR501, ambos da Anton Paar. Reômetro DHR-3, da TA Instruments. Para alta pressão foi utilizado o reômetro Haake Mars III da Thermo Fisher Scientific.
- Balanças FA2104N – Bioprecisa – GEHAKA (balança analítica, com 4 casas decimais de precisão).
- BG4400 – GEHAKA (balança semi-analítica, com duas casas decimais de precisão).
- Frascos de 100 ml para armazenamento da amostra.
- Seringa de vidro de 20ml, marca Arti Glass.
- Seringas descartáveis de 5ml, marca Descarpac.
- Pipetas Pasteur de 3ml, marca RBR Vidros.
- Célula de Pressão para o Haake Mars III.

- Sistema de pressurização (detalhado no item 3.3.3)

3.3

Métodos

3.3.1

Preparo das Amostras

As amostras foram preparadas da seguinte maneira:

- i. O THF e a água deionizada foram pesados utilizando-se a balança BG4400, enquanto os álcoois foram pesados utilizando a balança FA2104N.
- ii. Durante a preparação da amostra, o THF foi inserido primeiro e quando se atingiu a massa desejada, a água foi adicionada. Quando foi necessário adicionar algum álcool, esta adição foi feita por meio de seringas descartáveis de 5 ml. Os álcoois foram retirados diretamente de suas embalagens e suas massas foram aferidas na balança FA2104N. A mistura final foi feita de maneira manual, com leves movimentos circulares, afim de se obter uma boa homogeneização.

3.3.2

Caraterização Reológica

Para a análise das propriedades reológicas das amostras preparadas, os reômetros utilizados foram: Physica MCR301 e Physica MCR501, ambos da Anton Paar, o DHR-3, da TA Instruments. Para as medidas a alta pressão foi utilizado o reômetro Haake Mars III, da Thermo Fisher Scientific.

Inicialmente os dados de reologia foram obtidos usando uma geometria de cilindros concêntricos em aço, sendo o primeiro um copo cilíndrico de parede lisa

e uma haste concêntrica lisa. Neste caso, o cilindro exterior tem um raio de 14.460 mm, a haste tem um raio de 13.332 milímetros, e, portanto, a geometria tem um intervalo de 1,128 mm. O bob liso tem uma altura de 40.017 mm. Para a geometria utilizada tem-se que o copo exterior é estacionário, enquanto o cilindro interior é móvel. Os testes foram executados nos reômetros Physica MCR301/501.

Os reômetros Physica MCR301 e Physica MCR501 operam com um revestimento de *Peltier*, no sistema também está montado um banho de arrefecimento com água. A geometria de cilindros concêntricos tem a capacidade de trabalhar com fluidos de baixa viscosidade e com um volume considerável de amostra, no caso 19ml, permitindo a formação de uma alta quantidade de hidratos.

Após os testes com a geometria lisa apresentarem deslizamento na parede em baixas taxas de cisalhamento, menores que 100s^{-1} , foram utilizadas geometrias ranhuradas. Na geometria de cilindros concêntricos ranhurados do MCR301/MCR501, tanto o interior como o cilindro externo são feitos de aço. O raio interno do copo é 14,46 mm. O raio externo da haste é de 13,33 mm e sua altura é 40,01 mm. As superfícies do copo e da haste são ambas ranhuradas, possuindo ranhuras retangulares, como ilustrado na Figura 5b. O volume da amostra é de 19 ml.

Na geometria de cilindros concêntricos ranhurados do DHR-3, tanto o cilindro interno quanto o cilindro externo são feitos de alumínio. O raio interno do copo é 15,2 mm. O raio externo do prumo é de 14 mm e sua altura é 42 mm. Figura 5a mostra o bob. Pode-se observar que as ranhuras são triangulares. Neste caso, o volume da amostra é 22 ml.

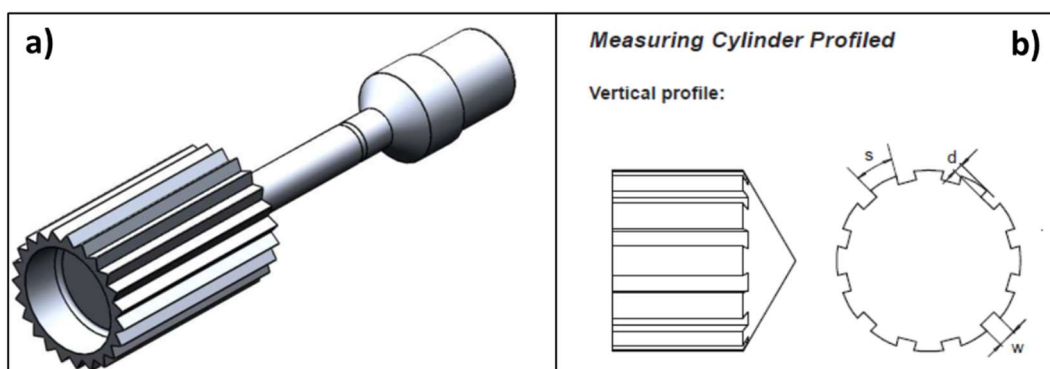


Figura 5 – Detalhes das geometrias ranhuradas: a) DHR -3, b) Physica MCR.

Os fluidos preparados à temperatura ambiente são transferidos para o copo cilíndrico com o auxílio da seringa de vidro. A temperatura local do laboratório era em torno de 22°C. Todos os testes iniciam-se da mesma maneira e com as mesmas condições, seguindo o seguinte procedimento:

- i. O fluido é transferido para a geometria de teste no reômetro e o bob é posicionado na posição de medição;
- ii. A temperatura é então reduzida para o valor de 1°C, com uma taxa de resfriamento de 0,0058°C/s, independentemente do teste ser rotacional ou oscilatório.
- iii. O tempo total desta etapa de estabilização de temperatura da amostra é de 1 hora.

Para acelerar o processo de formação de hidratos, aos 55 minutos da etapa inicial, quando a temperatura da amostra está estabilizada em torno de 1°C, uma perturbação é introduzida no sistema para induzir a formação de hidratos sem a necessidade de adicionar cristais (processo de semeadura, ou *seeding* em inglês) de hidratos formados em outro local.

Essa perturbação consiste em passar uma haste flexível com ponta de algodão embebida em um pouco da amostra na borda da geometria. A depender da concentração de THF na amostra e da temperatura de realização do teste, o tempo para aparecimento dos primeiros cristais varia.

Este processo de perturbação apresenta as seguintes vantagens: não há a necessidade prévia da existência de hidratos para retirada de cristais (semeadura), é relativamente simples, todo o procedimento é feito no local exato do teste e é eficaz. Contudo, apresenta algumas desvantagens: a depender da temperatura e da concentração de THF na amostra é necessário um longo período de perturbação, o processo é invasivo, ou seja, deve-se ter muito cuidado ao manipular a amostra no local de teste.

Posteriormente a esta primeira etapa, comum a todos os testes e com cristais de hidratos permeando a amostra, inicia-se o teste reológico de interesse. Apesar das condições laboratoriais serem relativamente constantes (temperatura e pressão ambiente) a umidade relativa do ar se mostrou uma variável a ser controlada, uma vez que os testes foram realizados a uma temperatura de 1°C.

Para evitar que a água condensasse na haste da geometria e chegasse até a amostra, uma capa protetora foi desenvolvida. Na Figura 6 mostra-se imagens da capa protetora em acrílico com vãos para depósito de sílica gel no reômetro.



Figura 6 – Capa protetora para depósito de sílica gel em acrílico.

A caracterização reológica neste estudo apresentou a seguinte sequência:

- Inicia-se com testes de cisalhamento constante. Tais testes tem o objetivo de verificar se a amostra entra em regime permanente e, caso isso aconteça, quanto tempo foi necessário para essa condição.
- Após os testes de cisalhamento constante, testes de curva de escoamento são executados. O tempo encontrado nos testes de cisalhamento constante são inseridos como parâmetro de entrada, para que os pontos obtidos nas curvas de escoamento representem efetivamente um estado estacionário.
- A seguir testes oscilatórios de varredura de tensão buscam evidências de elasticidade nas amostras. A região próxima a queda abrupta nos módulos elástico (G') e viscoso (G'') fornecerá uma noção do valor da tensão limite de escoamento.
- Testes de tensão constante são conduzidos para verificar a tensão limite de escoamento.

3.3.3 Sistema de Pressurização

Para os testes realizados com alta pressão para a formação de pastas de hidratos de THF, foi necessária a elaboração de um projeto de um sistema de pressurização. Tal sistema deveria atender não apenas à necessidade de testes envolvendo a formação de hidratos, mas quaisquer tipos de testes relacionados a identificação de parâmetros reológicos sob alta pressão.

Um desenho esquemático foi elaborado para explicar melhor o posicionamento das válvulas ao longo do circuito de alimentação/purga de gases, dos cilindros até a bomba e desta até a célula de pressão do reômetro (Fig. 7).

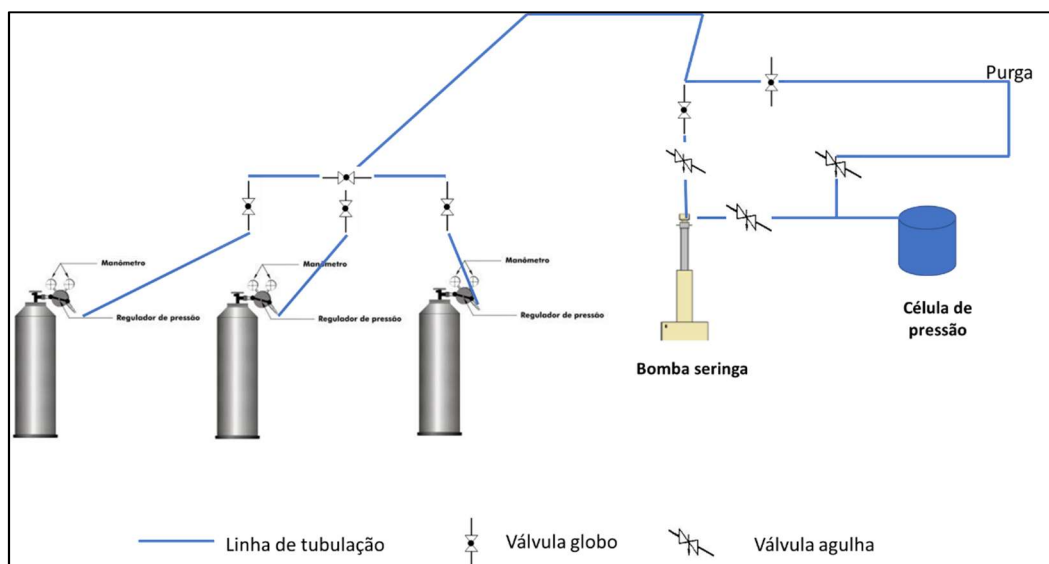


Figura 7 – Esquemático do sistema de pressurização.

A célula de pressão, fornecida pela Thermo Scientific é do modelo D400 (Fig. 8), com uma capacidade de executar testes até 400bar de pressão.



Figura 8 – Componentes da célula de pressão D400. Fonte: Thermo Scientific.

A geometria utilizada na célula de pressão também foi a de cilindros concêntricos lisos. A geometria utilizada foi a PZ37 (com volume de amostra de 37 ml), que possui as características apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados da geometria da célula de pressão PZ37. Fonte: Thermo Scientific.

Inércia ($\text{kg.m}^2.10^{-6}$)	66,7
Massa (g)	421
Material	Titânio
Raio (mm)	18,5
Comprimento (mm)	80

Optou-se por uma bomba do tipo seringa para atender uma ampla variedade de pressões, pois seria possível controlar de maneira bem precisa os valores requeridos durante os testes. A bomba seringa é do modelo 260D, fabricada pela

Teledyne Isco, podendo utilizar gases ou líquidos para pressurizar as amostras (Fig. 9). Alcança a pressão máxima de 517bar (7.498psi) e sua capacidade volumétrica de 266ml.



Figura 9 – Bomba seringa 260D – Teledyne Isco.

Para o abastecimento e expurga dos gases para a bomba, um circuito foi montado com um sistema de válvulas, e para ligar a bomba à célula de pressão do reômetro foi utilizada uma mangueira para gases (Fig. 10b). A mangueira é de material atóxico, resistente ao calor, estrangulamento, dobras e respingos de produtos químicos, com engate rápido na ponta, capaz de suportar a tração e o grande número de manobras a que ficará sujeita durante os testes, suporta uma pressão máxima de 11.000psi (758,4bar).

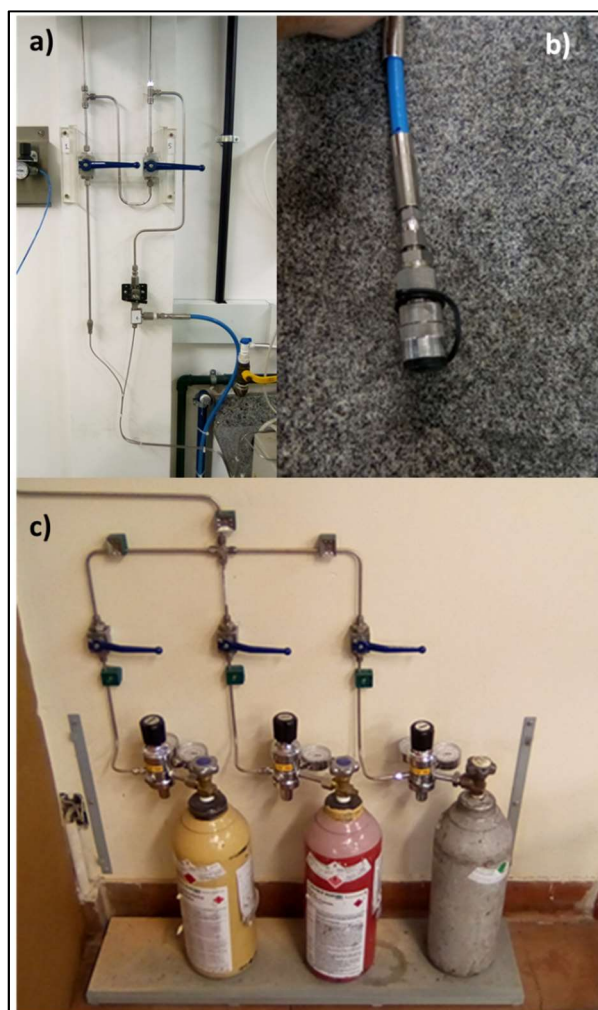


Figura 10 – a) Válvulas internas e mangueira; b) Engate rápido na mangueira; c) Válvulas externas.

As válvulas externas são de dois tipos: globo e reguladora (Fig. 10c). As válvulas com manoplas azuis são do tipo esfera, cujo objetivo é permitir/bloquear a passagem dos gases para as válvulas internas.

Um único circuito foi elaborado para o abastecimento da bomba seringa, visando uma economia nos custos, por isso a necessidade de uma válvula globo após as válvulas reguladoras nos cilindros.

Na saída dos cilindros foi posicionada uma válvula reguladora para cada tipo de gás utilizado para alimentar o sistema. Uma para o nitrogênio (cilindro cinza), outra para o metano (cilindro vermelho) e uma para o etano (cilindro bege). As válvulas reguladoras mostram a pressão manométrica dos cilindros e regulam a passagem até uma determinada pressão para o outro lado da linha. No sistema

implementado a segurança foi pensada como prioridade, assim, as reguladoras permitem a passagem até 15bar (217,56psi).

As válvulas internas também são de dois tipos (Fig. 10a): globo e agulha. Assim como na parte externa, as válvulas globo permitem/bloqueiam a passagem dos gases, a válvula posicionada a esquerda faz a purga do sistema de pressurização. As válvulas do tipo agulha alimentam a bomba e a célula de pressão do reômetro. Também uma válvula do tipo agulha foi posicionada entre a bomba seringa e o reômetro para eliminar os gases após os testes. Uma linha de pressão foi adicionada após a válvula globo que faz a purga indicada anteriormente.

Um banho termostático da marca Julabo modelo F-25 ME foi utilizado para circular um composto de água e monoetilenoglicol na proporção de 9:1, respectivamente, a fim de se trabalhar com temperaturas abaixo de 0°C sem que esse composto congele. O principal motivo foi porque a célula de pressão não possui um controle de temperatura, sendo necessário o auxílio de um outro equipamento para resfriar e controlar a temperatura. Neste caso o banho termostático desempenha essas funções.

4. Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as análises decorrentes dos testes executados com pastas de hidratos de THF sem e com adição de álcool, assim como pastas de hidratos de THF sobre alta pressão. Os reômetros utilizados nos testes executados a pressão ambiente foram os Physica MCR 301/501. Para os testes com pressão acima da pressão ambiente o reômetro utilizado foi o Haake Mars III.

4.1 Pastas de Hidratos de THF sem adição de álcool

Alguns testes introdutórios foram executados com objetivo de se conseguir um maior conhecimento dos sistemas formadores de hidratos com THF, as possibilidades de concentrações que mais atenderiam aos propósitos do estudo, bem como levantar as principais variáveis que afetam a formação de hidratos de THF a pressão ambiente.

4.1.1 Testes preliminares

Primeiramente foram feitos testes para verificar a temperatura de formação de hidratos em diferentes concentrações de THF com o objetivo de comparar os resultados obtidos com dados previamente publicados por Dyadin *et al.* (Fig. 11). Os ensaios foram feitos utilizando-se a geometria de cilindros concêntricos lisos, uma leve perturbação foi feita aos 55 minutos do início da fase de equilíbrio térmico, como descrito no Item 3.3.2.

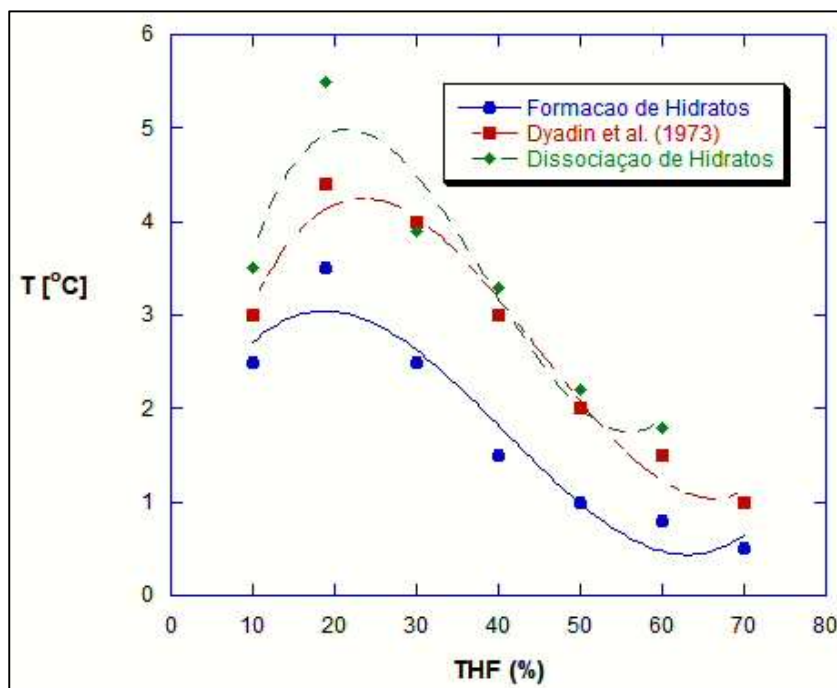


Figura 11 – Mapa de temperatura de formação e dissociação de hidratos em diferentes concentrações de THF, a 1 atm.

A Figura 11 mostra o mapa de temperatura de formação de hidrato em função da concentração de THF. Os dados em vermelho, indicados como Dyadin *et al.* (1973) para diferentes valores de concentração de THF, foram obtidos do trabalho previamente publicado por esse autor e colaboradores. Os dados obtidos para a formação de hidratos no presente trabalho, em azul, apresentaram boa concordância qualitativa com a curva de formação de hidratos obtida por Dyadin *et al.*

Um fator a ser levado em consideração é o das condições de testes não terem sido as mesmas. No caso deste trabalho os testes foram realizados no próprio reômetro e os testes executados por Dyadin *et al.* foi utilizada uma espécie de câmara de pressão. Outra informação pertinente à Figura 11 é a curva de dissociação de hidratos, quando os testes foram executados com uma taxa de cisalhamento constante de 100s^{-1} .

O ponto escolhido para a temperatura de formação de hidratos foi o do momento de aparecimento dos primeiros cristais, após a perturbação durante a etapa de equilíbrio térmico. Para cada temperatura de teste uma nova amostra era carregada no reômetro. Mesmo não ocorrendo o aparecimento dos cristais a

amostra era descartada. O tempo limite para perturbar a amostra no reômetro foi de 3 horas a partir do início da etapa de equilíbrio térmico, ou seja, a perturbação poderia durar até 2 horas.

A temperatura de dissociação de hidratos, foi definida como a temperatura na qual os resultados obtidos no reômetro voltassem para um patamar de viscosidade constante e, ao mesmo tempo, que o torque ficasse acima do valor mínimo de confiança de medição ($1,5 \mu\text{N.m}$). Assim, os cristais teriam derretido em sua totalidade nesta temperatura. A taxa de aquecimento utilizada foi a de $0,1^\circ\text{C/min}$. Novamente, para cada teste uma nova amostra foi carregada no reômetro. A pasta foi formada previamente na temperatura da curva de formação de hidratos para cada concentração testada.

A partir do resultado da Figura 11, foram escolhidas três concentrações para realizar um estudo mais aprofundado. Assim, as concentrações de 30%, 35% e 40% em massa de THF foram selecionadas pelos seguintes fatores:

- Temperatura de formação de hidratos entre 2°C e 4°C , proporcionando uma boa diferença para a temperatura de fusão da água de 0°C , logo uma margem de sub-resfriamento (*subcooling*) na mesma proporção;
- Para estudar as pastas de hidratos era necessário que o sistema proposto tivesse algum excesso, ou de água ou de THF, logo as concentrações deveriam se afastar da concentração estequiométrica ótima, onde todo THF estaria sendo consumido (no caso 19% em massa), para se ter de fato um material pastoso e não um sólido. O excesso de THF mostrou-se mais fácil de se trabalhar;
- Com o excesso de THF descrito no item anterior, toda a água do sistema seria consumida, assim toda estrutura sólida seria composta por hidratos.

Testes para verificar a estrutura da pasta de hidratos, formada entre as três concentrações propostas (30%, 35% e 40% em massa de THF), foram realizados a uma taxa de cisalhamento constante (500s^{-1}), na temperatura de 1°C . Os testes seguiram os mesmos passos descritos no Item 3.3.2, isto é, estabilização da temperatura da amostra em 1 hora, com uma perturbação sendo introduzida aos

55 minutos deste passo para a indução do aparecimento dos primeiros cristais de hidratos .

Conforme a concentração de THF no sistema vai aumentando, mais THF sobra, formando pastas menos sólidas. A Figura 12 mostra as pastas de hidratos formadas. A dependência do conteúdo de hidratos na concentração em massa de THF pode ser diretamente observada. A concentração de 30% forma uma estrutura mais rígida com muitos cristais aglomerados. A concentração de 35% forma uma estrutura com um aspecto mais pastoso, também possuindo muitos cristais aglomerados. Por fim, a concentração de 40% forma uma estrutura semilíquida com muitos cristais em suspensão, com pouca aglomeração.

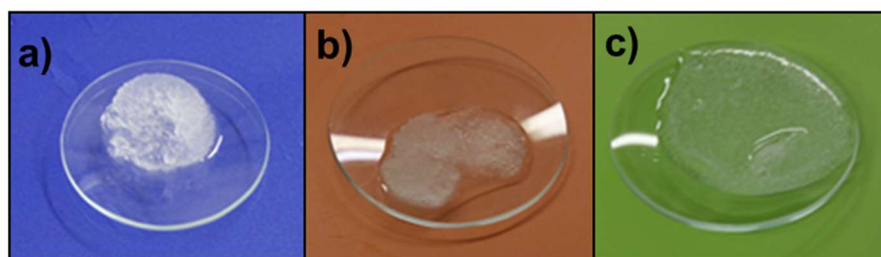


Figura 12 - Hidratos de THF: (a) 30%, (b) 35% e (c) 40% em massa de THF.

