



Marina Ribeiro Bandeira

**Perspectivas sobre comportamento
mecânico e eficiência de inibidores nos
hidratos de ciclopentano**

Tese de doutorado

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

Orientadora: Prof. Mônica Feijó Naccache
Co-orientador: PhD. Gustavo Alonso Barrientos Sandoval

Rio de Janeiro,
Maio 2024



Marina Ribeiro Bandeira

**Perspectivas sobre comportamento
mecânico e eficiência de inibidores nos
hidratos de ciclopentano**

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

Prof. Mônica Feijó Naccache

Orientadora
Departamento de Engenharia Mecânica –
PUC-Rio

Dr. Gustavo Alonso Barrientos Sandoval

Co-orientador
Wood Group Engineering and Production Facilities
Brasil TDA

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Departamento de Engenharia Mecânica –
PUC-Rio

Dr. Eliana Paola Marín Castaño

Departamento de Engenharia Mecânica –
PUC-Rio

Prof. Victor Rolando Ruiz Ahón

Departamento de Engenharia Química e de
Petróleo – UFF

Prof. Márcio Nele de Souza

Departamento de Engenharia Química – UFRJ

Rio de Janeiro, 07 de maio de 2024

Todos os direitos reservados.

Marina Ribeiro Bandeira

Graduou-se em Engenharia de Petróleo pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Fez mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF), especializando-se na área de modelagem e simulação de sistemas de produção de petróleo.

Ficha Catalográfica

Bandeira, Marina Ribeiro

Perspectivas sobre comportamento mecânico e eficiência de inibidores nos hidratos de ciclopentano / Marina Ribeiro Bandeira ; orientadora: Mônica Feijó Naccache ; co-orientador: Gustavo Alonso Barrientos Sandoval. – 2024.

134 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2024.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Hidratos de ciclopentano. 3. Reologia interfacial. 4. Tempo de indução. 5. Inibidores termodinâmicos. 6. Asfalto. I. Naccache, Mônica Feijó. II. Sandoval, Gustavo Alonso. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

Começar os agradecimentos sem direcioná-lo primeiramente à Deus não seria justo, porque ao longo dos últimos anos apenas Ele soube detalhadamente de todos os meus medos, aflições e vontade de desistir. Mas graças a Ele, estou concluindo essa etapa que parecia inalcançável. Seu conforto, sua palavra e seu amor me mantiveram firme, mesmo nos momentos mais difíceis. Obrigada, meu Pai, sem você eu nada seria.

À minha querida mãe Simone, que não me deixou desanimar. Você, mãe, sempre foi minha maior incentivadora, me direcionando palavras de otimismo, confiança e fé. Obrigada por ter me ensinado a ser uma mulher forte, resiliente e determinada. Eu me inspiro em você em tudo que faço, pois você é o melhor exemplo que poderíamos ter. Sem o seu apoio eu não teria chegado até aqui, por isso essa conquista também é sua. Eu amo muito você!

Às minhas irmãs, Carolina e Alinne, que são minhas melhores amigas e apoiadoras. Vocês foram e sempre serão minha força diária para conquistar os meus sonhos, porque vocês acreditam em mim mais que eu mesma. Obrigada por não soltarem minha mão, mesmo nos momentos mais desafiadores. Eu me inspiro em vocês todos os dias, mais do que vocês possam imaginar.

Ao meu pai, que fez sua passagem em 2023, mas que continua vivo no meu coração. Ele se orgulhava muito de mim, da minha dedicação aos estudos e minha “inteligência”, como ele dizia. Obrigada por ter me ensinado tanto, mesmo sem saber, você foi o responsável por eu querer estudar cada vez mais e ter uma vida pautada na busca pelo conhecimento.

A minha avó Júlia, que é um exemplo de mulher, de força, de humildade. Que sempre foi a base da nossa família e nos ensinou que persistir nos seus sonhos é a única forma de vencer. Obrigada por tudo!

Às minhas afilhadas amadas, Maria e Bella. Obrigada por terem transformado minha vida quando mais precisei, trazendo cor, brilho e amor para os meus dias. Vocês são os anjos mais lindos que existem.

À toda minha família, que me apoiou, incentivou e acreditou em mim, eu amo muito vocês.

Aos meus queridos amigos: Fernanda, Lilian, Jonatas, Márcio, Polyana e Alessandra. Obrigada por entenderem os diversos momentos em que fui ausente, ainda assim vocês continuaram ao meu lado dando palavras de conforto e me lembrando todos os dias que eu era capaz. Vocês são meus melhores amigos.

Aos amigos que fiz no doutorado: Ana Carolina, Alice, Isabela e Yago, que tornaram o percurso mais fácil, pois pude dividir meus medos, inseguranças, mas também muitos momentos felizes. Nossa amizade ultrapassou a universidade e sei que posso contar sempre. Cada um de vocês estará para sempre no meu coração.

Agradeço imensamente aos colegas do laboratório de Reologia da PUC, pela troca de conhecimento, experiência e pelas palavras de apoio. Em especial, gostaria de agradecer à Priscila, Monica Neto, Eliana e Lorena, vocês contribuíram muito nessa trajetória e eu tenho muita admiração e carinho por vocês.

Essa pesquisa não seria possível sem a ajuda do Gustavo Sandoval, que foi a pessoa que mais me ensinou sobre reologia, testes de reologia interfacial e hidratos. Mesmo com sua agenda cheia você sempre se fez presente para que eu conseguisse terminar a tese. Obrigada por toda troca, reuniões, palavras de motivação e encorajamento. Graças a você me incentivando que hoje posso falar que consegui.

À professora Monica, por não ter desistido de mim. Não foram fáceis os últimos anos, conciliar trabalho, doutorado e dificuldades da vida pessoal parecia algo impossível, mas a sua compreensão e ajuda me fez sentir acolhida, me motivando a continuar. Você não duvidou que era capaz de concluir. Por isso, sou eternamente grata por todos esses anos que seguiu ao meu lado, dando o apoio que eu precisava. Muito obrigada por tudo!

À Weatherford, empresa que trabalho, por ter me incentivado a concluir os estudos e ter me dado a oportunidade de ver todo potencial que tenho. Em especial, aos queridos amigos que fiz e que sempre me deram palavras de apoio para concluir essa etapa.

Minha completa gratidão à instituição PUC-Rio por proporcionar a oportunidade de cursar um curso de pós-graduação de extrema excelência de forma totalmente gratuita. Nunca havia pensado nessa possibilidade e estou extremamente feliz por vivenciá-la. Candidatei-me a uma vaga no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica sem realmente acreditar que fosse possível, mas Deus tinha um propósito na minha vida, e agora está se cumprindo.

A todos que me auxiliaram durante a jornada de doutorado, minha profunda gratidão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Ribeiro Bandeira, Marina; Feijó Naccache, Mônica (Orientadora); Alonso B. Sandoval Gustavo (Co-orientador). **Perspectivas sobre comportamento mecânico e eficiência de inibidores nos hidratos de ciclopentano.** Rio de Janeiro, 2024. 134p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No âmbito da indústria de petróleo e gás, a interrupção das linhas de produção e transporte devido à acumulação de compostos orgânicos e inorgânicos representa um desafio generalizado e significativo, resultando em consideráveis perdas financeiras e apreensões ambientais. Os hidratos de gás, particularmente enfatizados entre vários desafios relacionados à deposição inorgânica, apresentam uma questão complexa caracterizada pela formação de sólidos cristalinos à base de água, semelhantes ao gelo, ocorrendo sob condições de pressão elevada e baixas temperaturas que se formam quando moléculas leves de hidrocarbonetos e água se combinam para formar uma estrutura ordenada específica. A formação de hidrato começa na interface água-hidrocarboneto, o que destaca o papel crítico que a reologia interfacial desempenha neste processo. Apesar da importância desta interface na formação de hidratos, persiste uma lacuna na pesquisa, particularmente no emprego de abordagens de reologia de cisalhamento. Este estudo ajuda a preencher essa lacuna investigando as propriedades mecânicas e de fluxo da interface, utilizando um recurso em um reômetro rotacional, uma "célula de anel de parede dupla", para controle preciso da temperatura. O ciclopentano serve como formador de hidrato, permitindo a experimentação sob condições atmosféricas, pressão e temperaturas variadas. Os protocolos exploram a temperatura e as concentrações de hidrocarbonetos, com ênfase no envolvimento dos cristais de gelo no início da formação de hidratos. Após a saturação completa da interface hidrocarboneto/água por hidratos, os módulos elásticos e viscosos interfaciais são obtidos através de varreduras de deformação para avaliar a fragilidade do filme de hidrato e resposta mecânica. Além disso, é examinado o impacto do tempo de envelhecimento e do tipo de cisalhamento (estático ou dinâmico) na rigidez do hidrato. Testes com inibidores termodinâmicos, como cloreto de sódio e monoetilenoglicol, demonstram extensão significativa do tempo de indução. Além disso, mudanças sistemáticas na taxa de cisalhamento são investigadas para compreender de forma abrangente sua influência nas características e propriedades do filme hidratado sob diversas condições de histórico de cisalhamento. No geral, esta pesquisa lança luz sobre as nuances da dinâmica da interface água-hidrocarboneto na formação e mitigação de hidratos.

Palavras-chave

Hidratos de ciclopentano; Reologia interfacial; Tempo de indução; Inibidores termodinâmicos; Asfalto; Ácido Esteárico; Indústria de óleo e gás.

Abstract

Ribeiro Bandeira, Marina; Feijó Naccache, Mônica (Advisor); Alonso B. Sandoval Gustavo (Co-Advisor). **Perspectives on mechanical behavior and inhibitor efficiency in cyclopentane hydrates.** Rio de Janeiro, 2024. 134p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Within the realm of the oil and gas industry, the disruption of production and transportation lines due to the accumulation of organic and inorganic compounds poses a widespread and significant challenge, resulting in considerable financial losses and environmental concerns. Gas hydrates, particularly emphasized among various challenges related to inorganic deposition, present a complex issue characterized by the formation of crystalline water-based solids, akin to ice, occurring under conditions of high pressure and low temperatures that arise when light hydrocarbon molecules and water combine to form a specific ordered structure. Hydrate formation begins at the water-hydrocarbon interface, highlighting the critical role interfacial rheology plays in this process. Despite the importance of this interface in hydrate formation, a research gap persists, particularly in the employment of shear rheology approaches. This study aids in bridging this gap by investigating the mechanical and flow properties of the interface, utilizing a resource in a rotational rheometer, a "double-wall ring cell," for precise temperature control. Cyclopentane serves as the hydrate former, allowing experimentation under atmospheric pressure and varied temperatures. Protocols explore temperature and hydrocarbon concentrations, with an emphasis on the involvement of ice crystals in the early stages of hydrate formation. Following complete saturation of the hydrocarbon/water interface by hydrates, interfacial elastic and viscous moduli are obtained through strain sweeps to assess hydrate film fragility and mechanical response. Additionally, the impact of aging time and shear type (static or dynamic) on hydrate stiffness is examined. Tests with thermodynamic inhibitors, such as sodium chloride and monoethylene glycol, demonstrate a significant extension of the induction time. Furthermore, systematic changes in shear rate are investigated to comprehensively understand their influence on the characteristics and properties of the hydrated film under various shear history conditions. Overall, this research sheds light on the nuances of water-hydrocarbon interface dynamics in hydrate formation and mitigation.

Keywords

Cyclopentane hydrates; Interfacial rheology; Induction time; Thermodynamic inhibitors; Asphaltene; Stearic Acid; Oil and gas industry.

Índice

1	Motivação	15
2	Revisão da Literatura.....	21
2.1	História e formação dos hidratos	21
2.2	Nucleação do Hidrato	25
2.2.1	Local de nucleação de hidrato	31
2.2.2	Hipótese de nucleação por cluster lábil	32
2.2.3	Nucleação na hipótese da interface	33
2.2.4	Natureza estocástica da nucleação heterogênea	35
2.2.5	Efeito “memória” do hidrato	36
2.3	Crescimento do hidrato.....	37
2.3.1	Crescimento de filme/casca de hidrato na interface água-hidrocarboneto	38
2.4	Dissociação do hidrato.....	41
2.5	Inibidores	42
2.5.1	Inibidores termodinâmicos	43
2.5.2	Inibidores de hidrato de baixa dosagem	44
2.5.2.1	Inibidores cinéticos.....	45
2.5.2.2	Antiaglomerantes	46
2.6	Asfaltenos	48
2.7	Ácidos Naftênicos	50
2.8	Reologia.....	52
2.8.1	Materiais Viscoplasticos	55
2.8.2	Materiais dependentes do tempo	56
2.8.3	Materiais Viscoelásticos	57
2.9	Reologia de hidrato.....	58
2.9.1	Estudos sobre hidratos gasosos	59
2.9.2	Reologia interfacial.....	63
2.9.2.1	Deformação cisalhante	64
2.9.2.2	Deformação dilatacional.....	67

2.10	Objetivos.....	70
3	Metodologia Experimental.....	71
3.1	Materiais	71
3.2	Métodos	73
3.3	Protocolo de Medição.....	75
4	Resultados e discussões	78
4.1	Testes de varredura de tempo	78
4.2	Variação de temperatura	83
4.3	Testes de envelhecimento	89
4.4	Inibidor termodinâmico	93
4.4.1	Cloreto de sódio (NaCl).....	94
4.4.2	Monoetilenoglicol (MEG)	97
4.5	Solução de Ciclopentano e componentes de óleo pesado	100
4.5.1	Ácido Esteárico.....	101
4.5.2	Solução final de asfalteno.....	102
4.6	Experimentos dinâmicos	103
5	Considerações finais	116
6	Trabalhos futuros.....	119
7	Referência.....	120

Lista de figuras

Figura 1.1: Depósitos globais de hidratos de gás inferidos (círculos pretos) e recuperados (círculos brancos) em sedimentos ao longo das margens continentais e sob o permafrost.....	16
Figura 1.2: Cenário de efeito estufa descontrolado.	17
Figura 1.3: Hidrato de gás formado em uma tubulação durante a operação.	18
Figura 2.1: Estruturas de hidratos de gás (sI, sII, sH) e os tipos correspondentes de cavidades de água. A estrutura cristalina de menor repetição, sI, é formada por 2 cavidades pequenas 5^{12} e 6 cavidades grandes $5^{12}6^2$; sII consiste em 16 cavidades pequenas 5^{12} e 8 cavidades grandes $5^{12}6^4$; enquanto sH inclui 3 cavidades pequenas 5^{12} , 2 cavidades médias $4^35^66^3$ e 1 cavidade grande $5^{12}6^8$	23
Figura 2.2: Ilustração esquemática da formação de hidratos em sistemas dominados por óleo.....	24
Figura 2.3: Imagem conceitual da formação de hidrato em um sistema dominado por gás.	25
Figura 2.4: Consumo de gás versus tempo para formação de hidrato.	26
Figura 2.5: Representação das regiões de nucleação dos hidratos. [a] Concentração vs tempo e [b] Pressão vs tempo.	28
Figura 2.6: Barreira de energia livre de Gibbs de nucleação de hidrato e tamanho crítico dos núcleos em função do raio dos aglomerados.....	29
Figura 2.7: Esquema da formação de um núcleo crítico segundo a Teoria Clássica da Nucleação.	30
Figura 2.8: Modelo esquemático de crescimento de cluster lábil.....	32
Figura 2.9: Mecanismo de crescimento de clusters lábeis de hidratos imposto em um gráfico pressão-temperatura.	33
Figura 2.10: Adsorção de moléculas de gás em cavidades de hidratos lábeis na interface gás-água.....	34
Figura 2.11: Comparação de propriedades estocásticas e determinísticas.	36

Figura 2.12: [a] Ilustração do mecanismo sugerido para a formação de um filme de hidrato em uma interface hidrocarboneto-água. Fase 1: Disseminação de um filme fino e poroso de hidrato pela interface hidrocarboneto-água. Fase 2: Progresso do filme. Fase 3: Solidificação do filme de hidrato [100, 101]. [b] Esquema do mecanismo proposto para a formação de hidrato a partir de uma gota de água. Fase 1: Expansão de uma fina camada de hidrato poroso (filme) ao redor da gota de água. Fase 2: Evolução da casca. Fase 3: Conversão total do interior da gota em hidrato [100].	40
Figura 2.13: Comparação entre [a] dissociação radial e [b] dissociação axial.	41
Figura 2.14: O mecanismo macroscópico de pastas de hidrato com antiaglomerantes.	47
Figura 2.15: Comportamentos de materiais puramente viscosos.	55
Figura 2.16: Principais tipos de reômetros de cisalhamento interfacial. [a] Geometria Bicone (seção transversal). [b] Reômetro de haste interfacial com a inserção mostrando agulha magnética e canal de vidro. [c] Configuração do Anel Du Noüy. [d] Configuração da geometria de Anel de Parede Dupla (DWR).	67
Figura 2.17: A ilustração de uma gota pendente revela os componentes σ_s e σ_ϕ da tensão superficial/interfacial atuando ao longo do contorno da gota. Os parâmetros apresentados incluem a coordenada vertical z e o raio da gota r .	69
Figura 3.1: Visão geral do reômetro DHR. [a] Vista total do reômetro com a configuração geométrica fixada no topo do instrumento. [b] Detalhes dos acessórios utilizados nos testes reológicos.	73
Figura 3.2: [a] Tampa de isolamento. [b] Grânulos de sílica para controle de umidade.	74
Figura 3.3: Ciclo experimental de temperatura aplicado às amostras antes dos testes.	76
Figura 3.4: Ilustração de como o sistema está dentro da célula de latão durante os testes.	77
Figura 4.1: [a] Resultado da varredura de tempo para interface AD/CP puro em $T_f = 1\text{ }^\circ\text{C}$. [b] Formação de hidrato na geometria.	81

Figura 4.2: [a] Resultado da varredura de tempo para interface AD / (90% CP + 10% OP) em $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$. [b] Formação de hidrato na geometria.	82
Figura 4.3: [a] Resultado da varredura de tempo para interface AD / (80% CP + 20% OP) em $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$. [b] Formação de hidrato na geometria.	83
Figura 4.4: Resultado da varredura de tempo para interface AD / CP puro na $T_f = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$	84
Figura 4.5: Resultado da varredura de tempo para interface AD / (90% CP +10% OP) na $T_f = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$	85
Figura 4.6: Resultado da varredura de tempo para interface AD / (80% CP + 20% OP) em $T_f = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$	86
Figura 4.7: Análise do [a] Módulo elástico (G') e [b] Módulo viscoso (G'') para interface AD / (80% CP + 20% OP) em diferentes temperaturas finais. [c] G' e G'' ao atingirem o estacionário em função de várias temperaturas finais.	88
Figura 4.8: Testes de varredura de deformação realizados após a formação de hidrato em condições estáticas (frequência = 0,1 Hz e amplitude de deformação = 0,05%) a $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$	91
Figura 4.9: Testes de varredura de deformação realizados após a formação de hidrato em condições dinâmicas (taxa de cisalhamento = $0,5 \text{ s}^{-1}$) a $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$	92
Figura 4.10: Testes de varredura no tempo realizados com 0,01% de NaCl em solução aquosa, a $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$	94
Figura 4.11: Testes de varredura no tempo realizados com 0,05% de NaCl em solução aquosa, a uma temperatura final de $1 \text{ }^\circ\text{C}$	95
Figura 4.12: Testes de varredura no tempo realizados com 0,1% de NaCl em solução aquosa, a uma $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$	96
Figura 4.13: Testes de varredura no tempo realizados com 0,25% de NaCl em solução aquosa, a uma $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$	97
Figura 4.14: Testes de varredura no tempo realizados com 0,01% de MEG em solução aquosa, a uma $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$	98
Figura 4.15: Testes de varredura no tempo realizados com 0,05% de MEG em solução aquosa, a uma $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$	99
Figura 4.16: Testes de varredura no tempo realizados com 0,075% de MEG em solução aquosa, a uma $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$	100

Figura 4.17: Testes de varredura no tempo realizados com ácido esteárico e ciclopentano, na concentração de 1mg/ml e $T_f = 1\text{ }^\circ\text{C}$	102
Figura 4.18: Testes de varredura no tempo realizados com ciclopentano (86%) e solução de asfalteno/tolueno (14%).	103
Figura 4.19: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento. Cada curva foi obtida com uma amostra diferente de 90% CP e $T_f = 1^\circ\text{C}$. 104	
Figura 4.20: Comportamento da viscosidade do filme de hidrato no regime estacionário (últimos 1000 s) das curvas apresentadas na Figura 4.19.....	106
Figura 4.21: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento $[0,1\text{ s}^{-1}$ a $10\text{ s}^{-1}]$ aplicadas na mesma amostra, com 90% de CP e T_f de 1°C	107
Figura 4.22: Comportamento da viscosidade do filme de hidrato observado no regime estacionário (últimos 1000 s) das curvas apresentadas na Figura 4.21 – aumento do cisalhamento de $0,1\text{ s}^{-1}$ a 10 s^{-1}	108
Figura 4.23: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento $[10\text{ s}^{-1}$ a $0,1\text{ s}^{-1}]$ aplicadas na mesma amostra, com CP (90%) e $T_f = 1^\circ\text{C}$. 109	
Figura 4.24: Comportamento da viscosidade do filme de hidrato observado no regime estacionário (últimos 1000 s) das curvas apresentadas na Figura 4.23 – diminuição do cisalhamento de 10 a $0,1\text{ s}^{-1}$	110
Figura 4.25: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento: [a] ($\gamma = 0,1\text{ s}^{-1}$ a 10 s^{-1}). [b] ($\gamma = 10\text{ s}^{-1}$ a $0,1\text{ s}^{-1}$) aplicadas na mesma amostra, com CP (90%) e $T_f = 1^\circ\text{C}$	111
Figura 4.26: Viscosidade do filme de hidrato em função da taxa de cisalhamento crescente/decrescente. Seta indicando a direção do teste, para formação de hidrato com taxa de cisalhamento de $0,1\text{ s}^{-1}$	112
Figura 4.27: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento: [a] ($\gamma = 10$ a $0,1\text{ s}^{-1}$). [b] ($\gamma = 0,1$ a 10 s^{-1}). A variação da taxa de cisalhamento foi aplicada na mesma amostra, com CP (90%) e $T_f = 1^\circ\text{C}$	113
Figura 4.28: Viscosidade do filme de hidrato em função da taxa de cisalhamento decrescente/crescente. Seta indicando a direção do teste, para formação de hidrato com taxa de cisalhamento de 10 s^{-1}	114
Figura 4.29: Análise da viscosidade do hidrato para as taxas de cisalhamento de $0,1\text{ s}^{-1}$; $0,5\text{ s}^{-1}$ e 1 s^{-1} , nas $T_f = 1\text{ }^\circ\text{C}$ e $3\text{ }^\circ\text{C}$	115

1

Motivação

Os hidratos de gás natural são compostos sólidos que começam sua formação na interface água-hidrocarboneto, especificamente quando as ligações de hidrogênio da água são usadas para envolver e reter moléculas convidadas, geralmente gases de baixo peso molecular, sobre condições específicas de alta pressão e baixa temperatura. Essa organização molecular resulta em uma estrutura em forma de gaiola que se repete em todo o sistema. A ligação entre essas estruturas é facilitada por uma fina camada de água líquida, que permite a formação de pontes capilares entre as partículas de hidrato, devido à natureza hidrofílica da superfície do hidrato. A atração mútua entre essas formações de gaiola leva à sua acumulação, eventualmente formando uma estrutura em forma de rede (ou esponja). Essa rede pode continuar a crescer até se tornar um bloco sólido semelhante ao gelo.[1].

Os hidratos de gás apresentam diversas aplicações em diferentes setores, abrangendo a recuperação de energia, mudanças climáticas, transporte de gás e a garantia de escoamento. Apesar de os hidratos de gás serem considerados uma preocupação quando presentes em linhas de fluxo de petróleo/gás, sua presença em grandes depósitos naturais em regiões árticas, como no *permafrost*, e em sedimentos oceânicos ao longo das margens continentais (Figura 1.1) pode ser vista como uma oportunidade valiosa. As estimativas globais da quantidade de energia (gás metano) retida nos depósitos de hidratos de gás natural variam consideravelmente. Mesmo as estimativas mais conservadoras indicam que a quantidade de energia nos depósitos de hidratos é aproximadamente o dobro de todas as reservas de combustíveis fósseis disponíveis em todo o mundo. Por outro lado, as estimativas mais otimistas dos depósitos de hidratos de gás são significativamente maiores em escala do que as das reservas de gás natural [2]. Em 1965 Makogon comprovou a existência desses hidratos na natureza, destacando o potencial para explorar essa fonte de energia [3]. A maioria dos hidratos naturais em todo o mundo é formada por organismos vivos, sendo que o gás hospedeiro provém da decomposição de matéria orgânica de plantas e animais. Conforme

relatado no documento do Conselho Nacional de Investigação sobre hidratos de metano [24], não existem barreiras tecnológicas fundamentais para a recuperação de energia desses depósitos naturais. No entanto, é crucial realizar mais pesquisas para determinar o impacto ambiental potencial de tal exploração.

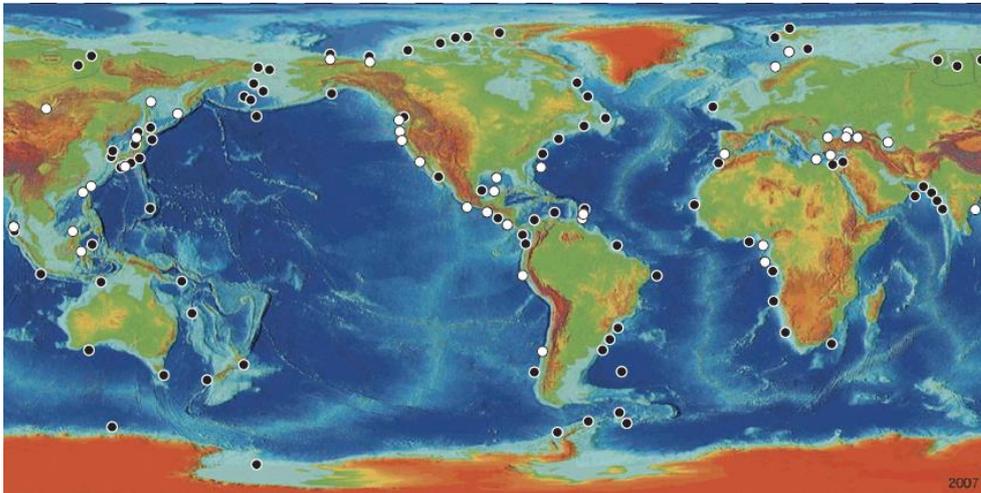


Figura 1.1: Depósitos globais de hidratos de gás inferidos (círculos pretos) e recuperados (círculos brancos) em sedimentos ao longo das margens continentais e sob o *permafrost*. Retirado de K. A. Kvenvolden [17].

Recentemente, houve um crescente interesse em explorar o papel dos hidratos de metano como uma possível fonte de impacto nas mudanças climáticas, porém existem opiniões divergentes a respeito deste assunto. Em um estudo de Kennett *et al.* [4], foi apresentada a “hipótese da arma de hidrato”, também conhecida como “mudança climática do final do Quaternário”. Esta teoria sugere que o metano liberado de hidratos de metano, cerca de 15.000 anos atrás, desencadeou um considerável aquecimento global, uma perspectiva que ainda é objeto de debate [4]. Por ser um gás com potencial de aquecimento global superior ao do dióxido de carbono, alguns investigadores acreditam que o metano pode causar um efeito estufa “descontrolado” [5], conforme mostra a Figura 1.2. Cientistas têm dedicado esforços significativos para investigar o papel específico dos hidratos nesse contexto [6–9]. Portanto, o impacto no clima deve ser cuidadosamente analisado antes da produção de hidratos gasosos.