Na Figura 13 pode-se observar a evolução da viscosidade em função do tempo dessas pastas de hidratos mostradas na Figura 12, onde os valores de viscosidade no regime permanente aumentam conforme diminui a concentração de THF no sistema, para a mesma taxa de cisalhamento (500s^{-1}). O tempo total de teste foi de 1800s, o reômetro utilizado foi o Physica 301 e a geometria de cilindros concêntricos lisa.

Ainda na Figura 13, observa-se claramente o processo de formação dos cristais de hidrato, que se inicia no momento em que a viscosidade aumenta subitamente. Este aumento não é monotônico, pois o processo de formação é acompanhado de possível aglomeração e quebra dos cristais, que são funções da geometria e da taxa de cisalhamento. A viscosidade se estabiliza depois de determinado intervalo de tempo, indicando que o regime permanente foi alcançado.

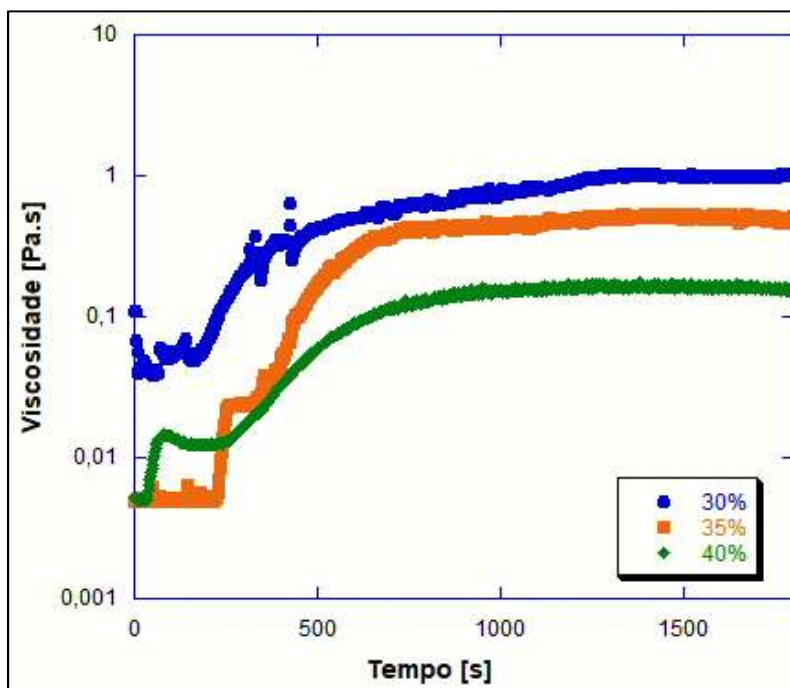


Figura 13 – Comparação entre as viscosidades das pastas de hidratos de THF em diferentes concentrações.

Uma vez que o processo de formação de hidratos é exotérmico, pode-se observar nas medidas de temperatura da amostra no reômetro, um aumento na temperatura durante os testes, apesar do controle de temperatura ser especificado no teste. Durante o processo de formação das pastas de hidratos, a temperatura da amostra aumenta e depois é rapidamente corrigida pelo sistema de controle de temperatura do reômetro para o valor especificado no teste (1°C), conforme apresentado a Figura 14.

Observa-se que as pastas de hidratos se formam mais rapidamente para maiores valores de taxas de cisalhamento, também os valores de temperatura atingidos são maiores, indicando que o processo é fortemente afetado por este parâmetro. A temperatura máxima da amostra em função da taxa de cisalhamento é mostrada na Figura 14.

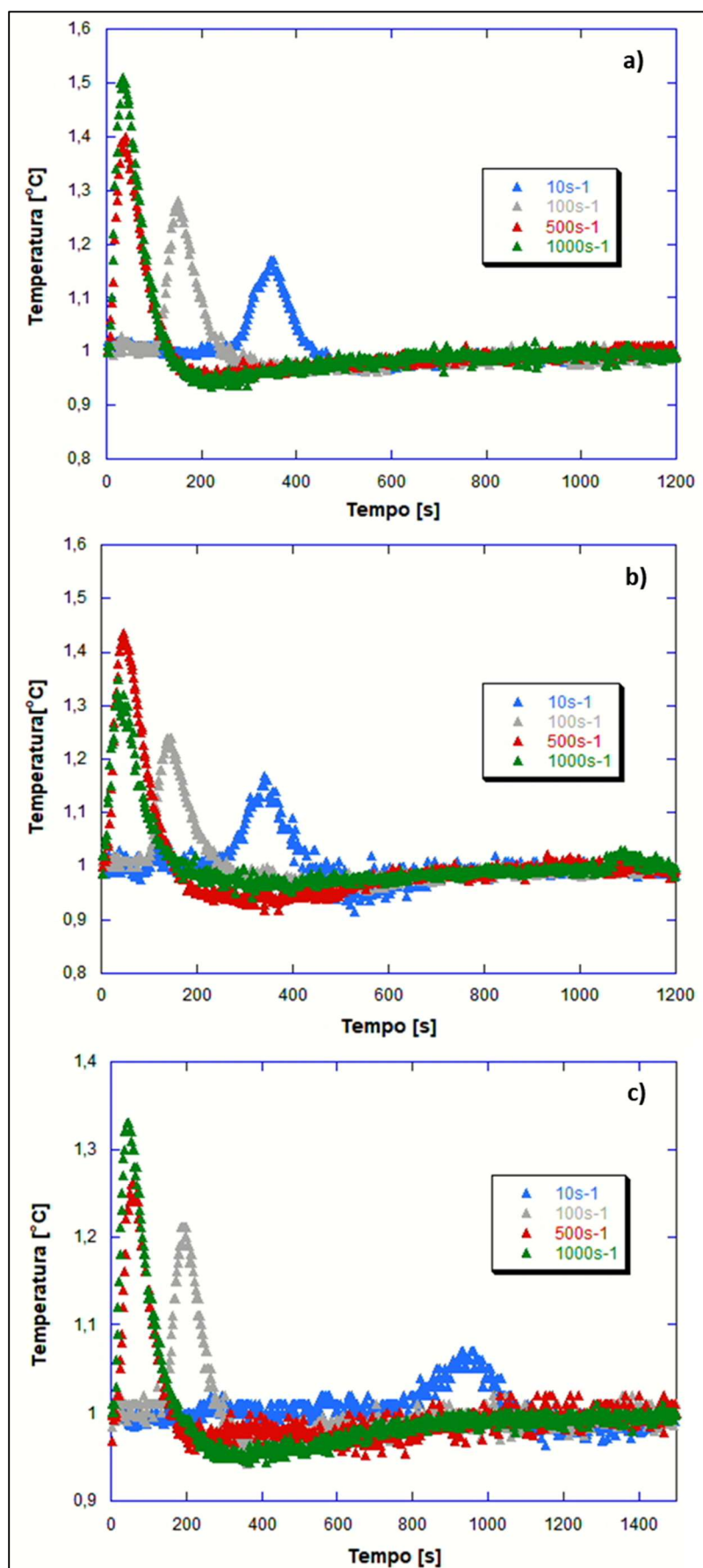


Figura 14 – Valores de temperatura na amostra ao longo do processo de formação de hidratos em diferentes taxas de cisalhamento nas concentrações de: a) 30%, b) 35% e c) 40% em massa de THF.

Na Tabela 3 são mostrados os valores máximos da temperatura nas taxas de cisalhamento apresentadas na Figura 14 (10s^{-1} , 100s^{-1} , 500s^{-1} e 1.000s^{-1}), assim como os tempos correspondentes a esses picos de temperatura.

Tabela 3 – Temperatura máxima e tempo de pico versus taxa de cisalhamento.

<i>Taxa de Cisalhamento (s^{-1})</i>	Temperatura Máxima ($^{\circ}\text{C}$)			Tempo de Pico (s) de Temperatura		
	Concentração de THF			Concentração de THF		
	30%	35%	40%	30%	35%	40%
10	$1,17 \pm 0,05$	$1,16 \pm 0,05$	$1,07 \pm 0,05$	354	348	936
100	$1,27 \pm 0,05$	$1,22 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,05$	154	148	200
500	$1,4 \pm 0,05$	$1,42 \pm 0,05$	$1,26 \pm 0,05$	40	50	70
1000	$1,5 \pm 0,05$	$1,32 \pm 0,05$	$1,33 \pm 0,05$	30	36	48

Os resultados mostram o aumento da temperatura máxima da amostra à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, com exceção para a concentração de 35%, quando é maior para a taxa e cisalhamento de 500s^{-1} do que para a taxa de cisalhamento de 1000s^{-1} . Nota-se também que a temperatura máxima é maior para concentrações mais baixas de THF.

Em relação ao tempo, podemos observar que o processo de formação tende a começar antes para concentrações mais baixas de THF e maiores taxas de cisalhamento. Isto se deve ao processo de agitação na amostra ser mais intenso, favorecendo a formação de hidratos e, conseqüentemente, uma maior liberação de calor.

Para verificar se houve o processo de dissipação viscosa por meio do equipamento utilizado, dois óleos minerais padrões foram utilizados. O primeiro S3 ($\rho=0,786\text{ g/cm}^3$ e $\mu=0,0036\text{ Pa.s}$) e o segundo OP 2000 ($\rho=0,8771\text{ g/cm}^3$ e $\mu=9,529\text{ Pa.s}$), todas propriedades medidas a 20°C . Contudo, os valores apresentados nos testes são diferentes, pois os testes foram executados em outra temperatura (1°C).

Em nenhum momento houve uma variação tão brusca no valor da temperatura, apenas para os testes realizados com OP 2000, um óleo muito mais viscoso que o S3, para a taxa de cisalhamento 500s^{-1} houve pequenos picos (máximo de $0,08^\circ\text{C}$ – Fig. 15). Para a mesma taxa de cisalhamento (500s^{-1}) nos sistemas estudados, em média, a temperatura variou bruscamente, em alguns casos, a temperatura variou até $0,5^\circ\text{C}$. Conclui-se que a variação de temperatura apresentada nos testes de cisalhamento constante da Figura 14 se referem à formação de hidratos.

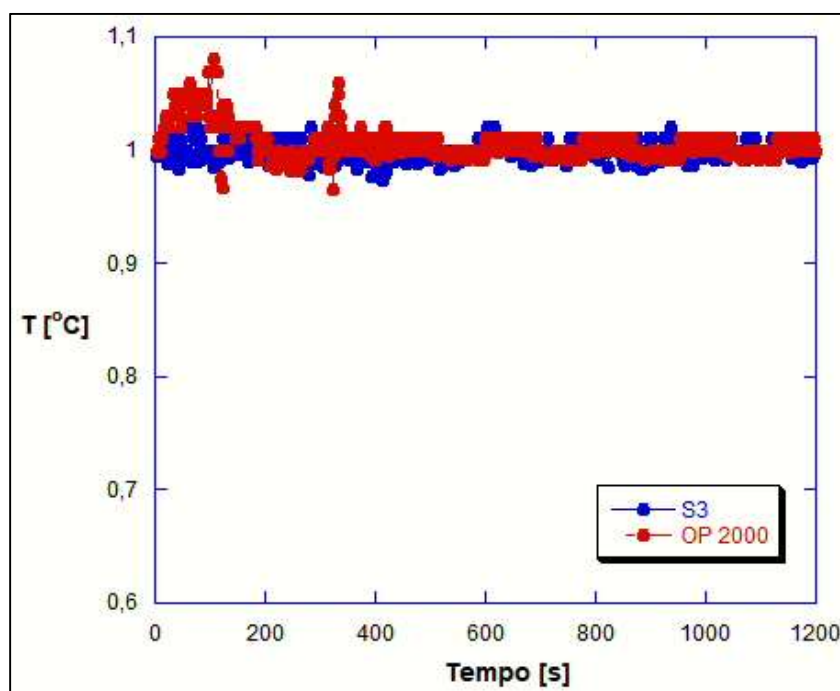


Figura 15 – Testes para verificação de dissipação viscosa para os óleos S3 e OP 2000.

O deslizamento aparente na parede pode ser um problema nas medições reométricas, no caso de pastas em geral (LÉGER, HERVET, MASSEY, 1996; MEDHI, KUMAR, SINGH, 2011; MALKIN e PATLAZHAN, 2018). A Figura 16 mostra os resultados dos testes realizados para verificar a presença de deslizamento aparente na parede. Nestes testes, a viscosidade foi medida usando três reômetros diferentes (DHR-3 e MCR301/501), com geometrias lisas e ranhuradas, sempre com a concentração de 30% de THF em massa.

A Figura 16a, referente a taxa de cisalhamento de 10s^{-1} , mostra que as geometrias lisas fornecem o mesmo valor assintótico da viscosidade, que é muito

menor do que obtido com a geometria ranhurada. Isso indica a presença de deslizamento aparente na parede a esta taxa de cisalhamento quando a geometria lisa é empregada.

A Figura 16b mostra os resultados obtidos com taxa de cisalhamento de 100s^{-1} . Em relação ao patamar de viscosidade, a mesma tendência observada para a taxa de cisalhamento de 10s^{-1} também é observada para a taxa de cisalhamento de 100s^{-1} , exceto que a diferença entre valores assintóticos é bem menor, indicando que o deslizamento neste caso já seria desprezível. Quando a taxa de cisalhamento é aumentada para 500s^{-1} (Figura 16c), os valores de viscosidade assintótica obtidos com superfícies lisas e ranhuradas tornam-se essencialmente o mesmo.

Os valores finais de viscosidade dos testes apresentados na Figura 16 podem estar variando por alguns motivos, dentre os quais pode-se destacar: o formato das ranhuras, material das geometrias e copos, e o volume de amostra. Para o DHR-3 as ranhuras são triangulares, a geometria e copo são feitos de alumínio e o volume de amostra é 22ml, ao passo que os MCR301/501 a geometria possui ranhuras retangulares e é feita de aço inox, assim como o copo, com um volume de amostra de 19ml. O formato das ranhuras pode alterar o processo de formação dos cristais

O deslizamento aparente na parede ocorre em faixas de taxas de cisalhamento baixas, semelhante ao que é observado em outras pastas, suspensões e géis. É interessante notar na Figura 16 que, nos instantes iniciais, as curvas de evolução da viscosidade exibem um comportamento bastante diferente, indicando que o processo de formação de hidratos também é diferente em relação as superfícies lisas e rugosas. Todos os testes foram executados com a mesma concentração em massa de THF, ou seja, 30% em massa de THF.

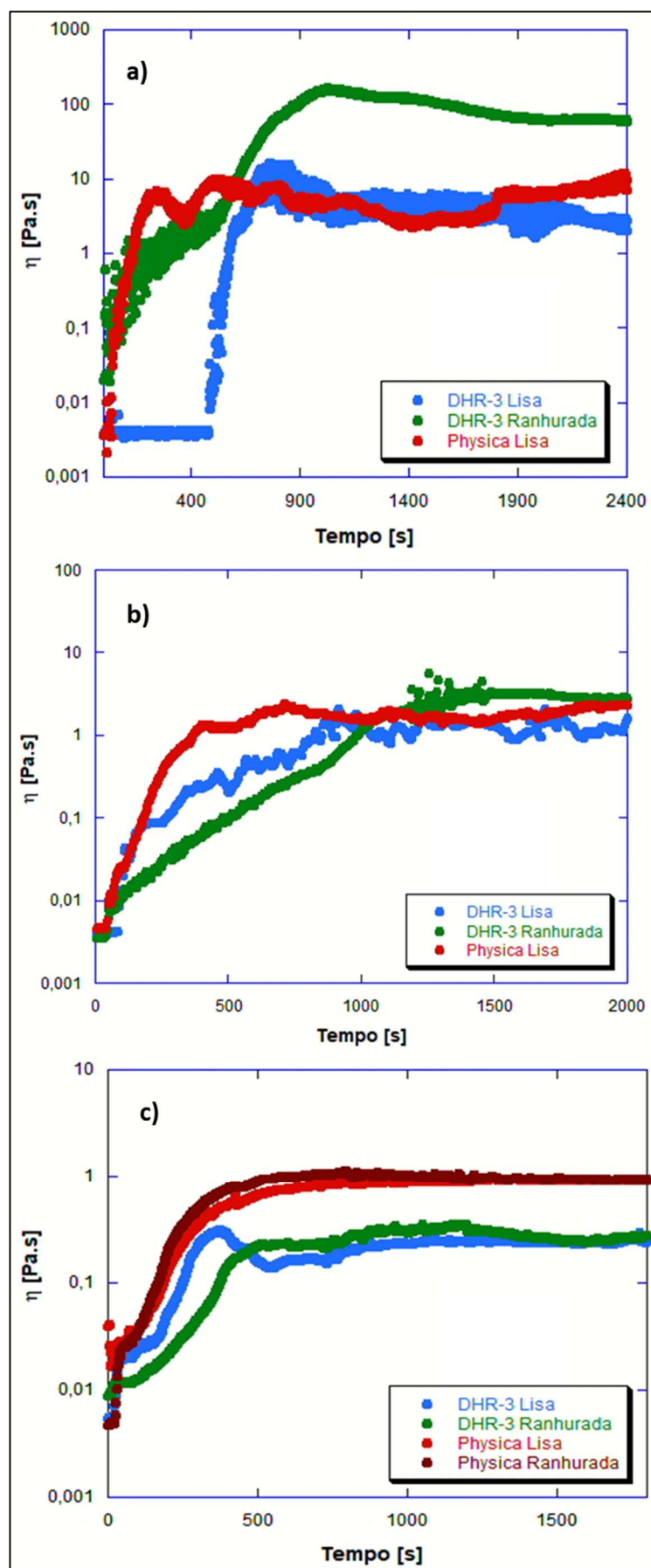


Figura 16 - Evolução da viscosidade para $T = 1^\circ\text{C}$, 30% THF e taxa de cisalhamento igual a: a) 10s^{-1} , b) 100s^{-1} e c) 500s^{-1} .

Para os testes seguintes as geometrias lisas foram descartadas, sendo apenas utilizada a geometria ranhurada do Physica MCR301/501.

4.1.2

Cálculo da massa de hidratos formada

Nesta seção serão descritas algumas formulações para estimar o cálculo da massa de hidratos formada no reômetro. São levadas em consideração as hipóteses abaixo:

- Como as amostras possuem uma concentração em massa acima da quantidade estequiométrica ótima de THF, há um excesso deste material no final dos testes (parte líquida evidenciada na Fig. 12);
- Toda a água das amostras durante os testes do reômetro é consumida na formação de hidratos; e,
- Como a temperatura dos testes é de 1°C, mantida pelo reômetro, não há formação de gelo, somente hidratos de THF.

O volume transferido para as geometrias do reômetro são definidos pelos fabricantes, no caso do Physica MCR01, pela Anton Paar, e este reômetro será a referência para os valores encontrados posteriormente. As siglas abaixo descritas fazem parte da formulação:

ρ_w – massa específica da água

ρ_{THF} – massa específica do THF

m_H – massa de hidratos

m_W – massa de água

m_{THF} – massa de THF

m_{H_R} – massa de hidratos no reômetro

m_{W_R} – massa de água no reômetro

m_{THF_R} – massa de THF no reômetro

m_{W_A} – massa de água na amostra

m_{THF_A} – massa de THF na amostra

V_{W_R} – volume de água no reômetro

\forall_{THF_R} – volume de THF no reômetro

$\% \forall_{W_A}$ – percentual do volume de água na amostra

$\% \forall_{THF_A}$ – percentual do volume de THF na amostra

\forall_{T_A} – volume total da amostra

\forall_{T_R} – volume total no reômetro

\forall_{THF_A} – volume de THF na amostra

\forall_{W_A} – volume de água na amostra

$\% THF_A$ – percentual mássico de THF na amostra

$\% THF_{ótima}$ – percentual mássico de THF ótimo

A equação 4 abaixo, mostra a relação utilizada para o cálculo da massa de hidratos formada no reômetro, levando-se em consideração todas as hipóteses anteriormente citadas:

$$m_{H_R} = m_{W_R} + \frac{\% THF_{ótima}}{\% THF_A} m_{THF_R} \quad \text{eq. (4)}$$

Pode-se calcular cada termo de massa independentemente que aparece na equação a partir das equações 5 e 6:

$$m_{W_R} = \forall_{W_R} \times \rho_W \quad \text{eq. (5)}$$

$$m_{THF_R} = \forall_{THF_R} \times \rho_{THF} \quad \text{eq. (6)}$$

Pode-se notar que uma nova variável surge nas equações 5 e 6, o volume de cada material. Estes podem ser obtidos por meio das equações 7 e 8 a seguir:

$$\forall_{W_R} = \forall_{T_R} \times \% \forall_{W_A} \quad \text{eq. (7)}$$

$$\forall_{THF_R} = \forall_{T_R} \times \% \forall_{THF_A} \quad \text{eq. (8)}$$

Por fim, o percentual de THF e água na amostra pode ser conseguido nas equações 9 e 10:

$$\%V_{THFA} = \frac{m_{THFA}}{\rho_{THF} \times V_{TA}} \quad \text{eq. (9)}$$

$$\%V_{WA} = \frac{m_{WA}}{\rho_W \times V_{TA}} \quad \text{eq. (10)}$$

Substituindo as equações 9 e 10, nas equações 7 e 8, e o resultado dessa operação substituindo seus termos referentes nas equações 5 e 6 e inserindo o resultado na equação 4, após algumas simplificações chega-se à expressão final capaz de calcular diretamente a massa de hidratos formada no reômetro, representada pela equação 11.

$$m_{HR} = V_{TR} \times \left[\frac{m_{WA}}{V_{WA} + V_{THFA}} \right] + \frac{\%THF_{\delta tima}}{\%THFA} \times V_{TR} \times \left[\frac{m_{THFA}}{V_{WA} + V_{THFA}} \right] \quad \text{eq. (11)}$$

Sendo:

$$V_{WA} = \frac{m_{WA}}{\rho_W} \quad \text{e} \quad V_{THFA} = \frac{m_{THFA}}{\rho_{THF}}$$

De posse de todos os valores de densidade, massa de água da amostra, massa de THF da amostra e seus respectivos volumes pode-se chegar as massas de hidratos formadas no reômetro nas respectivas concentrações de 30%, 35% e 40% em massa de THF, apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Massa de hidratos formada nas concentrações de THF.

Concentração em massa de THF	Massa de hidratos formada (g)
30%	16,27
35%	15,27
40%	14,27

Uma conclusão inicial dos dados da Tabela 4 é a de que conforme a concentração de THF aumenta, menor é a quantidade de massa de hidratos. Isso se deve pelo aumento da concentração de THF na amostra, tornando a quantidade de água disponível para a formação de hidratos menor. Apesar de ser inserido um mesmo volume total de amostra no reômetro, a mesma proporção da concentração em massa não é alcançada, devido a diferença de densidade, e a quantidade de massa se ajusta a essa proporção volumétrica.

Assim, pode-se elaborar um equacionamento para determinar a concentração de THF no reômetro que não foi utilizado e que serve de base para a formação de uma fase contínua, responsável pelas medições apresentadas neste estudo.

A equação 12 define a estrutura básica do hidrato de THF quando formado em função das massas, numa relação estequiométrica ótima, abaixo representada:

$$m_H = 0,81m_W + 0,19 m_{THF} \quad \text{eq. (12)}$$

Como a massa que estava inicialmente na geometria do reômetro não se altera, pode-se estimar a relação entre a massa de hidratos formada a partir da equação 12. Uma nova equação pode ser elaborada, a equação 13, que estabelece que a massa total é a soma da massa de hidratos formada mais o THF que sobrou, representado pelo termo THF_{Livre} , concebida abaixo:

$$m_t = \frac{m_H}{0,81} + m_{THF_{Livre}} \quad \text{eq. (13)}$$

A Tabela 5 mostra os valores encontrados de percentual massa de hidratos e de massa de THF_{Livre} em função da equação 13. Os resultados também podem ser vistos no trabalho de Silva *et al.* (2017).