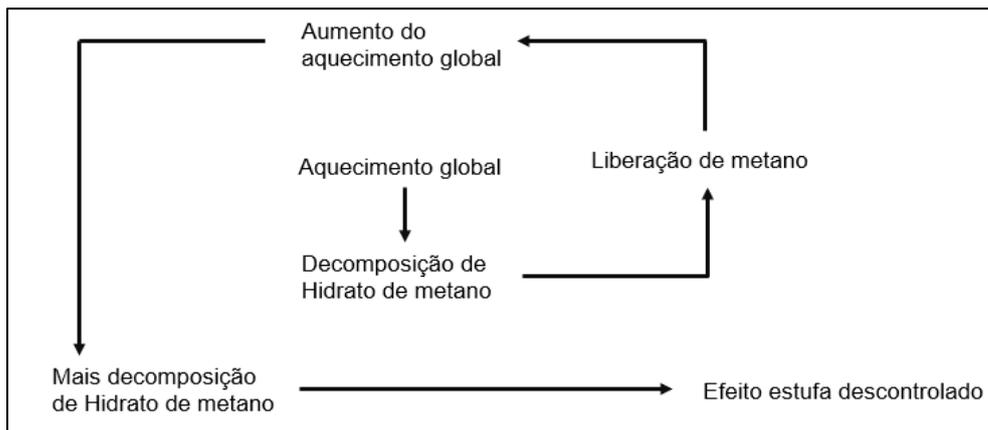


Figura 1.2: Cenário de efeito estufa descontrolado. Adaptado de P. Englezos [5].

A crescente demanda por gás natural estimula o desenvolvimento de alternativas para armazenar e fornecer gás natural a diferentes regiões. Por isso, o armazenamento e transporte de gás natural por meio de hidratos também está sendo explorado, considerando que cada volume de hidratos pode conter até 184 volumes de gás. Apesar de carregar uma quantidade menor de gás por metro cúbico em comparação com as tecnologias convencionais de transporte, como GNL (gás natural liquefeito) e GNC (gás natural comprimido), esse método apresenta vantagens, pois não envolve temperaturas criogênicas nem as altas pressões de cilindros [10–12]. Contudo, atualmente, essa abordagem não é implementada pela indústria.

Em águas profundas, o transporte de óleo e gás é comumente enfrentado com desafios decorrentes das condições de altas pressões e baixas temperaturas [13]. Essa condição termodinâmica amplia a probabilidade de formação e agregação de hidratos gasosos nas linhas de produção, como ilustrado na Figura 1.3. A formação de hidratos emerge como uma considerável preocupação na indústria do petróleo, uma vez que pode resultar em paralisações na produção, acarretando prejuízos financeiros, danos materiais, impactos ambientais, comprometer a segurança das instalações e da equipe de trabalho [14].



Figura 1.3: Hidrato de gás formado em uma tubulação durante a operação. Retirado de Jozian e Vafajoo [15].

A garantia de escoamento de hidrocarbonetos é uma preocupação técnica de extrema importância, que se concentra no desenvolvimento de práticas operacionais seguras e protegidas. Essas práticas visam garantir o transporte ininterrupto de fluidos desde o reservatório até o ponto de venda [14]. Diversos eventos adversos podem afetar negativamente ou até mesmo interromper completamente o fluxo dentro de uma tubulação, incluindo a precipitação de parafinas, a formação de incrustações, a precipitação de asfalto e a deposição de areia [13]. Entre todos esses fenômenos, o processo de formação de hidratos é notavelmente o que ocorre com maior rapidez, tornando-se mais crítico dentre os desafios enfrentados na operação de transporte de fluidos [16].

Para prevenir a formação de tamponamento por hidratos, são essenciais medidas apropriadas para lidar com hidratos nas linhas de fluxo. A abordagem convencional na indústria petrolífera tem sido a estratégia de "evitar hidratos", na qual a formação de hidratos gasosos é integralmente impedida por meio da introdução de Inibidores Termodinâmicos de Hidratos (THIs), como monoetilenoglicol e metanol. A injeção de THIs modifica a curva de equilíbrio do hidrato, tornando as condições mais severas (ou seja, são necessárias temperaturas mais baixas e pressões mais elevadas para a formação de hidratos). Nesse método preventivo, a quantidade de THI a ser injetada está diretamente relacionada ao teor de água presente nas linhas de fluxo. Em alguns casos, volumes substanciais de THIs podem ser necessários para evitar completamente a formação de hidratos [18].

Este método não se mostra economicamente viável, especialmente em campos maduros, nos quais a presença de água tende a aumentar ao longo do tempo de produção do campo. De fato, há relatos indicando que a utilização de metanol pode representar uma restrição econômica significativa [19]. Um método alternativo, denominado “gerenciamento de hidratos”, surgiu na metade da década de 2000 [20]. Nesse método permite-se a formação de partículas de hidrato, mas suas propriedades são controladas e gerenciadas por meio da injeção de Inibidores de Baixa Dosagem de Hidratos (LDHIs). Uma abordagem para controlar as partículas de hidrato envolve a modificação das propriedades de superfície das suspensões de hidrato. Em particular, componentes de superfície ativos, conhecidos como Antiaglomerantes (AAs), podem ser empregados para prevenir a aglomeração de partículas de hidrato, evitando, assim, a formação de grandes agregados de hidrato que poderiam obstruir as linhas [21]. Diferentemente da aplicação de THIs, é necessário injetar apenas pequenas quantidades de LDHIs. Notavelmente, observa-se um interesse em ascensão no setor de petróleo e gás em relação à utilização de AAs.

Em virtude dos aspectos mencionados, pesquisadores têm dedicado esforços substanciais ao longo dos anos para realizar estudos abrangentes sobre os fenômenos relacionados aos hidratos de gás, englobando sua formação, dissociação e diversas estratégias de mitigação. Como a formação de hidratos ocorre na interface entre a água e o hidrocarboneto, é necessário um estudo metuculoso da cinética que governa os sistemas de hidratos nessa região crítica.

Assim, este trabalho visa contribuir para o estudo da reologia interfacial de hidratos, destacando a importância crucial de compreender as nuances da interface água-hidrocarboneto, tanto nos tempos de nucleação quanto no comportamento dinâmico dos filmes de hidrato. O agente formador escolhido para trabalhar foi o ciclopentano, uma vez que permite que os experimentos ocorram à pressão atmosférica e temperaturas facilmente acessíveis. Foram conduzidos experimentos para analisar a resposta reológica na interface, considerando variações na porcentagem volumétrica de ciclopentano e, conseqüentemente, na concentração mássica, temperatura e taxa de cisalhamento, utilizando o reômetro comercial DHR-3 (TA Instruments) e a geometria do anel de parede dupla (DWR), estrategicamente posicionado na interface entre a água e os hidrocarbonetos. Como complemento a este estudo, avaliou-se a eficácia de inibidores termodinâmicos de

hidrato, como cloreto de sódio e monoetilenoglicol. O objetivo desta investigação foi ampliar a compreensão dos mecanismos específicos empregados no controle da formação de hidratos. A integração sinérgica da reologia interfacial, do ciclopentano como formador de hidrato e da análise de inibidores termodinâmicos de hidrato contribuem coletivamente para uma compreensão mais aprofundada da complexa dinâmica que governa os sistemas de hidratos. A motivação também contempla a possibilidade de proporcionar à indústria novos aprendizados, conceitos e pontos relacionados ao processo de formação de hidratos.

A estrutura da tese é delineada da seguinte forma: inicialmente, no Capítulo 2, realiza-se uma revisão de literatura que abrange a história do fenômeno dos hidratos. Este capítulo também explora as diferentes estruturas cristalinas de hidrato, a reologia interfacial e *bulk* de hidratos, os principais inibidores de hidratos, os estudos prévios sobre a formação de hidratos gasosos e os objetivos centrais da pesquisa. No Capítulo 3, são detalhados os materiais utilizados, o reômetro para análise interfacial empregado e o procedimento experimental adotado. Os principais resultados são apresentados no Capítulo 4. A conclusão, juntamente com a análise da relevância dos resultados, é discutida no Capítulo 5. Por fim, no Capítulo 6, são oferecidas sugestões para trabalhos futuros.

2

Revisão da Literatura

Neste capítulo, abordaremos conceitos fundamentais e revisaremos a literatura relacionada aos hidratos. Ao término, serão delineados os objetivos fundamentais desta tese.

2.1

História e formação dos hidratos

Ao longo da história, os estudos sobre hidratos de gás natural evoluíram em três fases distintas, abrangendo diferentes períodos. Inicialmente, desde sua descoberta em 1810 até os dias atuais, os hidratos gasosos foram considerados uma curiosidade científica, marcada pela transformação de gás e água em um estado sólido. A segunda fase, que se estende de 1934 até o presente, concentra-se principalmente nos hidratos de gás produzidos artificialmente, percebidos como um obstáculo significativo na indústria do gás natural. Essa abordagem visava entender e superar os desafios práticos e industriais associados à formação desses hidratos. O terceiro período, que teve início na década de 1960 e persiste até os dias atuais, trouxe uma compreensão mais ampla dos hidratos de gás. Descobriu-se que a natureza precedeu a fabricação humana desses hidratos em milhões de anos. Esses hidratos são encontrados *in situ*, tanto nos oceanos profundos quanto nas regiões de *permafrost*, e até mesmo em ambientes extraterrestres. Esse contexto mais amplo revolucionou a compreensão dos hidratos de gás, abrindo novos horizontes de pesquisa e aplicação em diversas áreas, desde a exploração marítima até o entendimento de processos naturais complexos [21].

Consequentemente, o momento atual representa o ápice de três períodos, marcando a fase mais intrigante e produtiva na história dos hidratos de gás natural. Nos primeiros cem anos após sua descoberta, o número total de publicações sobre hidratos era de aproximadamente 40; entretanto, nos tempos contemporâneos, observa-se um aumento expressivo no número de publicações sobre hidratos, tanto

na literatura científica quanto na divulgação técnica [22]. Isso ocorreu, pois, a identificação de hidratos em dutos foi um marco significativo devido à relevância dessas substâncias para a indústria. Dessa forma, a pesquisa sobre hidratos foi acentuada, visando prevenir potenciais danos que eles poderiam causar no setor de óleo e gás.

Os hidratos geralmente se formam quando moléculas "convidadas" de tamanho reduzido ($<0,9$ nm), como metano ou dióxido de carbono, interagem com a água em pressões moderadas (normalmente acima de 0,6 MPa) e temperaturas ambiente (geralmente abaixo de 300 K). Em uma escala molecular, essas moléculas convidadas são encapsuladas por cavidades de água conectadas por ligações de hidrogênio nos hidratos não estequiométricos. As repulsões entre as moléculas convidadas resultam na abertura de cavidades de água de diferentes tamanhos, as quais se combinam para formar diferentes cristais unitários distintos. Os mais encontrados na natureza são conhecidos como estrutura I (sI), estrutura II (sII) e estrutura H (sH).

A Figura 2.1 apresenta as diversas estruturas de hidratos, destacando seus tipos de cavidades associadas. A estrutura sI engloba duas variedades de cavidades: uma cavidade pentagonal dodecaédrica menor, designada por 5^{12} (com 12 faces pentagonais), e uma cavidade tetracaidecaédrica maior, identificada por $5^{12}6^2$ (com 12 faces pentagonais e 2 faces hexagonais) [13]. Já a estrutura sII inclui não apenas a cavidade pequena 5^{12} , mas também uma cavidade hexacaidecaédrica maior, denominada por $5^{12}6^4$ (com 12 faces pentagonais e 4 faces hexagonais) [24]. Por sua vez, a estrutura sH é composta pela cavidade pequena 5^{12} , uma cavidade de tamanho médio $4^35^66^3$ (com 3 faces quadradas, 6 pentagonais e 3 hexagonais) e uma cavidade icosaédrica maior, identificada por $5^{12}6^8$ (com 12 faces pentagonais e 8 faces hexagonais) [25]. O tipo de estrutura formada está intrinsecamente relacionado ao tamanho da molécula hóspede.

Nas estruturas mostradas, o metano se encaixa nas cavidades pequena e grande da estrutura sI, enquanto o propano, por ser maior, não se adequa à cavidade grande da sI, mas pode ser acomodado na cavidade grande da estrutura sII, formando, assim, a sII. Nos oleodutos e gasodutos, os hidratos de gás predominantes são principalmente do tipo sII, pois o gás natural contém metano, acompanhado por pequenas quantidades de moléculas mais volumosas de hidrocarbonetos, como propano e isobutano [26]. Por contraste, a maior parte dos

depósitos naturais de hidratos gasosos assume a estrutura sI, uma vez que são predominantemente compostos de metano originado de fontes biogênicas e não incluem hidrocarbonetos mais pesados. Exceções notáveis são os depósitos termogênicos de hidratos, que incorporam hidrocarbonetos mais pesados e, conseqüentemente, adotam as estruturas sII e, em casos menos frequentes, a sH [24, 27].

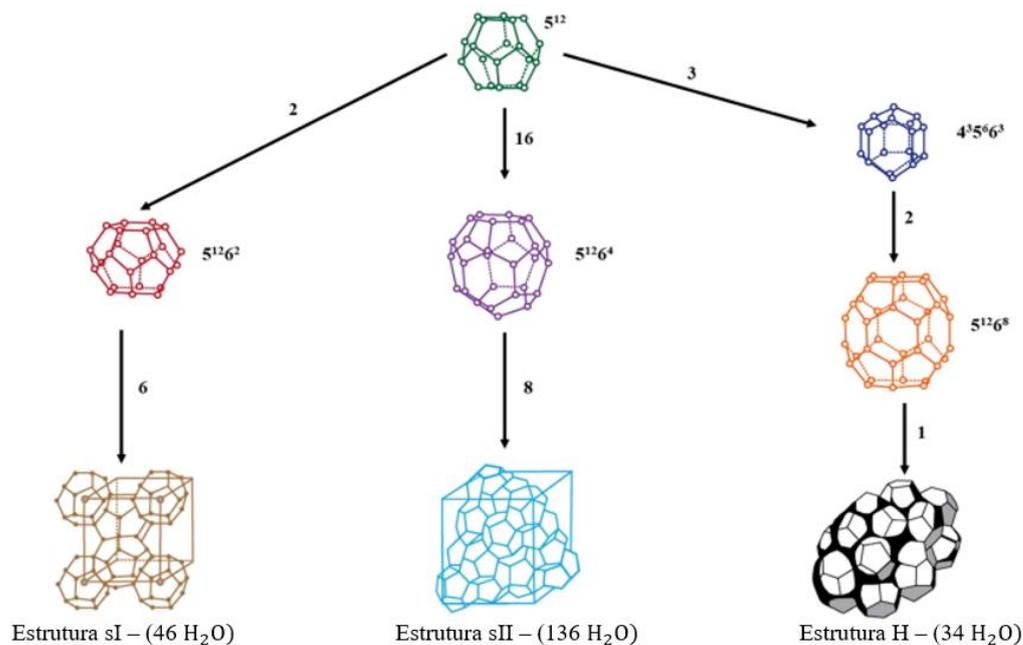


Figura 2.1: Estruturas de hidratos de gás (sI, sII, sH) e os tipos correspondentes de cavidades de água. A estrutura cristalina de menor repetição, sI, é formada por 2 cavidades pequenas 5^{12} e 6 cavidades grandes $5^{12}6^2$; sII consiste em 16 cavidades pequenas 5^{12} e 8 cavidades grandes $5^{12}6^4$; enquanto sH inclui 3 cavidades pequenas 5^{12} , 2 cavidades médias $4^35^66^3$ e 1 cavidade grande $5^{12}6^8$. Adaptado de Koh *et al.* [26].

Conforme destacado anteriormente, as condições essenciais para a formação de hidratos incluem a presença de água livre, a existência de moléculas hóspedes, altas pressões e baixas temperaturas. Em operações de produção de petróleo e gás em ambientes de águas profundas e ultraprofundas, todas essas condições são atendidas. Ao analisar esses elementos, percebe-se que o fenômeno de formação de hidratos não seria viável na ausência de qualquer um deles, pois a presença da molécula hóspede é intrínseca ao processo, os reservatórios naturalmente liberam

água livre, especialmente à medida que envelhecem, e a redução da pressão pode ser economicamente inviável [1].

A habilidade de controlar e/ou prever a cinética da formação de hidrato de gás é importante na prevenção da formação de tampão de hidrato durante estratégias de gestão de risco, que incluem o controle das propriedades dependentes do tempo dos hidratos. A representação conceitual da formação de hidratos em um oleoduto predominantemente composto por óleo é apresentada na Figura 2.2. Inicialmente, gotículas de água são arrastadas pela fase oleosa contínua devido ao cisalhamento no oleoduto, frequentemente também influenciadas por agentes tensoativos presentes na fase oleosa [28]. O processo de nucleação e crescimento do hidrato ocorre na interface entre a água (que está em contato com o gás dissolvido no óleo) e o hidrocarboneto, formando uma concha de hidrato ao redor da gota. As partículas de hidrato se agregam devido à atração capilar [29, 30] e, com o tempo, acabam formando um bloco que pode terminar obstruindo a tubulação [1, 31–33].

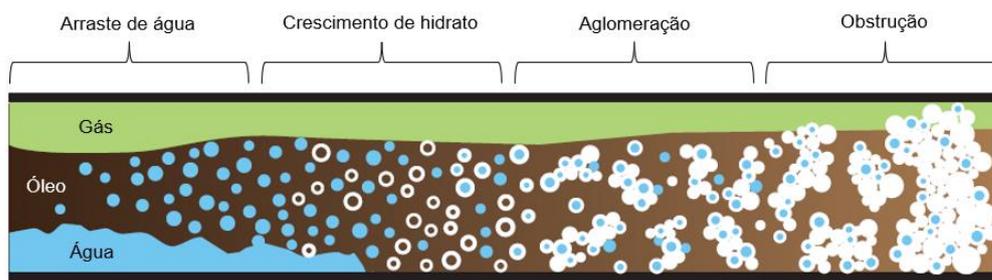


Figura 2.2: Ilustração esquemática da formação de hidratos em sistemas dominados por óleo. Adaptado de Koh *et al.* [26].

Em sistemas com baixas quantidades de hidrocarbonetos líquidos, a obstrução ocorre devido ao acúmulo de bolhas de gás aprisionadas nos hidratos. Neste método, similar ao sistema com predominância de óleo, é necessário o acúmulo de água e o sub-resfriamento. O sub-resfriamento é a diferença entre a temperatura de equilíbrio para a formação de hidrato e a temperatura do sistema. O esquema apresentado na Figura 2.3 representa uma hipótese de como o hidrato se forma em sistemas dominados por gás.

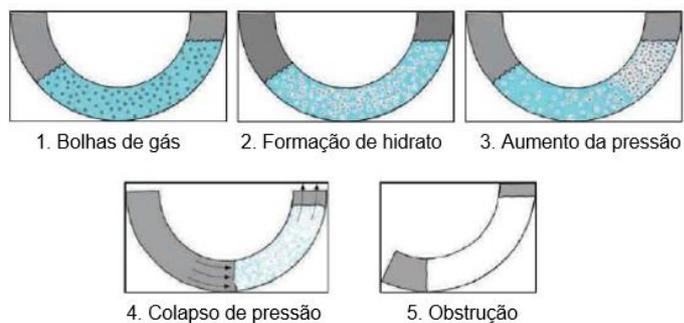


Figura 2.3: Imagem conceitual da formação de hidrato em um sistema dominado por gás. Adaptado de Sloan *et al.* [1].

Na primeira fase, é possível observar a presença de bolhas de gás dispersas na água acumulada no fundo da tubulação. Depois, dependendo do subresfriamento, as bolhas de gás tendem a se transformar em hidratos. De acordo com a sugestão de Sloan Jr. e Koh (2007), os hidratos geralmente se formam na parede do tubo, visto que essa região representa o ponto radial de menor temperatura e, conseqüentemente, é o local propenso à deposição de hidratos, devido à transferência de calor com o ambiente. Na etapa 3, as bolhas de gás e hidrato começam a se agregar, mas a pressão do fluxo resulta no colapso do hidrato acumulado. Subseqüentemente, o bloco se forma a jusante do acúmulo original de água, após a criação de grandes quantidades de área superficial [21, 34, 35].

2.2

Nucleação do Hidrato

A nucleação de hidrato é um processo no qual pequenos aglomerados de água e gás, conhecidos como núcleos de hidrato, buscam crescer e se dispersar na busca pelo tamanho crítico necessário para um desenvolvimento contínuo. Caso o tamanho dos núcleos seja inferior ao tamanho crítico, os núcleos tornam-se instáveis e podem crescer ou se desintegrar na solução aquosa [1, 36, 37]. Um núcleo de hidrato em crescimento que alcança o tamanho crítico é considerado estável, resultando imediatamente na formação de hidrato cristalino. Essa etapa de nucleação é um fenômeno microscópico, envolvendo dezenas a milhares de moléculas, e sua observação experimental é desafiadora [38–40].

Experimentos de formação de hidratos, utilizando água proveniente de diferentes fontes, demonstraram variações no tempo de indução [41, 42]. Esses

experimentos revelaram que o tempo de indução foi menor quando a água proveniente de gelo descongelado foi usada em comparação com o tempo observado ao utilizar água quente da torneira. Similarmente, o tempo de indução foi inferior ao utilizar água proveniente de hidratos dissociados em comparação com a água quente da torneira. Essa observação, conhecida como "efeito memória", foi documentada em diversos estudos [43–46].

O tempo de indução refere-se ao período necessário para a formação de núcleos cristalinos que não são visíveis macroscopicamente. Na prática, é definido como o tempo decorrido até que um volume detectável de fase hidratada apareça ou, de maneira equivalente, até que um número detectável de moles do gás formador de hidrato seja consumido [47].

Durante o tempo de indução (região 1 da Figura 2.4) as condições de temperatura e pressão permanecem na região estável para a formação de hidrato. No entanto, devido à metaestabilidade, caracterizada pela capacidade de um estado não equilibrado persistir por um longo período, o hidrato não se forma nessa fase. O período subsequente é o de crescimento (na região 2), marcado por um rápido desenvolvimento dos hidratos. Durante essa fase, o gás se concentra nas cavidades do hidrato, resultando em uma maior densidade molecular em comparação com o vapor. À medida que a água é consumida pela formação de hidrato, a inclinação do traço de consumo de gás diminui com o tempo (Ponto 3). Finalmente, quando o consumo de gás é mínimo se atinge um patamar de estado estável (Ponto 4). Vale destacar que a figura não inclui a dissociação do hidrato.

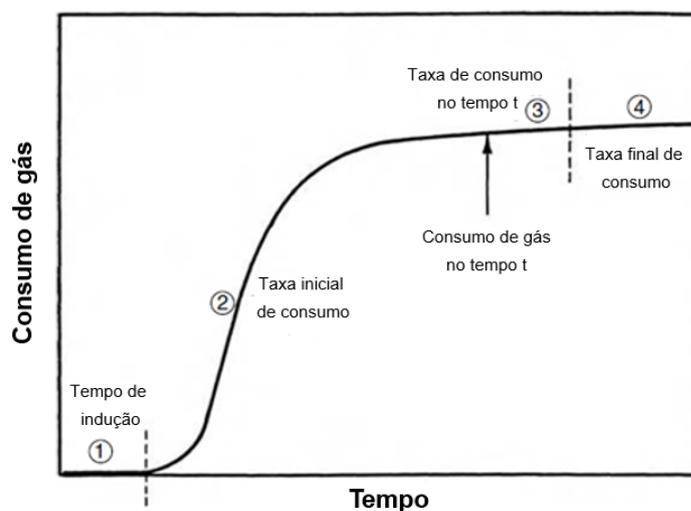


Figura 2.4: Consumo de gás versus tempo para formação de hidrato. Adaptado de Sloan *et al.* [21].

A nucleação e o crescimento do hidrato podem ser comparados aos processos de cristalização, como a precipitação do sal a partir de uma solução. A ideia de metaestabilidade na cristalização do sal foi inicialmente proposta por Ostwald (1900) [48] como uma hipótese plausível. Miers e Isaac (1907) [49], por meio de experimentos, corroboraram a existência da metaestabilidade e formularam a ideia de que, para cada par soluto-solvente, há uma relação específica entre concentração e temperatura que estabelece o limite metaestável, formalmente denominado espinodal termodinâmico.

A representação gráfica na Figura 2.5 [a] delinea o processo de cristalização, evidenciando a curva do espinodal (limite de supersaturação) (CD) e a curva de equilíbrio (AB). No ponto P, não ocorre a formação de núcleos nem crescimento cristalino, pois a solução está superaquecida pela quantidade RP. Ao cruzar a linha de saturação (AB), seja por meio de resfriamento ou aumento na concentração, a formação de núcleos e cristais na região metaestável torna-se possível, mas não garantida. O ponto metaestável Q é situado entre o ponto R e a linha tracejada CD.

O tempo de indução corresponde ao intervalo entre o resfriamento à esquerda do ponto R na Figura 2.5 [a], até o momento em que ocorre a formação sólida. A região de metaestabilidade dos hidratos refere-se a uma condição específica de pressão e temperatura na qual os hidratos de gás se encontram em um estado temporário e instável, podendo existir por um período antes de se desfazerem ou se transformarem em outra fase estável. Ao resfriar para a região à esquerda da linha CD (na região espinodal), a nucleação ocorre prontamente [50], devido ao elevado grau de supersaturação ou força motriz. A linha CD é apresentada como uma faixa ampla, pois foi calculada [51] e determinada experimentalmente apenas para alguns sistemas, como o gelo, mas não para hidratos.

As regiões de cristalização na Figura 2.5 [b] são categorizadas da seguinte forma [47]: I) A zona estável à direita da linha de equilíbrio AB, onde a cristalização é impossível. II) A zona metaestável (supersaturada) entre as linhas AB e CD, onde a cristalização espontânea é improvável. No entanto, se um cristal de hidrato fosse introduzido nessa solução metaestável, o seu crescimento poderia ocorrer. III) A zona instável ou lábil (supersaturada) à esquerda da linha CD, onde ocorre a cristalização espontânea.

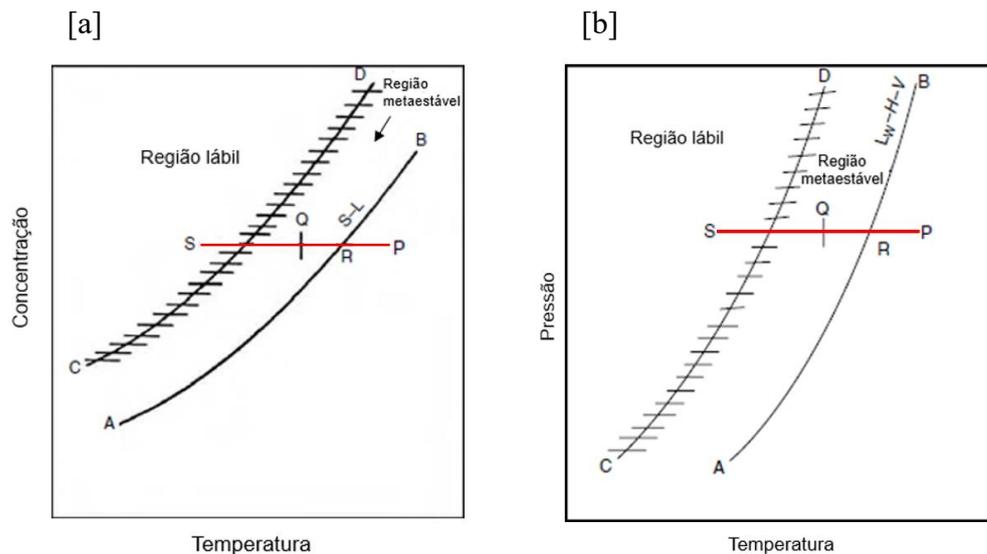


Figura 2.5: Representação das regiões de nucleação dos hidratos. [a] Concentração vs tempo e [b] Pressão vs tempo. Adaptado de Sloan *et al.* [53].

Uma analogia direta é apresentada na Figura 2.5 [b] para hidratos, substituindo o eixo de concentração da Figura 2.5 [a] por um eixo de pressão logarítmica. As linhas CD e AB têm efetivamente o mesmo significado na Figura 2.5 [b] que na Figura 2.5 [a]. Contudo, ainda não se conhece a posição exata da linha espinal (CD) para hidratos. À esquerda da linha CD em um gráfico $\ln(P)$ versus T , a nucleação ocorre prontamente devido à elevada força motriz.

A investigação da nucleação é uma tarefa desafiadora devido à sua ocorrência em nível molecular e à sua natureza estocástica. No contexto da nucleação de hidratos, esse fenômeno é impulsionado pela energia livre. Durante o processo de nucleação, os núcleos competem entre si devido ao excesso de energia livre superficial e ao excesso de energia livre volumétrico (*bulk*) [52]. Essas forças motrizes associadas à nucleação são governadas pela equação de Gibbs. Essa equação é uma quantidade termodinâmica fundamental para quantificar a energia associada a um sistema, proporcionando uma interpretação do comportamento de nucleação no que diz respeito à formação de aglomerados de tamanho crítico e crescimento espontâneo [53]. A Figura 2.6 esquematiza a barreira de energia livre e o tamanho crítico, representando o ponto em que os núcleos de hidrato se tornam partículas estáveis em termos de energia livre de Gibbs [54–56].

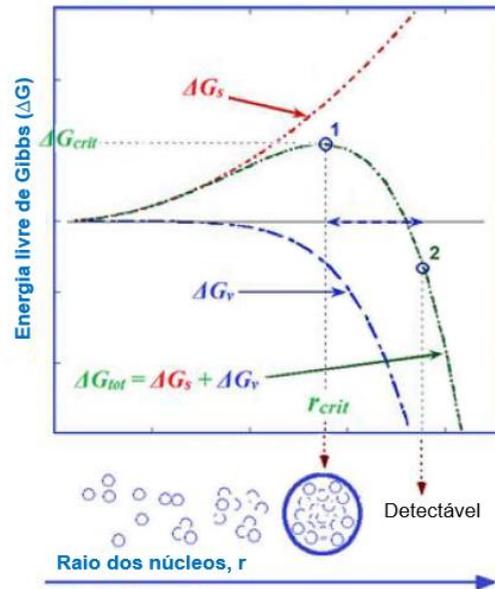


Figura 2.6: Barreira de energia livre de Gibbs de nucleação de hidrato e tamanho crítico dos núcleos em função do raio dos aglomerados. Adaptado de *Ke et al.* [54].

Conforme evidenciado na Figura 2.6, o excesso total de energia livre (ΔG_{tot}) resulta da soma do excesso de energia livre da superfície (ΔG_s) e do excesso de energia livre do volume (ΔG_v), ambos em função do raio do aglomerado (r). Observa-se que, à medida que ΔG_s e ΔG_v aumentam, ΔG_{tot} também aumenta, atingindo seu pico no ponto 1. Nesse ponto, a energia atinge um nível máximo, caracterizado como a barreira de energia para a nucleação de hidrato (ΔG_{crit}). Esta barreira representa um tamanho específico para o núcleo do hidrato. O raio do núcleo neste instante é designado como tamanho crítico. O tamanho crítico do aglomerado, também conhecido como núcleo crítico (r_{crit}), refere-se à dimensão específica do aglomerado que deve ser atingida antes que ocorra o crescimento espontâneo dos núcleos/aglomerados (conforme a Figura 2.7). Núcleos de hidrato com $r \geq r_{crit}$ tornam-se energeticamente favoráveis para sustentar o crescimento, tornando-se detectáveis macroscopicamente no ponto 2 [52, 54, 58].

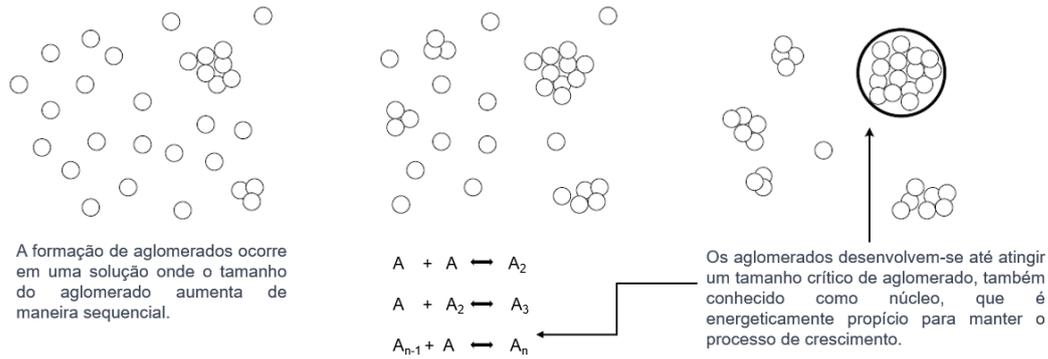


Figura 2.7: Esquema da formação de um núcleo crítico segundo a Teoria Clássica da Nucleação. Adaptado de Sloan *et al.* [53].

O raio crítico possui uma escala de comprimento da ordem de aproximadamente 0,001 a 0,01 μm , enquanto aglomerados com dimensões de 0,1 a 0,01 μm provocam quedas de pressão e oscilações na vazão da mistura [59].

Considerando uma configuração esférica, a expressão do excesso de energia livre de Gibbs (ΔG_{tot}) pode ser delineada da seguinte maneira [58]:

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma + 4/3 \pi r^3 \Delta g_v \quad (2-1)$$

onde γ representa a tensão superficial na interface entre o aglomerado e o líquido (a tensão entre o cristal e o líquido), e Δg_v é a variação da energia livre por unidade de volume. Ao determinar a derivada da Equação 2-1 quando o raio do aglomerado (r) é zero, é possível obter tanto o tamanho crítico quanto a barreira de energia:

$$r_{\text{crit}} = -2 \gamma / \Delta g_v \quad (2-2)$$

e

$$\Delta G_{\text{tot}} = 4\pi \gamma r_{\text{crit}}^2 / 3 \quad (2-3)$$

A Equação 2-3 indica que um tamanho crítico menor resultaria em uma barreira energética menor que precisa ser superada para a formação de aglomerados de tamanho crítico. O aumento constante nos níveis de supersaturação/sub-resfriamento, eventualmente, induzirá a nucleação espontânea à medida que a barreira de energia livre diminui para um valor suficientemente pequeno [52–54].

2.2.1

Local de nucleação de hidrato

Em 1996 Long e Sloan [60] conduziram uma série de medições para explorar o local do início da nucleação dos hidratos de gás natural e dióxido de carbono, em um tubo de safira. Um agente de nucleação de hidrato (sílica amorfa precipitada) e um inibidor de superfície quiescente (dodecilsulfato de sódio) foram empregados na tentativa de iniciar hidratos na fase *bulk*. Apesar de o tempo de indução (para a formação detectável de hidrato) não ser antecipado, em todos os casos, o início da formação do hidrato ocorreu em uma superfície - geralmente na interface vapor-água, mas ocasionalmente ao longo das laterais do tubo de safira na fase gasosa e na placa terminal de metal abaixo da fase líquida.

Estudos de simulação de Dinâmica Molecular (MD) também indicam que a formação inicial do hidrato de metano ocorre preferencialmente próximo à interface água-metano, onde existe um gradiente de concentração significativo [61].

Outros pesquisadores também confirmaram que a nucleação e o crescimento subsequente normalmente acontecem na interface água-hidrocarboneto: para o hidrato de metano [62–64] e o hidrato de dióxido de carbono [65–68].

A formação de hidrato geralmente ocorre na interface vapor-líquido (ou dentro de um filme fino localizado na interface vapor-líquido) [69], não apenas porque a interface reduz a energia livre de nucleação de Gibbs, mas também porque a interface é o local das concentrações muito elevadas necessárias de moléculas hospedeiras e hóspedes. A composição hídrica hidratada pode ter uma fração tão alta quanto 0,15 mol, sendo o restante água. No entanto, a fração molar de água na fase de hidrocarboneto é geralmente inferior a 0,05, enquanto a fração molar de hidrocarboneto na fase aquosa raramente ultrapassa 0,001.

Com concentrações tão reduzidas de componentes disponíveis para formar núcleos críticos, a formação de hidratos parece improvável na fase *bulk*. Entretanto, em uma interface onde existem concentrações mais elevadas por meio de adsorção (particularmente na interface vapor-líquido, onde ambas as fases surgem abundantemente), o crescimento do aglomerado até um tamanho supercrítico torna-se um evento mais plausível. Taxas elevadas de mistura podem ocasionar a dispersão das estruturas interfaciais de gás + líquido + cristal dentro do líquido, dando a aparência de nucleação na fase *bulk* devido a um efeito de superfície [21].

2.2.2

Hipótese de nucleação por cluster lábil

À medida que a formação inicial do hidrato ocorre geralmente na interface vapor-líquido, os modelos moleculares de nucleação do hidrato concentram-se predominantemente nessa superfície. Uma concepção mais tradicional para a nucleação de hidratos é o mecanismo do cluster lábil. Dentro desse paradigma, um cluster lábil é considerado uma entidade instável que sofre alterações com facilidade. Esse modelo propõe que a nucleação aconteça por meio da agregação de clusters lábeis, seja no lado líquido ou no lado vapor da interface. Usando o fato de que a água se aglomera em torno de moléculas de gás dissolvido, foi proposto que os aglomerados podem crescer até atingir um raio crítico, conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.8.

A água pura existe sem hóspedes, mas com muitas estruturas transitórias e lábeis de pentâmeros e hexâmeros. As moléculas de água formam aglomerados lábeis ao redor de moléculas de gás dissolvidas, sendo o tamanho do aglomerado dependente do tamanho do gás dissolvido. Os números de coordenação de água em cada casca de aglomerado (ou seja, o número de moléculas de água ao redor de uma molécula de gás) para componentes de gás natural são: metano (20), etano (24), propano (28), iso-butano (28), nitrogênio (20), sulfeto de hidrogênio (20) e dióxido de carbono (24). A combinação de aglomerados de espécies dissolvidas forma células unitárias [53].

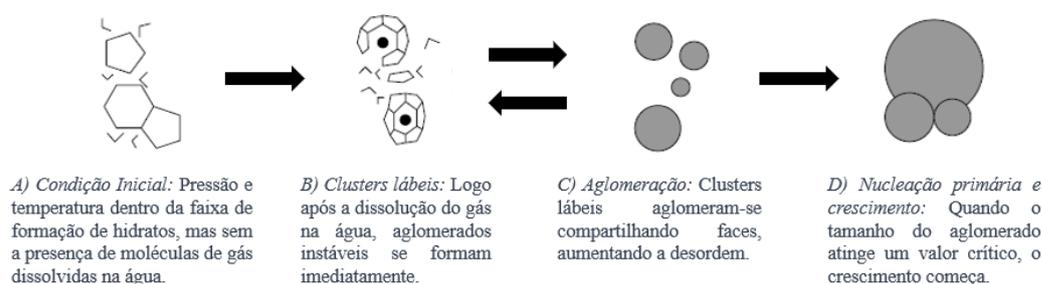


Figura 2.8: Modelo esquemático de crescimento de cluster lábil. Adaptado de Sloan *et al.* [53].

A Figura 2.9 mostra o mecanismo de aglomerado imposto no rastro pressão-temperatura. No Ponto A, após a pressurização do sistema, moléculas hóspedes são

dissolvidas em água e cavidades transitórias se formam. A ligação de clusters entre si ocorre após o resfriamento do Ponto A até que um cluster de raio crítico seja formado no Ponto B, onde ocorre a nucleação e o crescimento do hidrato. A pressão diminui no sistema devido ao consumo de gás. Ao aquecer o sistema do Ponto C, a reação é direcionada para dissociar o hidrato (para a direita na Figura 2.9). Em temperaturas superiores ao Ponto D (e em $T < 28^\circ\text{C}$) na Figura 2.9, os aglomerados continuam a persistir, de modo que a fase sólida não é totalmente interrompida durante a transição para líquido e vapor. Somente após algumas horas ou dias, os aglomerados serão dispersos para uma distribuição mais normal de água. Estruturas alternativas surgem, proporcionando vias de formação paralelas e, conseqüentemente, desacelerando a cinética de nucleação [53]. A pressão aumenta novamente como consequência da liberação do gás.

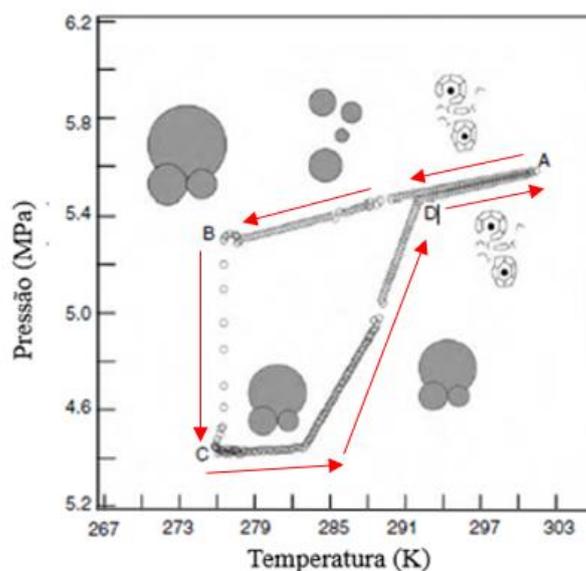


Figura 2.9: Mecanismo de crescimento de clusters lábeis de hidratos imposto em um gráfico pressão-temperatura. Adaptado de Sloan *et al.* [53].

2.2.3

Nucleação na hipótese da interface

Long (1994) [70] e Kvamme (1996) [71] propuseram que a nucleação ocorre no lado vapor da interface. Uma representação conceitual é mostrada na Figura 2.10, com os seguintes componentes para nucleação heterogênea no lado vapor da interface: I) Moléculas de gás são transportadas para a interface. Segundo Long

(1994), a taxa de impacto do gás é de 10^{22} moléculas/(cm^2s) nas condições normais de pressão e temperatura de formação de hidratos. Kvamme (1996) sugere que esta etapa envolve o transporte de moléculas através de uma fronteira estagnada. II) O gás adsorve na superfície aquosa. Embora ambos os autores listem a adsorção como uma etapa separada antes da difusão superficial ou da formação de aglomerados de água, a adsorção pode ocorrer em uma cavidade parcialmente concluída. III) O gás migra para um local adequado para adsorção através da difusão superficial. Neste local, as moléculas de água inicialmente formam cavidades parciais e depois completas ao redor da espécie adsorvida. IV) Clusters lábeis se juntam e crescem no lado vapor da superfície até atingirem um tamanho crítico. Isso pode ocorrer tanto pela adição de moléculas de água e gás a cavidades existentes quanto pela junção de cavidades ao longo da interface ou ambos.

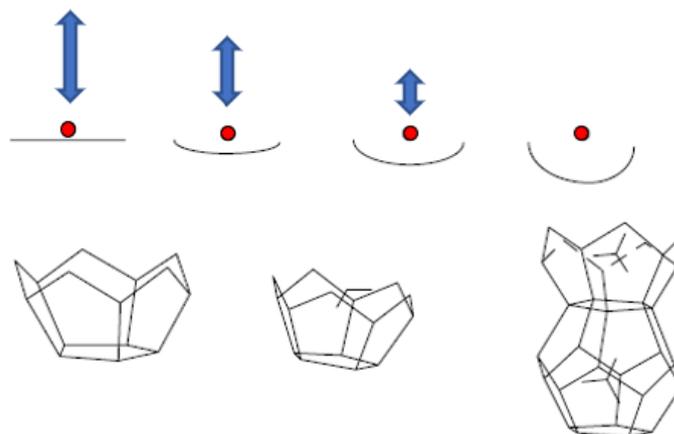


Figura 2.10: Adsorção de moléculas de gás em cavidades de hidratos lábeis na interface gás-água. Adaptado de Sloan *et al.* [53].

A superfície externa das cavidades de hidrato não é uniforme, apresentando átomos de hidrogênio que se projetam para fora, criando atrações positivas para outras moléculas e cavidades. Da mesma forma, os átomos de oxigênio da cavidade, sem átomos de hidrogênio voltados para fora, atuam como cargas negativas para futuras conexões.

A hipótese de aglomeração interfacial não deve ser interpretada como uma transição organizada de pequenos aglomerados de água para grandes massas de hidrato. Pelo contrário, é possível visualizar todas as combinações imagináveis de ligações de hidrogênio, com alguns aglomerados crescendo e outros diminuindo.

Uma representação mais precisa envolve a presença de um grande número de aglomerados em cada momento, não se limitando a apenas um ou alguns aglomerados progredindo ao longo do tempo.

2.2.4

Natureza estocástica da nucleação heterogênea

Uma característica determinística é representada por qualquer propriedade termodinâmica convencional, como a temperatura, evidenciada pela linha vertical na Figura 2.11. Para um estado de equilíbrio específico, a certeza de observar uma temperatura específica é 1, caracterizando-se como determinística.

No entanto, em relação a algumas características, a probabilidade de observação se dispersa por uma faixa de valores, de maneira que a visualização de um valor específico (no ponto mais alto da curva) é mais provável, embora não seja definitiva. Nessas instâncias, as distribuições normais são representadas nas três curvas inferiores da Figura 2.11, nas quais a integral de cada uma equivale a unidade. Idealmente, almejamos a observação do valor médio (o pico de cada curva), mas existe uma probabilidade significativa de que outros valores (distribuídos em torno da média) também possam ser registrados. Distribuições caracterizadas pela incerteza no valor observado, conforme ilustrado nas curvas inferiores da Figura 2.11, são designadas como estocásticas.

As avaliações feitas até agora sugerem que o tempo de indução (abrangendo a nucleação do hidrato e o início do crescimento até a detecção do hidrato) é estocástico, especialmente em baixas forças motrizes na região. Contudo, sob uma força motriz mais elevada, o sistema apresenta uma menor característica estocástica, com uma faixa de distribuição mais restrita.

Diversos estudos corroboram a concepção de que a nucleação é um fenômeno altamente estocástico quando a amostra é mantida a uma temperatura constante, em comparação com a amostra quando é resfriada a uma taxa constante [72–79]. Como indicado anteriormente, a intensidade da força motriz pode influenciar o grau de comportamento estocástico ou aleatório da nucleação. Por exemplo, com base em extensivas medições do tempo de indução de hidratos gasosos, Natarajan (1993) [80] afirmou que os tempos de indução de hidratos são

significativamente mais previsíveis em pressões elevadas (>3,5 MPa) do que em pressões mais baixas.

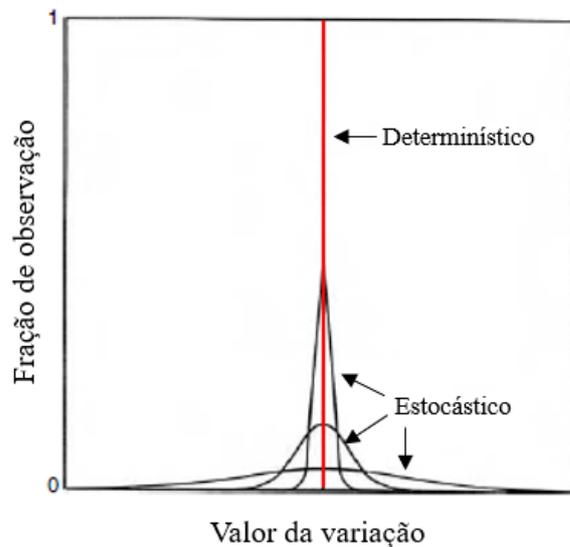


Figura 2.11: Comparação de propriedades estocásticas e determinísticas. Adaptado de Sloan *et al.* [53].

2.2.5

Efeito “memória” do hidrato

Há um consenso entre os estudiosos de hidratos de que esses materiais preservam uma "memória" de sua estrutura quando são fundidos em temperaturas moderadas [81–85]. Portanto, a formação do hidrato ocorre mais facilmente a partir de gás e água provenientes da fusão do próprio hidrato do que a partir de água doce sem histórico anterior de formação de hidrato. No entanto, se o sistema hidratado for aquecido suficientemente acima da temperatura de formação do hidrato a uma determinada pressão, o fenômeno conhecido como "efeito memória" será desfeito. Duas hipóteses opostas foram propostas para explicar as observações do "efeito memória":

I) O gás dissolvido mantém-se em solução após a decomposição do hidrato [86].

II) A estrutura do hidrato, não visível a olho nu, persiste em solução (ou numa superfície de gelo) após a dissociação do hidrato, assumindo as seguintes formas:

a) estrutura residual, composta por cavidades parciais de hidratos ou clusters poliédricos (estrutura ordenada de curto alcance) [81, 82, 87, 88]. Após a dissociação do hidrato, uma quantidade substancial de estrutura de água permanece por um período significativo, assemelhando-se à ideia sugerida por Bridgman (1912) [89] de que "o desaparecimento dos núcleos (dissociação do gelo) é uma questão de lentidão extraordinária".

b) Cristais de hidrato duradouros (estrutura ordenada de longo alcance), conforme evidenciado pelo espalhamento de nêutrons, mostraram-se presentes na solução por várias horas após elevar a temperatura acima do ponto de dissociação do hidrato [90].

O impacto do "efeito memória" tem implicações significativas para a indústria de gás. Após a formação inicial de hidratos em um gasoduto, a dissociação do hidrato exige a remoção eficiente da fase aquosa. Caso contrário, a presença residual (como estrutura residual, cristais persistentes ou gás dissolvido) pode facilitar a rápida reformação do tampão de hidrato. Por outro lado, se a intenção for promover a formação de hidratos, o efeito memória sugere que isso pode ser alcançado por meio de ciclos repetidos de dissociação e reformação, desde que a temperatura de fusão não seja excessivamente elevada e o tempo de fusão seja controlado.

2.3

Crescimento do hidrato

Após a natureza estocástica da nucleação do cristal de hidrato, a quantificação da taxa de crescimento oferece alguma facilitação na modelagem da formação de hidrato. Contudo, a disponibilidade de dados precisos para a taxa de crescimento pós-nucleação é limitada. A maioria dos parâmetros de nucleação, como as alterações nas condições de equilíbrio, área superficial, agitação, histórico da água e composição do gás, mantêm sua relevância no processo de crescimento do hidrato [91].

Os diversos modos de crescimento de cristais de hidrato podem ser classificados como: (1) crescimento de cristal único, (2) formação de filme/casca de hidrato na interface água-hidrocarboneto, (3) crescimento de múltiplos cristais em um sistema agitado e (4) desenvolvimento de fases metaestáveis. Visto que o

foco central desta tese é a análise interfacial, somente a abordagem (2) será detalhadamente explorada.

2.3.1

Crescimento de filme/casca de hidrato na interface água-hidrocarboneto

Como mencionado anteriormente, o início do crescimento do hidrato geralmente ocorre na interface água-hidrocarboneto. Ao medir o crescimento de um filme de hidrato (ou casca) na interface água-hidrocarboneto, obtêm-se dados sobre o(s) mecanismo(s) de crescimento, os quais podem ser integrados em modelos realistas de crescimento do hidrato.

Diversas pesquisas experimentais consolidam os estudos realizados para avaliar o crescimento e a morfologia de um filme/casca de hidrato na interface água-hidrocarboneto, onde o hidrocarboneto pode assumir estados gasosos ou líquidos. Resultados comuns dessas investigações indicam que as alterações morfológicas são geralmente similares, independentemente do tipo de agente formador de hidrato, evidenciando que a supersaturação (ou força motriz) influencia a morfologia. Além disso, observam-se características análogas entre o comportamento de crescimento em uma interface planar de formador de hidrato de água e na superfície de uma gota líquida [64, 91–94].

No estudo realizado por Li *et al.* [95] apresenta-se um método experimental para explorar a direção de aumento de espessura do filme de hidrato e as espécies de transferência de massa. Neste procedimento, uma gota de água foi suspensa em óleo saturado com metano. Ao estabelecer um contato pontual da gota com uma camada de hidrato existente, o filme de hidrato na superfície da gota de água se desenvolve de uma extremidade à outra, possibilitando a formação de um filme regular de hidrato. Devido à insolubilidade da água no óleo, o método foi empregado para eliminar as imperfeições causadas pela dissolução da água na fase hospedeira mencionada anteriormente. Os experimentos mostraram que na interface entre água/n-octano não saturado com metano, o processo contínuo de formação e dissociação dos cristais de hidrato revelou que o crescimento lateral do filme de hidrato era regido pela transferência de massa (de metano). O movimento descendente dos cristais de hidrato indicou que toda a extensão frontal do filme de hidrato encontrava-se na fase de óleo [94]. O crescimento do hidrato na interface

água/n-octano, saturada com gás metano, pode ser dividido em duas etapas. A primeira consiste em uma rápida cobertura do filme de hidrato na superfície de uma gota de água. Ao assumir que a espessura inicial do filme variava inversamente com a taxa de crescimento lateral, um modelo matemático com uma força motriz representada por ΔP foi desenvolvido para descrever esta fase. O modelo ajustou-se de maneira satisfatória aos dados experimentais. Após a cobertura do filme de hidrato na gota de água, a segunda etapa, mais lenta, foi iniciada. Nessa fase, pequenas apófises de hidrato surgiram na superfície externa da concha de hidrato, e a concha afundou gradualmente ao longo do tempo. Esse fenômeno destacou a importância da transferência de massa de água através do filme de hidrato na segunda etapa, ou seja, no aumento da espessura do filme de hidrato [94].

Servio e Englezos (2003) investigaram o impacto da força motriz de pressão na configuração dos hidratos de metano e dióxido de carbono originados de gotículas de água imersas em uma atmosfera de gás propenso à formação de hidrato. Em condições de força motriz elevada, em um período inferior a 5 segundos após a nucleação, a superfície da gotícula apresentava uma aparência áspera (e opaca), com muitos cristais finos em forma de agulha saindo da interface hidrato de gás-água. Esse desenvolvimento morfológico era consistente tanto para os gases formadores de metano quanto para o hidrato de dióxido de carbono.

Com uma força motriz significativa, Servio e Englezos propuseram que o processo de formação do hidrato se desdobra em três fases de crescimento: (1) a formação de uma camada de hidrato (casca) ao redor da gota de água, com cristais em forma de agulha, e até 10 horas após a nucleação, esses cristais aumentam em tamanho e espessura, (2) as agulhas de cristal colapsam sobre a camada de hidrato que envolve a gota, e (3) surgimento de depressões na camada de hidrato que cobre a gota de água, ocorrendo dentro de 10 a 15 horas a alguns dias em certos experimentos. Com uma força motriz alta, é provável que o hidrato nucleie e cresça em muitos locais diferentes, em comparação com uma força motriz baixa, onde os hidratos podem se formar de maneira e localização mais regulares [85].

Por outro lado, em condições de baixa força motriz, não houve evidência de cristais em forma de agulha na superfície da gota, que em vez disso tinha uma textura lisa e brilhante. Este contraste nas morfologias em forças motrizes altas e baixas foi sugerido ser devido a um maior número de locais de nucleação sendo

formados com força motriz alta em comparação com aqueles com força motriz baixa [85].

Uma representação conceitual do mecanismo proposto para o crescimento do filme de hidrato na interface hidrocarboneto-água, derivada dos resultados experimentais mencionados anteriormente, é ilustrada na Figura 2.12 [a]. A extensão desse modelo para a formação de hidrato na superfície de uma gota de água é apresentada na Figura 2.12 [b], a qual se baseia nos experimentos detalhados de crescimento do filme e conversão de gotículas previamente discutidos. Detalhes acerca dos processos mesoscópicos e microscópicos que ocorrem na superfície das partículas de gelo durante a formação de partículas de hidrato foram adquiridos por meio de técnicas como microscopia eletrônica de varredura [96–98], ressonância magnética nuclear (RMN) microimagem [93] e difração de nêutrons [99].