Tabela 5 – Massa de hidrato formada e THF_{Livre}.

Concentração de THF em massa	Massa de hidrato (%)	Massa de THF _{Livre} (%)
30%	86,42	13,58
35%	80,25	19,75
40%	74,07	25,93

4.1.3 Testes reológicos

O efeito da taxa de cisalhamento sobre a formação de hidratos pode ser analisado com o auxílio da Figura 17. Todos os resultados são obtidos começando o teste com o fluido em repouso no reômetro e impondo a taxa de cisalhamento constante. Para taxas de cisalhamento mais elevadas pode notar-se que o regime de estado estacionário é rapidamente alcançado para todas as concentrações de THF em massa.

Além disso, é observado um comportamento pseudoplástico, principalmente nas concentrações de 30% e 35% de THF em massa. A quebra dos cristais de hidratos formados ocorre quando o fluido é cisalhado. Este processo de quebra se intensifica à medida que a taxa de cisalhamento aumenta.

Para taxas de cisalhamento mais baixas, nota-se que as pastas de hidratos são mais instáveis, porque existe uma busca pelo equilíbrio entre quebra e aglomeração dos cristais de hidratos, sendo a aglomeração dos cristais de hidratos mais intensa. Portanto, as estruturas de aglomerados de cristais surgem e vão sendo quebradas durante os testes, acarretando em variações nos valores da viscosidade.

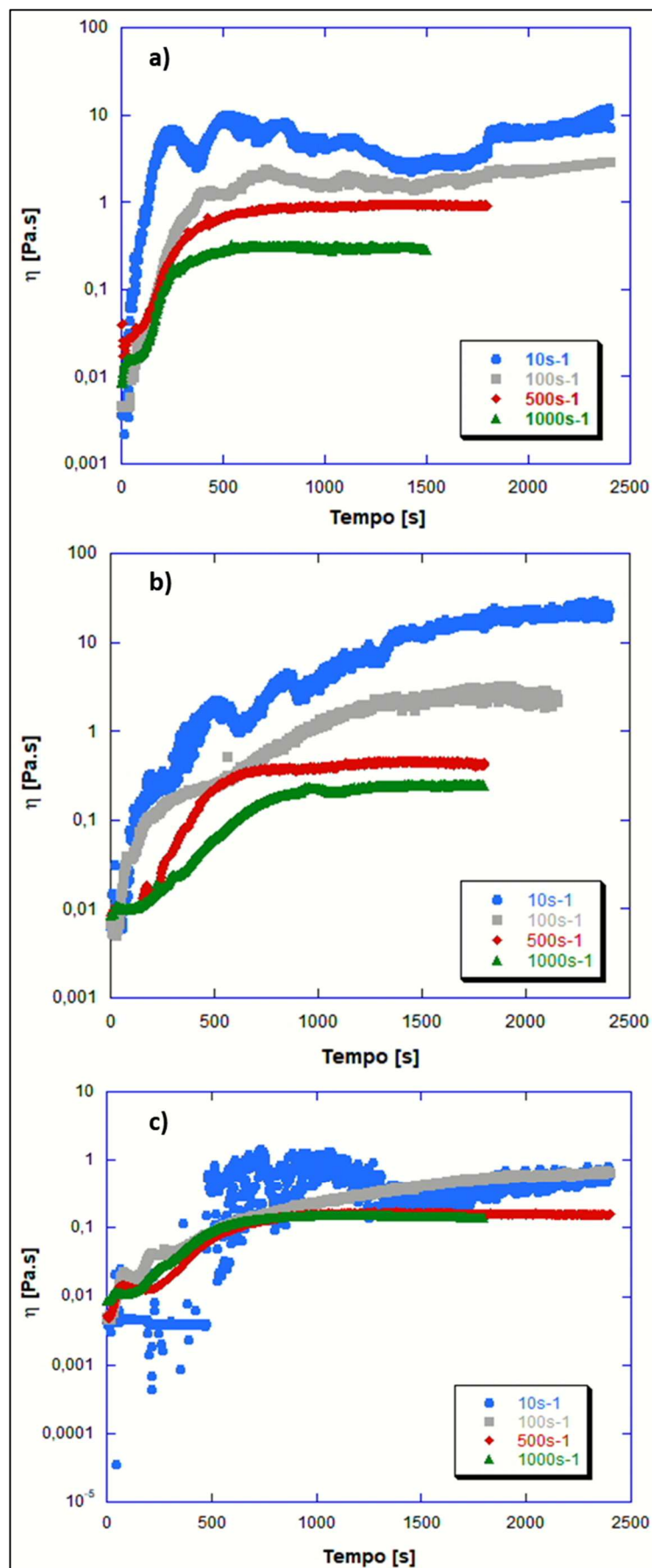


Figura 17 - Efeito da taxa de cisalhamento na formação das pastas de hidratos de THF: a) 30%, b) 35, c) 40% em massa.

Uma outra conclusão obtida a partir da Figura 17c é a de que existe uma sobra maior de THF, formando pastas com uma quantidade de hidratos proporcionalmente menor que as demais concentrações. Tal sistema apresenta uma estrutura com muitos cristais dispersos em uma fase líquida formada por THF, acarretando em valores de viscosidade muito próximos nas taxas de cisalhamento testadas.

A seguir são mostradas curvas de escoamento obtidas para as pastas analisadas. Foram consideradas as seguintes condições:

- As curvas de escoamento iniciariam a partir da taxa de cisalhamento de 10s^{-1} em direção da taxa de cisalhamento de 1000s^{-1} ;
- Após a chegada na taxa de 1000s^{-1} , o teste tem continuidade e volta até a taxa de 10s^{-1} para acompanhar o efeito do prolongamento da taxa de cisalhamento sobre a pasta de hidratos;
- O tempo entre cada ponto foi de 1800s, julgando esse o tempo necessário para que a nova estrutura da pasta entrasse no estado estacionário.

Como pode ser observado na Figura 18, foram executados vários testes, sendo apresentados apenas um para cada concentração. Os testes apresentaram uma boa repetibilidade entre os resultados, variando dentro de uma pequena faixa, visto que a formação de hidratos não é um processo totalmente controlável. A repetibilidade dos testes será mostrada na Figura 19.

Para cada um dos testes uma nova amostra foi colocada no reômetro, sendo a duração total de cada uma das curvas de vinte e uma horas. Para tais testes necessitou-se da capa protetora (Fig. 5), para evitar que a água proveniente da umidade local condensasse na haste da geometria e entrasse no copo, afetando os resultados.

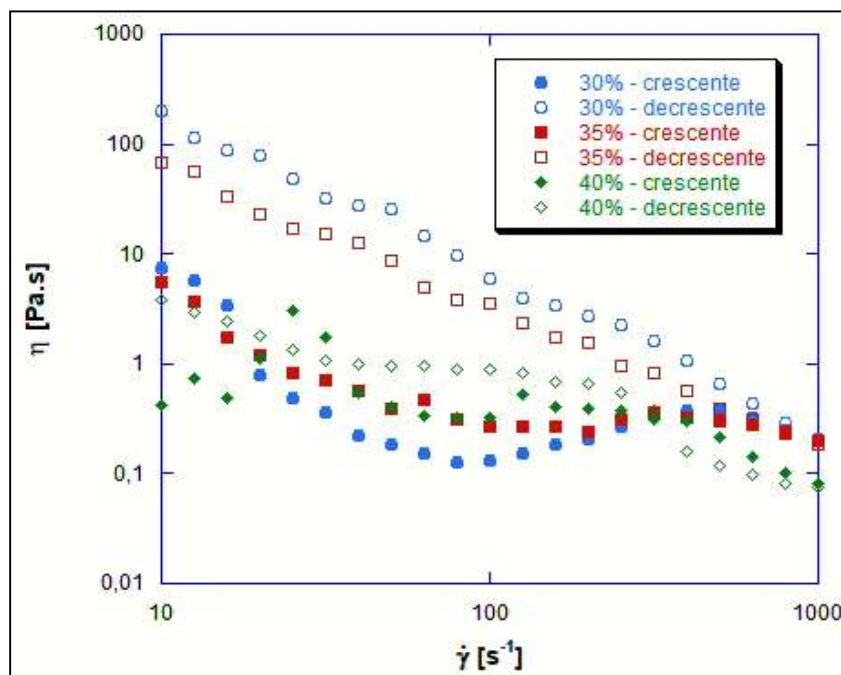


Figura 18 – Curvas de escoamento para a concentração de 30%, 35% e 40% de THF em massa a temperatura de 1°C.

As curvas de escoamento apresentam um padrão semelhante entre si. Quando o teste é executado com uma taxa de cisalhamento crescente a viscosidade tende a diminuir, assim como quando a taxa de cisalhamento decrescente os valores de viscosidade aumentam, com a exceção de uma pequena faixa para concentração de 40%, evidenciando o comportamento pseudoplástico mencionado anteriormente. Observa-se, porém, que o comportamento das curvas é não monotônico a baixas taxas de cisalhamento, mas a altas taxas as curvas convergem.

As diferenças entre as curvas de escoamento para cada pasta mostram a dependência dos resultados com o histórico de cisalhamento. O histórico de cisalhamento afeta diretamente o tamanho e a distribuição dos cristais de hidratos e seus agregados, o que irá afetar a viscosidade resultante da pasta.

Ainda, as curvas apresentam uma histerese entre os testes executados com taxas crescentes e decrescentes. A concentração de 30% em massa de THF apresenta uma histerese grande, ao passo que na concentração de 40% em massa de THF esse efeito é mínimo. Lembrando que as pastas com maior concentração de THF têm uma estrutura mais do tipo gel, enquanto a pasta de menor concentração de THF apresenta uma estrutura mais sólida.

O processo de formação e quebra dos agregados de cristais de hidratos tem menos impacto na viscosidade para os casos de comportamento do tipo gel (35 e 40%). Os resultados qualitativos são similares, mas as diferenças entre as curvas obtidas com os diferentes históricos de taxas de cisalhamento são menores. Portanto, o processo de quebras de cristais de hidratos é mais intenso em altas taxas de cisalhamento, acarretando em níveis de viscosidade mais baixos. Em taxas de cisalhamento mais baixas a aglomeração de cristais de hidratos é mais intensa que a quebra dos cristais, elevando o valor da viscosidade em tais taxas de cisalhamento.

Observa-se por exemplo um comportamento atípico em regiões intermediárias de taxas de cisalhamento, para as concentrações de 30% e 35% de THF, quando a viscosidade cai e volta a subir, para depois cair novamente. Os dados obtidos não permitiram identificar a causa deste comportamento, especula-se que possa ser a concorrência entre a quebra e aglomeração dos cristais.

A Figura 19 mostra os resultados de cada uma das concentrações separadamente. Foram apresentadas três curvas de escoamento, com os pontos totalmente preenchido indicando o sentido crescente da taxa de cisalhamento, isto é, de 10s^{-1} até 1000s^{-1} , enquanto os pontos vazios representam os testes no sentido oposto.

Houve uma boa repetibilidade nos testes apresentados apesar da formação de hidratos apresentar certa aleatoriedade. Outra informação obtida da Figura 19 é que o nível de viscosidade na taxa de cisalhamento de 10s^{-1} é maior para a concentração de 30%, e vai diminuindo conforme aumenta a concentração de THF na amostra. Assim, a concentração de 35% em massa de THF apresenta um nível de viscosidade final maior que a concentração de 40% em massa de THF.

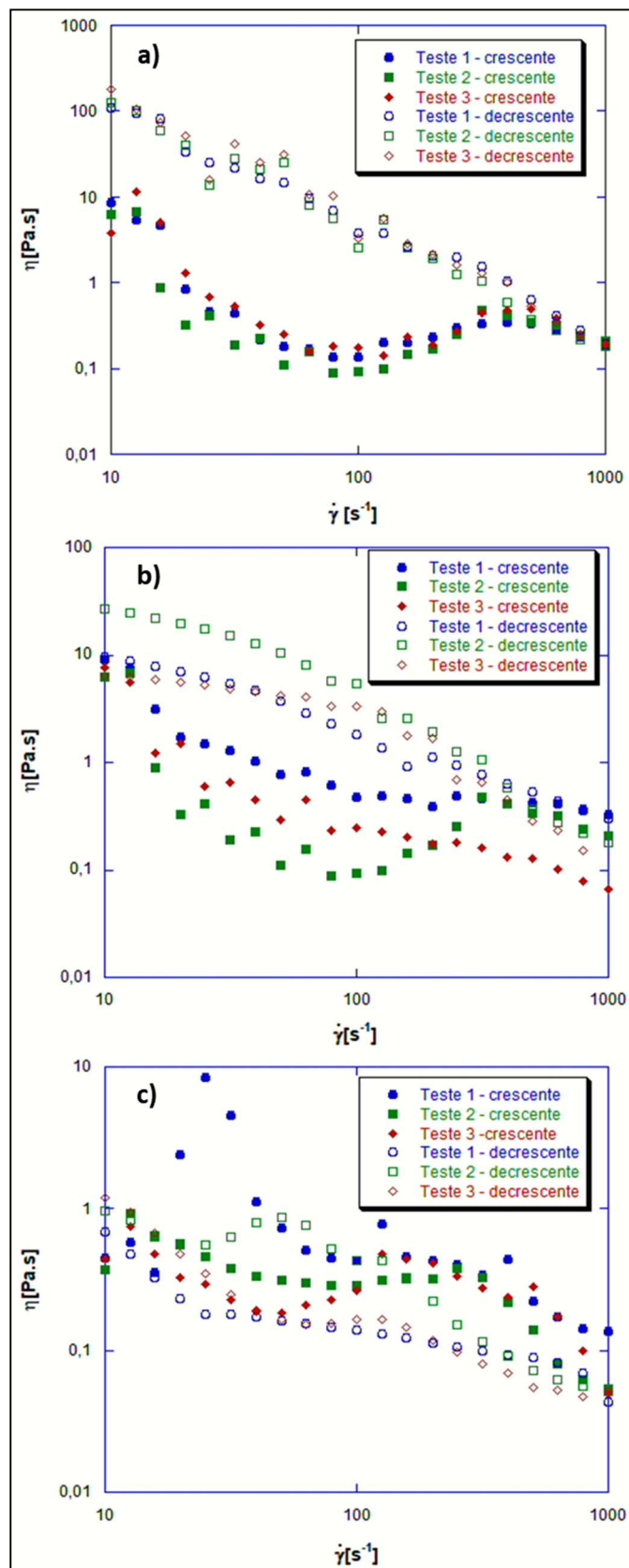


Figura 19 - Curvas de escoamento para concentrações em massa de THF a) 30%;
b) 35%, c) 40%.

Testes oscilatórios de varredura de tensão foram executados com os objetivos de determinar a faixa de tensão limite de escoamento e verificar a elasticidade das pastas de hidratos formadas. Como a estrutura das pastas formadas variaram, as faixas de tensões estudadas também variaram. Para as concentrações de 30% e 35% a faixa de tensão utilizada foi de 1Pa a 1000Pa. Para a concentração de 40% a faixa empregada foi de 0.1Pa a 100Pa, sempre com a frequência de 1Hz.

Para que os testes de varredura de tensão fossem executados, um pré-teste foi utilizado para formar a pasta de hidratos. Assim, um teste de taxa de cisalhamento constante a 500s^{-1} com duração de 1800s foi executado antes do início dos testes de varredura de tensão para todas as concentrações. A temperatura em todos os testes, independentemente de sua natureza foi de 1°C .

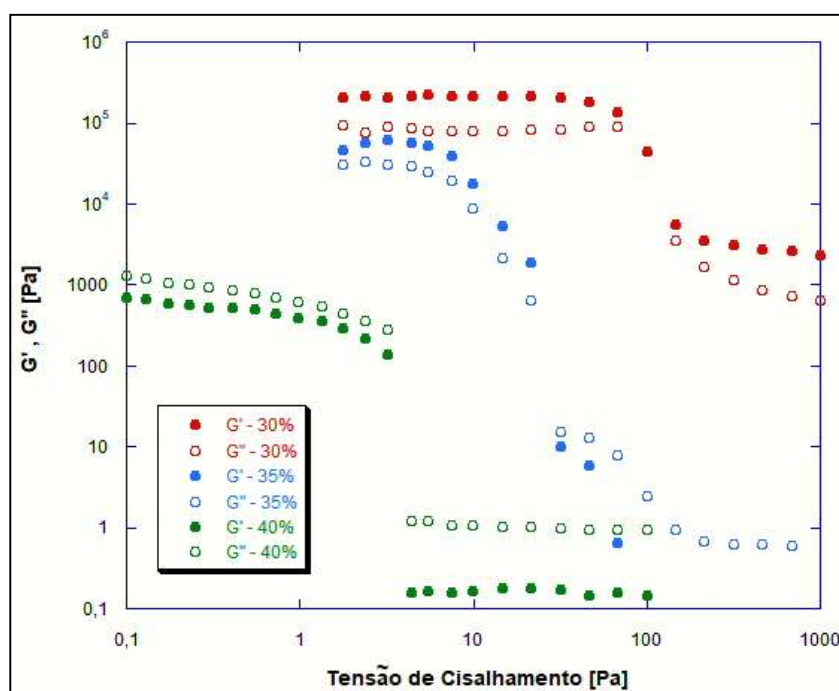


Figura 20 – Varredura de tensão para as concentrações de 30%, 35% e 40% de THF em massa a temperatura de 1°C .

Como pode ser visto nos resultados apresentados na Figura 20, as concentrações de 30% e 35% apresentam módulo elástico/armazenamento maior que o módulo viscoso/perda, evidenciando o encontrado nas estruturas de tais concentrações da Figura 12. A concentração de 30% mostrou-se mais rígida do que a de 35% e esta mais rígida do que a de 40%, que tinha um aspecto de gel.

A concentração de 40% sempre apresentou os valores de módulo viscoso/perda maiores que os valores de módulo elástico/armazenamento.

Outra informação pertinente é a faixa de valores citadas anteriormente, para a concentração de 30% nota-se que houve uma mudança de comportamento próximo a 100Pa. Para a concentração de 35% houve uma mudança próximo a 50Pa. Para a concentração de 40% apesar de não haver inversão entre os módulos viscoso e elástico, houve uma queda brusca nos valores em torno de 4Pa.

Esta queda brusca indica uma mudança no comportamento do material estudado. No caso das pastas de hidratos, antes dessa queda brusca a pasta se comportava como um sólido elástico, após o cruzamento dos módulos viscoso e elástico a pasta se comporta como um líquido viscoso. A tensão limite de escoamento pode ficar próximo à faixa de valores de tensão cuja mudança no comportamento foi identificada.

Para determinar a tensão limite de escoamento com precisão foram realizados testes de tensão constante (*creep*). Assim como os testes de varredura de tensão uma pasta de hidratos foi criada antes do início de cada teste, impondo um cisalhamento constante igual a 500s^{-1} , durante 1800s, a uma temperatura de 1°C .

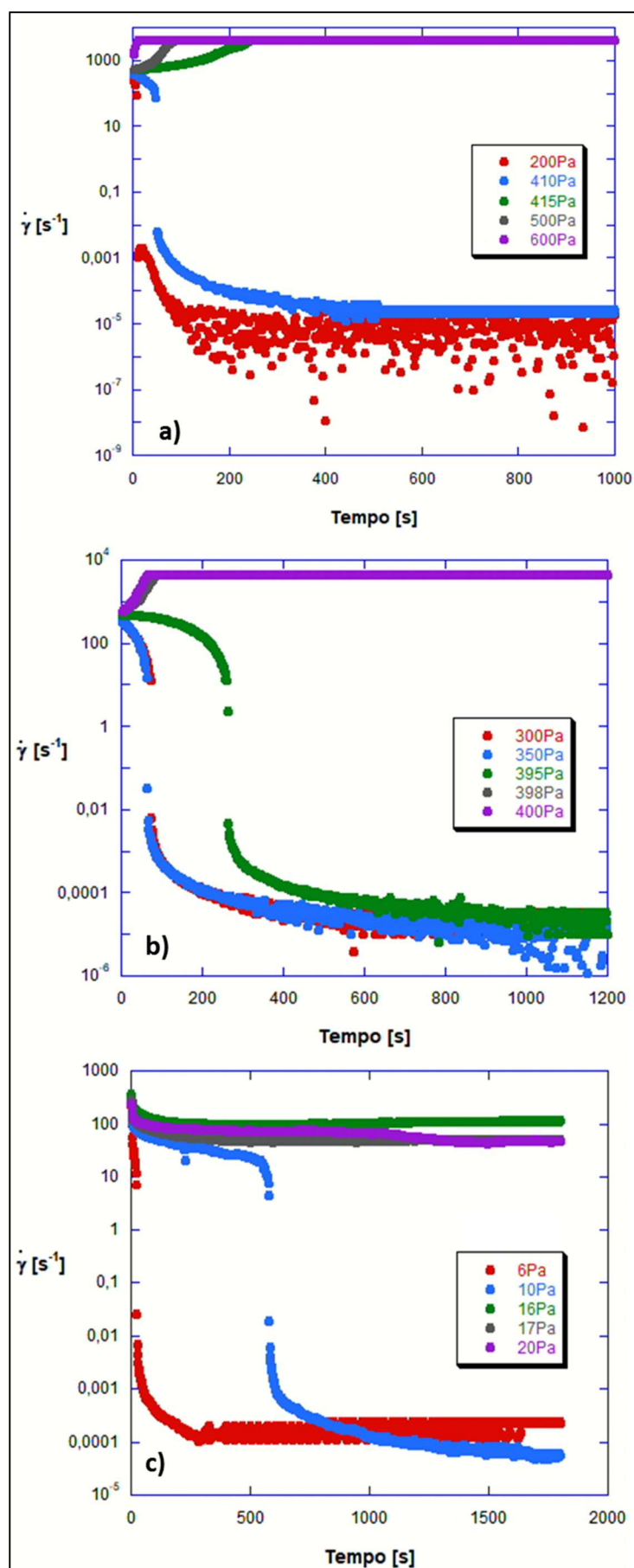


Figura 21 – Testes de tensão constante para as concentrações de a) 30%, b) 35% e c) 40% de THF em massa a temperatura de 1°C.

Após a etapa de formação da pasta de hidratos, a amostra era submetida ao teste de tensão constante prontamente. Para cada valor de tensão testado, uma nova amostra era carregada no reômetro e um novo teste iniciava. Assim, todos os testes de tensão constante foram conduzidos para todas as concentrações em massa de THF. Conforme é apresentado na Figura 21, as tensões limites encontradas para as concentrações de 30%, 35% e 40% em massa de THF foram, respectivamente, 415Pa, 398Pa e 16Pa.

Para tentar simular uma operação de retomada de produção, os sistemas foram submetidos a testes de tensão constante com uma parada após a pasta formada, ou seja, em seguida a etapa de formação da pasta com cisalhamento constante a uma taxa de 500s^{-1} a 1°C , houve uma pausa e a pasta formada permaneceu em repouso, os tempos estipulados com a pasta em repouso foram: 10min, 30min, 60min e 120min. Depois de permanecer em repouso os testes com tensão constante foram executados.

O resumo dos resultados é mostrado na Figura 22b. Na Figura 22a estão os resultados dos testes na concentração de 40% de THF, tais testes foram executados com uma tensão de 16Pa assim que a amostra repousou. Nos testes executados da Figura 22a o valor da tensão imposta (16 Pa) foi suficiente para reiniciar o movimento em qualquer tempo de repouso aplicado à amostra.

Para a concentração de 35%, a tensão limite de escoamento variou bastante, iniciando em 440Pa para 10min e terminando em 600Pa para 120min.