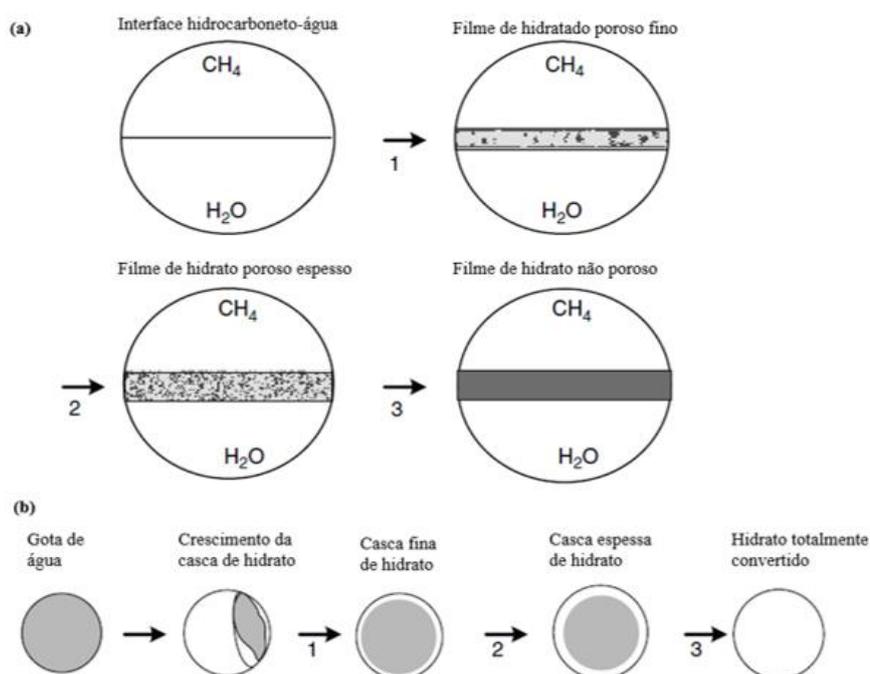


Figura 2.12: [a] Ilustração do mecanismo sugerido para a formação de um filme de hidrato em uma interface hidrocarboneto-água. Fase 1: Disseminação de um filme fino e poroso de hidrato pela interface hidrocarboneto-água. Fase 2: Progresso do filme. Fase 3: Solidificação do filme de hidrato [100, 101]. [b] Esquema do mecanismo proposto para a formação de hidrato a partir de uma gota de água. Fase 1: Expansão de uma fina camada de hidrato poroso (filme) ao redor da gota de água. Fase 2: Evolução da casca. Fase 3: Conversão total do interior da gota em hidrato [100]. Adaptado de Sloan *et al.* [53].

2.4

Dissociação do hidrato

Na extração de gás de reservatórios de hidratos naturais e na mitigação de obstruções em dutos, a dissociação dos hidratos desempenha um papel crucial. Esse processo endotérmico requer a entrada de calor externo para quebrar as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e as forças de interação de van der Waals entre as moléculas hóspedes e de água da rede do hidrato, resultando na decomposição do hidrato em água e gás. A magnitude do calor de dissociação, por exemplo, para o hidrato de metano, é de 500 J/gm-água [53].

Existem diversos métodos aplicáveis à dissociação de um tampão de hidrato (em tubulações) ou núcleo de hidrato (em depósitos oceânicos ou de *permafrost*), incluindo depressurização, estimulação térmica, injeção de inibidor termodinâmico ou uma combinação destes. A depressurização e a estimulação térmica foram detalhadamente quantificadas por meio de medições laboratoriais e modelos avançados.

O paradigma contemporâneo para compreender a dissociação de um tampão de hidrato enfatiza a abordagem radial em comparação com a proposta de dissociação axial, conforme ilustrado na Figura 2.13. A representação da dissociação radial é mais precisa, baseando-se estritamente na transferência de calor. Nesse cenário, o tampão de hidrato permanece centralizado no tubo, rodeado por uma fase aquosa estacionária capaz de conduzir calor para a frente do processo de dissociação do hidrato [102].

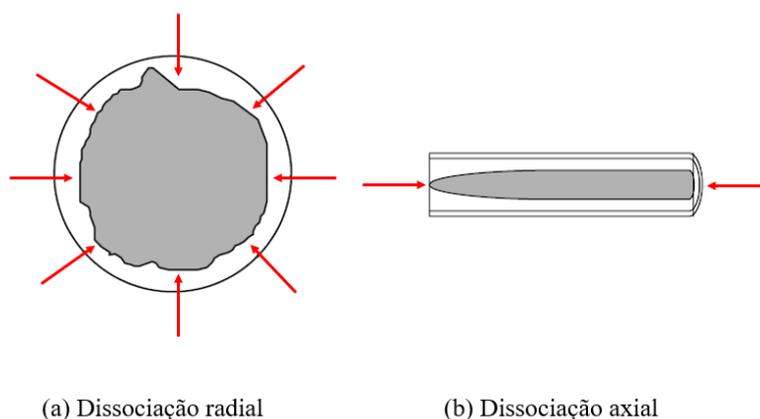


Figura 2.13: Comparação entre [a] dissociação radial e [b] dissociação axial. Adaptado de Sloan *et al.* [53].

Os problemas de plug de hidrato na indústria do petróleo referem-se a obstruções que podem ocorrer nos dutos de produção devido à formação de hidratos. Conforme mencionado anteriormente, essas obstruções podem causar uma série de desafios operacionais, incluindo redução da eficiência de produção, perda de produção, aumento dos custos de manutenção, impacto na integridade dos equipamentos, riscos para segurança.

Ao formar tampão de hidrato em uma linha as abordagens comuns incluem as seguintes etapas: I) Identificação do bloqueio para determinar sua localização e extensão. II) Minuciosa avaliação das considerações de segurança relacionadas à remoção dos bloqueios. III) Análise dos métodos de desbloqueio, entre os quais se destacam quatro categorias: (a) Estratégias hidráulicas, como depressurização; (b) Técnicas químicas, incluindo a injeção de inibidores ou substâncias químicas reativas capazes de gerar calor [103]; (c) Métodos térmicos que incorporam o aquecimento elétrico direto [102]; (d) Procedimentos mecânicos utilizando flexitubos, perfuração, passagem de pig, entre outros.

O entendimento acerca dos inibidores para dissociação e prevenção de hidratos assume importância crucial na indústria petrolífera, sobretudo em operações realizadas em ambientes caracterizados por baixas temperaturas e elevadas pressões. Nesse contexto, o presente estudo se propõe a explorar a influência de dois inibidores termodinâmicos específicos, a saber, cloreto de sódio (NaCl) e monoetilenoglicol (MEG), no processo de inibição da formação de hidratos, adotando a abordagem interfacial.

2.5

Inibidores

A prevenção da formação de hidratos de gás envolve diversos métodos mecânicos, como o isolamento das linhas de fluxo e a aplicação de aquecimento elétrico. Contudo, essas abordagens mecânicas frequentemente apresentam custos elevados e podem revelar-se insatisfatórias em condições específicas. Uma alternativa mais comum e eficaz para prevenir e controlar obstruções causadas por hidratos é o uso de reagentes químicos. Na indústria de petróleo e gás, os principais métodos de inibição incluem os inibidores termodinâmicos (THIs –

Thermodynamic hydrate inhibitors) e os inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHIs – *Low-dosage hydrate inhibitors*).

2.5.1

Inibidores termodinâmicos

Inibidores termodinâmicos (THIs), como metanol, glicol e soluções salinas, desempenham sua função ao modificar a curva de equilíbrio do hidrato. Em outras palavras, esses inibidores reduzem a temperatura de equilíbrio para a formação do hidrato em uma pressão específica, alterando o potencial químico da água. No entanto, seu emprego é mais comum em sistemas predominantemente gasosos, demandando quantidades substanciais para assegurar a eficácia do processo. Em um estudo específico, Chen *et al.* (2013) demonstraram que, em certos casos, a utilização desses inibidores pode atingir frequentemente entre 20% e 50% em peso ou mais, tornando o processo economicamente inviável. Além disso, é importante destacar que alguns desses agentes, como o metanol, apresentam características poluentes [105].

Os inibidores termodinâmicos mais amplamente empregados, devido à sua eficácia e custo, são o metanol e o etilenoglicol. Uma breve descrição destes inibidores é apresentada a seguir. O metanol (CH_3OH) é uma substância obtida por meio de processos químicos que envolvem a mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Caracterizado por propriedades como leveza, inflamabilidade, volatilidade, ser incolor e ter odor semelhante ao etanol consumível, o metanol é, à temperatura ambiente, um líquido polar utilizado em funções diversas, como anticongelante, solvente e combustível. De estrutura molecular simples, o metanol contém apenas um grupo metila ligado a um grupo hidroxila, conferindo-lhe alta solubilidade em água. Compostos polarizantes, como álcoois e glicóis, estabelecem ligações de hidrogênio com a água, interferindo no arranjo molecular da mesma e reduzindo a temperatura de formação de hidrato. Referindo-se a revisões de Franks (1973) e Ben Naim (1980), Sloan Jr e Koh (2008) afirmam que a extremidade hidrocarbonada da molécula de álcool induz um efeito de agrupamento nas moléculas de água, semelhante ao processo de formação de hidrato.

No contexto dos sistemas de produção de gás, o metanol é comumente injetado na linha de transmissão. Nesse cenário, o agente se dissolve no acúmulo de água livre, prevenindo, assim, a formação de hidratos. No entanto, o metanol apresenta desafios notáveis, como toxicidade e alto ponto de inflamação. Além disso, enfrenta dificuldades para entrar em contato com a água livre, uma vez que evapora a jusante do ponto de injeção, influenciado por fatores como batimetria, comprimento da linha e fluxo de gás. Portanto, em muitas aplicações, os glicóis são preferidos devido a essas considerações. Adicionalmente, os glicóis, em geral, apresentam pesos moleculares mais elevados e menor volatilidade, o que facilita sua recuperação [53]. A estrutura química do etilenoglicol é representada pela fórmula $(\text{CH}_2\text{OH})_2$. Este composto é obtido por meio da reação do óxido de etileno com água e encontra aplicação em diversas vertentes industriais, desempenhando funções como anticongelante, fluido de freio hidráulico, refrigerante, agente de transferência de calor e solvente. Suas características físicas incluem ser incolor, ausência de odor e elevada viscosidade.

Os glicóis apresentam maior capacidade de formação de ligações de hidrogênio ao entrar em contato com a água, dado que possuem um grupo hidroxila adicional se comparados ao metanol. A eficácia dos inibidores termodinâmicos (THIs) é frequentemente avaliada por meio do subresfriamento, que, neste contexto, refere-se à diferença entre a temperatura de formação de hidratos com e sem o uso de inibidor. Embora os sais também sejam inibidores eficazes, seu emprego é restrito em algumas linhas de fluxo devido a problemas de corrosão.

2.5.2

Inibidores de hidrato de baixa dosagem

Os inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHI) são categorizados em dois grupos distintos: inibidores cinéticos de hidratos (KHI – *Kinect hydrate inhibitors*) e antiaglomerantes (AAs). Os KHIs exercem influência na cinética do processo, atuando ao retardar o crescimento dos cristais e impedir a aglomeração, tornando-os dependentes do tempo. Na prática, a eficácia de um KHI está intrinsecamente vinculada à composição da fase líquida de hidrocarbonetos, sendo afetada por fatores como pressão, salinidade, presença de outros aditivos e

características da mistura [105]. Dado o caráter temporal dos LDHIs, a análise de sua eficácia requer a representação gráfica do subresfriamento [106].

Numerosos estudos foram realizados com o propósito de identificar e formular inibidores de hidrato de baixa dosagem que possam ser empregados em concentrações mais reduzidas [107, 109]. Estes inibidores impactam as propriedades interfaciais de um sistema formador de hidrato, diferenciando-se da abordagem dos inibidores termodinâmicos que atuam nas propriedades da fase *bulk* [115, 120]. O LDHI atua interagindo com a superfície do hidrato, prevenindo [106] ou retardando assim a formação de obstruções de hidrato.

2.5.2.1

Inibidores cinéticos

Os inibidores cinéticos (KHI) são adsorvidos em cristais de hidrato em crescimento na interface hidrato/água para retardar a taxa de crescimento; eles também podem diminuir a taxa de nucleação dos cristais de hidrato. Sloan *et al.* [107] exemplificam estruturas KHI, utilizando variações de polímeros vinílicos contendo grupos amina ou amida. A hipótese é que esses polímeros sejam adsorvidos em cavidades de hidrato parcialmente formadas, interrompendo a formação de um núcleo crítico. Estruturas KHI comuns, como o polivinilcaprolactama (PVCap) e a polivinilpirrolidona (PVP), retardam o início do crescimento macroscópico do hidrato em sistemas dentro da região de equilíbrio. Os KHIs representam uma promissora mudança tecnológica, permitindo que sistemas multifásicos esfriem na região de estabilidade do hidrato sem formar hidrato imediatamente, resultando em longos atrasos antes da nucleação/crescimento do hidrato.

Alguns estudos utilizaram o ciclopentano como formador de hidrato de sII para classificar KHIs, mas evidências recentes sugeriram que isso pode não ser apropriado. Song *et al.* [108] relataram que PVP e PVCap não impactaram a energia de adesão da água em superfícies hidratadas, enquanto Dirdal *et al.* [109] não conseguiram diferenciar o desempenho do KHI em sistemas de ciclopentano. Como a supersaturação interfacial das espécies convidadas depende da solubilidade de equilíbrio, espécies de hidratos gasosos, como metano, podem ser essenciais para a

futura classificação de KHIs. Este protocolo experimental é particularmente crucial para garantir que características morfológicas de crescimento induzidas pela adição de KHI permaneçam inalteradas diante de limitações de transporte de massa e calor.

Moore *et al.* [110] propuseram a ideia de que o polímero KHI possui pontos de ancoragem que causam distorções na estrutura do hidrato. Essa distorção gera e aumenta a quantidade de energia necessária para a formação dos hidratos, resultando no retardamento da cinética da reação. O autor também apontou que Makogon *et al.* [111] observaram que o polímero induz o crescimento dos cristais ao redor e entre as fitas poliméricas, bloqueando, por conseguinte, a difusão do gás para a superfície do hidrato. Embora existam várias teorias que tentam explicar a interação entre o polímero e a estrutura do hidrato, o mecanismo ainda permanece desconhecido.

A compreensão desse fenômeno de formação de hidratos na presença de inibidores cinéticos é crucial para controlar e prevenir bloqueios causados por hidratos. Os KHIs são geralmente utilizados em concentrações inferiores a 3% da água produzida, proporcionando economia substancial [112]. Outra vantagem dos KHIs é o sinergismo que esses reagentes podem apresentar com outras substâncias, como o monoetilenoglicol. De fato, os KHIs podem ser combinados com outros produtos químicos para evitar a ocorrência de problemas adicionais no processo, como a deposição de parafina, ou para prevenir a corrosão nos equipamentos e nas linhas de fluxo.

2.5.2.2

Antiaglomerantes

Os antiaglomerantes de hidrato (AAs) atuam como surfactantes, impedindo a agregação de partículas de hidrato e possibilitando a formação de uma pasta de hidrato estabilizada em óleo. A maioria dos AAs é composta por sais de amônio quaternário [113], onde o surfactante iônico pode estar associado a uma variedade de grupos hidrofóbicos. Nos estudos laboratoriais bem caracterizados, os AAs têm sido historicamente representados por surfactantes da classe sorbitana, como o Span 20 ao Span 80 [114]. Recentemente, o Span 80 foi associado ao crescimento dendrítico na superfície do hidrato, indicando que esse produto químico pode

impedir a agregação de partículas por meio de uma via alternativa aos surfactantes iônicos [115]. Foi comprovado que a eficácia dos AAs aumenta na presença de um co-surfactante alcoólico, como o metanol [116], e com o teor salino da água [117]. A complexidade da química dos AAs tem limitado a discussão acadêmica sobre sua funcionalidade ao longo da última década, mas pesquisas industriais revelaram avanços significativos na capacidade de minimizar a estabilidade da emulsão [118]. Em outras palavras, as emulsões devem ser desestabilizadas após deixarem a linha de fluxo com alta temperatura [119] ou através de desemulsificantes quimicamente ajustados [120]. Nos últimos anos, uma nova estrutura de AA, a cocamidopropil dimetilamina, tem recebido atenção devido à sua capacidade de operar na fase contínua de água [121], o que pode oferecer uma abordagem além do convencional.

Permitindo que o cristal de hidrato se forme e mantenha suas partículas na fase oleosa, os antiaglomerantes de hidrato (AAs) evitam a agregação. As partículas hidratadas resultantes são conduzidas pela corrente de fluido como um líquido de viscosidade reduzida, sem serem restringidas pelo sub-resfriamento. Na Figura 2.14 é apresentado o método macroscópico dos antiaglomerantes de hidrato (AAs). Na parte superior da figura, os hidratos estão agrupados em um tampão. Já na porção inferior da figura, as partículas de hidrato estão dispersas no hidrocarboneto, garantindo assim uma continuidade no fluxo.

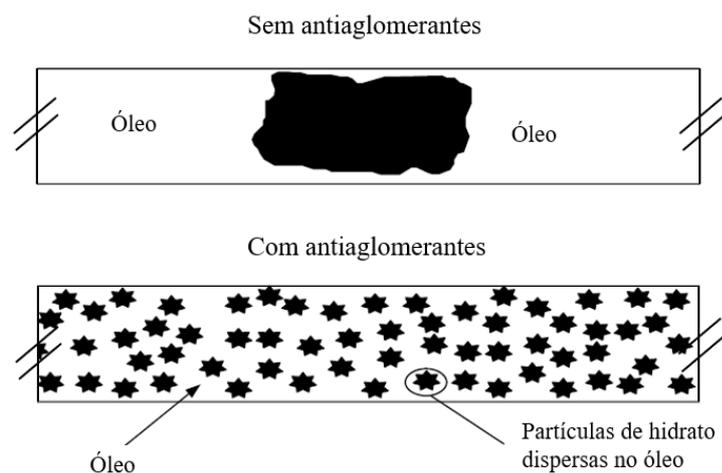


Figura 2.14: O mecanismo macroscópico de pastas de hidrato com antiaglomerantes. Adaptado de Sloan *et al.* [53].

2.6

Asfaltenos

O petróleo bruto é uma mistura complexa de diversos compostos, incluindo hidrocarbonetos (principalmente alcanos, cicloalcanos e aromáticos), asfaltenos, resinas, traços de metais, nitrogênio, oxigênio e enxofre [156]. Os asfaltenos, por sua vez, representam as moléculas de maior peso molecular encontradas nos petróleos brutos, caracterizadas por uma porção polar ligada a uma cadeia aromática policíclica contendo outros heteroátomos. A proporção de aromáticos nos asfaltenos gira em torno de 50%, refletindo uma relação hidrogênio/carbono menor devido às estruturas policíclicas [157, 158]. A presença de asfaltenos nos petróleos brutos varia consideravelmente, desde quantidades mínimas em óleos voláteis até uma alta proporção em petróleos brutos pesados e betumes, influenciando diretamente na viscosidade, transporte e qualidade do petróleo [156].

O comportamento dos asfaltenos apresenta variações significativas dependendo da fonte de petróleo bruto e, possivelmente, do procedimento de fracionamento, resultando em diversas arquiteturas moleculares distintas [160]. Por essa razão, suas propriedades químicas são geralmente descritas como "características médias", como o "peso molecular médio" dos asfaltenos, conforme relatado por alguns autores [148, 161]. Os asfaltenos são insolúveis em n-alcanos (considerados solventes "pobres"), como heptano e pentano, mas solúveis em solventes aromáticos, como benzeno e tolueno (considerados solventes "bons"). Devido à sua natureza anfifílica, os asfaltenos são reconhecidos por sua atividade interfacial, capazes de estabilizar emulsões óleo-em-água ou água-em-óleo, adsorvendo-se nessas interfaces e formando filmes viscoelásticos rígidos [163].

Como principal componente responsável pela estabilidade da emulsão, os asfaltenos são conhecidos por adsorver irreversivelmente nas interfaces óleo-água, formando um invólucro em torno das gotas de óleo que as protege da coalescência. Além disso, podem acumular-se na superfície de sólidos, alterando sua molhabilidade e afetando a recuperação de petróleo [156]. Diversas abordagens na literatura investigam a atividade interfacial e em massa dos asfaltenos, incluindo sua capacidade de automontagem, reação e adsorção em diferentes interfaces (óleo-água, ar-água ou superfícies sólidas). A autointeração dos asfaltenos, delineada pelo modelo hierárquico de agregação coloidal de Yen-Mullins proposto por Mullins *et*

al. [162], os descreve como nanoagregados e aglomerados, em vez de moléculas únicas em certas concentrações em massa (geralmente superiores a 2 g/L, a configuração do aglomerado é dominante). Estudos indicam que esses estados de agregação têm maior propensão a adsorver e alterar as propriedades físico-químicas das interfaces [157, 164, 165].

Os asfaltenos em petróleos brutos podem afetar a formação de hidratos em emulsões água-óleo, complicando a garantia de fluxo e o gerenciamento de hidratos em oleodutos submarinos multifásicos de petróleo e gás. O estudo proposto por Zhang *et al.* [181] investigou os efeitos dos asfaltenos na nucleação e no crescimento de hidratos em emulsões de água em óleo. Através dos experimentos observou-se que o efeito inibidor foi aumentado com o aumento no teor de asfalteno de 0 para 0,15% em peso e depois foi reduzido com aumento adicional no teor de asfalteno de 0,15 para 0,30% em peso. Descobriu-se que os asfaltenos diminuíram a quantidade formada de hidratos, ou seja, inibiram a nucleação do hidrato.

Song *et al.* [182] estudaram os efeitos do asfalteno no crescimento de hidratos na interface óleo-água. Os hidratos nuclearam e cresceram na superfície de uma gota de água imersa em óleo contendo asfalteno. De acordo com os resultados experimentais, o formato da gota de água e a área interfacial mudaram significativamente após a formação da casca de hidrato quando a concentração de asfalteno era superior a um determinado valor. Essa interação se deve à diminuição da tensão interfacial, provocada pela adsorção de asfaltenos na interface, que por sua vez reduz a taxa de crescimento do hidrato.

Zi *et al.* [183] investigaram a influência de componentes de petróleo leve e asfalteno na formação de hidratos gasosos, além de avaliar o desempenho de inibidores cinéticos de hidratos (KHIs) em diferentes sistemas óleo-água. Os resultados revelaram o papel do óleo leve na promoção do crescimento inicial do hidrato e o efeito inibitório do asfalteno, especialmente quando combinado com tolueno como solvente de óleo leve. Os mecanismos subjacentes à influência do asfalteno foram relacionados ao enfraquecimento da transferência de massa do metano na interface gás-líquido e à adsorção do metano livre na fase líquida *bulk*. Além disso, foi observado que os componentes do óleo leve podem comprometer o desempenho dos KHIs, embora o papel do asfalteno varie de acordo com o tipo de KHI e solvente de óleo leve utilizado.

2.7

Ácidos Naftênicos

Embora os asfaltenos sejam considerados a espécie tensoativa dominante no petróleo e a mais problemática, outros constituintes pesados do petróleo requerem atenção especial. Entre eles, os ácidos naftênicos (NAs) têm sido objeto de extensas investigações devido à sua complexa composição química e comportamento físico-químico, associado a problemas na produção de petróleo bruto, como desestabilização de emulsões e corrosão de instalações [145, 166–171]. Em termos gerais, os NAs são classificados como ácidos monocarboxílicos representados pela fórmula geral $C_nH_{2n-z}O_2$, onde n indica o número de carbonos e z denota a série homóloga. O valor de z pode variar de $z = 0$ (ácido alifático totalmente saturado) a $z = 2$ (ácidos naftênicos de um anel), $z = 4$ (ácidos naftênicos de dois anéis), etc [145, 172, 173]. Eles podem possuir estruturas cicloalifáticas distintas e uma distribuição variada de número de carbonos, dependendo da fonte do petróleo bruto. Além disso, observa-se um peso molecular inferior em comparação com os valores médios dos asfaltenos (166 a 450 g/mol versus 1000 g/mol dos asfaltenos) [161, 145, 170].

Devido às suas propriedades anfifílicas, os NAs são conhecidos por serem agentes tensoativos, ou seja, são capazes de reduzir a tensão superficial/interfacial e promover a consolidação de uma microestrutura interfacial. Além disso, verifica-se uma diminuição significativa na tensão interfacial quando o pH da fase aquosa aumenta. Soluções alcalinas são frequentemente injetadas nos reservatórios para reduzir as forças de capilaridade e, conseqüentemente, promover a recuperação eficiente de petróleo [145]. Os NAs são prontamente ionizados em ambientes alcalinos, facilitando o acúmulo dessas espécies na interface óleo-água.

Um tipo específico de ácido naftênico, denominado ARN (ácidos naftênicos tetracarboxílicos), é formado principalmente por moléculas alifáticas com quatro ramificações, cada uma com um grupo terminal carboxílico ligado. Isso pode ser problemático para a formação de naftenatos de sódio, que têm um impacto significativo no processo de dessalinização e naftenatos de cálcio, um depósito sólido derivado de interações químicas na interface óleo/água [169]. No entanto, estruturas carboxílicas mais simples são preferencialmente selecionadas para simular os efeitos interfaciais dos NAs na estabilização óleo-água, como os ácidos

palmítico, oleico e esteárico. Especial atenção deve ser dada aos ácidos esteáricos, pois foram amplamente empregados em estudos anteriores para elucidar o comportamento físico-químico dos NAs nas interfaces [167,174–176]. Isso se deve, em primeiro lugar, à sua ampla presença na natureza com uma cadeia alifática básica (sem ligações duplas *cis* ou *trans*) e, em segundo lugar, à sua preferencial adsorção na interface óleo-água em comparação com outros NAs. Por exemplo, componentes cíclicos têm maior probabilidade de interagir com outros co-surfactantes na interface [167].

Aman *et al.* [178] investigaram a adesão entre partículas de hidrato de ciclopentano. Para simular a complexidade dos sistemas de petróleo bruto, foram preparados óleos modelo com adição de componentes tensoativos a um óleo mineral. Uma mistura comercial de ácido naftênico ao óleo mineral e ciclopentano resultou em uma redução significativa na força de adesão entre as partículas de hidrato em 80%. O resultado destaca que os ácidos naftênicos atuam efetivamente como tensoativos, diminuindo a tendência de aglomeração das partículas de hidrato. Isso sugere que a estrutura molecular dos aditivos influencia sua capacidade de reduzir a adesão interpartículas, com compostos possuindo pequenos grupos hidrofílicos mostrando maior eficiência ao adsorverem na superfície dos hidratos e prevenir sua aglomeração [178].

Lee *et al.* [179] avaliaram o impacto do ácido naftênico e do naftenato na adesão de hidratos de clatrato em interfaces água-óleo. O estudo revelou que o ácido mirístico, ao ser adicionado em 0,5% em peso a uma mistura de ciclopentano e *n*-decano, pode reduzir significativamente a força de adesão em 51,8% pela diminuição da tensão interfacial. Descobriu-se também que a formação de uma camada de naftenato de cálcio na interface, especialmente em concentrações de ácido mirístico superiores a 0,1%, atua eficazmente bloqueando o contato entre o hidrato e a fase aquosa, funcionando como uma força antiadesiva que previne a aglomeração de partículas de hidrato. Este mecanismo sugere que petróleos brutos de alta acidez podem naturalmente mitigar a formação de aglomerados de hidrato nos oleodutos através da indução de naftenato, apontando para uma potencial estratégia de prevenção de obstruções em oleodutos [179].

O estudo proposto por Lee *et al.* [180] aplicou um aparelho de força micromecânica para avaliar as forças de coesão entre partículas de hidrato em sistemas de hidrocarbonetos, incorporando diversos ácidos carboxílicos. Essas

medições são cruciais para entender o balanço entre a cinética de adsorção dos surfactantes e a termodinâmica interfacial em contextos de hidratos, proporcionando importantes previsões para antecipar a formação de agregados de hidrato em fluxos multifásicos típicos da produção de petróleo e gás. Os resultados obtidos indicaram a importância das pontes capilares aquosas para a coesão dos hidratos em meios petrolíferos contínuos, revelando que, embora todos os surfactantes analisados reduzam a tensão interfacial água-óleo, apenas certos compostos conseguiram diminuir efetivamente a força de coesão entre as partículas. Este trabalho não só demonstra como diferentes ácidos impactam a molhabilidade da superfície do hidrato, mas também destaca a eficácia singular dos ácidos carboxílicos polinucleares aromáticos em atenuar as forças de coesão, com reduções notáveis de até $87 \pm 9\%$ para compostos com quatro anéis hidrofóbicos conjugados [180].

2.8

Reologia

Reologia é a ciência que se dedica à análise da deformação e ao fluxo de materiais, investigando também a reação do material diante da aplicação de uma força mecânica ou de uma deformação [122]. Essa disciplina abrange o estudo do comportamento de diversas substâncias que apresentam uma microestrutura complexa, tais como: lamas, óleos brutos, aditivos, soluções poliméricas, fluidos corporais, entre outros. A classificação dos fluidos como newtonianos ou não newtonianos ocorre conforme a resposta do fluido a uma força aplicada. Os fluidos newtonianos têm comportamento inelástico e independente do tempo. Sua viscosidade é função apenas da temperatura e pressão. Fluidos não newtonianos podem apresentar diferentes tipos de comportamento, como elasticidade, dependência com tempo e com a taxa de cisalhamento, além da pressão e temperatura. Nesta categoria, encontramos uma ampla gama de materiais, como laticínios, petróleos brutos, alimentos e lamas de perfuração. A distinção dos fluidos não newtonianos baseia-se na presença de pelo menos uma das seguintes características: (I) dependência temporal; (II) viscosidade depende da taxa de cisalhamento ou tensão de cisalhamento correspondente; (III) presença de tensão

de escoamento; (IV) elasticidade; (V) viscosidade de cisalhamento é diferente da viscosidade de alongamento [123].

Os fluidos não newtonianos podem ser classificados em três grupos [124]:

- Fluidos independentes do tempo, denominados também como fluidos puramente viscosos, não elásticos ou newtonianos generalizados: Caracterizam-se pelo fato de que a tensão em um ponto específico é uma função da taxa de deformação, ou vice-versa.
- Fluidos dependentes do tempo: A tensão não apenas varia em relação à taxa de deformação, mas também é influenciada por outros parâmetros, tais como o histórico de cisalhamento e o histórico de temperatura, fazendo com que a relação entre a tensão e a taxa de deformação seja mais complexa e dinâmica.
- Fluidos viscoelásticos: Materiais que exibem comportamento viscoso e elástico quando submetidos a deformação. Este grupo de materiais apresenta propriedades que combinam características viscosas e elásticas, proporcionando um comportamento mecânico mais abrangente e sofisticado em resposta às forças aplicadas.

Os fluidos puramente viscosos são modelados pela equação de Fluidos Newtonianos Generalizados, cuja descrição pode ser expressa por:

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= -p\mathbf{I} + \tau \\ \tau &= \eta \dot{\gamma} \end{aligned} \tag{2-4}$$

Na Equação 2-5, \mathbf{T} denota o tensor de tensão, p refere-se à pressão mecânica, \mathbf{I} é o tensor unitário, τ representa o tensor de tensão extra, $\dot{\gamma}$ é o tensor de deformação, e η corresponde à viscosidade não-Newtoniana.

Os Fluidos Newtonianos Generalizados podem ser categoricamente subdivididos em três classes: (a) fluido pseudoplástico; (b) fluido dilatante; (c) fluido viscoplástico.

No grupo dos Fluidos Newtonianos Generalizados, o comportamento mais comum é observado nos materiais pseudoplásticos, caracterizados por uma diminuição na viscosidade à medida que a taxa de deformação aumenta. Em taxas de cisalhamento extremamente altas ou baixas, a maioria dos materiais que exibem

afinamento por cisalhamento apresenta um platô newtoniano. Em contraste, nos materiais dilatantes, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Essa característica é explicada pela hipótese de que, em baixas taxas de cisalhamento, o fluido entre as partículas lubrifica o espaço entre elas. No entanto, em taxas de cisalhamento mais elevadas, o material se expande ligeiramente, insuficiente para lubrificar o espaço entre as partículas. Isso resulta no contato direto entre as partículas, levando ao aumento da viscosidade. Materiais como dunas de areia e dióxido de titânio podem exibir esse comportamento específico [123].

Diversos modelos são empregados para descrever a viscosidade de materiais pseudoplásticos e dilatantes. Entre eles, o modelo mais amplamente utilizado é o Power-Law ou Ostwald de Waele, expresso pela seguinte equação:

$$\tau = m(\dot{\gamma})^k \quad (2-5)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = m(\dot{\gamma})^{k-1} \quad (2-6)$$

Onde:

$$\tau = \sqrt{\frac{1}{2} \text{tr} \tau^2},$$

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} \text{tr} \dot{\gamma}^2} \text{ e}$$

η é a viscosidade para o modelo de Power Law.

Nessa equação, k e m representam dois parâmetros empíricos usados para ajuste de curva, sendo chamados de índice de comportamento de fluxo e coeficiente de consistência de fluido, respectivamente. Para $k < 1$, o fluido apresenta comportamento de afinamento por cisalhamento; para $k = 1$, o fluido exibe comportamento newtoniano e para $k > 1$, o fluido demonstra propriedades de espessamento por cisalhamento. Importante observar que, assim como nos fluidos Newtonianos, a viscosidade pode depender também da temperatura e pressão.

Para materiais pseudoplásticos, quanto mais baixos forem os valores de k , maior será o grau de afinamento sob cisalhamento. A Figura 2.15 ilustra diversos tipos de materiais não dependentes do tempo.

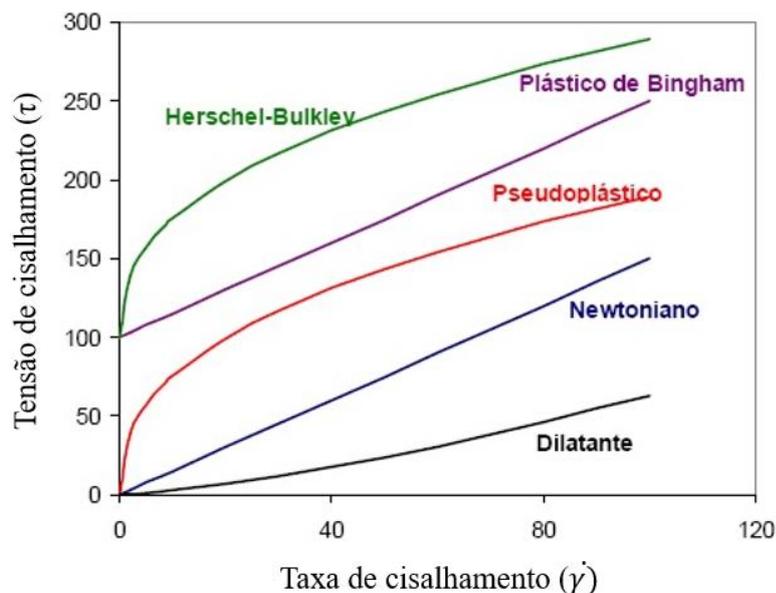


Figura 2.15: Comportamentos de materiais puramente viscosos. Adaptado de Sandoval [123].

2.8.1

Materiais Viscopoplásticos

Esse padrão comportamental do material se caracteriza pela presença de uma tensão limite de escoamento, representada por τ_0 , que necessita ser transposta para que o fluido se deforme ininterruptamente ou escoe. No caso de a tensão aplicada externamente ser inferior a τ_0 , o material se comporta como um sólido rígido ou apresenta elasticidade; quando ultrapassa τ_0 , tem um comportamento de um material inelástico [125, 126].

Bingham (1916) [127] propôs inicialmente o modelo mais elementar para materiais com tal padrão comportamental, dado por:

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 + \mu\dot{\gamma}, & \tau &\geq \tau_0 \\ \dot{\gamma} &= 0, & \tau &< \tau_0 \end{aligned} \quad (2-7)$$

A função plástica de Bingham prevê um comportamento de corpo rígido quando $\tau < \tau_0$; caso contrário, o material escoar com viscosidade constante, sendo μ definido como viscosidade plástica. Herschel e Bulkley (1926) propuseram uma generalização dos modelos Power-law e Bingham, considerando o comportamento

pseudoplástico acima da tensão limite de escoamento. A equação do modelo Herschel-Bulkley, que incorpora três parâmetros característicos, é dada por:

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 + m\dot{\gamma}^k, & \text{se } |\tau| &\geq |\tau_0| \\ \dot{\gamma} &= 0, & \text{se } |\tau| &< |\tau_0| \end{aligned} \quad (2-8)$$

O valor físico de m e k compartilha similaridade com a expressão de Power Law. Esse modelo é extensivamente empregado tanto na pesquisa quanto na indústria, pois descreve bem o comportamento de muitos materiais.

2.8.2

Materiais dependentes do tempo

Fluidos dependentes do tempo são classificados em reversíveis e irreversíveis, sendo que os reversíveis podem ser subdivididos em tixotrópicos e reopéticos, ou tixotrópicos negativos. Estes materiais exibem uma dependência da viscosidade não só com a taxa de cisalhamento, mas também com o tempo de cisalhamento. No comportamento tixotrópico, a viscosidade decresce com o tempo de cisalhamento. De fato, o comportamento tixotrópico de muitas substâncias industriais não pode ser expresso por meio de equações simples [128].

Em contraste com os materiais tixotrópicos, o reopético é caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento. Em um fluido reopético, a estrutura se intensifica durante o cisalhamento e se desfaz quando o material está em repouso. Embora existam poucos materiais conhecidos com esse comportamento, algumas suspensões coloidais e soluções proteicas são exemplos [124, 125].

As escalas temporais associadas ao fenômeno de quebra e reconstrução da microestrutura do material, que gera a variação da viscosidade com o tempo de cisalhamento, podem variar. Diversos fluidos, tais como alimentos, cosméticos e tintas, apresentam esse tipo de resposta comportamental [129].

Quando um fluido é submetido a uma taxa de cisalhamento constante ou tensão de cisalhamento por um período prolongado, a microestrutura se reorganiza e tende a se estabilizar. Alguns modelos para fluidos tixotrópicos utilizam um

parâmetro que quantifica o nível estrutural da microestrutura. O nível estrutural é então determinado por uma equação cinética, onde a competição entre os termos de acumulação e ruptura está presente [129].

2.8.3

Materiais Viscoelásticos

Sob condições adequadas, um material viscoelástico revela propriedades tanto viscosas quanto elásticas. Muitos fluidos relevantes em contextos práticos, como soluções de sabão e substâncias sinoviais, manifestam comportamento viscoelástico. Esses materiais têm a habilidade de armazenar e recuperar energia. No entanto, a resposta de um material não depende apenas do seu nível estrutural, mas também das condições a que está sujeito. Em outras palavras, o material pode comportar-se como um fluido viscoso em uma situação e como um sólido elástico em outra.

A viscoelasticidade e a tixotropia compartilham semelhanças relacionadas à dependência do tempo. Sistemas viscoelásticos, quando submetidos a cisalhamento em sua região linear, exibem essa dependência temporal devido ao tempo que a microestrutura leva para reagir à tensão. Em períodos curtos, a estrutura não responde rapidamente, resultando em uma reação elástica. No entanto, ao longo do tempo, o sistema pode ajustar-se continuamente, apresentando efeitos viscosos [128]. Esse processo mantém uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, sem alteração da estrutura; isto é, o material se recupera após a suspensão da força externa.

Contrastando com a tixotropia, onde a estrutura retarda a manifestação da resposta ao cisalhamento, as deformações correspondentes são mais robustas e apresentam recuperações lentas. Dessa forma, a dependência do tempo ocorre de maneira distinta nos dois comportamentos, destacando a recuperação da estrutura como a principal diferença entre viscoelasticidade e tixotropia. Essas características podem coexistir no mesmo material, como possivelmente ocorre no caso dos hidratos gasosos.

2.9

Reologia de hidrato

A análise reológica de hidratos gasosos tem basicamente dois objetivos. Em primeiro lugar, é a obtenção de medidas que mostrem o processo de formação. Neste sentido, pode-se analisar a influência de diversos parâmetros como concentração de componentes, taxa de cisalhamento, temperatura e pressão. A segunda abordagem proporciona uma compreensão mais aprofundada do comportamento mecânico complexo das pastas de hidratos, através das medidas das propriedades reológicas do hidrato formado. Uma vez formadas, como este comportamento é alterado ao longo do tempo, a dependência com a taxa de cisalhamento e o efeito memória.

Essas medidas tornam-se mais desafiadoras quando realizadas *in situ*, devido às complexidades impostas por condições termodinâmicas, tempo e composição do óleo em momentos específicos. A obtenção de uma medida precisa da tensão de escoamento, por exemplo, pode ser vantajosa para questões de reinicialização e seleção de sistemas de bombeamento. Além disso, a eficácia de inibidores termodinâmicos e cinéticos pode ser analisada com pequenas amostras, explorando tanto inibidores comerciais quanto novos. Em termos práticos, a contribuição significativa desses experimentos em pequena escala reside na capacidade de antecipar e prevenir a formação de hidratos para determinadas condições operacionais de campo [123].

Em dispositivos como células de pressão, as medidas podem ser realizadas a alta pressão, e então a análise é possível na presença de petróleo bruto, sendo também possível investigar a amostra em diversas condições de temperatura e cortes de água. No entanto, a maioria dos estudos de reologia relacionados a pastas de hidratos concentra-se em agentes formadores de hidratos líquidos, como ciclopentano e tetrahidrofurano, em condições atmosféricas [130–132]. Isso permite a investigação dos processos de formação de hidratos sem as complexidades experimentais associadas a pressões elevadas. A análise das propriedades reológicas em dispositivos de alta pressão se revela um desafio substancial, contudo, é uma etapa crucial. Através desses dispositivos, é possível conduzir experimentos com petróleo bruto em tempo real, simulando de maneira fiel as condições de formação de hidratos, assemelhando-se, assim, às operações

reais. No entanto, uma barreira enfrentada em células de pressão é a dificuldade em estabelecer uma área interfacial suficiente entre a água e o gás, condição essencial para facilitar a formação de hidratos. Essa limitação pode ser minimizada mediante a utilização de diferentes geometrias [133, 134].

2.9.1

Estudos sobre hidratos gasosos

Os hidratos gasosos têm sido objeto de investigação constante por diversos pesquisadores, com o intuito de obter uma compreensão mais aprofundada sobre como esses hidratos se formam, se dissociam e interagem com o óleo. Os estudos visam aprofundar o conhecimento sobre os processos envolvidos nesse fenômeno complexo, buscando identificar padrões, comportamentos e fatores que influenciam a dinâmica dos hidratos.

Silva *et al.* [135] estudaram o comportamento reológico de pastas de hidratos, formadas pela combinação de água e tetrahydrofurano (THF) em condições de alta pressão e baixa temperatura. Os testes com pastas de hidrato de THF foram realizados para concentrações de 30%, 40% e 50% em massa de THF. A taxa de cisalhamento foi mantida constante em 300 s^{-1} , selecionada para prevenir efeitos de deslizamento na parede. No caso da concentração de 30% de THF, as avaliações foram realizadas com variação de pressão de 5, 10, 20, 30, 50 e 60 bar. Para 40% de THF, as pressões foram 10, 30, 50, 70, 90 e 100 bar, enquanto para 50%, a pressão inicial foi de 1,2 bar, seguida por 10 bar e, subsequentemente, as mesmas variações de pressão do teste com 40%, alcançando a pressão final de 100 bar. Importante notar que a geometria utilizada apresenta uma parede lisa, o que pode acarretar problemas relacionados ao deslizamento do fluido na parede. O nitrogênio foi o gás empregado para pressurizar o sistema. Os resultados dos testes revelaram uma redução significativa nos limites de torque nos reômetros, limitando a confiabilidade dos dados. Adicionalmente, o deslizamento na parede representou um desafio considerável dentro da célula de pressão. As informações reológicas indicaram um aumento da viscosidade com o aumento da pressão. Dessa forma, pressões mais elevadas tendem a intensificar e acelerar a formação de hidratos, visto que a aglomeração dos cristais se torna mais intensa. Uma variação significativa na

inclinação da curva de viscosidade foi observada, indicando a formação de cristais de hidrato, e esse fenômeno foi acompanhado por uma diminuição na pressão. Tal redução na pressão foi atribuída ao consumo de gás nitrogênio durante o processo de formação do hidrato [135]. Nos testes oscilatórios, constatou-se que as pastas exibem uma tensão de escoamento, abaixo da qual apresentam comportamento viscoelástico.

Rebello [136] conduziu experimentos visando analisar o processo de formação de hidrato de gás de etano em emulsões água em óleo, empregando uma abordagem reológica que incorpora a variação de pressão, taxa de cisalhamento e fração volumétrica de água. Utilizando as geometrias vane e de cilindros concêntricos, foram realizados testes de varredura temporal sob condições de alta pressão, cujos resultados foram representados por meio de curvas de viscosidade e pressão. A quantificação da água convertida em hidrato foi estimada por meio da equação de estado, sendo correlacionada com a viscosidade das pastas de hidratos formadas. Os resultados obtidos revelaram uma redução no tempo de indução com o aumento do subresfriamento, corte de água e taxa de cisalhamento. Observou-se que a fração volumétrica de água exerce influência direta, com um aumento proporcional à viscosidade ao identificar a formação de hidratos. A viscosidade relativa, após a formação do hidrato, foi analisada, proporcionando uma compreensão mais aprofundada das discrepâncias observadas entre as geometrias vane e de cilindros concêntricos. Para complementar o estudo, foram realizadas rampas de taxa de cisalhamento, evidenciando semelhanças entre os resultados obtidos com cilindros concêntricos, mas divergências quando comparados aos resultados com a geometria vane. Ambas as geometrias, vane e cilindros concêntricos, foram consideradas adequadas para investigar a formação de hidratos, demonstrando resultados qualitativos convergentes.

Sandoval [123] realizou a análise reológica das pastas de hidrato de CO₂ através de um reômetro rotacional. As condições termodinâmicas empregadas para a formação dos hidratos assemelham-se às condições industriais. Os principais resultados foram apresentados em duas seções distintas. Na primeira seção, caracterizou-se reologicamente hidratos de CO₂ provenientes de emulsões água em óleo. Observou-se um aumento abrupto na viscosidade quando os hidratos foram formados, seguido por uma diminuição devido à quebra das estruturas. O aumento da fração de água e da taxa de cisalhamento favoreceu a formação de hidrato,

antecipando o tempo de indução e aumentando a quantidade de hidratos formados. Uma série de testes investigou a capacidade de reconstrução dos hidratos de CO₂ após um período de repouso. Os hidratos demonstraram comportamento de afinamento por cisalhamento e dependência do tempo. Adicionalmente, foram apresentados testes para estudar o fenômeno do efeito memória, destacando a antecipação do tempo de indução e a maior quantidade de hidrato formado durante o segundo ciclo do experimento. Na segunda seção, foram apresentados resultados que avaliam o efeito da adição de condensado de gás e pequenas quantidades de asfaltenos em pó em emulsões água em óleo no tempo de indução de hidratos de CO₂. A adição de condensado de gás promoveu a formação de hidratos, enquanto a presença de asfaltenos em pó demonstrou papel de inibidor cinético, atrasando o tempo de indução e prolongando os períodos de crescimento. O uso de asfaltenos em pó como inibidores é vantajoso por serem componentes naturais do petróleo bruto.

Peixinho *et al.* [132] conduziram um estudo detalhado das propriedades reológicas de emulsões água em óleo, apresentando-se na forma de pastas hidratadas em óleo, utilizando ciclopentano como agente formador de hidrato. Os experimentos foram realizados em um reômetro rotacional, empregando geometrias Couette e vane. Além disso, foram realizadas medições das distribuições de tamanho de gota e da viscosidade de cisalhamento das emulsões. Entretanto, em alguns casos, os valores obtidos apresentaram grandes desvios padrão, sugerindo certa variabilidade nos resultados. Os autores observaram que o módulo de armazenamento dinâmico G' apresentou um aumento até atingir um patamar, indicando que a amostra estava sólida a 1°C. Posteriormente, ao aumentar a temperatura, G' continuou a aumentar até 20 °C, temperatura em que a maior parte do tempo do experimento foi mantida, e finalmente G' diminuiu drasticamente devido à dissociação do bloco. O resultado anterior é bastante curioso porque, mesmo passando pela temperatura de dissociação (5 °C, de acordo com os valores da literatura), G' ainda continuou a aumentar.

Analisar a reologia de hidratos por meio da abordagem interfacial apresenta uma vantagem significativa ao proporcionar percepções importantes sobre as propriedades e o comportamento dos hidratos na interface entre as fases gasosa e líquida. A vantagem principal reside na capacidade de avaliar como esses hidratos interagem com outros componentes do sistema, como o óleo. Isso é particularmente

relevante em aplicações práticas, como na indústria de petróleo, onde os hidratos podem se formar nas linhas de produção ou transporte, afetando a eficiência e a segurança operacional. Neste sentido, Aman [137] utilizou ciclopentano para avaliar os fenômenos interfaciais associados ao hidrato. A pesquisa apresentada aborda três áreas distintas: aprimoramento de técnicas de medição de força micromecânica; estudo da física da interface do hidrato, destacando fenômenos coesivos; e investigação da adsorção de surfactantes na interface do hidrato. No geral, três resultados primordiais se destacam como contribuições inovadoras deste trabalho: (I) Estimativa da tensão interfacial entre o hidrato e o hidrocarboneto líquido em 47 ± 5 mN/m, e entre o hidrato e a água em $0,5 \pm 0,4$ mN/m. (II) Construção pioneira de isotermas de adsorção de surfactantes na interface hidrato-hidrocarboneto, baseadas em um modelo fundamental para a força coesiva do hidrato. (III) Apresentação de um novo modelo fundamental para a aglomeração de partículas de hidrato em tubulações industriais, utilizando propriedades simples do sistema, resultando em uma melhoria média de 56% nas previsões macroscópicas de queda de pressão para sistemas adequados. Adicionalmente, seis resultados significativos destacam-se como contribuições relevantes: (I) Redução de aproximadamente 80% no erro experimental nas medições de adesão de hidrato e força de coesão, com a distribuição estabelecida como normal. (II) Coleta de primeira evidência indireta que sustenta a presença de uma camada líquida na interface do hidrato, revelando novas compreensões das forças coesivas em múltiplas fases. (III) Novas técnicas experimentais resultaram em uma nova compreensão das forças coesivas do hidrato em múltiplas fases: as forças na fase gasosa são duas vezes maiores que as da fase líquida, que, por sua vez, são três vezes maiores que as da fase aquosa. (IV) Observação experimental do início da sinterização (ou crescimento) entre partículas de hidrato após aproximadamente 30 segundos de contato, com aumento subsequente de 70% nas forças interpartículas por ordem de grandeza no tempo de contato. (V) Demonstração de que os ácidos carboxílicos (surfactantes simples) reduzem a força coesiva do hidrato, com as maiores reduções observadas em ácidos com grupos de cauda hidrofóbicos alifáticos acíclicos e aromáticos. (VI) Estudo sistemático de adsorção de múltiplos ácidos carboxílicos, indicando que essas substâncias anfífilas podem acumular-se até 2x mais firmemente (em concentrações 100x mais baixas) na interface hidrato-hidrocarboneto em comparação com a interface água-hidrocarboneto.

Leopércio *et al.* [130] conduziram uma investigação experimental sobre a cinética de crescimento de filmes de hidrato de ciclopentano. Observou-se que a medida dos módulos interfaciais proporciona uma indicação altamente sensível do crescimento de hidratos. Além disso, oferece medidas quantitativas do desenvolvimento de filmes de hidrato que não são acessíveis por meio de abordagens qualitativas e observacionais, e evita as complexas influências da mecânica da emulsão associadas a estudos reológicos prévios. Dessa forma, essa abordagem sugere a capacidade de determinar a cinética de crescimento do hidrato sob diversas condições, bem como a resistência mecânica das estruturas resultantes. Foram apresentadas varreduras de tempo para diferentes temperaturas finais após um contato inicial entre hidrocarbonetos e gelo. Observou-se uma temperatura máxima à pressão atmosférica, acima da qual o hidrato de ciclopentano não se forma (temperatura de dissociação). Ficou estabelecido que essa temperatura de dissociação se situa entre 6 e 7 °C para a amostra de ciclopentano investigada. Também foi evidenciado que a presença de gelo no momento da adição do ciclopentano é crucial para a formação de hidrato durante o período de testes, principalmente devido às ligações de hidrogênio promovidas pelo gelo. Foram realizados testes de varredura de deformação nos quais os módulos interfaciais do hidrato foram medidos em relação à deformação aplicada. Os resultados revelaram que os filmes de hidrato formados durante os experimentos anteriores de varredura no tempo são frágeis, mas se tornam mais rígidos à medida que a temperatura final aumenta. Por fim, algumas comparações entre os resultados obtidos em diferentes temperaturas finais foram efetuadas. Os dados sugeriram as seguintes tendências à medida que T_f aumenta: (i) o tempo crítico para a formação de hidrato t_c , (ii) o módulo de elasticidade interfacial G' e (iii) a deformação de escoamento γ_y aumentam.

2.9.2

Reologia interfacial

A investigação das interfaces é instigada quando dois fluidos não miscíveis entram em contato. Interfaces podem ser observadas na natureza, como nas membranas de células vivas, e em diversas aplicações industriais onde emulsões

estão presentes. As características da interface estão diretamente relacionadas, por exemplo, à estabilidade de alimentos, emulsificação de petróleo bruto, formação de espuma, extração líquido-líquido, entre outras. O interesse na pesquisa de interfaces remonta ao século XIX, marcado pelo avanço do fenômeno interfacial [138–140].

Quando as interfaces são submetidas a deformações, uma resistência às tensões tangenciais surge devido às propriedades distintas do material. A avaliação dessas propriedades é mais compreensível por meio da reometria interfacial, um segmento da reconhecida reologia 3D, na qual a resposta tensão-deformação da camada interfacial adsorvida 2D é obtida por meio de deformação imposta. Neste contexto, a reometria interfacial deve possuir a capacidade de mensurar as propriedades da interface, que permitam avaliar a sua capacidade de deformação e elasticidade [141].

2.9.2.1

Deformação cisalhante

A reologia interfacial de cisalhamento tem como objetivo medir a resposta da interface às deformações de área constante enquanto modifica sua forma. Dois tipos básicos de métodos experimentais podem ser utilizados: o método indireto, que obtém as propriedades interfaciais por meio da análise de perfis de velocidade, e o método direto, que adquire as características interfaciais através da medição do torque ou força aplicada à interface [138, 139]. Contudo, a metodologia indireta pode se tornar complexa, especialmente quando é necessário adicionar partículas para monitorar a deformação, o que pode, em última instância, modificar as propriedades interfaciais. Portanto, é mais simples e preciso obter taxas locais de cisalhamento na superfície utilizando o método direto [140].

No entanto, uma das principais dificuldades enfrentadas no método direto de taxa de cisalhamento é a conexão entre os fluidos e a interface. Por essa razão, as geometrias de medição devem assegurar sensibilidade apropriada para identificar tensões na interface diante das tensões existentes nos filmes adjacentes [142]. Um parâmetro de referência que tem sido amplamente explorado é o número de Boussinesq adimensional, que relaciona a proporção das contribuições de superfície e subfase, conforme definido na Equação 2-9:

$$B_q = \frac{\eta_s \frac{V}{L_s} P_s}{\eta \frac{V}{L_b} A_b} = \frac{\eta_s L_b P_s}{\eta L_s A_b} = \frac{\eta_s}{\eta \times a} \quad (2-9)$$

Na Equação 2-9, η_s representa a viscosidade superficial ou interfacial (medida em Pa.s.m), enquanto η denota a viscosidade em massa da subfase. V é a viscosidade característica e L_b e L_s indicam as escalas de comprimento características nas quais a velocidade decai na interface e na subfase, respectivamente. P_s refere-se ao perímetro de contato entre a geometria e a interface, enquanto A_b representa a área de contato entre a geometria e a subfase. O parâmetro “a” é expresso em unidade de comprimento e está associado à técnica de medição. Para o DWR, L é 0,7 mm, o que corresponde ao comprimento lateral do anel quadrado [144].

Muitos dos dispositivos utilizados na reometria de cisalhamento interfacial são de natureza rotacional e são concebidos para operar em interfaces planas, em contraposição a interfaces curvas complexas frequentemente encontradas em sistemas do mundo real. Adicionalmente, as geometrias interfaciais geralmente se assemelham às geometrias 3D desenvolvidas para a reologia *bulk*, tais como a geometria Couette ou a geometria de parede dupla Couette [138]. O reômetro rotacional bicone é um dos dispositivos mais antigos empregados para avaliar a viscoelasticidade de interfaces (consulte a Figura 2.16 [a]), e o método tem sido aprimorado ao longo dos anos com rotinas eficientes de campo de fluxo para melhorar a precisão dos dados brutos, visto que sua sensibilidade é menor (como “a” na Equação 2-9 é maior) [140, 155]. A Figura 2.16 [b] apresenta o reômetro de tensão interfacial (ISR), que é equivalente ao reômetro de placa deslizante. Essencialmente, esse dispositivo consiste em uma haste magnética posicionada centralmente em um canal retangular (conhecido também como haste magnética ISR). Um fluxo de cisalhamento interfacial é induzido entre a haste e as paredes do canal por meio de um campo magnético. A resistência experimentada pela haste é derivada das tensões de cisalhamento interfacial [142, 143].