A concentração de 30% de THF apresentou um comportamento bem particular, qualquer que seja o tempo de repouso da amostra. Não foi possível obter a sua tensão limite, pois os cristais de hidratos se aglomeraram de tal forma que o valor da tensão limite excedeu os limites de testes do reômetro (tensão acima de 2000Pa), não quebrando a estrutura formada. Por este motivo estes resultados não foram mostrados.

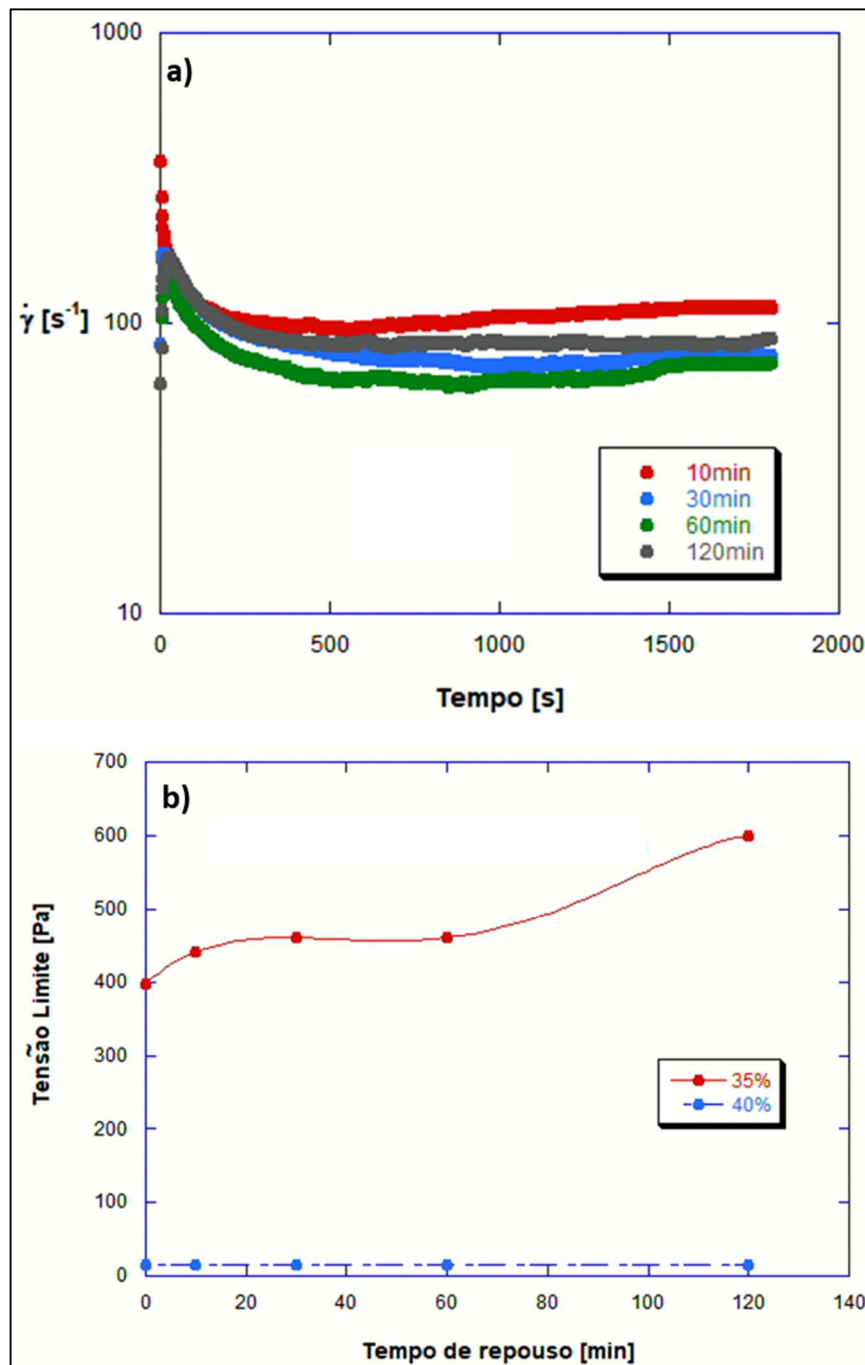


Figura 22 - Variação da tensão limite com o tempo de repouso para a) 40% de THF e b) resumo dos testes as concentrações de 35% e 40% de THF.

Uma variação do teste de tensão constante foi realizada com o objetivo de observar a influência do tempo de cisalhamento na tensão limite. Nesses testes a própria pasta seria formada numa única etapa, ou seja, a partir da tensão escolhida o teste iria se iniciar sem uma pré-etapa de cisalhamento, mas com a perturbação introduzida na etapa de estabilização da temperatura (conforme descrito no item 3.3.2).

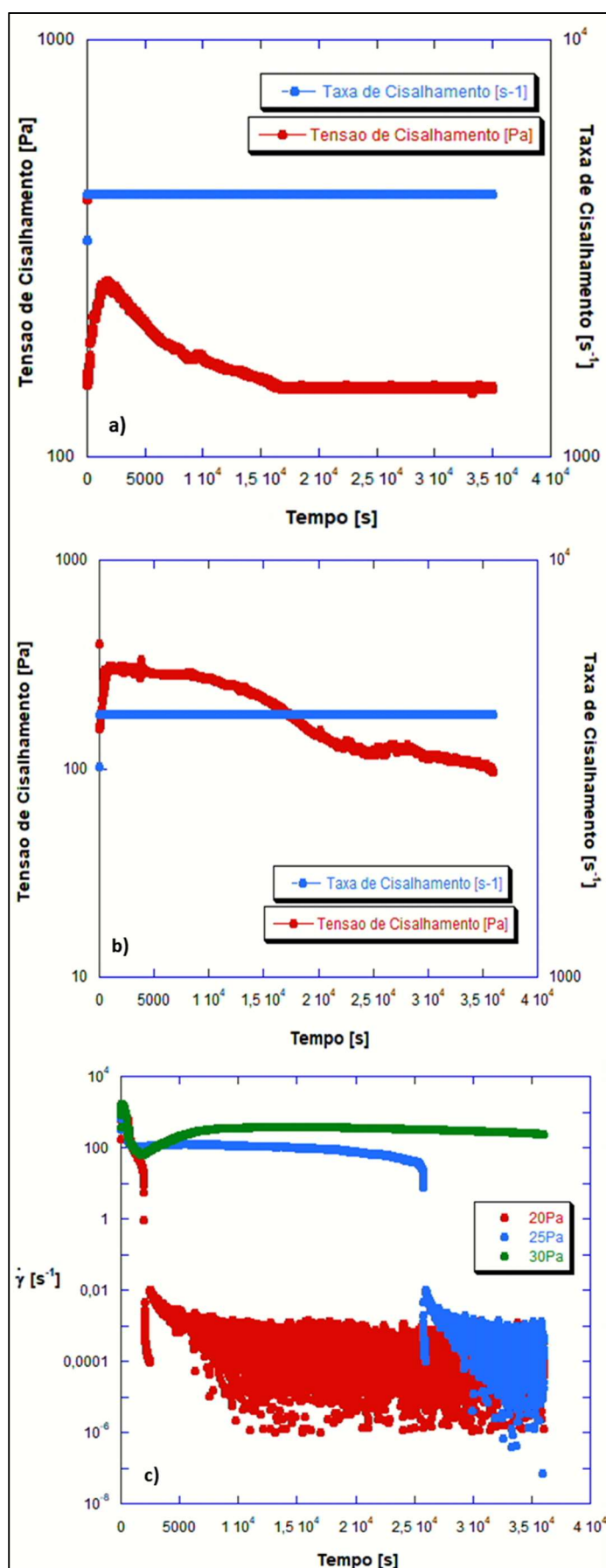


Figura 23 - Testes de tensão constante longos para as concentrações de: a) 30%, b) 35% e c) 40 de THF em massa a temperatura de 1°C.

A Figura 23 traz os resultados desses testes de tensão constante sem uma etapa de pré-cisalhamento, mas com um horizonte de tempo muito mais ampliado. Foram executados testes com a tensão limite de escoamento encontrada anteriormente e verificado a resposta da tensão ao longo do tempo. Assim, a tensão imposta foi de 415Pa, 398Pa e 16Pa, para as respectivas concentrações de 30%, 35% e 40% de THF, durante um período de tempo de 36.000s.

Para as concentrações de 30% e 35% a resposta foi um pouco semelhante, ao longo do tempo a tensão necessária para manter a geometria cisalhando em sua taxa máxima (4.260 s^{-1}) foi diminuindo. A diferença entre as concentrações se deu no final, onde a concentração de 30% de THF manteve um patamar em torno de 147Pa.

A explicação para tal resultado para as concentrações de 30% e 35% de THF é que os testes iniciam com o sistema com água e THF sem qualquer cristal de hidrato formado. Logo, a tensão necessária para manter o cisalhamento é muito menor que a tensão limite imposta nos testes. Conforme os cristais vão surgindo, os mesmos não têm a possibilidade de se aglomerarem devido à alta taxa de cisalhamento imposta, com isso a viscosidade do fluido permanece baixa. Essa quebra intensa dos cristais de hidratos é o principal motivo desta variação em tais testes.

Para a concentração de 40% de THF ocorreu algo diferente. A tensão limite anteriormente encontrada de 16Pa não foi suficiente para manter o cisalhamento. Portanto, outros valores de tensão foram impostos e seu comportamento monitorado ao longo dos 36.000s descritos anteriormente. Como pode-se ver na Figura 22c, a nova tensão limite aumentou para 30Pa.

A partir da tensão limite encontrada para as pastas com diferentes concentrações, pôde-se tentar modelar o comportamento dos sistemas. O modelo utilizado foi o modelo de Herschel-Bulkley, para todas as concentrações. A Figura 24 mostra o ajuste obtido ao modelo proposto.

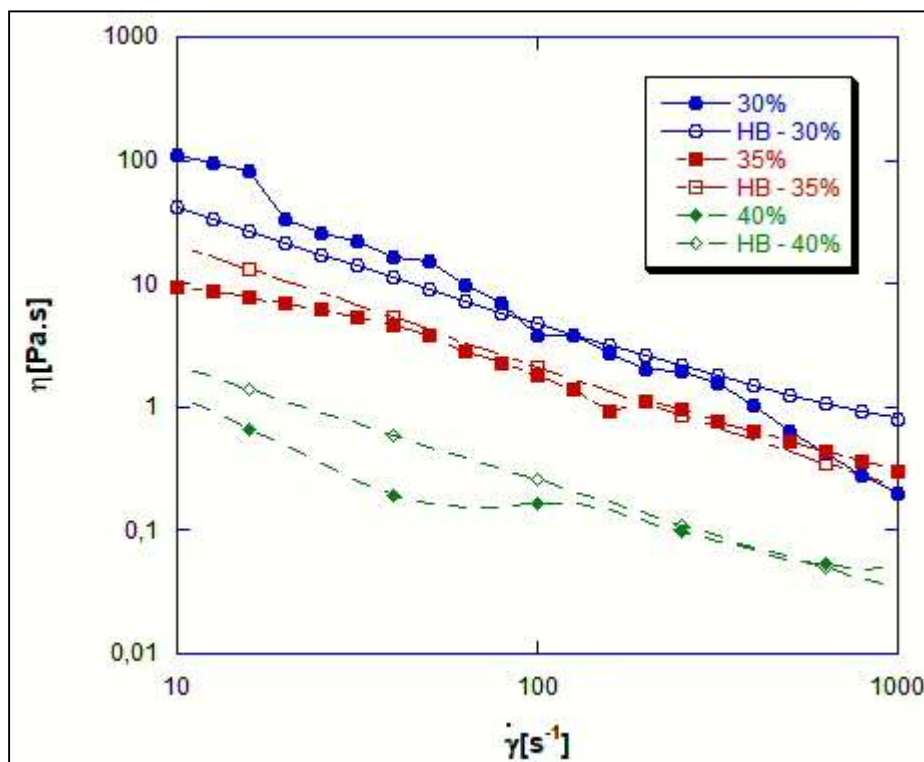


Figura 24 - Curvas de escoamento e modelos aplicados as concentrações de 30%, 35% e 40% de THF em massa.

Os parâmetros encontrados podem ser vistos na Tabela 6. As pastas de hidratos apresentaram um comportamento viscoplástico. Os valores encontrados para os índices de consistência (k) e os índices de potência (n) para as concentrações foram obtidos a partir do conjunto de dados que representou a curva de escoamento no sentido decrescente dos testes, ou seja, da taxa de cisalhamento igual a 1000s^{-1} à taxa de cisalhamento igual a 10s^{-1} , e a tensão limite utilizada foi a encontrada nos testes de tensão constante.

Ainda, o valor R^2 é o coeficiente de determinação que se constitui em um grau percentual da qualidade de ajuste de um modelo. Ele mensura a relação existente entre a variável dependente e as variáveis independentes, indicando a variação percentual explicada pela regressão representa da variação total. O valor de R^2 varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue ilustrar os valores observados. Quanto maior o R^2 , melhor ele se ajusta ao modelo.

Tabela 6 – Parâmetros dos modelos utilizados no ajuste de curva.

Modelo Herschel-Bulkley (HB)			
Concentração de THF em massa (%)	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²
30	1,5	0,8	0,95
35	3,2	0,3	0,94
40	3	0,25	0,95

4.2

Pastas de Hidratos de THF com adição de álcool

Nesta seção serão apresentados os testes reológicos das pastas de hidratos de THF com adição de álcool, para avaliar o efeito de diferentes tipos de álcool na formação de hidratos. São três álcoois utilizados: o monoetilenoglicol, o etanol e o isopropanol. Serão analisadas as influências dos três na formação da pasta de hidratos apenas na concentração de 30%, pois é a pasta apresentada na seção anterior com a maior proporção de hidratos em massa.

A geometria utilizada em todos os testes foi a de cilindros concêntricos com ranhuras do reômetro MCR301/501. O mesmo método de executar os testes foi seguido, para que a única variável a ser introduzida no sistema fosse o inibidor. A temperatura utilizada em todos os testes foi de 1°C, com as amostras sendo preparadas manualmente. Os álcoois foram transferidos com o auxílio de uma seringa de plástico. O tempo de estabilização de temperatura foi igual a 60min, sendo introduzida uma perturbação, a passagem de uma haste com algodão na posta na borda da geometria para induzir o aparecimento de cristais de hidratos, aos 55min desta etapa de estabilização da temperatura.

A Figura 25 apresenta os resultados dos testes de taxa de cisalhamento constante e igual a 500s⁻¹, na temperatura de 1°C. Foram utilizadas as seguintes concentrações em massa de álcool: 0,2%, 0,5%, 0,75%, 1%, 1,25%, 2% e 5% em massa da amostra. Em relação a massa de água das amostras as concentrações de álcool são: 0,29%, 0,71%, 1,07%, 1,43%, 1,79%, 2,86% e 7,14% respectivamente.

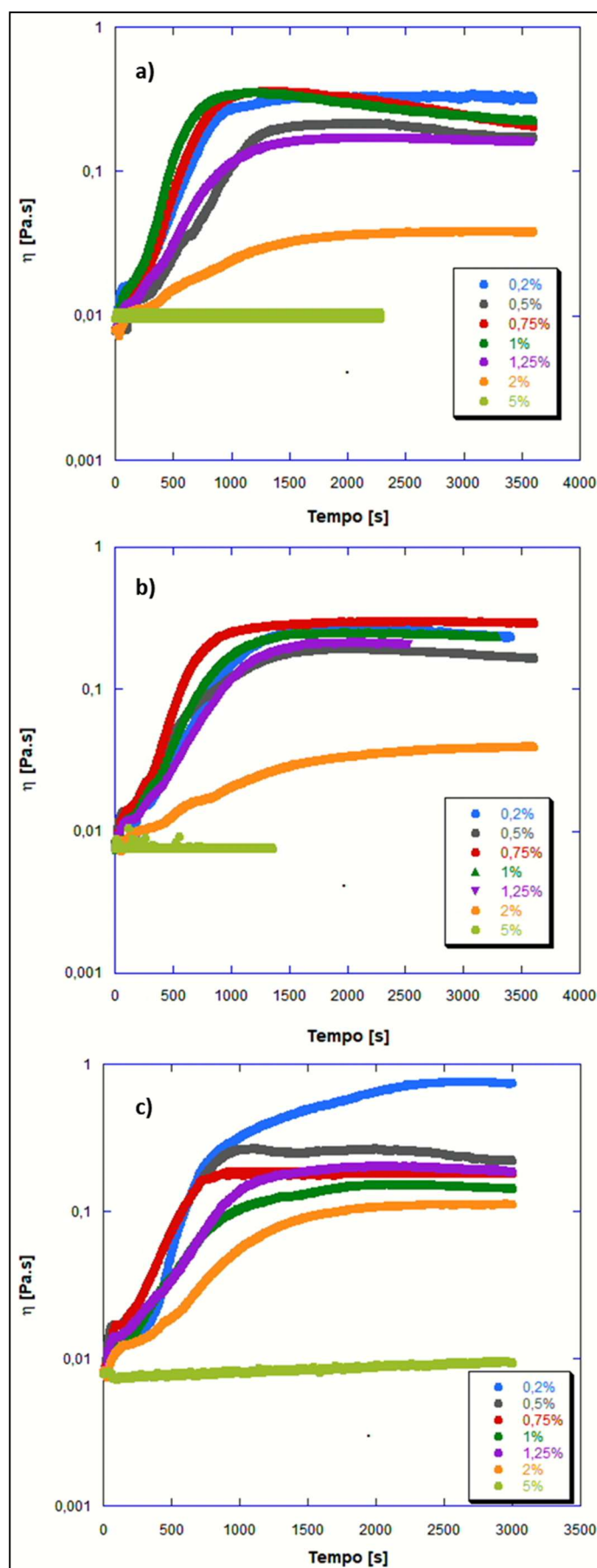


Figura 25 - Teste de cisalhamento constante para os álcoois: a) monoetilenoglicol, b) etanol e c) isopropanol.

Esperava-se uma queda da viscosidade à medida que a concentração de álcool fosse aumentando, mas tal fato não ocorreu nos testes. Observa-se que entre as concentrações de 0,2% e 0,5%, e entre 2% e 5% o comportamento de fato ocorreu, isto é, houve uma queda da viscosidade com o aumento da concentração de álcool (Fig. 25). Todavia, nas concentrações intermediárias (0,75%, 1%, 1,25%), principalmente para o monoetilenoglicol e isopropanol um efeito singular apareceu nos resultados, com a viscosidade aumentando à medida que a concentração de álcool aumentou.

Uma possível causa de estar ocorrendo esse fenômeno nos testes reológicos pode ser descrito, em parte, pelo fenômeno de contração volumétrica, obtido quando se mistura álcool e água. Em determinadas proporções quando água e álcool são misturados, a soma total dos seus volumes não é igual à soma dos seus volumes parciais. Na mistura de água e álcool, o volume diminui porque as moléculas das substâncias envolvidas se reorganizam, formando ligações de hidrogênio que diminuem a distância entre elas, afetando alguns parâmetros reológicos, tais como: viscosidade, módulo viscoso, módulo elástico e tensão limite de escoamento, conforme encontrado nos trabalhos de Nakanishi (1960), Jiménez, Manrique e Martínez (2004) e Herraes e Belda (2006).

A Figura 26 apresenta de forma resumida os testes de cisalhamento constante (500s^{-1}) na temperatura de 1°C apresentados na Figura 25. Os pontos representam o valor da viscosidade em regime permanente, ou seja, foram determinados próximos ao final de cada teste de cada sistema (água mais THF e álcool), indicando que a influência da contração volumétrica seria mais forte para o etanol do que para os demais álcoois. O monoetilenoglicol apresentou uma variação intermediária, ao passo que o isopropanol apresenta uma variação mais suave. Além disso, a eficiência de cada álcool na mitigação na formação de hidratos muda de acordo com a concentração de cada um, sendo que em concentrações iguais a 5% em massa de álcool não ocorre mais formação de hidratos, evidenciando a eficácia desses inibidores.

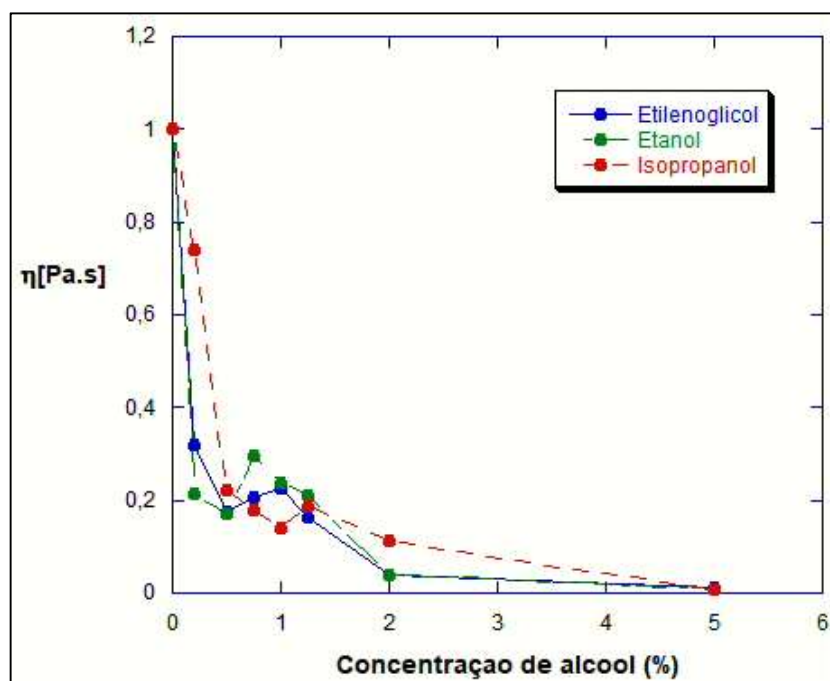


Figura 26 – Valor da viscosidade x concentração de álcool.

A Figura 27 mostra a evolução da temperatura ao longo do tempo para as concentrações utilizadas, tendo como base apenas o monoetilenoglicol. Pode-se perceber que existe a mesma tendência da Figura 26, onde algumas concentrações apresentaram picos de temperatura em ordem diferentes, por exemplo a concentração de 1% em massa de monoetilenoglicol apresentou um valor de pico de temperatura maior que as concentrações de 0,5% e 0,75%. Além do possível efeito da contração volumétrica nessa concentração, pode-se concluir que o processo formação de hidratos também foi afetado, sendo outra possível causa no desvio da tendência de redução da viscosidade.

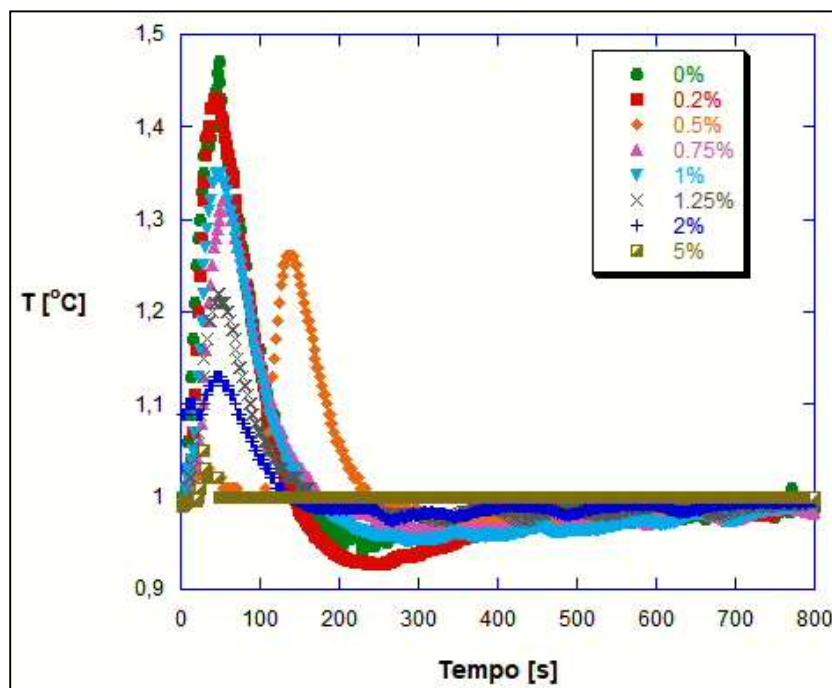


Figura 27 – Resumo da temperatura ao longo do tempo para o monoetilenoglicol.