O dispositivo conhecido como anel Du Noüy (consulte a Figura 2.16 [c]), amplamente utilizado em medições de tensão interfacial, foi incorporado na reometria de cisalhamento interfacial. Entretanto, a maioria dos reômetros rotacionais apresenta sensibilidade inadequada e inércia excessiva para utilizá-lo

em modo de oscilação. Nesse contexto, uma alternativa mais precisa é o anel de parede dupla (DWR), que corresponde à geometria Couette de parede dupla em duas dimensões (veja a Figura 2.16 [d]). O DWR possui um raio geométrico menor em comparação com a geometria bicone, resultando em maior sensibilidade intrínseca e menor inércia da ferramenta. O DWR aumenta o perímetro por unidade de área, proporcionando maior sensibilidade e torque, além de reduzir as contribuições da fase *bulk* para a resposta interfacial. Simulações detalhadas de fluxo conduzidas por Vandebril *et al.* [144] evidenciam a precisão e a amplitude dinâmica do DWR quando combinado com um reômetro sensível [138, 144]. Mais recentemente, Renggli *et al.* [145] corroboraram o notável alcance dinâmico da geometria DWR como uma técnica reológica direta.

Quando a interface é sujeita a oscilações senoidais no regime linear (amplitudes pequenas), a tensão superficial oscila na mesma frequência da área, porém com um deslocamento de fase δ [146]. O módulo viscoelástico interfacial G pode ser determinado por meio de oscilações de pequena amplitude na deformação de cisalhamento no plano γ :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2-10)$$

em que a deformação γ é realizada na amplitude γ_0 e na frequência angular ω , e uma resposta com defasagem é obtida para o tensor de tensão σ com um ângulo de fase δ [147].

Os módulos de armazenamento (ou elástico) G' e de perda (ou viscoso) G'' são determinados da seguinte maneira:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (2-11)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (2-12)$$

Se a deformação ocorrer no regime viscoelástico linear (LVE), o sinal irá gerar apenas um primeiro harmônico, do qual a mudança de fase e a intensidade são empregadas para calcular o módulo complexo [146]. A deformação na interface consiste principalmente em uma sobreposição de cisalhamento e cinemática

dilatacional, e, por essa razão, o perfil de deformação depende das magnitudes dos módulos complexos cisalhante e dilatacional [138].

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2-13)$$

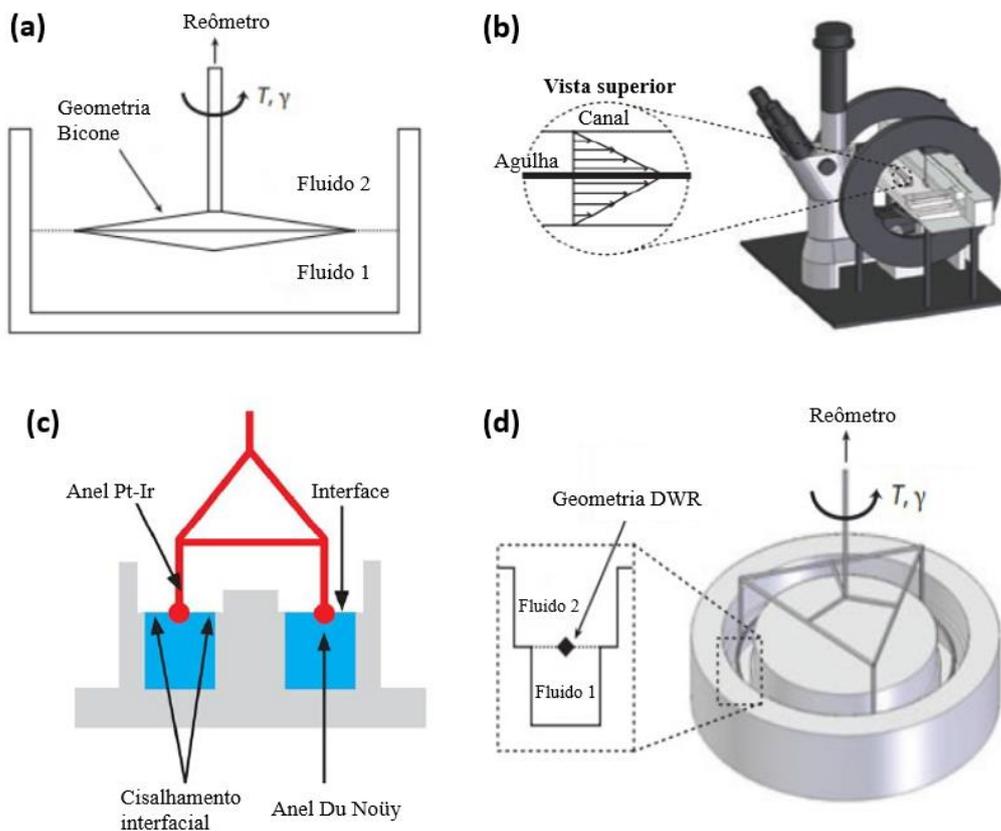


Figura 2.16: Principais tipos de reômetros de cisalhamento interfacial. [a] Geometria Bicone (seção transversal). [b] Reômetro de haste interfacial com a inserção mostrando agulha magnética e canal de vidro. [c] Configuração do Anel Du Noüy. [d] Configuração da geometria de Anel de Parede Dupla (DWR). Adaptado de Fernandes [146].

2.9.2.2

Deformação dilatacional

As medidas dilatacionais são essenciais para obter uma descrição reológica abrangente de materiais compressíveis, como polímeros ou espécies de superfície em interfaces fluido-fluido. Quando a interface é simetricamente deformada, mantendo sua forma, ocorrem alterações na área interfacial, seguidas por modificações nas variáveis de estado (tensão interfacial ou superficial) e no excesso

de concentração do surfactante (Γ). A relação entre a área e as mudanças na tensão interfacial leva à definição da elasticidade de Gibbs ou módulo de Gibbs K_{Π} [140, 148]:

$$K_{\Pi} = E = \frac{d\sigma_{\alpha\beta}}{d \ln A} \quad (2-14)$$

Na Equação 2-13, K_{Π} ou E representa a resistência à formação de gradientes na tensão superficial, conhecida como tensão superficial [138]. Assim como na reologia de cisalhamento, os módulos complexos dependentes da frequência total $K_i^*(\omega)$ são obtidos e, em seguida, decompostos em um módulo elástico (K_i') e viscoso (K_i''). Essas contribuições são também referidas como componentes reais e imaginários, E' e E'' , respectivamente [138, 142, 149, 150]. A tensão superficial tangencial $\sigma_{\alpha\beta}$ também causa um salto de pressão, a qual pode ser quantificada através de um simples equilíbrio de forças, levando à equação de Young-Laplace (YL):

$$p - \rho g z = \sigma_{\alpha\beta} (\kappa_1 + \kappa_2) \quad (2-15)$$

A validade da Equação 2-14 depende das curvaturas principais κ_1 e κ_2 , da pressão p através da interface em $z = 0$, da diferença de densidade ρ , da aceleração gravitacional g e da coordenada vertical z [140]. Esta equação é aplicável apenas sob a condição de que as tensões nas camadas adsorvidas interfaciais sejam uniformes e isotrópicas, ou seja, não variem ao longo da interface [138, 140, 150, 151]. Para resolver a equação sob essas condições, encontrar a forma da gota tem sido considerado um método eficaz, especialmente após a invenção das câmeras eletrônicas, digitalização de imagens e implementação de software.

A metodologia frequentemente denominada Análise Axissimétrica do Formato da Gota (ADSA), ou simplesmente Metodologia de Análise do Formato da Gota (DSA), transforma a Equação 2-14 em um conjunto de equações diferenciais, expressas por meio dos parâmetros geométricos derivados do perfil da gota. Utilizando câmeras de alta resolução, é possível digitalizar imagens das gotas por meio do processo de ajuste de mínimos quadrados à forma teórica obtida na equação de Laplace. Alguns equipamentos comerciais oferecem controle de área ou

volume em função do tempo para perfis senoidais. O procedimento envolve o registro da resposta da tensão interfacial à medida que a área/volume da gota se modifica ao longo do tempo. Experimentos dilatacionais adicionais podem ser conduzidos em dispositivos DSA que combinam medidas de forma e pressão. Esses experimentos envolvem variação do envelhecimento interfacial e da taxa de deformação compressiva [152].

O método DSA representa o princípio adotado pela maioria dos dispositivos de dilatação comercialmente disponíveis. Contudo, em certos tipos de interfaces, as tensões interfaciais podem ser anisotrópicas e não uniformes. Interfaces formadas por proteínas, asfaltenos, polímeros e fosfolipídios frequentemente exibem viscoelasticidade superficial, sendo denominadas interfaces complexas. A presença de propriedades elásticas pode ser confirmada pela formação de rugas interfaciais durante a compressão. Nesse contexto, o perfil da gota desvia-se da forma laplaciana, resultando em valores ajustados de tensão compostos não apenas por um único componente, mas por dois componentes atuando ao longo dos "meridianos" e "paralelos": σ_s e σ_ϕ , respectivamente, conforme Figura 2.17 [140,150]. Entretanto, se deformações de pequeno passo forem aplicadas a uma queda pendente em tempos curtos e deformações quase estáticas, a equação YL (Equação 2-14) ainda permanece válida [148, 152].

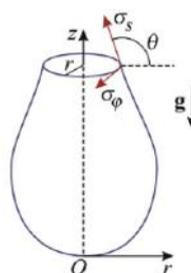


Figura 2.17: A ilustração de uma gota pendente revela os componentes σ_s e σ_ϕ da tensão superficial/interfacial atuando ao longo do contorno da gota. Os parâmetros apresentados incluem a coordenada vertical z e o raio da gota r . Adaptado de Fernandes [146].

Compreender a formação e o comportamento mecânico dos hidratos na interface água-agente formador constitui um desafio significativo no âmbito da reologia. Além disso, dado que os hidratos se formam na interface, analisar seu comportamento mecânico é fundamental para entender melhor o fenômeno de

formação e crescimento dessas partículas cristalinas. Nesse contexto, este estudo se concentrará exclusivamente na reologia interfacial cisalhante. O capítulo subsequente apresentará detalhadamente os materiais e a metodologia empregados nos procedimentos experimentais.

2.10

Objetivos

Este estudo adota uma abordagem direta para investigar a mecânica dos sistemas de hidratos, empregando a reologia interfacial como meio primordial para mensurar diretamente o comportamento mecânico do filme de hidrato na interface água/ciclopentano. A premissa fundamental é baseada na constatação de que a interface atua como local para a nucleação e crescimento do hidrato.

Além disso, o estudo visa alcançar os seguintes objetivos complementares:

- Investigar variáveis que influenciam a formação de hidratos, tais como variação da temperatura, concentração de ciclopentano e taxa de cisalhamento.
- Explorar o comportamento mecânico do filme de hidrato, analisando os módulos interfaciais elástico (G') e viscoso (G'').
- Avaliar o tempo de indução para diferentes parâmetros experimentais.
- Conduzir testes com inibidores termodinâmicos de hidratos básicos, comparando o tempo de indução entre amostras com e sem inibidores e avaliando a eficácia desses inibidores na prevenção da formação de hidratos.
- Conduzir experimentos para avaliar o efeito de componentes do óleo bruto na formação do hidrato.

3

Metodologia Experimental

Nesta seção, serão apresentados os materiais e métodos experimentais empregados neste trabalho. Todos os equipamentos utilizados encontram-se nas instalações do laboratório do “Grupo de Reologia da PUC-Rio (GReo)”.

3.1

Materiais

Todos os experimentos foram realizados utilizando água deionizada purificada por osmose reversa e obtida do sistema Gehaka OS 10 LX. Como agente formador de hidrato a baixa pressão, foi utilizado ciclopentano puro ($\geq 98\%$) da Sigma-Aldrich. O óleo Primol 352 (ExxonMobil Specialties) foi introduzido em alguns experimentos para avaliar seu impacto na cinética de formação de filme de hidrato. Este óleo empregado foi caracterizado como um óleo altamente refinado, composto por hidrocarbonetos alifáticos saturados, com densidade de 860 kg/m^3 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e foi utilizado anteriormente em outros estudos [136, 156].

Em cada teste, foram utilizados 19,6 g de água deionizada, juntamente com uma das três opções a seguir:

- (I) 7 ml de ciclopentano puro;
- (II) 7 ml de uma mistura contendo 90% em volume de ciclopentano ($V_{\text{CP}}/V_{\text{final}}$) e 10% em volume de óleo Primol ($V_{\text{OP}}/V_{\text{final}}$), ou
- (III) 7 ml de uma mistura contendo 80% em volume de ciclopentano ($V_{\text{CP}}/V_{\text{final}}$) e 20% de Primol ($V_{\text{OP}}/V_{\text{final}}$).

Para preparar a fase óleo, que consiste em ciclopentano e primol, os dois componentes foram misturados utilizando um agitador magnético a 1000 rpm por 5 minutos, mantendo uma temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para avaliar o efeito dos inibidores termodinâmicos (THI), foram utilizados dois tipos de solução: uma de cloreto de sódio (NaCl) dissolvido em água

deionizada e a outra de monoetilenoglicol (MEG) também dissolvido em água deionizada. Em cada experimento, a solução de água com NaCl e/ou água com MEG foi misturada em um agitador magnético a 1000 rpm por 5 minutos, a uma temperatura de 30 °C. Para estes testes utilizou-se 7 ml de ciclopentano como fase oleosa. A concentração dos inibidores variou em cada experimento e será detalhada na seção de resultados

Para avaliar o efeito de componentes de óleo bruto na formação de hidratos, foram utilizados ácido naftênico e asfalteno. Nos experimentos com ácido naftênico, empregou-se o ácido esteárico (SA), adquirido da Synth (pureza $\geq 98\%$). Trata-se de um ácido carboxílico completamente saturado, caracterizado por uma cadeia linear de carbono contendo 18 átomos de carbono ($C_{17}H_{35}COOH$). Este ácido foi escolhido com a intenção de investigar sua influência na interface durante a formação de hidratos de ciclopentano. Para preparar a solução, o ácido esteárico foi solubilizado em ciclopentano puro (concentração de 1 mg/ml), que foi utilizado consistentemente como agente formador de hidrato em todos os experimentos dessa tese. Os dois componentes foram misturados em um agitador magnético a 1000 rpm por 5 minutos, mantendo-se a temperatura constante em 30 °C.

Por fim, também foi empregado asfalteno, cedido pelo Grupo de Pesquisa do Professor Fuller da Universidade de Stanford. Este material foi utilizado nos estudos conduzidos por Fernandes [146], Rodríguez-Hankim *et al.* [152] e Araujo *et al.* [177], nos quais as propriedades do asfalteno, bem como o método de extração empregado, estão detalhadamente descritos em [146, 152 e 177]. Para a solubilização do asfalteno, foi utilizado tolueno puro da Quemis (pureza = 95%). Nestes experimentos envolvendo asfalteno, a solução foi preparada com uma concentração de 1 mg/ml, o que significa que o asfalteno foi dissolvido em 100% de volume de tolueno. Esses dois componentes foram misturados em um agitador magnético a 1000 rpm e 30 °C por 5 minutos. Posteriormente, a solução contendo asfalteno/tolueno foi incorporada ao ciclopentano, resultando em uma nova solução (a partir de agora denominada solução final de asfalteno) composta por 86% em volume de CP e 14% em volume de asfalteno/tolueno (1 mg/ml). A solução final de asfalteno foi então submetida a ultrassom por 10 minutos à temperatura ambiente, visando assegurar sua estabilidade e evitar a aglomeração do asfalteno.

3.2

Métodos

As propriedades mecânicas de cisalhamento dos filmes de hidrato foram medidas utilizando um reômetro híbrido controlado por tensão (Discovery Hybrid Rheometer - DHR-3) da TA Instruments (ver Figura 3.1 [a]), acoplado com um anel de parede dupla (DWR) feito de Pt/Ir e uma base de latão feita sob medida para colocar as subfases de água e óleo (ver Figura 3.1 [b]). Esta base de latão é um bom condutor térmico; portanto, a temperatura imposta pela placa de Peltier pode ser rapidamente transmitida para o restante do sistema. As dimensões físicas da geometria DWR são extensivamente descritas no manual da TA Instruments e também foram detalhadas por Lin *et al.* [154] (os raios internos são 31 mm para a subfase e 30 mm para a fase superior, e os raios externos são 39,5 mm para a subfase e 40,5 mm para a fase superior). No processo de limpeza o DWR foi cuidadosamente lavado pelo menos três vezes com etanol, água deionizada e por fim enxaguado com acetona. O copo de latão também foi lavado com algumas gotas de detergente e água e depois enxaguado com etanol, água deionizada e acetona para eliminar todas as impurezas. Após colocar o anel e a base do copo no reômetro, iniciamos a calibração da geometria antes do início dos experimentos.

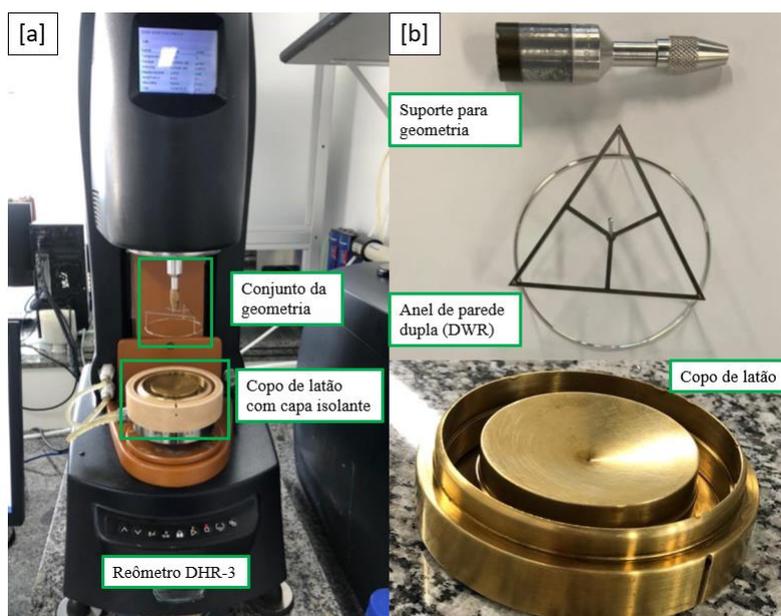


Figura 3.1: Visão geral do reômetro DHR. [a] Vista total do reômetro com a configuração geométrica fixada no topo do instrumento. [b] Detalhes dos acessórios utilizados nos testes reológicos.

O anel de parede dupla (DWR) possui uma seção transversal quadrada com uma borda fina, projetada de maneira estratégica para criar uma interface praticamente plana. A amostra é disposta em uma calha, e o anel é cuidadosamente posicionado na interface líquido/líquido e conectado ao reômetro. A fim de garantir medições precisas e minimizar os efeitos do menisco nos lados interno e externo da calha, bordas escalonadas estão presentes, indicando o nível de altura do fluido inferior (fase aquosa). Antes de cada execução, a plataforma de teste de reologia interfacial é montada com meticulosidade. A célula de latão é fixada com segurança e centralizada na placa Peltier DHR-3, mantida no lugar pela capa de isolamento empregada para minimizar a transferência de calor do ambiente. Para aprimorar ainda mais o controle de umidade e evitar interferências decorrentes da umidade, uma tampa de isolamento é utilizada (ver Figura 3.2 [a]), e esferas de sílica (Figura 3.2 [b]) são adicionadas para absorver qualquer umidade condensada, otimizando assim o desempenho do sistema. Uma vez saturados com água, podem ser regenerados aquecendo-os a aproximadamente 120 °C durante 1 ou 2 horas.

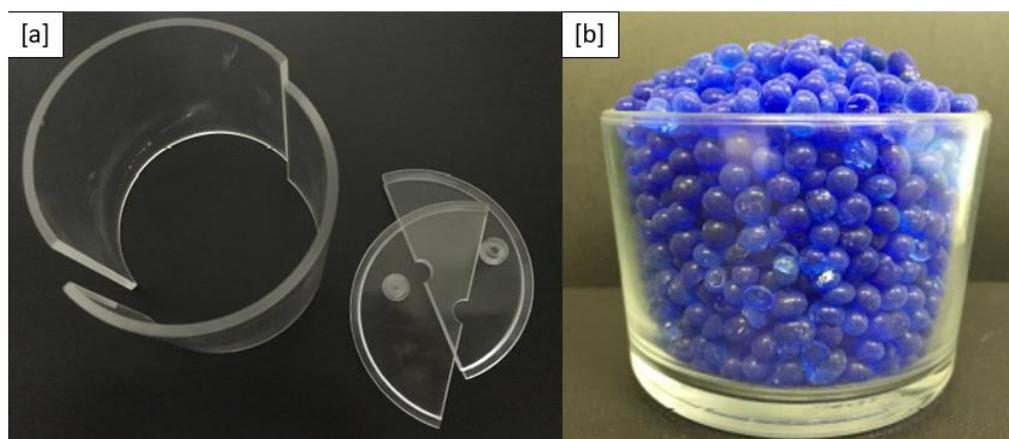


Figura 3.2: [a] Tampa de isolamento. [b] Grânulos de sílica para controle de umidade.

Vale ressaltar que a célula de latão e seus acessórios foram projetados com a finalidade de avaliar o crescimento de cristais de hidrato na interface entre água e ciclopentano, mas podem ser utilizados em diversas aplicações.

Todas as variáveis foram controladas para assegurar que qualquer variação nos resultados fosse devida apenas à aleatoriedade inerente ao processo de medição, e não a diferenças nas condições experimentais. Os procedimentos de medição foram padronizados, e os equipamentos utilizados (reômetro e geometria) foram

previamente calibrados para mitigar potenciais fontes de erro. Essas medidas asseguraram que os experimentos fossem conduzidos de maneira cuidadosa, proporcionando uma base sólida para a repetibilidade dos resultados obtidos, que serão detalhados no próximo capítulo.

3.3

Protocolo de Medição

Inicialmente, 19,6 g de fase aquosa é cuidadosamente carregado no copo de latão usando uma pipeta graduada. Para garantir condições iniciais consistentes em todos os experimentos, a temperatura foi estabilizada e condicionada em $T_{\text{cond}} = 20$ °C por 10 minutos, como mostrado na primeira etapa da Figura 3.3. Na segunda etapa, a fase aquosa é resfriada de $T_{\text{cond}} = 20$ °C para uma temperatura inicial (T_i) de -10 °C a uma taxa de -2,5 °C/min. Essa temperatura é mantida constante no sistema por 12 minutos para permitir a solidificação completa da amostra, conforme indicado na terceira etapa da Figura 3.3. Esse é um passo essencial porque as taxas de nucleação aumentam significativamente quando a água é previamente congelada, devido ao efeito de memória, como discutido anteriormente. Na quarta etapa, a temperatura é elevada para um valor final (T_f) de 1 °C a uma taxa de 5,0 °C/min. A temperatura final é mantida constante pelo resto do experimento. O anel de parede dupla é cuidadosamente colocado na interface quando o gelo derrete (quinta etapa da Figura 3.3), formando uma fina camada de água líquida que aparece no topo da fase. Em seguida, a fase oleosa (ciclopentano puro ou mistura contendo ciclopentano) é adicionada cuidadosamente no topo da fase aquosa. Uma vez que o DWR e ambas as fases estão no lugar, as medições são iniciadas (quinta etapa na Figura 3.3).

Foram realizados testes para medir o comportamento do filme de hidrato. Nos testes oscilatórios, uma amplitude de deformação constante de 0,05% a uma frequência fixa de 1 Hz (dentro da região viscoelástica linear) foi aplicada, enquanto os valores dos módulos elástico e viscoso, G' e G'' respectivamente, foram registrados ao longo do tempo. Uma visão geral do perfil de temperatura experimental em cada estágio é mostrada na Figura 3.3.

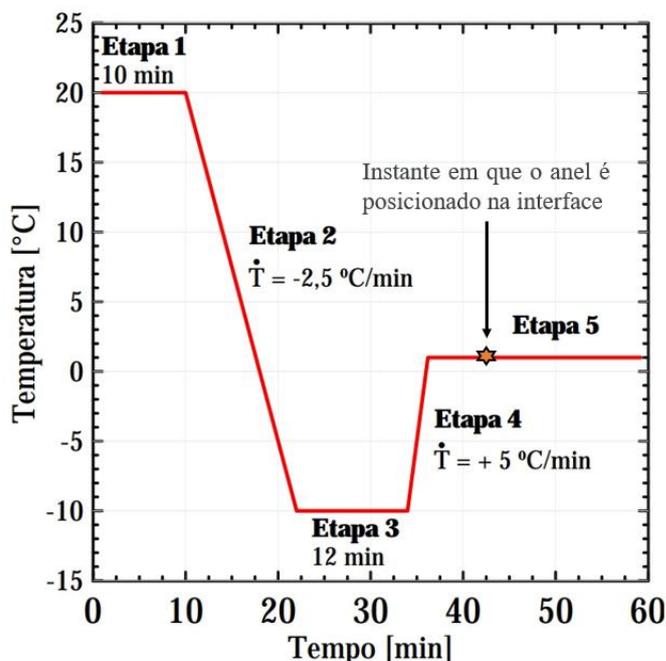


Figura 3.3: Ciclo experimental de temperatura aplicado às amostras antes dos testes.

Os testes foram realizados utilizando a abordagem reológica interfacial, que se concentra no estudo das propriedades e do comportamento das interfaces, especificamente na interface entre o ciclopentano (ou solução de CP + OP, CP + ácido esteárico, CP + solução final de asfalto) e a fase aquosa (fase aquosa pura ou com adição de inibidor termodinâmico). Essa escolha é feita porque a formação de hidratos normalmente se inicia na interface. Este método é essencial para compreender como a formação de hidratos ocorre nesses pontos críticos, no entanto, é crucial observar que os resultados obtidos da análise interfacial não podem ser comparados quantitativamente aos obtidos em experimentos de reologia de *bulk*. Isso ocorre porque as condições e comportamentos na interface podem diferir significativamente daquelas dentro da solução *bulk*. Assim, as descobertas dos estudos interfaciais são específicas para a compreensão da nucleação de hidratos.

Uma série de experimentos reométricos foi conduzida para analisar e definir a cinética associada ao processo de formação de hidrato. Foram realizadas varreduras no tempo para monitorar as variações no módulo elástico (G') e no módulo viscoso (G'') da interface água/óleo (CP ou CP + OP), com o objetivo de avaliar possíveis alterações em suas características reológicas. Quando a interface permanece estável, os módulos permanecem inalterados. A Figura 3.4 ilustra a configuração do sistema dentro do copo de latão durante os testes, após a incorporação de todos os componentes. O filme de hidrato fica confinado à interface

entre as fases aquosa e oleosa. Importante destacar que nenhum desses componentes é totalmente consumido durante esse processo.

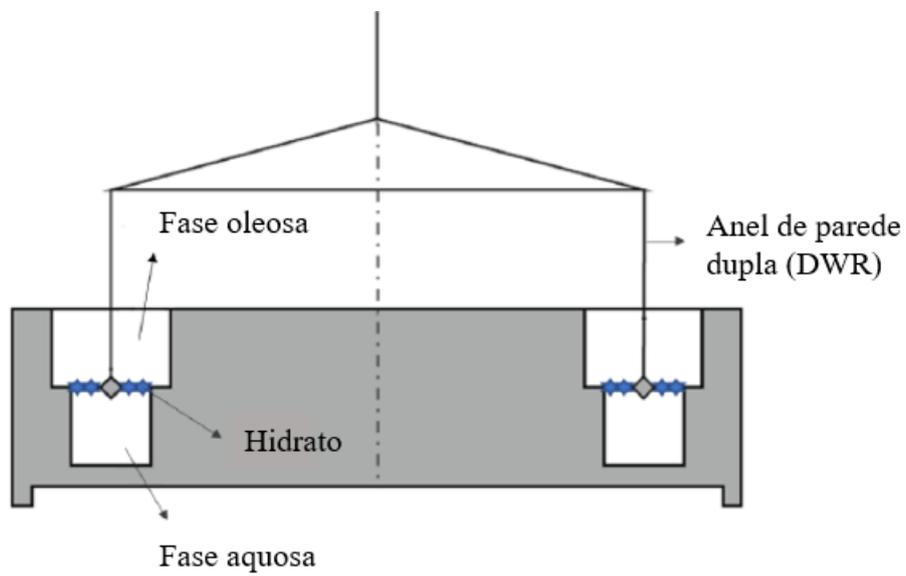


Figura 3.4: Ilustração de como o sistema está dentro da célula de latão durante os testes. Adaptada de Vandebril *et al.* [144].