A Tabela 7 apresenta a distribuição de temperatura máxima, ou de pico, em função da concentração e tipo de álcool utilizado. Os dados corroboram com as Figuras 26 e 27, com as devidas variações e com a temperatura final muito próxima a temperatura de teste (1°C), inclusive podendo ser comparada com a temperatura encontrada nos testes de dissipação viscosa.

Tabela 7 – Picos de temperatura das concentrações de álcool.

Temperatura de Pico [°C]								
Álcool	Concentração (%)							
	0	0,2	0,5	0,75	1	1,25	2	5
Monoetilenoglicol	1.45	1.42	1.26	1.32	1.34	1.22	1.14	1.04
Etanol		1.41	1.27	1.29	1.26	1.22	1.17	1.04
Isopropanol		1.4	1.35	1.31	1.26	1.19	1.2	1.03

Diante das muitas possibilidades de se estudar reologicamente os diferentes sistemas com álcool, duas concentrações foram escolhidas e seus resultados serão apresentados a seguir, são elas: 0,2% e 2% em massa. A primeira se aproxima dos sistemas sem adição de álcool, mas já apresenta variação, e a segunda por reduzirem bastante a formação de hidratos de tal maneira a conseguir mitigá-los fortemente, conforme pode ser visto na Figura 28.

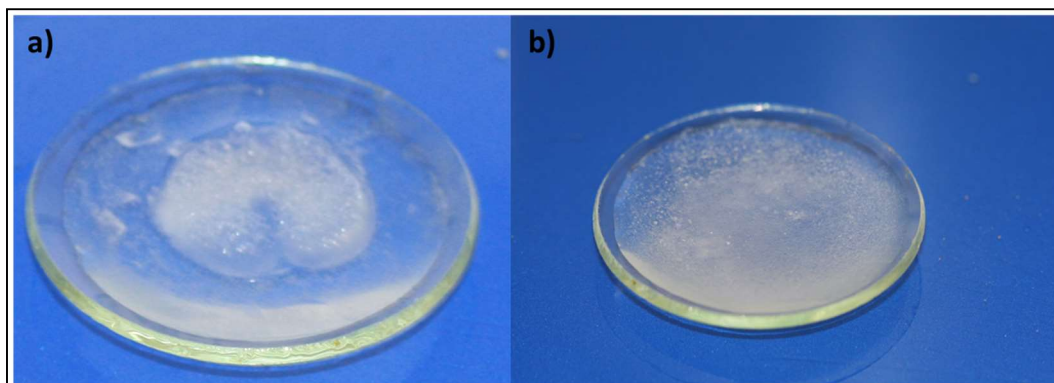


Figura 28 - Hidratos de THF com: (a) 0,2% e (b) 2% de isopropanol em massa.

Na Figura 28a está apresentada a estrutura de uma pasta de hidratos com a adição de 0,2% em massa de isopropanol. Pode-se ver claramente que apesar de um percentual muito pequeno de álcool inserido na amostra, existe uma grande quantidade de líquido e a pasta não apresenta uma característica muito estruturada, como na Figura 12a, já que a base do sistema contém 30% de THF. Por sua vez, na Figura 28b, pode-se perceber que o sistema é basicamente gelificado com uma dispersão grande de cristais de hidratos de THF.

A Figura 29 mostra as curvas de escoamento. A sequência para executar os testes foi a seguinte: não houve a necessidade de uma etapa preliminar, os testes iniciaram a uma taxa de cisalhamento de 1000s^{-1} até 1s^{-1} , com exceção para o etanol na concentração de 0,2% em massa, onde a menor taxa aplicada foi de 10s^{-1} (Figura 29b). O intervalo de tempo aplicado para cada ponto foi de 1800s. O objetivo de se iniciar os testes a partir de uma taxa mais alta foi de facilitar a formação de hidratos e homogeneizar a amostra rapidamente.

No mesmo teste e com a mesma amostra, foi executada uma outra curva de escoamento no sentido oposto, ou seja, das taxas mais baixas para as taxas mais altas. A intenção era verificar a existência de uma histerese entre as curvas, uma vez que existe uma dependência entre a taxa de cisalhamento e a aglomeração/quebra dos cristais de hidratos.

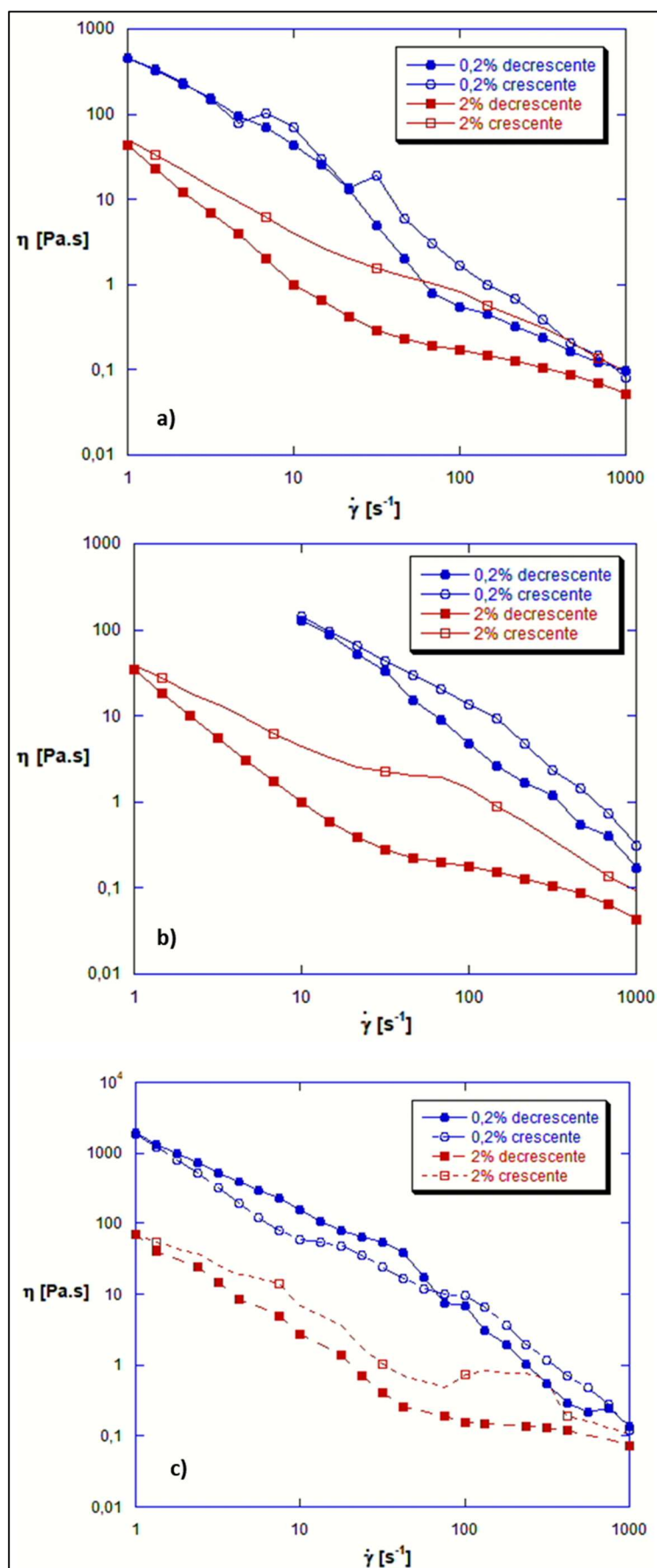


Figura 29 - Curvas de escoamento para os álcoois: a) monoetilenoglicol, b) etanol, c) isopropanol.

Pode-se notar que realmente houve uma diferença nos resultados dos três álcoois estudados. O sentido do teste com uma taxa de cisalhamento decrescente apresentou valores de viscosidade menores que as taxas crescentes, com exceção da concentração de 0,2% em massa de isopropanol a partir de 141s^{-1} .

Assim como na pasta de hidratos sem a adição de álcool, observou-se que o histórico de cisalhamento interfere nos resultados. O processo de quebra e aglomeração dos cristais de hidratos também foi observado nestas pastas. As pastas de hidratos formadas com adição de álcool apresentaram um comportamento pseudoplástico, isto é, com o aumento da taxa de cisalhamento houve uma diminuição do valor da viscosidade.

Testes de varredura de tensão foram executados para tais concentrações, mas como existe uma diferença muito grande na viscosidade dos sistemas, duas faixas de tensões foram utilizadas. Para a concentração de 0,2% a faixa de tensão variou de 10Pa a 1000Pa. Para a concentração de 2% a faixa de tensão utilizada foi de 1Pa a 100Pa, em todos os testes de varredura de tensão a frequência utilizada foi de 1Hz, sempre com a temperatura de 1°C .

Outro detalhe importante é quanto a formação da pasta de hidratos. Foi aplicado um cisalhamento constante e igual a 500s^{-1} , baseado nos testes mostrados anteriormente durante um intervalo de tempo de 2500s até se conseguir a homogeneidade do sistema.

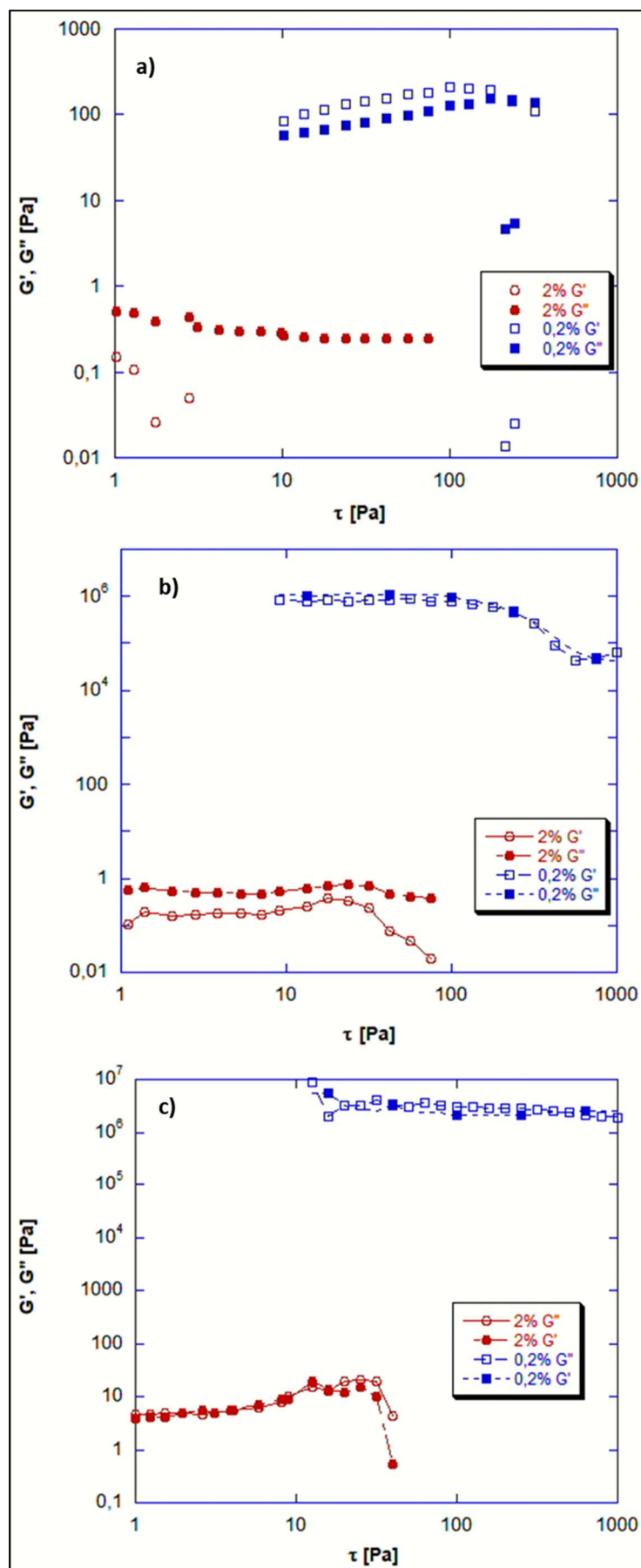


Figura 30 – Testes de varredura de tensão: a) monoetilenoglicol, b) etanol, c) isopropanol.

A Figura 30 representa os testes de varredura de tensão dos álcoois estudados. Como pode ser visto pouca informação pode ser extraída. A concentração de 2% em massa apresenta módulos elástico e viscoso bem pequeno em relação às amostras com 0,2% de álcool.

Nas amostras com 0,2% em massa os valores dos módulos viscoso e elástico são muito próximos para o etanol e isopropanol. Para o monoetilenoglicol existe uma pequena região de onde o módulo viscoso é menor que o módulo elástico. Entretanto, claramente nas pastas com os três álcoois utilizados numa concentração mais baixa (0,2% em massa), os níveis dos módulo elástico e módulo viscoso são bem maiores do que apresentados na concentração mais alta (2% em massa).

Testes de tensão constante (*creep*), foram executados com base nos valores dos sistemas sem álcool para as concentrações de 0,2% em massa. Para a concentração de 2% um valor bem mais baixo foi inicialmente aplicado, com o propósito de identificar a tensão limite de escoamento nos sistemas estudados. Os resultados são mostrados na Figura 31.

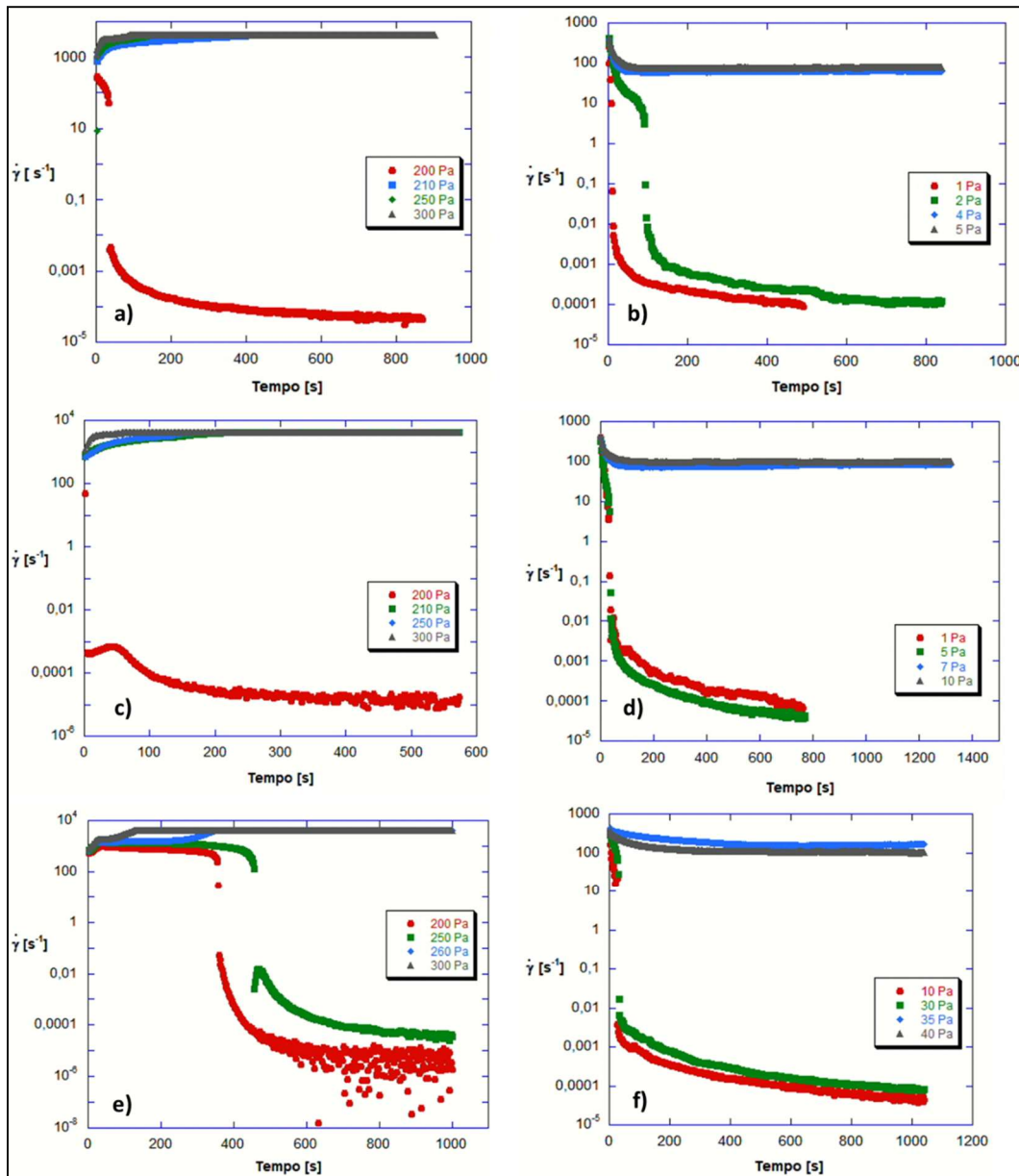


Figura 31 – Testes de tensão constante para: a) monoetilenoglicol 0,2%; b) monoetilenoglicol 2%; c) etanol 0,2%; d) etanol 2%; e) isopropanol 0,2%; f) isopropanol 2%.

Assim como os demais testes apresentados, antes do início do teste de tensão constante, foi executada uma etapa de pré-cisalhamento constante a uma taxa de 500s^{-1} , durante 2500s, na temperatura de 1°C , para formação e homogeneização da pasta de hidratos. Portanto, os testes apresentados têm seu início com a pasta de hidratos já formada.

Para cada tensão imposta um novo teste foi executado com uma nova amostra. Na tabela 8 pode-se ver um resumo dos valores encontrados para cada concentração de álcool utilizada na Figura 31.

Tabela 8 – Tensão limite para cada concentração e tipo de álcool.

% de Álcool			
Álcool	0 (sem álcool)	0,2	2
	Tensão Limite (Pa)		
Monoetilenoglicol	415	210	3
Etanol		210	7
Isopropanol		260	35

Os valores encontrados para a tensão limite de escoamento para as concentrações de 0,2% em massa de álcool apontam para uma boa redução do valor encontrado para sistemas sem álcool (415Pa), já para as concentrações de 2% em massa de álcool o valor encontrado é muito menor, mostrando a eficácia da utilização de tais inibidores termodinâmicos, conforme visto na Tabela 8.

4.3 Pastas de hidratos de THF a alta pressão

Nesta seção serão apresentados os resultados dos testes reológicos concebidos na célula de pressão do reômetro Haake Mars III. Inicialmente serão apresentados alguns resultados preliminares envolvendo a calibração da célula e aferição do torque mínimo e depois os resultados de pastas de hidratos sobre pressão em algumas concentrações de THF.

4.3.1

Testes preliminares/calibração

O primeiro teste a ser apresentado é o teste de definição da separação ótima (*optimal gap*) entre a tampa da célula de pressão e o ímã que fica na geometria a ser acoplada no reômetro. Essa folga axial ideal entre o magneto externo e a tampa da célula de pressão pode ser diferente para cada configuração de célula de pressão e pode mudar durante o período de uso, basicamente porque as propriedades dos ímãs podem mudar devido a influências térmicas e mecânicas. Os valores ótimos de folga mostrados na tabela apresentada na Figura 32 a seguir são fornecidos pelo fabricante da célula de pressão apenas para comparação com os valores determinados no presente trabalho.

Model	Part number	Average optimal gap
D75/300 H	222-1566	1 mm
D75/300 Hastelloy	222-2076	3 mm
D100/200	222-1405	3 mm
D170/300 Hastelloy	222-2179	3 mm
D400/300 with small magnetic coupling	222-1706	5.5 mm
D400/300 with large magnetic coupling	222-1706	3 mm

Figura 32 – Valores de gap médio para diferentes células de pressão. Fonte: Thermo Scientific – manual D400/300, pág. 78.

A célula de pressão utilizada nos testes foi a D400/300 com acoplamento magnético grande, sendo encontrado no manual como folga ideal a distância de 3mm. A dependência do torque (M) em função da separação (h) é determinada por um teste de rampa axial. Escolhe-se o valor igual a 0,1mm para o valor inicial da rampa axial, isto porque o software irá controlar automaticamente o levantamento para a distância especificada para o valor final da rampa, no caso deste teste o valor de 10,0 mm. Outra observação importante é que o teste deve conter um número elevado de pontos, sendo que o manual sugere, 10.000 (dez mil pontos), com uma velocidade angular de $1,0 \text{ min}^{-1}$.

A Figura 33 mostra a força normal (F_n) em função da variação da folga (h). A partir deste gráfico, o valor de separação ótima é determinado como sendo o menor valor de separação no qual a variação seja baixa. Este valor de intervalo deve ser semelhante ao valor médio (para a configuração atual) listado na Figura 32 fornecida pelo fabricante.

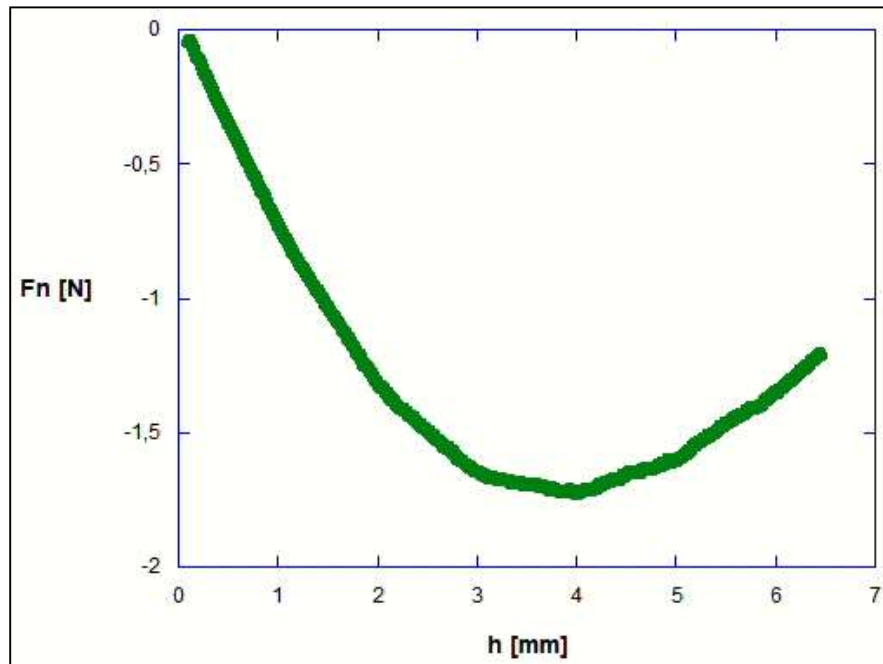


Figura 33 – Teste de ajuste de separação entre acoplamento e a tampa da célula de pressão.

Nos dados mostrados na Figura 33, a curva tem uma inclinação muito acentuada para valores de intervalo entre 0 mm e 3 mm, e entre 3 mm e 4 mm a variação torna-se menos acentuada. Foram executados três testes com resultados praticamente iguais, a folga ideal é de aproximadamente 3,4 mm, esta é a menor folga na qual a variação é pequena, tendendo a ficar com um valor constante entre medições sucessivas. Após os 4 mm a inclinação da curva volta a ficar acentuada, invertendo a sua direção.

Esta informação de separação ótima deve ser inserida nas configurações da geometria no programa do reômetro, para que em todos os testes essa separação possa ser automaticamente carregada.

Devido às imperfeições microscópicas mecânicas em um rolamento, o atrito de qualquer rolamento nunca será completamente constante ao longo de uma revolução. Como resultado, um ruído periódico pode aparecer nos dados quando uma amostra de baixa viscosidade é medida em rotação. Esta fricção angular depende da posição (estática) do rolamento mecânico da célula de pressão, podendo ser determinada usando a rotina de calibração de um controle de micro tensão ou, em inglês, *Micro Stress Control* (MSC) no programa do reômetro e automaticamente compensada pelo mesmo.

Para esta calibração o valor ótimo de folga deve ser determinado e inserido no programa do reômetro, o valor de inércia deve ser determinado e gravado. O imã interno deve ser montado no rotor e o rotor deve ser montado na célula de pressão com os rolamentos devidamente lubrificados. Para a calibração MSC, a célula de pressão deve estar vazia, isto é, não deve estar preenchida com uma amostra.

A calibração MSC é realizada usando uma velocidade angular muito baixa. O atrito do rolamento medido com a calibração do MSC está relacionado ao atrito estático em repouso, sendo este o atrito dominante em velocidades angulares muito baixas. Para velocidades angulares mais altas, o atrito dinâmico torna-se a parte dominante.

A correção de atrito, conforme determinado anteriormente, contém as informações sobre o atrito dinâmico do rolamento da safira em combinação com a base da amostra utilizada. Portanto, é importante que a determinação da correção de fricção seja repetida quando amostras de um tipo diferente forem utilizadas. Por exemplo, a correção de atrito para um fluido base-óleo será diferente daquela para uma solução de um fluido base-água.

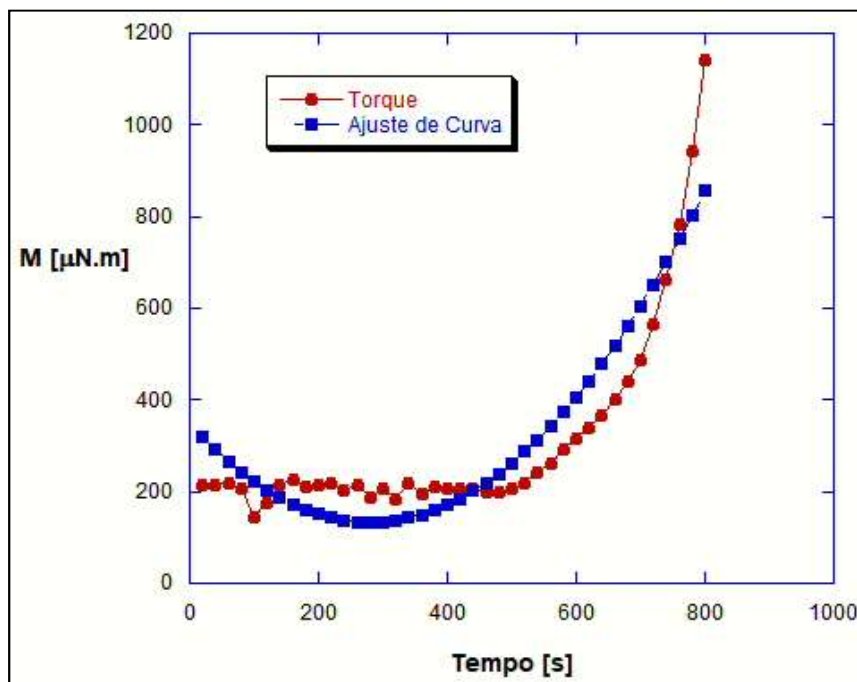


Figura 34 – Teste de controle de micro tensão da célula de pressão.

A Figura 34 mostra o resultado dos testes executados com água nos rolamentos da safira. Uma função de ajuste de curva precisa ser definida, esta é fornecida pelo programa de análise de dados do reômetro e seus parâmetro de uma função quadrada são: $a = 0,0027$; $b = -1.521$ e $c = 347,5$. Os valores dos parâmetros são inseridos no programa do reômetro, na parte que cabe ao MSC da geometria em questão, no caso Z37.

Os resultados dos testes são representados pela curva do Torque, enquanto o ajuste efetuado com os parâmetros acima é representado na Figura 34 como “Ajuste de Curva”, um R^2 também foi calculado, dando um valor de 0,9211, mostrando a eficácia do ajuste.

O manual da célula de pressão recomenda executar o teste uma segunda vez, diretamente após a primeira execução e sem alterar nenhum parâmetro na configuração do teste. O motivo para isto é que o lubrificante pode ser forçado para fora dos rolamentos de safira, basicamente devido a forças centrífugas, aumentando, assim, o atrito do rolamento e alterando o resultado da medição da determinação de atrito.

Ao executar o teste uma segunda vez e comparar os dados de torque da segunda medição com os da primeira medição, pode ser constatado se o lubrificante, no caso a água, foi forçado a sair do rolamento, quando os dados de torque do segundo teste forem maiores que o do primeiro teste.

Um segundo teste foi realizado e a diferença entre os dois foi pequena o suficiente para comprovar que de fato a água não saiu dos rolamentos da célula de pressão, conforme pode ser visto na Figura 35.

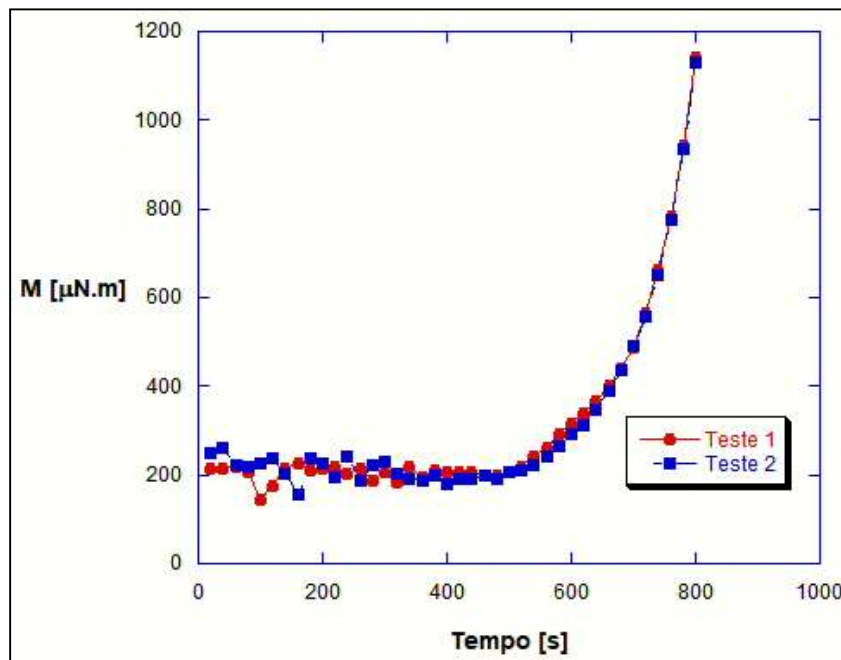


Figura 35 – Testes de controle de micro tensão da célula de pressão.

Após as calibrações iniciais, um teste introdutório foi executado para verificar a inércia do acoplamento magnético externo com o acoplamento magnético interno da célula de pressão sobre as amostras. Foram utilizando três óleos, abaixo listados:

- Shell Morlina S2 BL 10 - família de óleos especiais de baixa viscosidade, de base mineral refinada misturada com aditivos livres de zinco, especialmente desenvolvidos para aplicações de altas rotações (Folha de Dados Técnica – Shell Morlina S2 BL 10, v1).
- Shell Morlina S2 B 150 – é um óleo de alto desempenho designado para promover máxima proteção contra a corrosão, empregado em sistemas de circulação de óleo, mancais industriais e outras aplicações. É composto por uma blenda de alta qualidade, com solventes refinados que promovem boa separação da água e liberação de ar (Folha de Dados Técnica – Shell Morlina S2 B 150, v2).
- OP 600 – um óleo padrão utilizado no laboratório.

A Figura 36 abaixo apresenta os resultados dos testes de curva de escoamento de tais óleos. Os testes foram executados a 20°C com a taxa de

cisalhamento variando entre 1s^{-1} e 100s^{-1} para poder varrer uma grande faixa de valores.

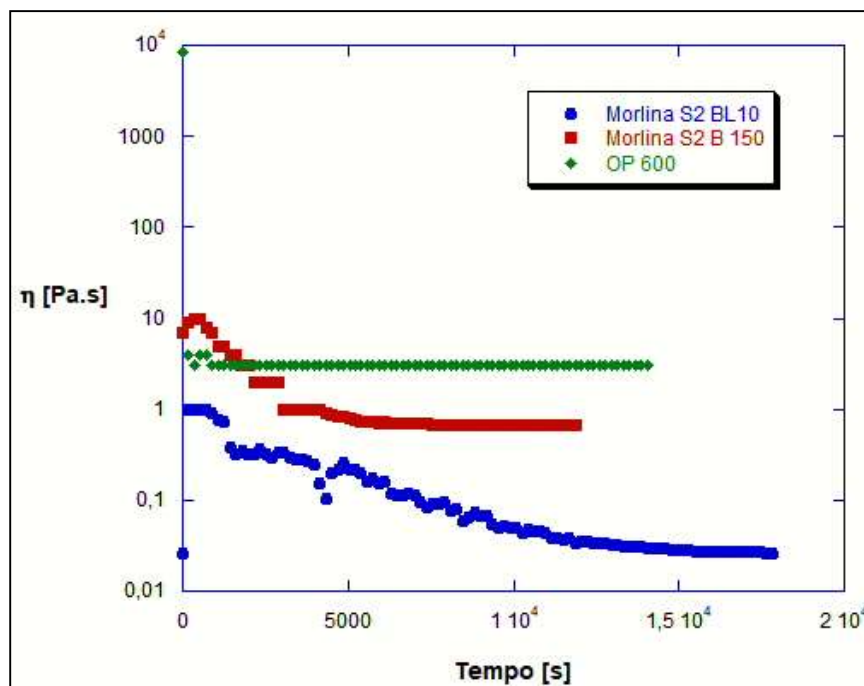


Figura 36 – Viscosidade em função do tempo dos óleos.

Como pode ser visto na Figura 36, os óleos apresentam um comportamento Newtoniano, como esperado, convergindo para um valor de viscosidade constante ao longo do tempo. Quanto mais viscoso o óleo, mais rapidamente foi convergido o valor na célula de pressão. A grande dificuldade em se obter o valor constante de viscosidade para o Shell Morlina S2 BL10 é justamente devido a sua baixa viscosidade de $0,02\text{ Pa.s}$ a 20°C (SILVA, 2014), atrapalhando a sua medição em tal célula de pressão.

Uma informação muito importante derivada destes testes é o torque, porque é o que vai ser efetivamente transferido pelo acoplamento magnético para a geometria dentro da célula de pressão e, deste ponto, para as amostras. Assim, dos mesmos testes, a Figura 37 foi elaborada com o objetivo de visualizar a partir de que torque as medidas tornam-se confiáveis.

Como pode ser visto, a viscosidade também fica constante rapidamente para óleos mais viscosos, como o Morlina S2 B 150 e OP 600, já para o óleo menos viscoso, o Morlina S2 BL 10, pode-se perceber que existe um valor a partir

do qual a viscosidade fica constante, esse valor é de aproximadamente $800\mu\text{N.m}$, para todos os óleos estudados.

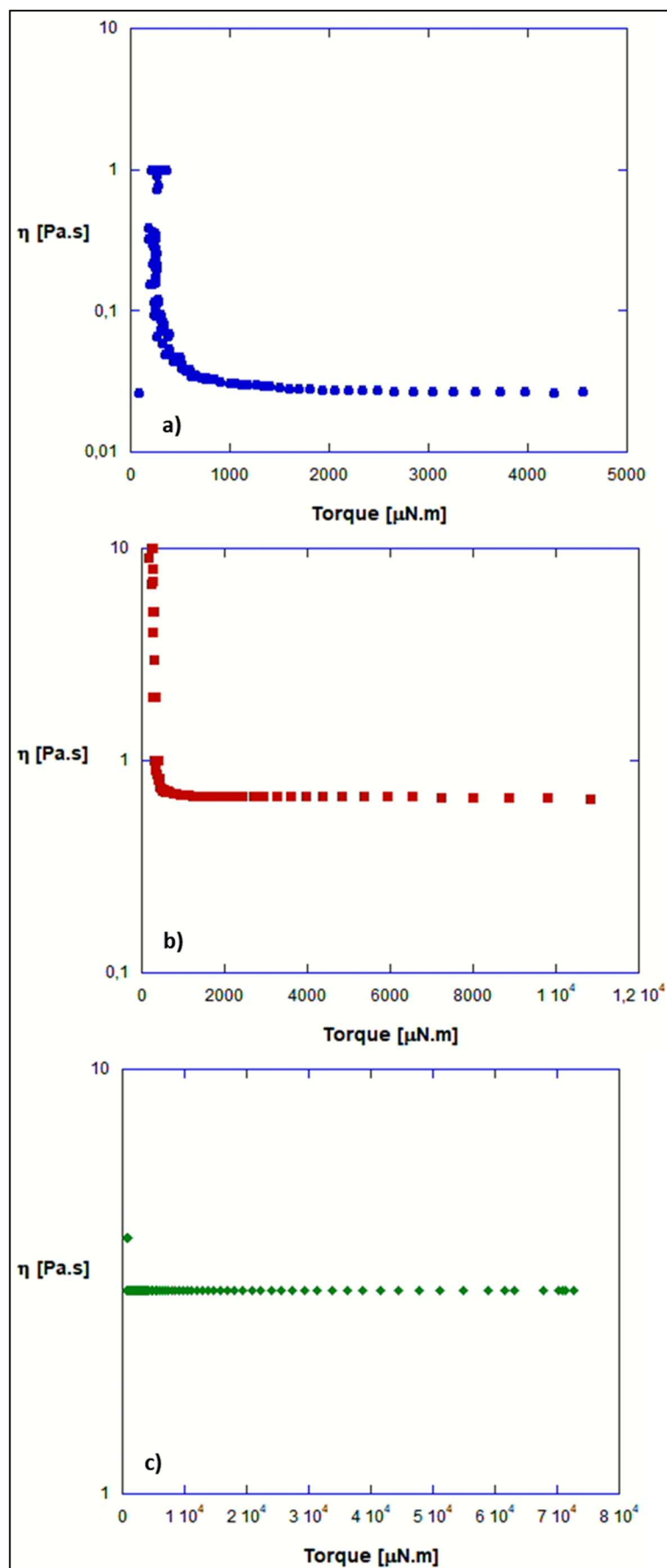


Figura 37 - Viscosidade em função do torque para: a) Morlina S2 BL10; b) Morlina S2 B 150; e c) OP 600 a 20°C.

A determinação do torque mínimo confiável é de extrema importância, uma vez que no trabalho a ser desenvolvido, utilizando a célula de pressão, será com amostras que começarão com baixíssima viscosidade e, a partir de um dado momento, quando os primeiros hidratos surgem na amostra é que os valores de viscosidade aumentam.

Com o torque mínimo definido e o máximo fornecido pelo manual da célula de pressão como 20 N.cm, ou como unidade básica neste trabalho, 200.000 $\mu\text{N.m}$, a célula de pressão pôde ser testada com pressões acima da pressão atmosférica. Inicialmente foi escolhido o óleo Morlina S2 B 150 e três pressões, 5bar, 20bar e 50bar. Basicamente a escolha pelo Morlina S2 B 150 se deu pelo valor de viscosidade intermediário entre os óleos aqui estudados.

O gás utilizado para pressurizar a célula de pressão foi o nitrogênio, fornecido pela White Martins, com grau 4.6, ou seja, com pureza mínima de 99,996%, cilindro de 1m³.

A Figura 38 retrata os resultados das medidas em tais condições. Os testes foram programados da seguinte maneira: a taxa de cisalhamento variando entre 10s⁻¹ e 1000s⁻¹, a 20°C e 5400s como limite de tempo. Conforme a pressão foi aumentando, o valor de viscosidade também aumentou, conforme esperado.

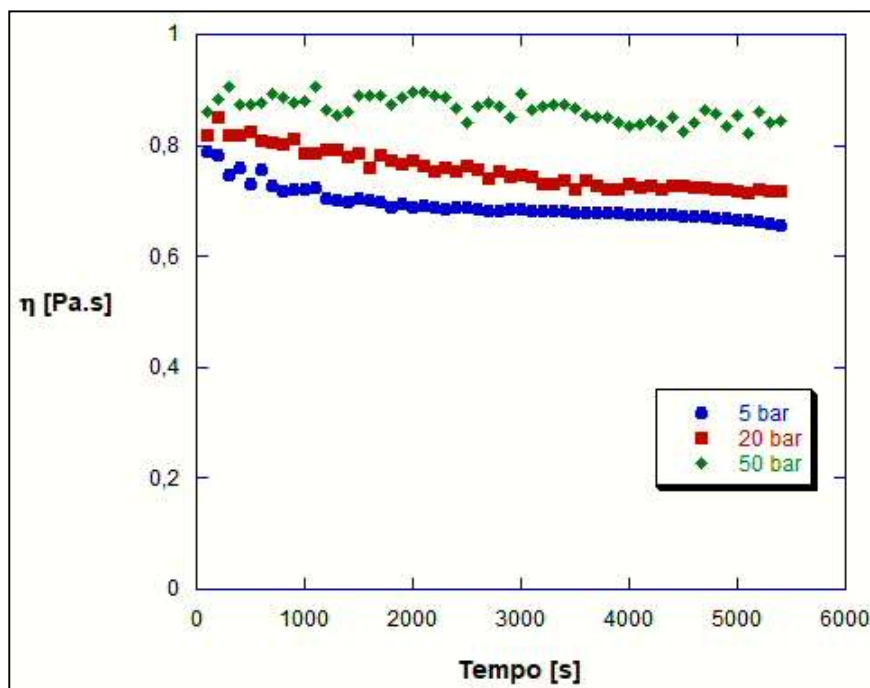


Figura 38 – Morlina S2 B 150 em diferentes pressões e 20°C.

4.3.2 Testes com THF

Os testes com THF envolveram as concentrações de 30%, 40% e 50% de THF em massa. Primeiramente foram feitos testes com a concentração de 30% de THF e água para definir o tempo de estabilização da temperatura. A célula de pressão durante os testes fica totalmente lacrada, sendo inviável desestabilizar a amostra para induzir a formação de hidratos, assim, a taxa de sub-resfriamento passa a ser a principal variável para a formação de hidratos. Todos os testes executados na célula de pressão foram realizados com o volume constante.

O controle de temperatura na célula de pressão não está disponível. Assim, um banho termostático foi utilizado para manter a temperatura interna da célula de pressão em 1°C. Um composto de água e monoetilenoglicol na proporção de 9:1, respectivamente, foi utilizado para evitar que, ao utilizar temperaturas abaixo de 0°C, o fluido congelasse no banho e/ou nas mangueiras de circulação.

O composto de água e monoetilenoglicol sai do banho por meio de uma mangueira e circula numa espécie de camisa ao redor da célula de pressão. A perda de calor entre a mangueira e o ambiente faz com que a temperatura selecionada no banho termostático seja bem inferior à da desejada no interior da célula de pressão (Fig. 39a). Foi utilizado um termopar manual digital da marca Minipa, modelo MT 520 para aferir a temperatura no interior da célula de pressão, como mostrado na Figura 39b.



Figura 39 – a) Temperatura no banho termostático; b) Temperatura no termopar.

A temperatura selecionada no banho termostático foi de $-0,6^{\circ}\text{C}$ (menos zero vírgula seis graus Celsius), proporcionando uma temperatura no interior da célula de pressão no final do teste de $1^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. A Figura 40 mostra a evolução da temperatura em função do tempo dentro da célula de pressão. Além de ter controlado o valor de temperatura, outro dado pôde ser determinado, o tempo de espera até o equilíbrio térmico. Inicialmente a amostra estava a 22°C e a

temperatura foi decaindo conforme a temperatura do banho diminuía, estabilizando em torno de 80min.

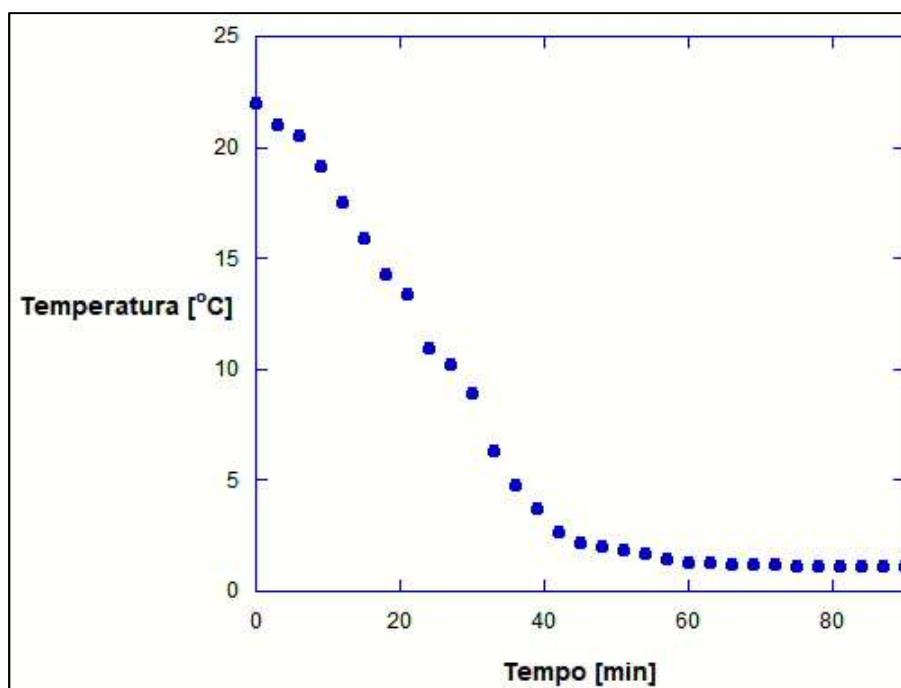


Figura 40 – Temperatura em função do tempo para amostra na célula de pressão.

Após a definição de tempo e temperatura, testes de taxa de cisalhamento constante foram realizados, tendo como parâmetros: 90min para estabilizar a temperatura das amostras e $-0,6^{\circ}\text{C}$ a temperatura do banho. A taxa de cisalhamento igual a 300s^{-1} foi escolhida para evitar efeitos de deslizamento na parede, além de proporcionar um torque maior que a taxa de cisalhamento de 100s^{-1} , por exemplo, evitando que os resultados, após a formação da pasta de hidratos ficassem na região de torque abaixo do confiável para o equipamento. Ressalta-se que a geometria utilizada é de parede lisa, pois não há geometria ranhurada disponível para a utilização na célula de pressão.

A Figura 41 mostra os resultados para a concentração de 30% de THF em massa. O gás utilizado para pressurizar também foi o mesmo nitrogênio. Os resultados indicam que quanto maior a pressão mais rapidamente o processo de formação de hidratos acontece, a exceção foi a apresentada na pressão de 10bar, onde houve uma formação de hidratos tão rápida quanto a pressão de 60bar, por exemplo. Porém, não há motivo aparente para este comportamento.

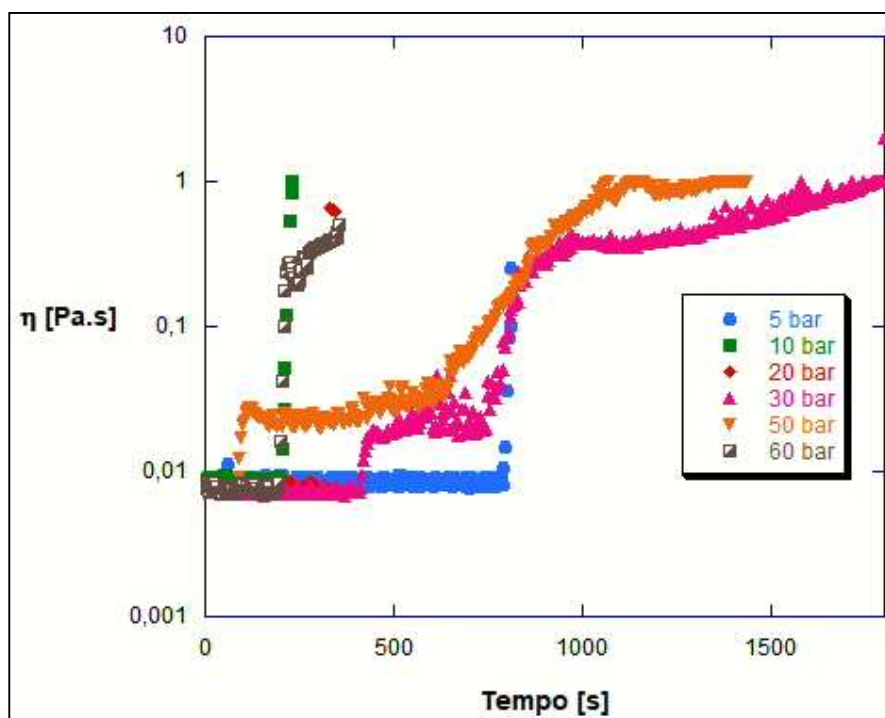


Figura 41 – Testes de cisalhamento constante em várias pressões para THF 30%.