4

Resultados e discussões

Os filmes interfaciais de hidratos foram submetidos a análises em diversas concentrações de ciclopentano, inibidores, bem como diferentes variações de temperatura e taxas de cisalhamento. Adicionalmente, foi examinada a influência de soluções de asfalteno e ácido esteárico na formação de hidratos de ciclopentano. A ênfase do estudo centrou-se na avaliação das alterações reológicas que caracterizaram tanto a formação quanto o crescimento do hidrato até alcançar o estado estacionário. Esses resultados foram obtidos por meio de testes de varredura de tempo. Além disso, procedeu-se à realização de testes de repetibilidade utilizando diferentes amostras sob idênticas condições experimentais, visando assegurar que qualquer variação nos resultados decorresse exclusivamente da aleatoriedade intrínseca ao processo de medição, e não de discrepâncias nas condições experimentais.

4.1

Testes de varredura de tempo

Inicialmente, foram realizados vários experimentos preliminares para determinar as condições adequadas (tais como porcentagem volumétrica de ciclopentano na fase oleosa e temperaturas) para a condução dos testes futuros. Os resultados obtidos por meio da abordagem de varredura temporal estão apresentados nas Figuras 4.1 a 4.7. Esses experimentos foram conduzidos com uma amplitude de deformação constante de 0,05% e uma frequência fixa de 1 Hz dentro da região viscoelástica linear, enquanto os valores dos módulos dinâmicos eram registrados ao longo do tempo. O tempo “ $t = 0$ ” corresponde ao início do teste, quinta etapa, conforme mostrado na Figura 3.3. Os experimentos foram conduzidos em valores de temperatura iguais a 0,5; 1; 2 e 4 °C, para avaliar o impacto da temperatura de formação no processo de nucleação. Todas as temperaturas

avaliadas ficaram abaixo da temperatura de dissociação do hidrato de ciclopentano, que é aproximadamente 7,7 °C.

Três diferentes porcentagens volumétricas de ciclopentano foram analisadas sob a mesma temperatura final de 1 °C: (I) ciclopentano puro (CP); (II) mistura compreendendo uma porcentagem volumétrica de 90% de CP (v_{CP}/v_{final}) e 10% de OP (v_{OP}/v_{final}); (III) mistura de 80% de CP (v_{CP}/v_{final}) e 20% de OP (v_{OP}/v_{final}). Após a inicialização dos testes, antes da formação de hidratos, valores de G' e G'' inferiores a 1×10^{-3} N/m foram medidos pelo reômetro nos testes de varredura de tempo. Esses dados representavam a medição na interface líquida entre as fases oleosa e aquosa e não foram levados em consideração por estarem próximos ou fora da janela de medição da geometria utilizada (DWR). Então, durante a primeira hora dessas medições, a formação de hidrato através desta metodologia foi prontamente observável quando um aumento abrupto distinto em G' e G'' foi observado, conforme ilustrado nas Figuras 4.1 a 4.3. Conforme observado, ambos os módulos cresceram, pelo menos, 3 ordens de grandeza durante a formação de hidratos. Este aumento abrupto serve como uma indicação experimental clara do momento em que a formação de hidrato é iniciada e o crescimento sustentado através da aglomeração dos cristais de hidrato. Em geral, o módulo de elasticidade está associado à rigidez do material. Portanto, um aumento notável em G' serve como uma indicação de formação de hidratos, visto que os hidratos são cristais sólidos conhecidos pela sua rigidez inerente, superando a dos fluidos circundantes. Na sequência de experimentos isso ocorre justamente quando o comportamento elástico da amostra se sobrepõe ao viscoso, ou seja, o material tem um comportamento predominantemente sólido. O incremento no G'' pode estar associado ao aumento da viscosidade do líquido causado pela presença de minúsculas partículas dispersas de hidrato nele. Um comportamento semelhante também foi relatado usando a mesma metodologia por Leopércio *et al.*, 2016 [130] e em reologia de *bulk* por Mühlstedt *et al.*, 2021 [184].

Após o início da formação do hidrato, a taxa de crescimento diminuiu gradualmente. Uma vez estabelecidas as estruturas de hidrato, tanto G' quanto G'' se estabilizaram, com G' exibindo um valor absoluto maior que G'' , indicando a formação de um filme de hidrato estável que isola as subfases de água e ciclopentano (ou uma mistura de CP e OP), que são imiscíveis. Embora a formação de hidrato seja inerentemente um processo estocástico, notou-se que para todas as

concentrações examinadas, a formação de hidrato ocorreu consistentemente nos primeiros 20 minutos do experimento. No entanto, é importante reconhecer que algumas discrepâncias foram observadas nos testes de repetibilidade. Ao longo dos experimentos, a presença do filme hidratado foi confirmada visualmente, conforme evidenciado da Figura 4.1 à Figura 4.3.

No teste de varredura de tempo realizado com ciclopentano puro, Figura 4.1, o módulo elástico estabilizou-se em aproximadamente 16,5 N/m, enquanto o módulo viscoso flutuou na faixa de 0,3 N/m e 0,4 N/m. Os resultados são notavelmente eficazes, evidenciado através da semelhança de comportamento obtido para cada amostra. Isso sugere que os experimentos foram conduzidos de forma consistente e os resultados são confiáveis e replicáveis.

No entanto, é importante observar que, durante o teste de varredura de tempo, os cristais de hidrato se formaram abundantemente no DWR e ao longo da célula de latão. Essa formação mais extensa de cristais de hidrato provavelmente ocorreu devido à maior concentração de ciclopentano. Em tais casos, é comum que o anel perca uma parte significativa de sua área de contato com a interface, à medida que uma quantidade substancial de cristais de hidrato migra em direção às paredes da célula de latão. Por esse motivo, G' e G'' se estabilizam rapidamente (ver Figura 4.1 [a]), uma vez que representam os módulos dos cristais de hidrato que estavam em contato com o anel.

A presença de água na superfície externa das partículas de hidrato pode facilitar sua aglomeração e posterior deposição em superfícies sólidas. Conforme discutido em Bassani et al., 2019 [59], os hidratos exibem propriedades adesivas. Tal comportamento adesivo sugere que a fina película de água que envolve estas partículas pode atuar como um agente de ligação, fazendo com que elas adiram mais facilmente e formem aglomerados maiores. Este fenômeno poderia explicar a migração dos aglomerados de hidratos em direção à parede e seu posterior crescimento ao redor do anel, como pode ser visto na Figura 4 [b]. Porém, a presença de hidratos na parede do copo de latão não exerce influência nas propriedades viscoelásticas medidas (G' e G''). Isso ocorre porque os dados primários coletados refletem com precisão as propriedades intrínsecas da área central do sistema, especificamente o anel, que não é afetado pela formação periférica de hidratos.

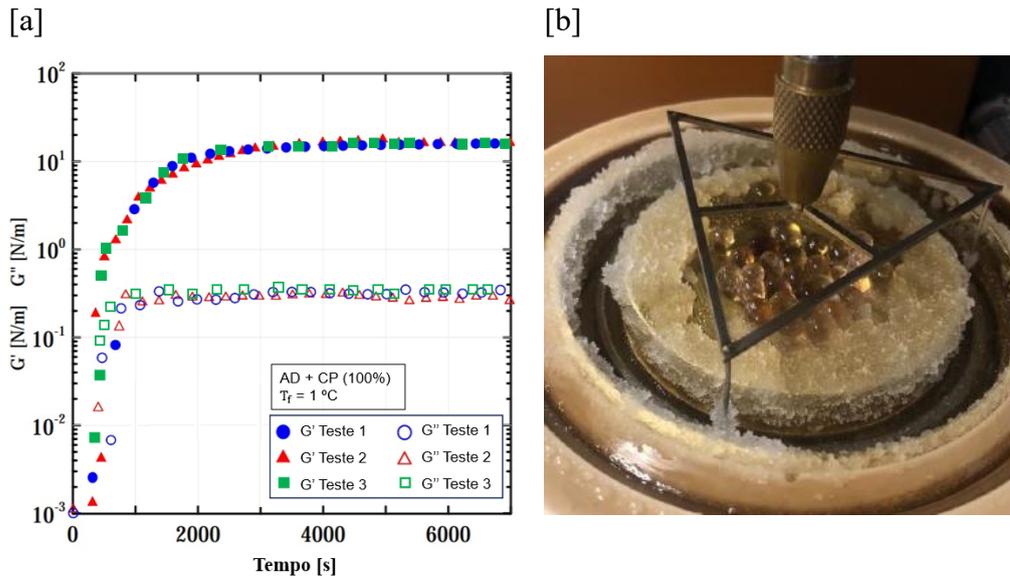


Figura 4.1: [a] Resultado da varredura de tempo para interface AD/CP puro em $T_f = 1\text{ °C}$. [b] Formação de hidrato na geometria.

O óleo Primol (OP) foi introduzido na fase oleosa para investigar seu impacto na formação de hidratos. Inicialmente, uma porcentagem volumétrica de 90% de CP (v_{CP}/v_{final}) e 10% de OP (v_{OP}/v_{final}) foi examinada. Conforme indicado na Figura 4.2 [a], G' atingiu um valor mais baixo em comparação com o valor obtido para CP puro. Isso provavelmente ocorre porque o OP ocupa o espaço onde normalmente cresceriam os cristais de hidrato, bloqueando os locais de cristalização. A formação desta barreira física resulta na redução da aglomeração de cristais. Para essa mistura, G' estabilizou em aproximadamente 14 N/m, enquanto G'' se estabilizou na faixa de 0,3 N/m a 0,5 N/m. Vale ressaltar que para essa porcentagem os testes também apresentaram boa repetibilidade. A Figura 4.2 [b] revela que houve menos migração de hidrato para a parede da célula de latão nesse caso. Em vez disso, a maioria dos cristais permaneceu concentrada no próprio anel.

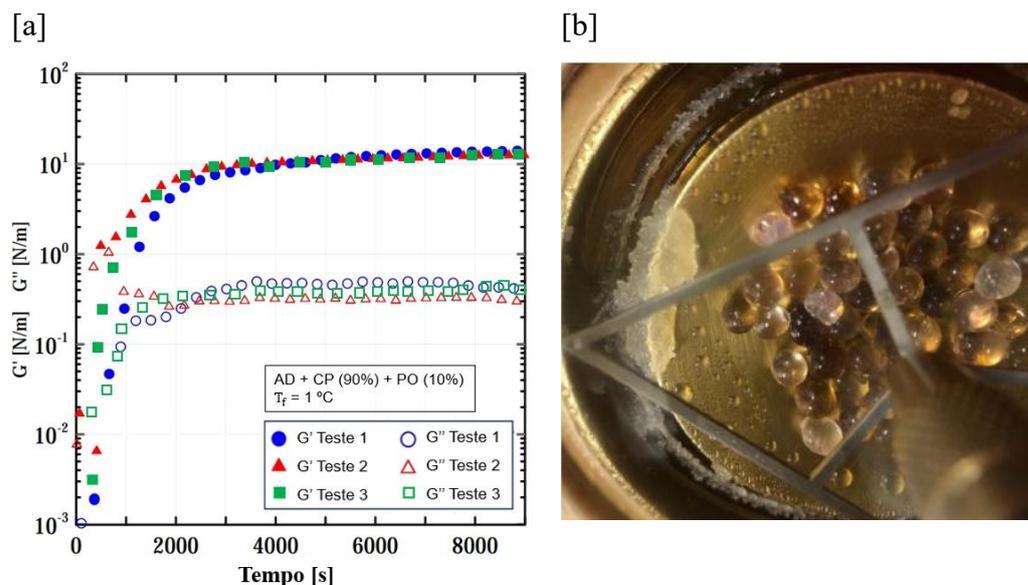


Figura 4.2: [a] Resultado da varredura de tempo para interface AD / (90% CP + 10% OP) em $T_f = 1\text{ }^\circ\text{C}$. [b] Formação de hidrato na geometria.

Para a porcentagem volumétrica consistindo em 80% de CP (v_{CP}/v_{final}) e 20% de OP (v_{OP}/v_{final}), os valores dos módulos elástico e viscoso se assemelharam de perto aos do caso anterior, com G' atingindo um patamar estável em aproximadamente 13 N/m , e G'' mantendo um nível de aproximadamente entre $0,3\text{ N/m}$ e $0,4\text{ N/m}$ (ver Figura 4.3 [a]). No entanto, neste caso, o filme de cristal de hidrato não migrou em direção à célula de latão, mas permaneceu predominantemente concentrado na interface, como ilustrado na Figura 4.3 [b]. Esta observação é significativa porque demonstra que a manipulação das condições químicas na interface pode controlar a morfologia e distribuição das formações de hidratos. Ajustando a concentração de ciclopentano através da adição de óleo Primol, é possível obter uma camada hidratada consistente e uniforme ao redor do anel.

Além disso, é importante notar que o tempo de crescimento dos hidratos, ou seja, o tempo necessário para alcançar um módulo dinâmico estável e, conseqüentemente, um filme de hidrato estável, aumentou com o aumento da quantidade de OP na fase oleosa. Observou-se que foram necessários aproximadamente 3000 s , 4000 s e 4500 s para as amostras com CP puro, 90% CP + 10% OP e 80% CP + 20% OP, respectivamente. Conforme indicado, pode estar relacionado a uma barreira física criada pela adição de OP que dificulta o aparecimento de novos cristais de hidrato e a aglomeração entre eles. A

estabilização do módulo de perda (G'') também foi afetada pelo tempo de crescimento do hidrato, uma vez que está relacionado ao tempo necessário para isolar as subfases aquosa e oleosa.

Os resultados obtidos no experimento revelam uma notável coerência em repetições sucessivas, demonstrando uma boa repetibilidade. Este resultado é particularmente significativo, dada a natureza estocástica do fenômeno em estudo, que é intrinsecamente influenciado por fatores aleatórios. Tal implicação sugere que, devido à aleatoriedade inerente ao processo de formação de hidrato, poderíamos esperar uma maior variabilidade nos resultados entre diferentes execuções do experimento. No entanto, a consistência marcante dos resultados indica que os procedimentos experimentais foram meticulosamente controlados e que as variações observadas são congruentes com a aleatoriedade intrínseca ao fenômeno em estudo.

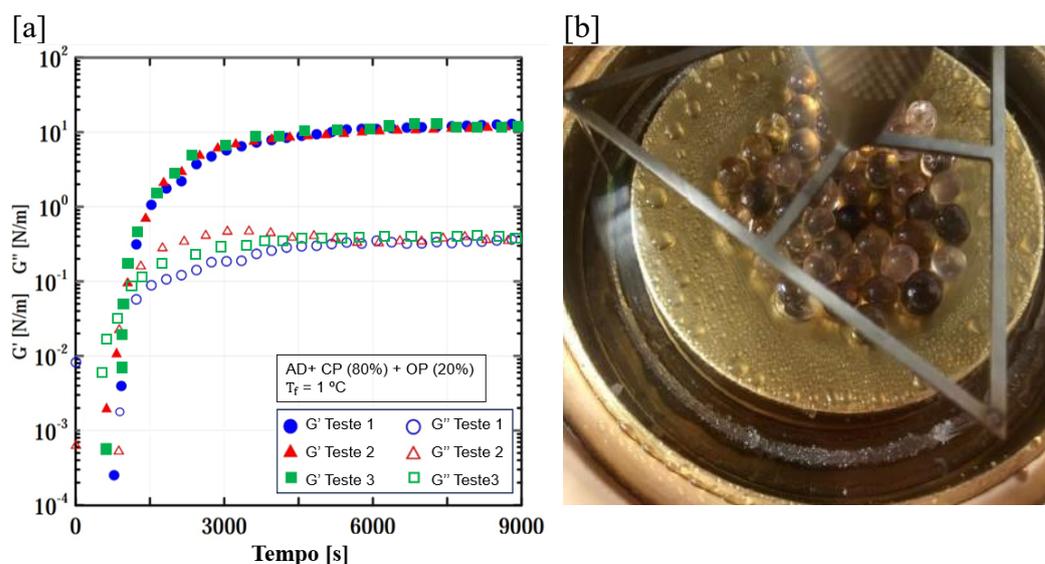


Figura 4.3: [a] Resultado da varredura de tempo para interface AD / (80% CP + 20% OP) em $T_f = 1$ °C. [b] Formação de hidrato na geometria.

4.2

Varição de temperatura

Para avaliar o impacto térmico, procedeu-se a uma série de testes empregando as mesmas porcentagens volumétricas previamente examinadas (CP puro, 90% de CP + 10% OP e 80% de CP + 20% OP). Estes ensaios foram conduzidos a uma temperatura ligeiramente inferior, $T_f = 0,5$ °C. Embora a

discrepância de temperatura possa parecer ínfima, vale salientar que variações sutis podem exercer uma considerável influência no processo de formação de hidratos, justificando, assim, essa análise. Um aspecto importante a ser destacado é que, nessa temperatura, os resultados obtidos foram quantitativos e qualitativos semelhantes aos já apresentados nas Figuras 4.1 a 4.3 com $T_f = 1\text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 4.4, é apresentado um ensaio de varredura temporal para CP puro. Neste cenário, G' estabiliza-se em aproximadamente $18,5\text{ N/m}$, superando o módulo elástico obtido para a mesma concentração, porém à temperatura final de $1\text{ }^\circ\text{C}$. G'' situa-se na faixa de $0,1\text{ N/m}$ a $0,3\text{ N/m}$. Sob esta combinação específica de temperatura e concentração de CP, observou-se a formação de hidratos nos momentos iniciais do experimento. Em outras palavras, um tempo de indução mais curto foi evidenciado mediante a redução da temperatura (ou aumento do subresfriamento).

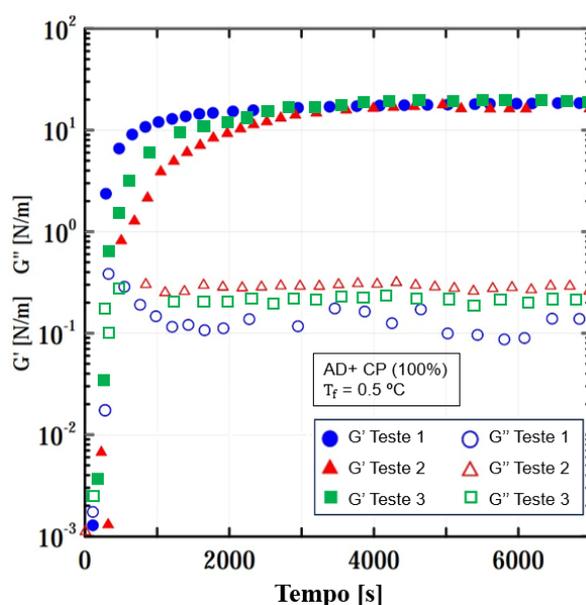


Figura 4.4: Resultado da varredura de tempo para interface AD / CP puro na $T_f = 0,5\text{ }^\circ\text{C}$.

Nos resultados relativos à porcentagem volumétrica de 90% de CP e 10% de OP, a uma temperatura de $0,5\text{ }^\circ\text{C}$, observou-se que G' atingiu um patamar em torno de $14,5\text{ N/m}$, enquanto G'' estabilizou-se em aproximadamente $0,35\text{ N/m}$, conforme evidenciado na Figura 4.5. O tempo de indução para os ensaios e a estabilização do filme de hidrato ocorreu em níveis praticamente idênticos em todos os cenários.

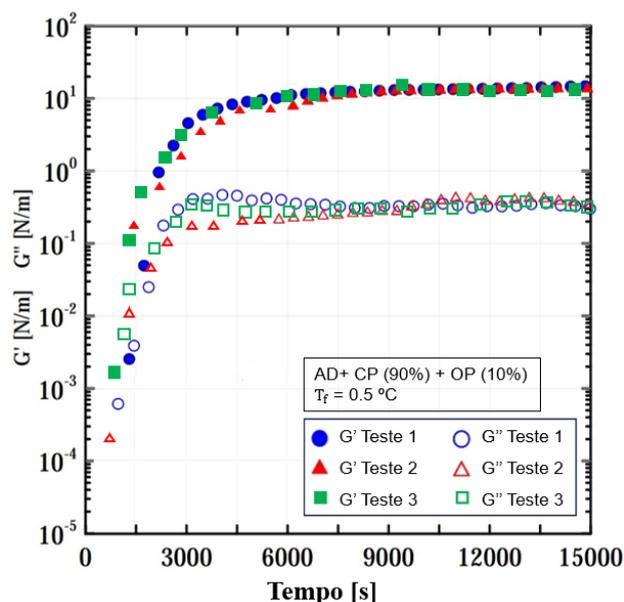


Figura 4.5: Resultado da varredura de tempo para interface AD / (90% CP +10% OP) na $T_f = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$.

A última concentração analisada para essa temperatura, consistiu em 80% em volume de CP (v_{CP}/v_{final}) e 20% de OP (v_{OP}/v_{final}), conforme explicitado na Figura 4.6. Nessa configuração, a formação do filme de hidrato alcançou um estado estável, com G' atingindo aproximadamente 13 N/m. Em todos os experimentos, pôde-se observar de que maneira as propriedades dos materiais se modificaram ao longo do tempo quando submetidos a uma tensão aplicada constante. Esses ensaios revelam-se cruciais para a compreensão do comportamento viscoelástico dos hidratos de ciclopentano durante sua formação. Além disso, os resultados da análise revelaram que a resposta elástica da interface é mais resistente em concentrações mais elevadas de CP.

Esta descoberta é atribuída à presença de uma maior quantidade de sítios de nucleação para a formação de cristais nesses níveis de concentração mais altos. Esses sítios de nucleação proporcionam mais oportunidades para que os cristais de hidrato se formem, resultando em uma interação mais significativa entre eles. Como resultado dessa interação mais pronunciada entre os hidratos, ocorre a formação de uma rede de cristais mais coesa e estruturada. Essa rede, por sua vez, contribui diretamente para um módulo elástico interfacial superior. Em outras palavras, a estrutura cristalina mais densa e organizada cria uma matriz mais resistente, capaz de suportar uma deformação elástica com maior eficácia. Assim, a observação de

um comportamento elástico mais robusto em concentrações mais elevadas de ciclopentano pode ser atribuída à presença de uma maior quantidade de locais de nucleação, que promove uma formação mais eficiente e coesa dos cristais de hidrato. Essa compreensão fornece entendimentos valiosos sobre como a composição e as condições do ambiente podem influenciar as propriedades elásticas das interfaces em sistemas de hidratos.

É importante destacar que o teste oscilatório, por suas características específicas, não promove a desintegração da configuração formada na interface. Isso ocorre devido às taxas de cisalhamento mais elevadas aplicadas durante o teste. Quando uma taxa de cisalhamento é baixa, isso significa que a força aplicada para deformar o material é suave e gradual. Em contraste, altas taxas de cisalhamento podem resultar em forças intensas que podem romper ou desestruturar a configuração interfacial do material. Assim, no contexto do teste oscilatório, as baixas taxas de cisalhamento asseguram que a estrutura ou configuração formada na interface permaneça praticamente inalterada. Essa estabilidade é essencial para preservar as propriedades estruturais e comportamentais do material em análise, possibilitando uma avaliação mais precisa de suas propriedades reológicas ou viscoelásticas. Dessa forma, o teste oscilatório emerge como uma técnica crucial para investigar o comportamento de materiais complexos, permitindo análises sem perturbar a estrutura do material durante o processo de medição.

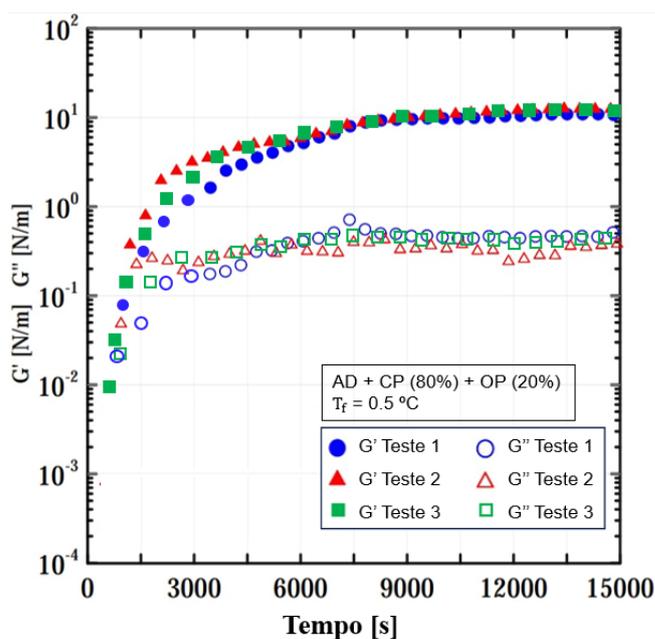


Figura 4.6: Resultado da varredura de tempo para interface AD / (80% CP + 20% OP) em $T_f = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

O efeito da temperatura pode ser mais adequadamente abordado com o auxílio da Figura 4.7, que apresenta os testes de varredura temporal na interface entre água e a mistura de 80% CP e 20% OP, em condições de temperaturas iguais a 0,5 °C, 1 °C, 2 °C e 4 °C. A diferença no comportamento reológico observada com o aumento da temperatura pode ser explicada pela influência que essa propriedade exerce sobre a cinética de formação e estabilidade dos hidratos de gás. Para as temperaturas mais baixas como 0,5 °C; 1 °C e 2°C o processo de formação dos hidratos é mais rápido e eficiente. Isso resulta em tempos de indução relativamente curtos, com a estabilização do módulo elástico ocorrendo em torno dos primeiros 1500 segundos.

O valor estabilizado do módulo elástico, em torno de 13 N/m, reflete uma estrutura de hidrato coesa e robusta, indicando uma interação significativa entre os cristais de hidrato, conforme observado na Figura 4.7 [a]. No entanto, para a temperatura de 4 °C observa-se um padrão distinto devido a mudanças na cinética de formação e estabilidade dos hidratos. Neste caso, o tempo de indução se estende até 3000 segundos, indicando um processo de formação mais lento e/ou menos eficiente. Esta condição pode ser atribuída à influência da temperatura mais alta, que pode resultar em menor sobressaturação do sistema e, conseqüentemente, em uma taxa de formação de hidratos mais baixa. Além disso, o valor do módulo elástico estabilizado é significativamente menor, em torno de 1 N/m, sugerindo uma estrutura de hidrato menos resistente e organizada, com uma interação menos pronunciada entre os cristais de hidrato. Portanto, temperaturas mais baixas favorecem uma formação mais rápida e uma estrutura mais coesa dos hidratos, enquanto temperaturas mais altas podem resultar em uma formação mais lenta e uma estrutura menos coesa. Essas observações ressaltam a importância da temperatura no controle das propriedades reológicas dos hidratos de gás.

Ao examinar a Figura 4.7 [b], que ilustra o módulo viscoso (G''), um comportamento semelhante emerge em todas as temperaturas finais do teste. Especificamente, a estabilização de G'' cai consistentemente na faixa de 1 N/m a 0,1 N/m. Com uma consideração mais focada da temperatura final a 4 °C, torna-se evidente que, embora o comportamento elástico supere o comportamento viscoso, esta discrepância entre os dois módulos é menos pronunciada do que nos ensaios realizados nas temperaturas de 0,5 °C, 1 °C, e 2 °C, indicando claramente menor formação de cristais de hidratos e aglomeração entre eles. Como esperado, os

resultados indicaram que o comportamento elástico da interface é mais forte para maior concentração de ciclopentano e menores temperaturas. Isso se deve ao fato de que concentrações mais elevadas de agentes formadores de hidrato aumentam o número de sítios de nucleação disponíveis para a cristalização, promovendo uma maior interação entre os cristais de hidrato. Essa interação leva à formação de uma rede cristalina mais densa e organizada, contribuindo para um aumento no módulo de elasticidade. De maneira similar, a formação de hidratos em temperaturas mais baixas, ou seja, sob condições de maior subresfriamento, gera sítios de nucleação mais heterogêneos, intensificando esse efeito [184].