Um resultado bastante relevante que pode ser constatado em todas as pressões foi o de que quando o valor de viscosidade foi aumentando com o tempo, durante o processo de formação de hidratos, houve um patamar onde o torque não foi mais transmitido ao acoplamento interno. Em outras palavras, o acoplamento externo começou a deslizar, fazendo com que as medidas caíssem e apresentassem variações. Tais medidas foram retiradas da Figura 41, mas um exemplo pode ser visto na Figura 42.

O valor médio de torque máximo que a célula de pressão é capaz de receber pelo acoplamento foi em torno de 70.000 $\mu\text{N.m}$, muito distante do valor fornecido pelo manual do fabricante de 200.000 $\mu\text{N.m}$. É importante observar também que o regime permanente não aconteceu em nenhuma situação.

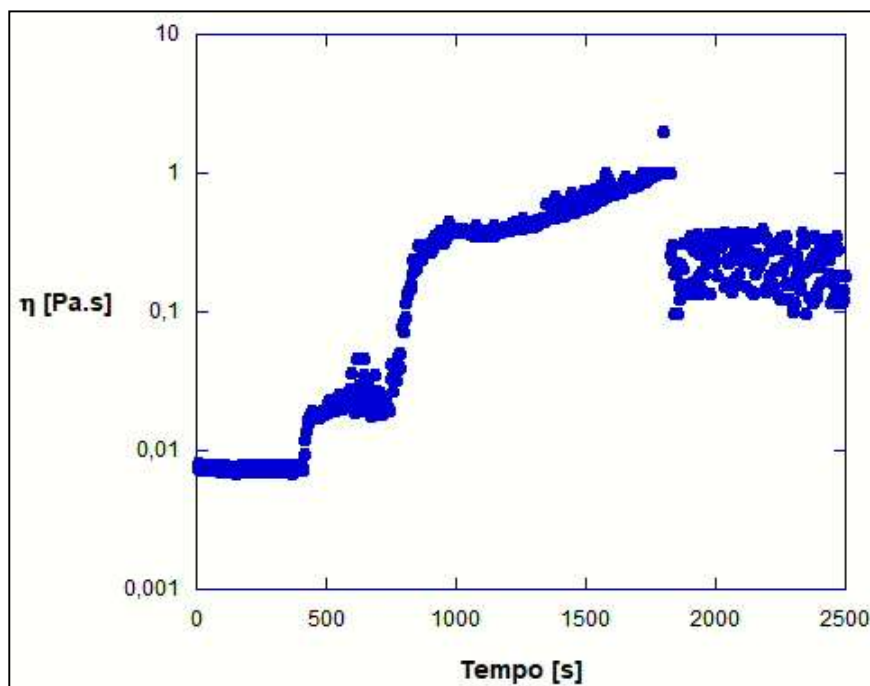


Figura 42 – Evolução viscosidade em função do tempo para THF 30%.

Na Figura 43 são apresentados os hidratos de THF na concentração de 30% em massa e nitrogênio formados na célula de pressão a uma pressão de 30bar. Pode-se perceber que a estrutura é bastante diferente dos hidratos apresentados nas Figuras 12 e 28. Além de apresentar um bloco coeso, a estrutura é mais esbranquiçada, e observa-se bolhas de nitrogênio saindo à medida que a estrutura vai dissolvendo.

Uma das razões possíveis para este tipo de estrutura é porque existe espaço disponível quando as moléculas de água formam as gaiolas para aprisionarem o THF, bem como as pequenas moléculas de gás N_2 tendem a preencher as cavidades menores e ajudar a formar a estrutura de hidrato Tipo II (Jamil *et al.*, 2018).



Figura 43 – Hidratos de THF 30% e nitrogênio a 30bar.

Após a verificação de que não seria possível estudar as pastas de com uma concentração em massa de 30% de THF no equipamento utilizado, devido ao limite superior de torque do reômetro, decidiu-se aumentar a concentração de THF. Assim, analisou-se o percentual em massa de THF de 40%, com o objetivo de obter uma pasta com uma dispersão maior de cristais, e, portanto, menos viscosa, permitindo que os testes fossem executados em sua totalidade.

As condições de testes foram as mesmas da concentração em massa de 30% de THF, ou seja, uma taxa de cisalhamento de 300s^{-1} , o banho com a temperatura estabelecida em $-0,6^{\circ}\text{C}$, mas as pressões utilizadas foram 10bar, 30bar, 50bar, 70bar, 90bar e 100bar, para agilizar o processo de aquisição de dados.

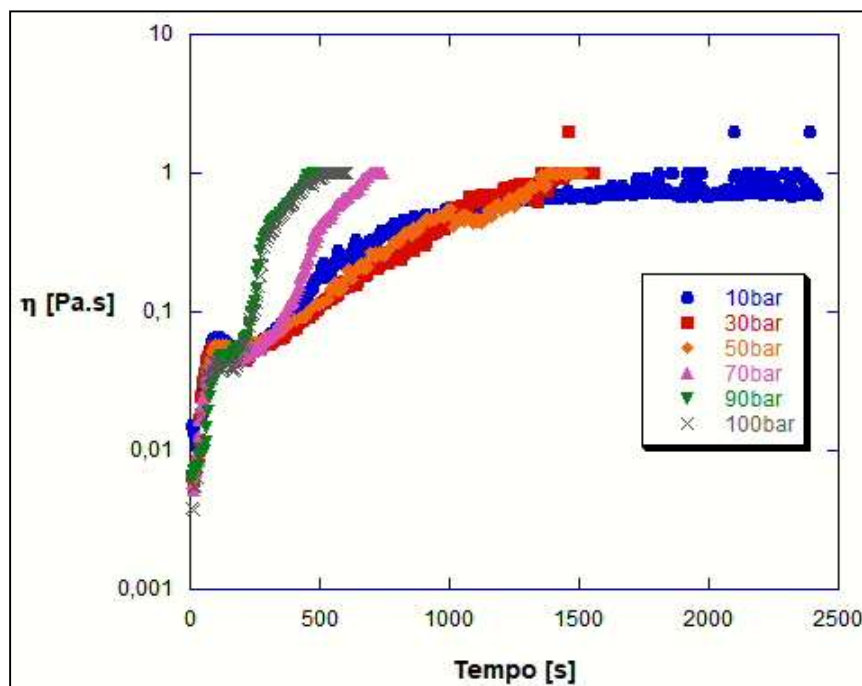


Figura 44 – Testes de cisalhamento constante em várias pressões para THF 40%.

A Figura 44 apresenta os resultados dos testes de taxa de cisalhamento constante. Como pode ser constatado a única pressão em que o teste pôde ser finalizado foi a pressão de 10 bar, para as demais pressões utilizadas o limite de transferência de torque entre o acoplamento magnético e célula de pressão foi atingido antes do regime permanente ser alcançado. Uma pequena tendência foi encontrada para essa concentração de THF em que, quanto maior a pressão, mais rapidamente o limite de transferência de torque é atingido, pois os hidratos se formam mais rapidamente e a aglomeração dos cristais fica mais intensa, impedindo o prosseguimento do teste.



Figura 45 – Hidratos de THF 40% e nitrogênio a 30bar.

A Figura 45 mostra a estrutura formada por hidratos de THF numa concentração de 40% e pressurizados com nitrogênio a 30bar. A estrutura apresenta grande semelhança com a estrutura encontrada na concentração de 30% de THF, mas com uma quantidade de líquido um pouco maior, devido ao excesso de THF maior. Este grande conglomerado sólido foi formado ao redor e acima da geometria, impedindo que os testes fossem executados dentro dos parâmetros estipulados.

Novamente decidiu-se aumentar a concentração em massa de THF, passando de 40% para 50%. As pressões utilizadas para os testes de cisalhamento constante foram 1.2bar (pressão atmosférica do laboratório), 10 bar, 30 bar, 50 bar, 70 bar e 100 bar.

A Figura 46 indica que, independentemente da pressão, todas os testes foram concluídos dentro do limite máximo de torque, além disso apresentaram uma boa estabilidade e concordância em termos de evolução dos resultados, ou seja, com o aumento da pressão pode-se notar um aumento no valor da viscosidade. Mais ainda, a curva de crescimento da viscosidade apresentou uma maior inclinação para pressões maiores.

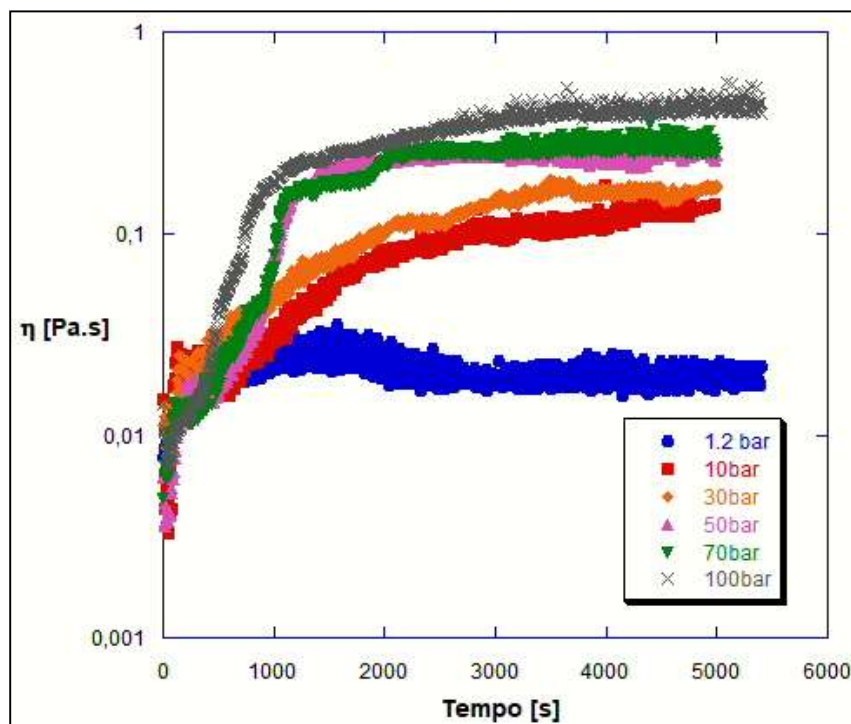


Figura 46 – Testes de cisalhamento constante em várias pressões para THF 50%.

Outra informação extraída da Figura 46 é que mesmo a pressão atmosférica do laboratório (1.2bar), houve uma formação de hidratos, mas com valor de viscosidade da pasta de hidratos final bem menor do que as pastas de hidratos formadas nas demais pressões.

A Figura 47 mostra a estrutura de hidratos formada na concentração de THF de 50%, pressurizada com nitrogênio a 30bar. Como pode ser visto, existe uma grande quantidade de líquido, dando uma aparência de material gelificado. Neste caso há excesso de THF, com uma dispersão grande de cristais de hidratos, e poucas estruturas aglomeradas, formando efetivamente uma pasta que pode ser analisada reologicamente nos equipamentos disponíveis.



Figura 47 – Hidratos de THF 50% e nitrogênio a 30bar.

Uma variável bastante importante a ser observada durante o teste é a pressão ao longo do teste. Muitos trabalhos na literatura a respeito da formação de hidratos mostram que durante o processo de formação de hidratos o valor da pressão diminui (BEHAR *et al.*, 1994; SINQUIN, PALERMO e PEYSSON, 2004; CAMARGO *et al.*, 2006; HORVAT *et al.*, 2012, STRAUME, *et al.*, 2016; RAO *et al.*, 2018; DING *et al.*, 2019). Assim, nos testes executados foi monitorada esta variável para acompanhar sua evolução no tempo (Fig. 48). Durante os testes a temperatura também foi variada para verificar a dissociação de hidratos e a estabilização da pressão, ainda servindo para verificar vazamentos na célula de pressão.

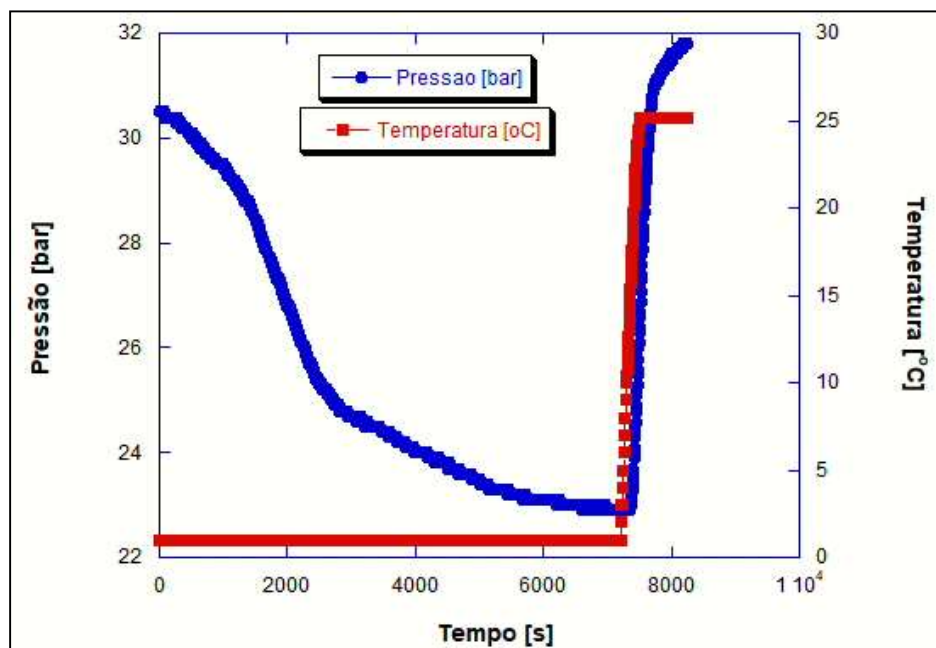


Figura 48 – Variação da pressão e da temperatura ao longo do tempo THF 50%.

Os resultados apresentados na Figura 48 representam os mesmos testes da Figura 46 com pressão a 30bar, com uma taxa de cisalhamento constante a $300s^{-1}$ e temperatura interna da célula de pressão de $1^{\circ}C$. Conforme o tempo foi evoluindo a pressão no interior da célula foi caindo, estabilizando próximo a 23bar. Durante toda essa primeira etapa a temperatura foi mantida constante. Após 7200s de teste a temperatura começou a subir numa razão de $2,4^{\circ}C/min$, até a temperatura final de $25^{\circ}C$. Ainda, na segunda etapa de teste a taxa de cisalhamento foi mantida a $300s^{-1}$. A pressão foi totalmente reestabelecida, tendo seu valor alcançado um pouco acima do inicial por razões de equilíbrio termodinâmico, mostrando que a célula de pressão manteve toda a massa de gás constante.

A Figura 49 apresenta a evolução da viscosidade e da pressão ao longo do tempo, durante o processo de formação de hidratos. Apesar de ser evidente a afirmação anterior, o objetivo da Figura 49 é mostrar que os dois parâmetros, a viscosidade e pressão apresentam uma relação direta. Uma grande variação na inclinação da curva da viscosidade que indica a formação dos cristais de hidratos, vem acompanhada de uma redução grande na pressão. No final do teste nota-se uma tendência na estabilização do valor da viscosidade. O mesmo ocorre com a pressão, esses dois indicativos apontam para o limite de formação de hidratos dentro da célula de pressão.

Diante da conclusão anterior, outra afirmação pode ser elaborada, a de que parte do nitrogênio está sendo utilizada na formação de hidratos e não apenas se difundindo no meio, ratificando que a estrutura formada tem nitrogênio. Assim as Figuras 43, 45 e 47 representam hidratos de THF e nitrogênio.

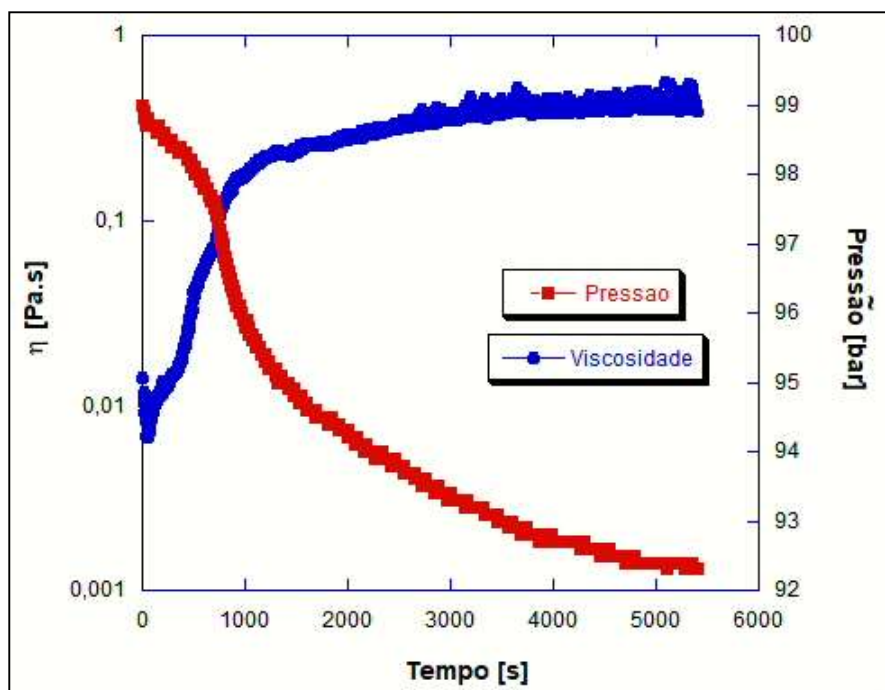


Figura 49 – Variação da viscosidade e pressão em função do tempo para THF 50% e 100bar.

A Figura 50 mostra os resultados dos testes oscilatórios de varredura de tensão para a pasta de hidratos formada a partir da concentração de THF 50%, temperatura de 1°C, com a varredura iniciando em 1Pa e indo até 100Pa. Assim como nas pastas de hidratos formadas sem pressão, uma etapa inicial foi introduzida para formar a pasta, ou seja, uma etapa de pré-cisalhamento constante a 300s⁻¹ durante 3600s foi executada para formar tal pasta.

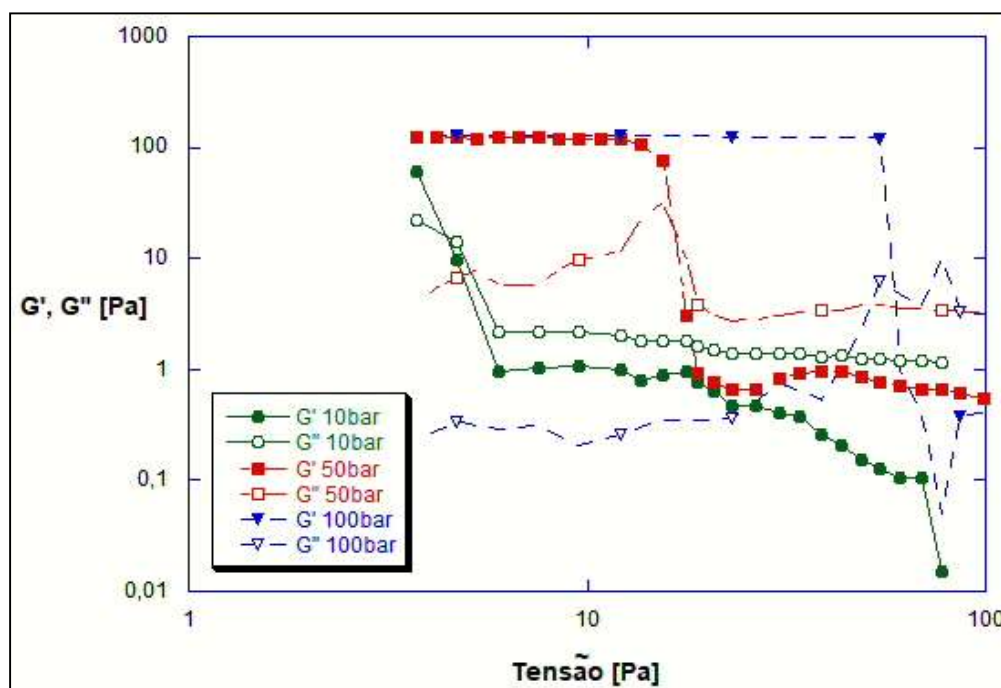


Figura 50 – Varredura de tensão para THF 50% com pressão.

A Figura 50 mostra os testes de varredura de tensão para diversas pressões. Alguns valores iniciais foram descartados devido a baixos valores de torque, inferiores ao valor estipulado como confiável no reômetro ($800\mu\text{N.m}$). Todos os resultados mostram um comportamento viscoelástico até um certo valor de tensão, quando o fluido se encontra mais estruturado. Na pressão igual a 10bar basicamente o cruzamento dos valores do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') aconteceu no início do teste, indicando um baixo valor de tensão limite de escoamento, em torno de 5Pa. Entretanto nas pressões de 50bar e 100bar este cruzamento se deu em níveis de tensão mais elevado, como já se esperava devido a maior rigidez do fluido. Para a pressão de 50bar o cruzamento se deu em torno de 15Pa e para a pressão de 100bar tal cruzamento foi no valor de 53Pa. Tais medidas não servem como uma medida precisa de tensão limite de escoamento, mas servem como uma estimativa do valor deste parâmetro reológico.

Os próximos testes mostram uma tentativa de executar uma curva de escoamento. Os parâmetros utilizados foram: a taxa de cisalhamento variando de 500s^{-1} a 10s^{-1} , com um intervalo de tempo entre os pontos de 1800s, 13 pontos a serem marcados, temperatura de 1°C e uma pressão de 10bar. Assim, a Figura 51 apresenta três testes com as configurações mencionadas anteriormente.

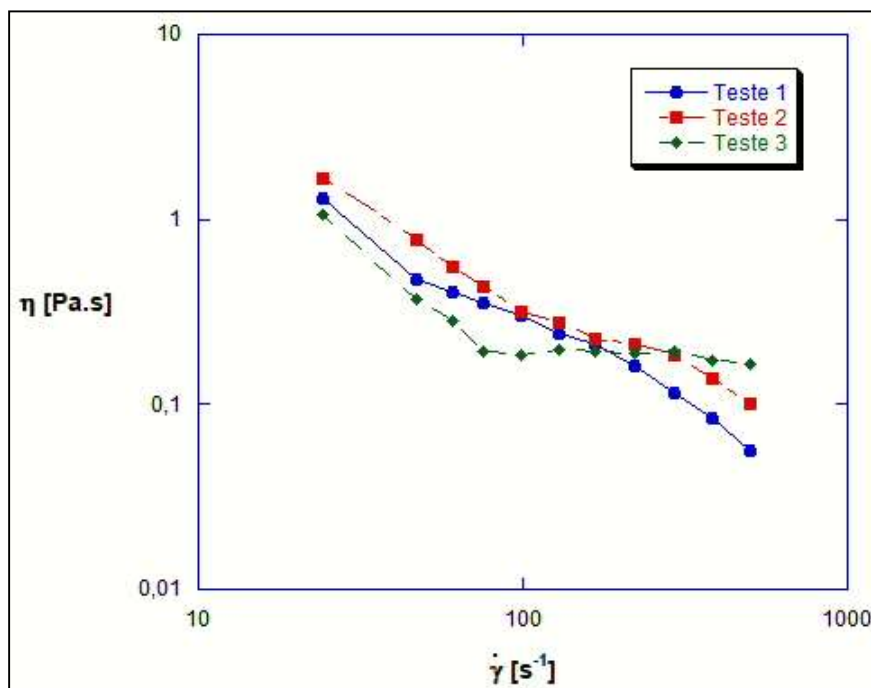


Figura 51 – Curva de escoamento para o THF 50% a 10bar.

Os resultados foram relativamente repetitivos, mas quando a taxa de cisalhamento ficava abaixo de 41s^{-1} o acoplamento magnético deslizava em determinados momentos, ou seja, ficava com uma rotação diferente da rotação do teste, apesar do torque não ter atingido o valor mínimo próximo a $70.000\mu\text{N.m}$, ocasionando a parada do teste. Isso pode estar relacionando com efeitos inerciais entre o acoplamento e a célula de pressão. Outro fator bastante relevante é que o fluido estava sendo modificado muito durante o teste, o que pôde ser evidenciado pela variação na pressão, que iniciou com 10bar e acabou em torno de 8bar nos três testes. Diante dessas dificuldades impostas pelo fluido, pelo equipamento e pelo tempo, não se levou adiante a elaboração de outras curvas de escoamento em outras pressões.

5.

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões do trabalho e as principais recomendações para futuros trabalhos e pesquisas.

5.1

Conclusões

As principais conclusões obtidas por meio da investigação da reologia de pastas de hidratos de THF neste estudo são:

- Taxas de cisalhamento altas favorecem a formação de hidratos por um lado, mas quebram intensamente as estruturas formadas, mantendo o nível de viscosidade mais baixo do que em relação a taxas de cisalhamento baixas.
- Em baixas taxas de cisalhamento a pasta de hidratos apresenta um comportamento mais instável, sendo difícil a obtenção de valores de viscosidade em regime permanente, por exemplo.
- O processo de formação de hidratos de THF é exotérmico. Quanto maiores as taxas de cisalhamento, mais exotérmico é o processo.
- As curvas de escoamento obtidas mostram que o comportamento reológico das pastas de hidratos apresenta forte dependência com o histórico de cisalhamento, devido ao processo de quebra e aglomeração de cristais de hidratos.
- Concentrações mais próximas a 19% em massa de THF da amostra tendem a formar hidratos mais rapidamente, e resultam em pastas com uma estrutura mais sólida e rígida. À medida que a concentração de THF aumenta, o excesso de THF impõe um comportamento mais gelificado ao material, resultando em materiais menos viscosos e com menor tensão limite de escoamento.

- Quando uma determinada quantidade de hidratos é formada e a mesma é submetida a um repouso, os cristais se aglomeram de tal maneira que podem efetivamente criar uma estrutura muito rígida. No caso deste estudo, a concentração de 30% em massa de THF ao repousar por 10min já apresentou este comportamento. Contudo, quando se tem uma baixa quantidade de hidratos, como no caso da concentração de 40% em massa de THF, o repouso parece não influenciar nos testes.
- Quando se usa geometria lisa em baixas taxas de cisalhamento (menores que 100s^{-1}), os resultados apresentaram deslizamento nas paredes. Assim, geometrias ranhuradas apresentam melhores resultados e mais confiáveis, além de formar a pasta de hidratos mais uniforme. Nessas taxas mais baixas existe uma grande diferença no valor de viscosidade final entre a utilização de geometrias lisas e ranhuradas. Ressalta-se, porém, que a geometria das ranhuras pode alterar o processo de formação dos cristais de hidratos.
- Pastas de hidratos de THF tem comportamento pseudoplástico e apresentam tensão limite de escoamento. Para valores de tensão abaixo da tensão limite, observa-se um comportamento viscoelástico.
- Inibidores termodinâmicos são bem eficazes para evitar que os hidratos se formem, basicamente uma pequena quantidade já faz algum efeito, mas para uma operação como retomada de escoamento, as medidas protetivas para a formação de hidratos devem ser melhor avaliadas.
- As pastas de hidratos formadas com inibidores termodinâmicos também apresentam um comportamento pseudoplástico com tensão limite de escoamento.
- Altas concentrações em massa de inibidores termodinâmicos são eficazes para mitigar o processo de formação de hidratos. Neste estudo, com o sistema utilizado, 5% em massa de qualquer inibidor (álcool) utilizado foi suficiente para que os hidratos não se formassem.

- Em sistemas pressurizados e isocóricos, conforme os hidratos se formam a pressão diminui, pois, o gás (neste estudo o nitrogênio), vai sendo consumido para formar os hidratos.
- O aumento de pressão tende a facilitar e acelerar a formação de hidratos.
- Maiores pressões levam a maiores níveis de viscosidades das pastas de hidratos.
- Foi encontrada uma grande dificuldade de obter resultados em baixas taxas de cisalhamento no sistema pressurizado.

5.2

Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, apresentam-se as seguintes sugestões:

1. Usar fluidos que se aproximem mais da realidade encontrada na produção de petróleo: inicialmente uma emulsão e posteriormente petróleo.
2. Investigar com mais detalhes a região que apresentou um desvio com relação a concentração de álcool utilizada, assim como outros álcoois.
3. Usar misturas de inibidores termodinâmicos para verificar sua eficácia na prevenção da formação de hidratos com e sem pressão.
4. Utilizar uma geometria ranhurada para a célula de pressão para evitar ao máximo efeitos de deslizamento na parede.
5. Conduzir os testes a níveis de pressão mais próximas as encontradas na produção.
6. Utilizar gases, ou mistura de gases, com composições semelhantes às encontradas na produção de petróleo.

7. Adicionar inibidores termodinâmicos e avaliar sua influência na formação de pastas de hidratos com pressão.
8. Elaborar testes para obter uma tensão limite de escoamento nos sistemas com pressão, também criar/usar uma metodologia para executar curvas de escoamento.
9. Aumentar os valores de pressão para verificar a influência desse parâmetro nas curvas de escoamento.
10. Verificar melhor o limite máximo de taxa de cisalhamento em que o torque pode ser transferido na célula de pressão, sem que o acoplamento magnético oscile e prejudique as medições.

6.

Referências Bibliográficas

AHUJA, A.; ZYLYFTARI, G.; MORRIS, J. F. **Calorimetric and rheological studies on cyclopentane hydrate-forming water-in-kerosene emulsions.** Journal of Chemical & Engineering Data. Volume 60, 362. 2014.

AHUJA, A.; ZYLYFTARI, G.; MORRIS, J. F. **Yield stress measurements of cyclopentane hydrate slurry.** Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Volume 220, 116–125. 2015a.

AHUJA, A.; ZYLYFTARI, G.; MORRIS, J. F. **Modeling oilfield emulsions: comparison of cyclopentane hydrate and ice.** Energy Fuels. Volume 29. 6286–6295. 2015b.

ALMEIDA, L. M. T. R. A. **Prevenção de Hidrato com Adição de Inibidores.** Trabalho de Final de Curso. UFF – Escola de Engenharia – Departamento de Engenharia Química e Petróleo. Niterói – RJ – Brasil. 2015.

AMINNAJI, M.; TOHIDIA, B.; BURGASS, R.; ATILHAN, M. **Effect of injected chemical density on hydrate blockage removal in vertical pipes: Use of MEG/MeOH mixture to remove hydrate blockage.** Journal of Natural Gas Science and Engineering. Volume 45, 840-847. 2017.

ANDRADE, A.R. **Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato.** Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro. Brasil. 2009.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Relatório: Produção Nacional de Petróleo e Gás Natural – Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis.** Rio de Janeiro, 2018. Acesso em 24 out. 2018.

ANTUNES, V. S. **Avaliação do Envelhecimento dos Inibidores Cinéticos de Hidratos: Poliéterglicol e Polivinilpirrolidona e Polivinilcaprolactama (PVP/PVCap) em Metano e Gás Natural**. Trabalho de Conclusão de Curso. - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2014.

AUSTVIK, T, **Hydrate formation and behavior in pipes**. Ph.D. thesis. Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Norway. 1992.

BAPTISTA, J.M.M. **Análise da Formação de Hidratos em Atividades de Perfuração de Campos Petrolíferos**. Monografia (Projeto Final). Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 167p. 2007.

BARNES, H. A. **A Handbook of Elementary Rheology**. Aberystwyth, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 200p. 2000.

BEHAR. E.; DELION, A.; SUGIER, A.; THOMAS, M. **Plugging Control of Production Facilities by Hydrates**. In **Natural Gas Hydrates**. Annals New York Academy of Sciences: New York, Volume 715, 94-105. 1994.

BELDA, R.; J.V. HERRAEZ; DIEZ, O. **Rheological study and thermodynamic analysis of the binary system (water/ethanol): Influence of concentration**. Physics and Chemistry of Liquids. Volume 42:5, 467-479. 2004.

BIRD, R.B.; ARMSTRONG, R.C.; HASSAGER, O. **Dynamics of Polymeric Liquids, Fluid Mechanics**. Vol. 1, 2nd edition, Wiley-Interscience, New York. 1987.

CAMARGO, R.; PALERMO, T.; SINQUIN, A.; GLÉNAT, P. **Rheological Characterization Suspensions in Oil Dominated Systems**. Annals of the New York Academy of Sciences. Volume 912 (1). 906 – 916. 2006.

CARROLL, J.J. **Natural Gas Hydrates: a Guide for Engineers**. Elsevier Science. 286p. 2003.

CHAUDHARI, P.; ZERPA, L. E.; SUM, A. K. **A Correlation to Quantify Hydrate Plugging Risk in Oil and Gas Production Pipelines Based on Hydrate**

Transportability Parameters. Journal of Natural Gas Science & Engineering. Volume 58, 152-161. 2018.

COCHRAN, S. **Hydrate Control and Remediation Best Practices in Deepwater Oil Developments.** Offshore Technology Conference - OTC 15255. 2003.

COSTA, C. M. **Caracterização reológica de fluidos complexos.** Revista Brasileira de Iniciação Científica, Itapetininga. Volume 4, n. 7. 3 - 28. 2017.

DAVALATH, J.; BARKER, J. W. **Hydrate inhibition design for deepwater completions.** SPE Drilling & Completion. Volume 10. 115– 121. 1995.

DAVY, H. **On Some of the Principles, to Inflammable Bodies and on the Chemical Relations of These Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1811. Disponível em: <http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/101/1.2.full.pdf+html>. Acesso em: 02 out. de 2018.

DELGADO-LINARES, J. G. D.; MAJID, A. A. A.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A.; SUM, A. K. **Model water-in-oil emulsions for gas hydrate studies in oil continuous systems.** Energy Fuels. Volume 27, 4564–4573. 2013.

DEVARAKONDA, S.; GROYSMAN, A.; MYERSON, A. S. **THF–water hydrate crystallization: an experimental investigation.** Journal of Crystal Growth. Volume 204: 4. 525-538. 1999.

DING, L.; SHI, B.; LIU, Y.; SONG, S.; WANG, W.; WU, H.; GONG, J. **Rheology of natural gas hydrate slurry: Effect of hydrate agglomeration and deposition.** Volume Fuel 239. 126–137. 2019.

DOUÏEB, S.; ARCHAMBAULT, S.; FRADETTE, L.; BERTRAND, F.; HAUT B. **Effect of the fluid shear rate on the induction time of CO₂-THF hydrate formation.** The Canadian Journal of Chemical Engineering. Volume 95: 1. 187–198. 2016.

DYADIN, Y. A.; KUZNETSOV, P.N.; YAKOVLEV, I.I.; PYRINOVA, A.V. **The system water-tetrahydrofuran in the crystallization region at pressures up to 9 kbar**. Doklady Chemistry. Volume 208. 9-12. 1973.

FILHO, V. J. M. F. **Gestão de operações e logística na produção de petróleo: Fundamentos, Metodologia e Modelos Quantitativos**. 1ª Ed. Editora: Elsevier/Campus. 2016.

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: 22 dez. 2018.

Folha de Dados Técnica - **Shell Morlina S2 B 150, v2**. Disponível em: <http://www.lubcenter.com/fichas%20tecnicas/shell/fispq%20shell/morlina%20s2%20b%20150-21%203277-7468.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2018.

GUPTA, A.; CROSBY, D.; GUILLORY, J. **The hydrate plugging tendency of crude-oils as determined by using high pressure electrical conductivity and transparent hydrate rocking cell tests**. Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom. 2011.

HAMMERSCHMIDT, E.G. **Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines**. Industrial & Engineering Chemistry. American Chemical Society. Volume 26. 851 - 855. 1934.

HERRAEZ, J. V. ; BELDA, R. **Refractive Indices, Densities and Excess Molar Volumes of Monoalcohols + Water**. Journal of Solution Chemistry. Volume 35:9. 1315–1328. 2006.

HORVAT, K.; JONES, K.; KERKAR, P.; MAHAJAN, D. **Kinetics of the Formation and Dissociation of Gas Hydrates from CO₂-CH₄ Mixtures**. Energies. Volume 5. 2248-2262. 2012.

IIDA, T.; MORI, H.; MOCHIZUKI, T.; MORI, Y. H. **Formation and dissociation of clathrate hydrate in stoichiometric tetrahydrofuran–water**

mixture subjected to one-dimensional cooling or heating. Chemical Engineering Science. Volume 56:16. 4747-4758. 2001.

JAMIL, N.; HUSIN, H.; AMAN, Z.; HASSAN, Z. **Investigation on the effect of THF on Nitrogen Hydrate formation under isobaric condition.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 334 - 012056. 2018.

JIMÉNEZ, J.; MANRIQUE, J.; MARTÍNEZ, F. **Effect of temperature on some volumetric properties for ethanol + water mixtures.** Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm. Volume 33. 145-155. 2004.

KALBUS, J.S.; CHRISTIANSEN, R.L.; SLOAN, D. Jr. **Identifying inhibitors of hydrate formation rate with viscometric experiments.** II Production operations and engineering/general. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. SPE 30642. 1995,

KOH, C.A.; SLOAN, E.D.; SUM A.K.; WU, D.T. **Fundamentals and Applications of Gas Hydrates.** Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. Volume 2. 237–57. 2011.

KHURANA, M.; YIN, Z.; LINGA, P. **A Review of Clathrate Hydrate Nucleation.** Sustainable Chemistry & Engineering. Volume 5:12. 11176–11203. 2017.

LEOPERCIO, B. C. **Kinetics of cyclopentane hydrate formation – an interfacial rheology study.** Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – Brasil. 2016.

LÉGER, L.; HERVET, H.; MASSEY, G. **Slip at the wall.** Rheology Series. Volume 5. 337 – 355. 1996

LI, X.; HEMMINGSEN, P. V.; KINNARI, K. **Use of Under-inhibition in Hydrate Control Strategies.** Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH), Edinburgh, Scotland, United Kingdom. 2011.

LIU, W.; HU, J.; LI, X.; SUN, Z.; SUN, F.; CHU, H. **Assessment of hydrate blockage risk in long-distance natural gas transmission pipelines.** Journal of Natural Gas Science & Engineering. Volume 60. 256-270. 2018.

MACOSCO, C.W. **Rheology: principles, measurements and applications.** WILEY-VCH Publishers. New York. 568p. 1994.

MALKIN, A. Y.; PATLAZHAN S.A. **Wall slip for complex liquids – Phenomenon and its causes.** Advances in Colloid and Interface Science. Volume: 257. 42 – 57. 2018.

MARINS, R. V.; CAVALCANTE, J. P. S.; SOHN, C. D.M.; BITTENCOURT, L. **Glossário de oceanografia abiótica.** Universidade Federal do Ceará - LABOMAR/NAVE. 144p. Fortaleza. 2010.

MEDHI, B. J.; KUMAR, A. A.; SINGH, A. **Apparent wall slip velocity measurements in free surface flow of concentrated suspensions.** International Journal of Multiphase Flow. Volume 37 (6). 609 – 619. 2011.

MOKHATAB, S.; POE, W. A. **Processamento e transmissão de gás natural.** 3ª ed. Elsevier Editora Ltda. 2014.

NAKAJIMA, M.; OHMURA, R.; MORI, Y. H. **Clathrate hydrate formation from cyclopentane-in-water emulsions.** Industrial & Engineering Chemistry Research. Volume 47. 8933–8939. 2008.

NAKANISHI, K. **Partial Molal Volumes of Butyl Alcohols and of Related Compounds in Aqueous Solution.** Bulletin of the Chemical Society of Japan. Volume 33:6. 793-797. 1960.

NOTZ, P. K.; BUMGARDNER, S. B.; SCHANEMAN, B. D.; TODD, J. L. **Application of Kinetic Inhibitor to Gas Hydrate Problems.** SPE 30913. Offshore Technology Conference, Houston, USA. 256-260.1996.

OHMURA, R., OGAWA, M.; YASUOKA, K.; MORI, Y. H. **Statistical study of clathrate-hydrate nucleation in a water/hydrochlorofluorocarbon system:**

search for the nature of the “memory effect”. The Journal of Physical Chemistry B. Volume 107. 5289–5293. 2003.

PAEZ, J. E.; BLOK, R. **Problems in Hydrates: Mechanisms and Elimination Methods**. SPE Production and Operations Symposium. SPE 67322 - Oklahoma. 1-9. 2001.

PEIXINHO, J.; KARANJKAR, P. U.; LEE, J. W.; MORRIS, J. F. **Rheology of hydrate forming emulsions**. Langmuir. Volume 26, 11699–11704. 2010.

POTRICH, E.; AMARAL, L. S.; RAVASI, T. C. **Periculosidade e riscos dos principais álcoois utilizados na produção de biodiesel**. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada. Araraquara. Volume 39 (1). 2018.

QIN, Y.; AMAN, Z. M.; PICKERING, P. F.; JOHNS, M. L.; MAY, E. F. **High Pressure Rheological Measurements of Gas Hydrate-in-Oil Slurries**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Volume 248. 40-49. 2017.

RAO, T.; WANG, S.; WANG, Z.; YANG, M. **Investigation on Gas Hydrate Slurry Pressure Drop Properties in a Spiral Flow Loop**. Energies. Volume 11:6, 1384. 2018.

RENATO, B. S.; CASTRO, E. V. R.; TEIXEIRA, A.; RODRIGUES, R. R. T.; RENATO, N. S. **Effects of ethanol on the performance of kinetic hydrate inhibitors**. Fluid Phase Equilibria. Volume 476, Part B. 112-117. 2018.

RENSING, P. J.; LIBERATORE, M. W.; SUM, A. K.; KOH, C. A.; SLOAN, E. D. **Viscosity and yield stresses of ice slurries formed in water-in-oil emulsions**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Volume 166:14-15. 859–866. 2011.

RENSING, P. J.; LIBERATORE, M. W.; KOH, C. A.; SLOAN, E. D.. **Rheological investigation of hydrate slurries**. Proceedings of the 6th International Conference Gas Hydrates; Vancouver, BC, Canada. 2008.

RUEFF, R. M., SLOAN, E. D. **Effect of granular sediment on some thermal properties of tetrahydrofuran hydrate**. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. Volume 24:3. 882-885. 1985.

SA, J.; KWAK, G.; HAN, K.; AHN, D.; CHO, S. J.; LEE, J. D.; LEE, K. **Inhibition of methane and natural gas hydrate formation by altering the structure of water with amino acids**. Scientific Reports. Volume 6, Article number: 31582. 2016.

SAIKIA, T., MAHTO, V. **Experimental investigations of clathrate hydrate inhibition in water based drilling fluid using green inhibitor**. Journal of Petroleum Science and Engineering. Volume 147. 647-653. 2016.

SANTOS, O. L. A. **Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultra profundas**. Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás. Domingos Martins. 7p. 2006.

SILVA, P. H. L. **Caracterização de emulsões de água em óleo visando ao estudo da formação de hidratos**. Dissertação de mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – Brasil. 2014.

SILVA, P.H L.; NACCACHE, M. F.; MENDES, P. R. S.; CAMPOS, F. B.; TEIXEIRA, A.; SUM, A. K. **Rheology of Tetrahydrofuran Hydrate Slurries**. Energy Fuels. Volume: 31. 14385–14392. 2017.

SINQUIN, A, PALERMO, T., PEYSSON, Y. **Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions**. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. Volume 59:1. 41-57. 2004.

SIVINO, I. M. C.; BEZERRA, K. K. M.; GRAÇA, V. M. S.; BARROS, S. C. F.; SILVA, G. S. **Injeção de inibidores de hidratos de baixa dosagem em colunas de perfuração e gasodutos submarinos**. Ciências exatas e tecnológicas. Cadernos de Graduação. Maceió. Volume 3:1. 75-82. 2015.

SLOAN, E. D. J. **Fundamental principles and applications of natural gas hydrates**. Nature. Volume 426. 353-363. 2003.

SLOAN, E. D.; KOH, C.; SUM, A. K.; BALLARD, A. L.; CREEK, J.; EATON, M.; LACHANCE, J.; McMULLEN, N.; PALERMO, T.; SHOUP, G.; TALLEY, L. **Natural gas hydrates in flow assurance**. Gulf Professional Publishing, Burlington, MA, USA. 2010.

SLOAN, E. D., STROBEL, T. A., KOH, C. A. **Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates**. Fluid Phase Equilibria. Volume 280:1-2. 61–67. 2009.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3.ed. Boca Raton, FL. CRC Press. 758p. 2008.

SONG, Y.; CHENG, C.; ZHAO, J.; ZHU, Z.; LIU, W.; YANG, M.; XUE, K. **Evaluation of gas production from methane hydrates using depressurization, thermal stimulation and combined methods**. Applied Energy. Volume 145. 265-277. 2015.

SOUSA, J. S. A. **Produção de Petróleo**. Salvador, BA. 2009.

STRAUME, E.; MORALES, R. E. M.; KAKITANI, C.; SUM, A.K. **Study of gas hydrate formation and deposition mechanisms in hydrocarbon systems**. 16th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. 2016.

SUM, A. K. **Gas Hydrates in Flow Assurance**. Workshop – Módulo 2. Departamento de Engenharia Mecânica – UFTPR. Curitiba. 2015.

SUN, S.; PENG, X.; ZHANG, Y.; ZHAO, J.; KONG, Y. **Stochastic nature of nucleation and growth kinetics of THF hydrate**. The Journal of Chemical Thermodynamics. Volume 107. 141-152. 2017.

Thermo Scientific. **Célula de carga HAAKE D400/300 - Manual de instruções**. 006-2975 Version 1.5. 2017.

TOHIDI, B.; ANDERSON, R.; CHAPOY, A.; YANG, J.; BURGASS, R. W. **Do We Have New Solutions to the Old Problem of Gas Hydrates?** Energy Fuels. Volume 26:7. 4053–4058. 2012.

WANG, W.; FAN, S.; LIANG, D.; LI, Y. **Experimental study on flow characteristics of tetrahydrofuran hydrate slurry in pipelines.** Journal of Natural Gas Chemistry. Volume 19:3. 318-322. 2010.

WEBB, E. B.; RENSING, P. J.; KOH, C. A.; SLOAN, E. D.; SUM, A. K.; LIBERATORE, M. W. **High-Pressure Rheology of Hydrate Slurries Formed from Water-in- Oil Emulsions.** Energy Fuels. Volume 26. 3504–3509. 2012.

YAO, H. Y.; LI, Q.; CHEN, G.; GONG, J. **An experimental investigation on rheology of condensate oil/tetrahydrofuran hydrate slurry.** Proceedings of the Seventh ISOPE Ocean Mining Symposium, Lisbon, Portugal. pp 44–47. 2007.

ZHAO, X.; QIU, Z.; HUANG, W. **Characterization of kinetics of hydrate formation in the presence of kinetic hydrate inhibitors during deepwater drilling.** Journal of Natural Gas Science and Engineering. Volume 22. 270-278. 2015.