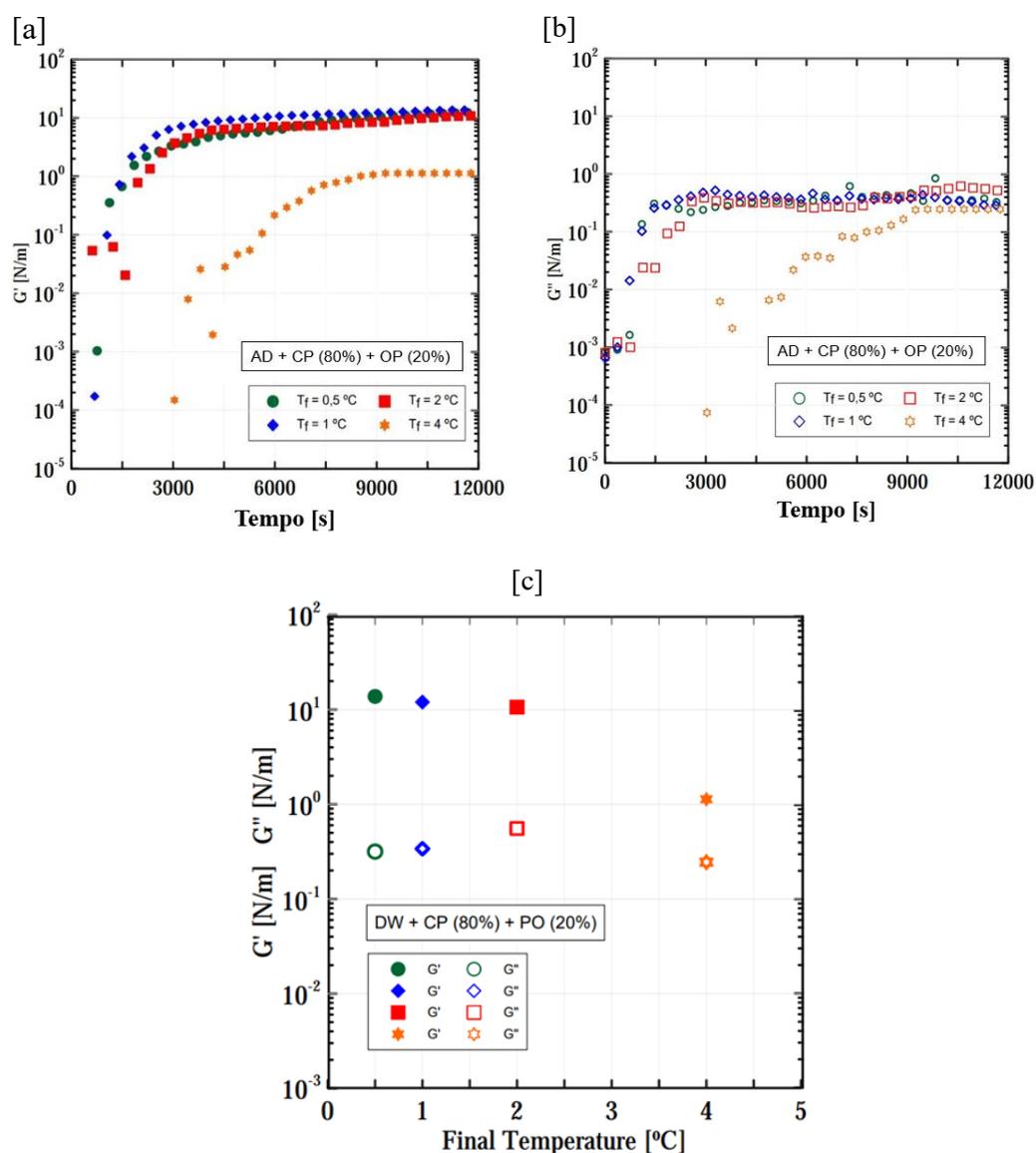


Figura 4.7: Análise do [a] Módulo elástico (G') e [b] Módulo viscoso (G'') para interface AD / (80% CP + 20% OP) em diferentes temperaturas finais. [c] G' e G'' ao atingirem o estacionário em função de várias temperaturas finais.

A Figura 7 [c] compila os dados apresentados nas Figuras 7 [a] e [b], considerando apenas os valores finais obtidos para os módulos quando eles se estabilizam, ou seja, quando a curva atinge um platô. Como mencionado anteriormente, os resultados mostram que o comportamento elástico da interface é mais pronunciado para maiores concentrações de ciclopentano e menores temperaturas.

4.3

Testes de envelhecimento

Após examinar diversas concentrações de CP e variadas temperaturas, deliberou-se conduzir os próximos experimentos com uma temperatura final de 1 °C e porcentagem volumétrica de 90% de CP, uma vez que nessas condições é possível observar a formação do hidrato sem maiores complexidades. Duas metodologias distintas foram empregadas para gerar filmes de hidrato estáveis: uma envolvendo condições quase estáticas e outra utilizando testes dinâmicos. Posteriormente, as características viscoelásticas do material envelhecido foram examinadas através de testes de varredura de deformação.

Utilizando a metodologia quase estática, o filme de hidrato foi gerado por meio de testes oscilatórios de varredura temporal sob condições de baixa deformação, empregando frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,05%, ou seja, mesma condição apresentada nos testes anteriores. Comportamentos consistentes em termos de módulos e tempos de indução foram observados nas diversas amostras testadas. Após a estabilização do filme, evidenciada pela ausência de variações no módulo, os testes de varredura temporal foram concluídos, e as amostras mantiveram-se em repouso à temperatura final ($T_f = 1 \text{ °C}$). Posteriormente, as amostras foram submetidas a envelhecimento sob condições estáticas por intervalos diferenciados. A duração do envelhecimento foi de 0,5 horas para a primeira amostra, 1 hora para a segunda e 1,5 horas para a terceira. Concluído o envelhecimento, procedeu-se com testes de varredura de deformação a fim de avaliar a condição do filme hidratado, detalhado na Figura 4.8.

O módulo de elasticidade interfacial (G') é representado pelos símbolos preenchidos, enquanto o módulo viscoso interfacial (G'') é indicado pelos símbolos

vazios. Tais testes possibilitam a identificação da faixa de viscoelasticidade linear, caracterizada por módulos independentes da deformação, além de identificar o limite de deformação no qual os módulos interfaciais iniciam a queda.

Ao examinarmos a Figura 4.8, torna-se evidente que um tempo de envelhecimento mais curto resulta na produção de filmes mais frágeis, refletindo em uma menor tensão de escoamento. Especificamente, para um tempo de envelhecimento de 0,5 hora, 1 hora e 1,5 horas, os filmes de hidrato sofreram ruptura quando submetidos a forças de cisalhamento em valores de tensão de escoamento de aproximadamente 0,33%, 0,48% e 1,02%, respectivamente.

Esta observação ressalta a importância do tempo de envelhecimento no desenvolvimento de filmes de hidrato, indicando que períodos de repouso mais longos levam ao aumento da resistência nos cristais de hidrato. Este comportamento dependente do tempo provavelmente surge do aumento gradual e da aglomeração de cristais de hidrato durante a fase de repouso.

Esta descoberta sublinha como a formação de hidratos pode influenciar de maneira marcante os processos na indústria do petróleo, especialmente quando se consideram operações que sofrem interrupções ou paralisações temporárias. Durante tais interrupções, os hidratos podem começar a se formar dentro dos equipamentos ou tubulações. A remoção desses hidratos exige aplicação de técnicas específicas, que muitas vezes são complexas e custosas. Uma dessas técnicas envolve aumentar a tensão de escoamento - basicamente, a força aplicada para superar a resistência inicial do material e promover seu fluxo. À medida que o tempo passa sem que os hidratos sejam removidos, eles podem se aglomerar ou endurecer ainda mais, tornando sua remoção mais desafiadora e exigindo ainda maiores valores de tensão de escoamento.

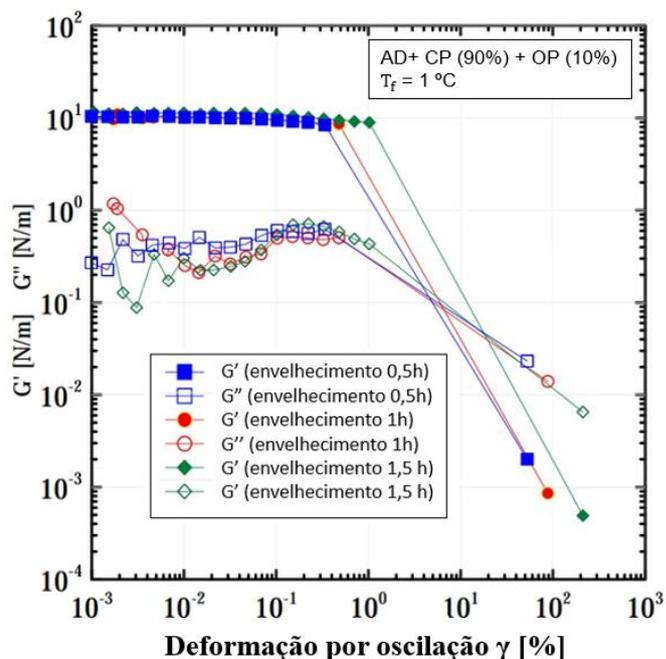


Figura 4.8: Testes de varredura de deformação realizados após a formação de hidrato em condições estáticas (frequência = 0,1 Hz e amplitude de deformação = 0,05%) a $T_f = 1$ °C.

Uma segunda análise foi conduzida para avaliar o impacto do envelhecimento. Nesta análise, a formação de hidrato ocorreu sob condições dinâmicas, com uma taxa de cisalhamento constante de $0,5 \text{ s}^{-1}$ e uma porcentagem volumétrica de 90% CP (v_{CP}/v_{final}) e 10% OP (v_{OP}/v_{final}). O estado estacionário do filme hidratado foi determinado monitorando a viscosidade, que atingiu um limite assintótico indicando a conclusão do processo de crescimento. Neste ponto, o teste foi interrompido e a amostra foi deixada em repouso. Posteriormente, foram realizados testes de varredura de deformação após períodos de repouso iguais aos empregados nos testes em condições quase estáticas (0,5 horas, 1 hora e 1,5 horas) para avaliar as propriedades viscoelásticas do material.

No caso do período de repouso de 0,5 horas, o filme de hidrato previamente formado revelou-se bastante frágil para produzir valores mensuráveis dentro da janela de medição da geometria (DWR) durante o teste de varredura de deformação. Esta fragilidade pode ser atribuída às condições dinâmicas do teste, onde as forças de cisalhamento dificultaram a aglomeração de partículas de hidrato, resultando em uma estrutura de hidrato frágil. Além disso, o período de repouso de 0,5 hora foi insuficiente para permitir a aglomeração adequada de hidratos. Resultados opostos foram obtidos quando foram avaliados os tempos de repouso de 1 e 1,5 horas,

conforme mostrado na Figura 4.9. Para esses tempos de envelhecimento, um respectivo desvio da região viscoelástica linear foi medido em 0,34% e 0,52% sob 1 hora e 1,5 horas de descanso, respectivamente. Como previsto, a tensão de escoamento aumentou com o aumento do envelhecimento, para o período avaliado, correspondendo a uma formação mais robusta da estrutura cristalina.

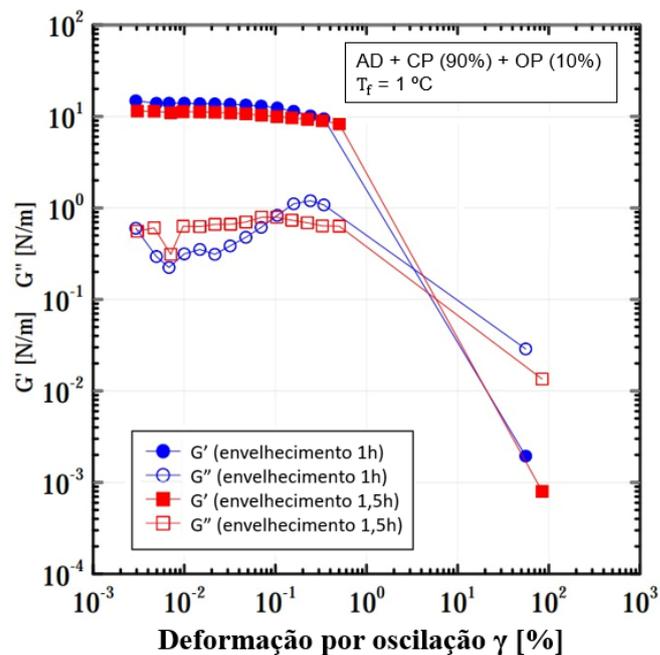


Figura 4.9: Testes de varredura de deformação realizados após a formação de hidrato em condições dinâmicas (taxa de cisalhamento = $0,5 \text{ s}^{-1}$) a $T_f = 1 \text{ °C}$.

Ao compararmos os resultados de tempo de envelhecimento obtidos para os dois tipos de ensaios, quase estáticos e dinâmico, conforme ilustrado nas Figura 4.8 e Figura 4.9, respectivamente, podemos destacar diferenças significativas na resposta do material durante o processo de formação de hidrato. No teste quase estático (Figura 4.8), observa-se que a estrutura cristalina do hidrato apresentou uma resistência maior, manifestada por uma maior tensão de escoamento. Isso sugere que o material submetido a essas condições experimentais específicas foi capaz de suportar uma maior carga antes de começar a fluir. Por outro lado, no ensaio dinâmico (Figura 4.9), a estrutura cristalina do hidrato pareceu ser mais suscetível à deformação, resultando em uma menor resistência ao escoamento. Essa diferença no desempenho das amostras durante a formação de hidrato destaca a influência significativa das condições experimentais nas propriedades reológicas do material. Em outras palavras, a maneira como o material é submetido a esforços,

seja de forma quase estática no ensaio oscilatório ou de forma dinâmica no ensaio com taxa de cisalhamento constante, afeta diretamente a sua capacidade de resistir à deformação e manter sua estrutura cristalina.

Descobertas semelhantes foram relatadas usando uma abordagem de reologia *bulk* em um estudo de Mühlstedt *et al.* (2021), que investigou pastas de hidratos de fluidos de perfuração usando testes estáticos e dinâmicos. Os autores descobriram que as estruturas formadas sob condições estáticas exibiam uma tensão de escoamento e um módulo de elasticidade significativamente maiores, muitas vezes em pelo menos uma ordem de grandeza, em comparação com aquelas formadas sob condições dinâmicas.

4.4

Inibidor termodinâmico

Na sequência da análise do processo de nucleação de hidratos, foram implementados estudos adicionais para investigar os efeitos de inibidores termodinâmicos (THIs), nomeadamente monoetilenoglicol (MEG – glicol) e cloreto de sódio (NaCl – sal inorgânico), sobre a cinética de formação dos hidratos. Embora investigações prévias tenham abordado o papel desses inibidores empregando metodologias como células de agitação e circuitos de fluxo contínuo, o presente estudo visa enriquecer o entendimento existente e estabelecer fundamentos para futuras análises com anti-aglomerantes ou agentes surfactantes focados especificamente na interface água-hidrocarboneto. Os THIs são projetados para modificar o equilíbrio termodinâmico do sistema, diminuindo assim a tendência à formação de fases hidratadas. O mecanismo subjacente ao uso de THIs baseia-se na premissa de que a gestão eficaz dos riscos associados aos hidratos exige a inibição completa de sua formação. Durante os experimentos subsequentes, esses compostos inibidores foram avaliados quanto ao seu efeito sobre as propriedades reológicas da fase hidratada, incluindo os módulos elástico (G') e viscoso (G''), além do tempo de indução à formação de hidratos. Os procedimentos experimentais (testes oscilatórios de varredura temporal) mantiveram uma amplitude de deformação constante de 0,05% e uma frequência de 1 Hz, empregando exclusivamente ciclopentano (CP) como fase oleosa e controlando a temperatura em 1 °C.

4.4.1

Cloreto de sódio (NaCl)

No primeiro teste com o inibidor, o cloreto de sódio (NaCl) foi solubilizado em água deionizada a uma concentração de 0,01% em massa da solução aquosa final. Os resultados dos testes de varredura no tempo são apresentados na Figura 4.10. A escolha desta baixa concentração decorreu da notória sensibilidade dos testes interfaciais a qualquer alteração no sistema. Optou-se, portanto, por conduzir testes com concentrações reduzidas inicialmente, para posteriormente elevar a concentração do inibidor em resposta aos resultados obtidos. Ao longo de todos os ensaios com o inibidor, a concentração de 100% de CP foi adotada, uma vez que a presença do óleo Primol poderia, potencialmente, retardar a formação do hidrato, prejudicando a análise dos efeitos do inibidor no processo de formação do hidrato. No caso da concentração de 0,01% de NaCl, o tempo de indução foi aproximadamente de 1000 segundos, e o módulo elástico estabilizou em torno de 15 N/m. Este resultado assemelhou-se aos obtidos nos testes sem o inibidor e com CP puro, que foram aproximadamente 16,5 N/m, conforme demonstrado previamente na Figura 4.1 [a]. Tal resultado pode ser atribuído à baixa concentração de sal, a qual não exerceu influência significativa sobre o processo de formação do hidrato.

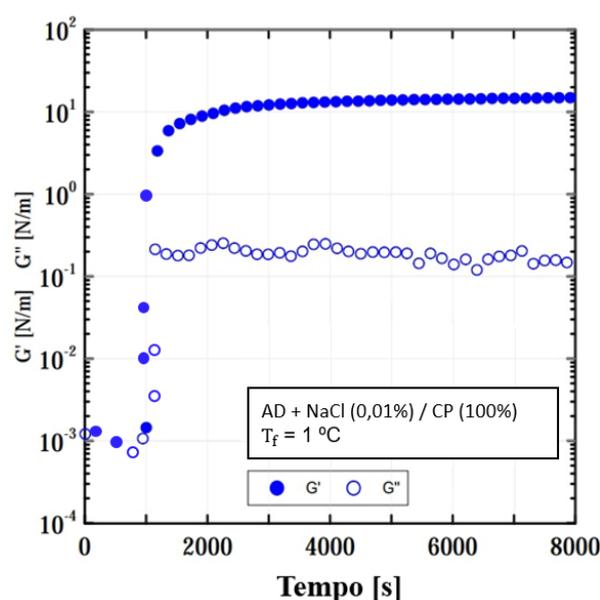


Figura 4.10: Testes de varredura no tempo realizados com 0,01% de NaCl em solução aquosa, a $T_f = 1$ °C.

O aumento da concentração de NaCl para 0,05%, conforme evidenciado na Figura 4.11, resultou em um notável aumento no tempo de indução, que se estendeu para aproximadamente 12000 segundos. Em síntese, esse ligeiro incremento na concentração de NaCl exerceu um impacto significativo ao retardar a nucleação de hidratos, prolongando o tempo necessário para sua formação em um fator de 12.

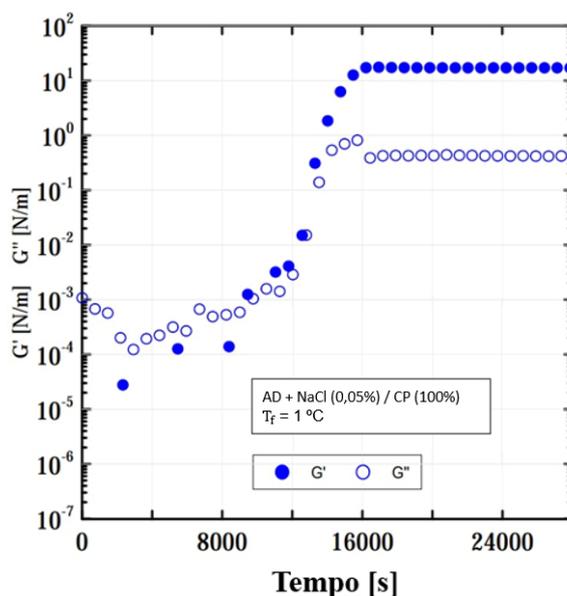


Figura 4.11: Testes de varredura no tempo realizados com 0,05% de NaCl em solução aquosa, a uma temperatura final de 1 °C.

A Figura 4.12 expõe a análise subsequente. Utilizando uma concentração de 0,1% de NaCl, o processo de formação de hidrato foi ainda mais retardado, iniciando-se por volta de 18000 segundos. Essencialmente, à medida que a concentração do inibidor aumentava, o processo de formação de hidrato tornava-se progressivamente mais demorado.

Após a consolidação da formação de hidrato, observou-se que o filme gerado apresentava características semelhantes aos filmes formados na ausência do inibidor. Isso sugere que, apesar do retardamento na nucleação, o filme resultante exibiu módulos elásticos e viscosos comparáveis. Esses resultados indicam que o inibidor influenciou principalmente o momento da formação do hidrato, em vez das propriedades finais do filme formado. Deste modo, este teste demonstra que o inibidor afetou principalmente a etapa inicial do processo de formação de hidrato, resultando em um filme com módulos elástico e viscoso semelhantes aos filmes formados na ausência do inibidor.

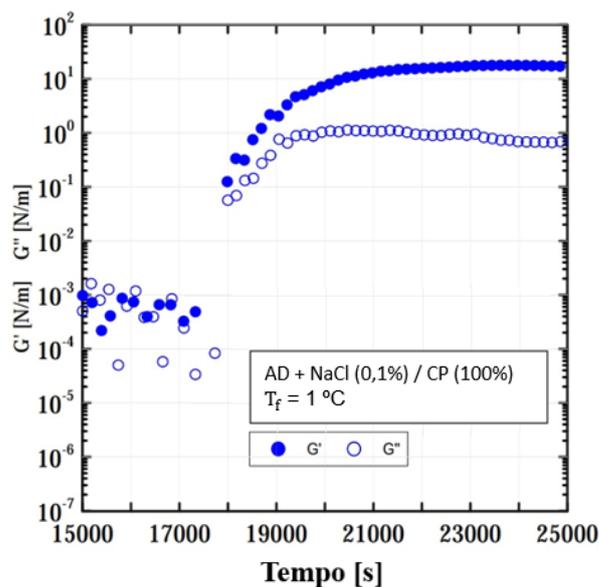


Figura 4.12: Testes de varredura no tempo realizados com 0,1% de NaCl em solução aquosa, a uma $T_f = 1$ °C.

Na análise final, empregando uma concentração de 0,25% de NaCl como inibidor, observa-se que esta concentração foi suficientemente elevada para inibir completamente a formação de hidrato no período avaliado, conforme evidenciado na Figura 4.13. Não há aumento perceptível no módulo elástico, fenômeno que geralmente ocorre em cenários nos quais o processo de cristalização está presente. Nesse contexto, a elevada concentração de NaCl (considerando a análise interfacial) efetivamente impediu a formação de hidratos em mais de 8 horas de teste.

Em termos mais detalhados, a capacidade do NaCl de atuar como um inibidor eficaz na formação de hidratos reside na sua habilidade de influenciar o processo de nucleação dessas estruturas cristalinas. Como já mencionado, a nucleação é o estágio inicial em que os primeiros cristais de hidrato começam a se formar a partir da água e do gás circundantes. O NaCl, quando presente em determinadas concentrações, demonstra a capacidade de retardar ou até mesmo impedir esse processo de nucleação. A eficácia do NaCl como inibidor está diretamente relacionada à sua concentração na solução. Conforme demonstrado nas análises anteriores, concentrações mais baixas podem resultar em um retardamento perceptível do processo de nucleação, enquanto concentrações mais altas podem efetivamente prevenir a formação de hidratos. Essa relação concentração-efeito destaca a importância de ajustar cuidadosamente a quantidade de NaCl em um sistema, dependendo do grau desejado de inibição da formação de hidratos.

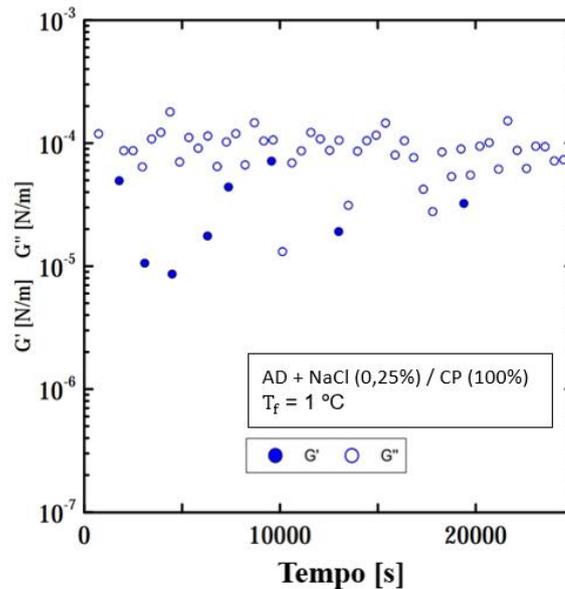


Figura 4.13: Testes de varredura no tempo realizados com 0,25% de NaCl em solução aquosa, a uma $T_f = 1\text{ °C}$.

É crucial observar que, embora o NaCl exerça um controle significativo sobre a formação de hidratos, essa intervenção não impacta as propriedades mecânicas finais do hidrato formado. Isso significa que, uma vez formado, o hidrato apresentará características elásticas e viscosas comparáveis às observadas em condições sem a presença do inibidor. Em outras palavras, considerando a influência do NaCl em termos de reologia interfacial, este inibidor atua predominantemente no estágio inicial de formação do hidrato, sem deixar um efeito duradouro ou permanente em suas propriedades mecânicas finais.

4.4.2

Monoetilenoglicol (MEG)

O segundo agente inibidor empregado foi o monoetilenoglicol (MEG), amplamente utilizado na indústria petrolífera para evitar a formação de hidratos. Também atua alterando as condições termodinâmicas do sistema, reduzindo o ponto de congelamento da água e dificultando o aparecimento de cristais de hidratos.

No experimento inicial com o MEG, optou-se por uma concentração em massa de 0,01% do inibidor em relação à fase aquosa. Os resultados dos testes de varredura temporal são apresentados na Figura 4.14. Nessa concentração, o tempo de indução observado foi aproximadamente de 2000 segundos, ligeiramente

superior ao tempo observado nos testes sem o inibidor. Dado o caráter relativamente baixo dessa concentração, sua influência na nucleação parece ser mínima. Em termos práticos, essa concentração pode não conferir uma inibição eficaz da formação de hidratos em contextos que demandam tempos de indução mais prolongados ou prevenção mais robusta.

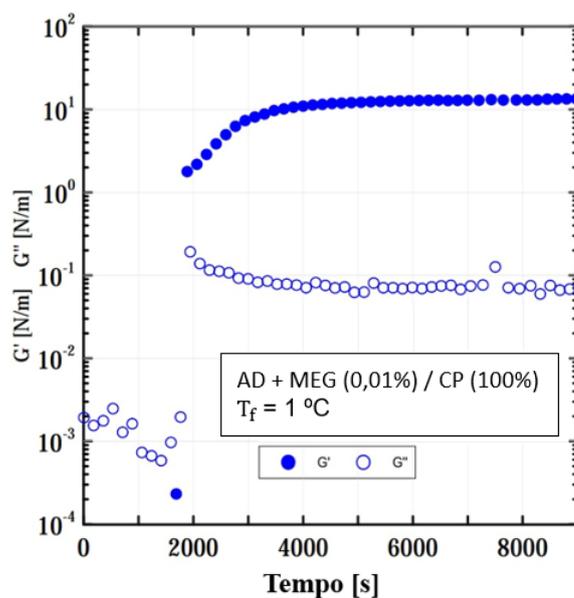


Figura 4.14: Testes de varredura no tempo realizados com 0,01% de MEG em solução aquosa, a uma $T_f = 1\text{ }^\circ\text{C}$.

Ao elevar a concentração de MEG para 0,05%, notou-se uma extensão notável no tempo de indução, com duração aproximada de 14000 segundos, conforme evidenciado na Figura 4.15. Tal como no caso anterior, isso indica que o inibidor interfere efetivamente no processo de formação de hidratos, promovendo um considerável atraso em sua nucleação, que se inicia na interface.

Este inibidor também parece não exercer um impacto significativo na estrutura cristalina. Isso é perceptível ao analisar as propriedades reológicas, especialmente o módulo elástico, que se mantém relativamente constante, geralmente situando-se na faixa de 10 N/m a 20 N/m. Essa consistência sugere que a presença de MEG, mesmo na concentração aumentada de 0,05%, não modifica substancialmente as propriedades mecânicas do hidrato formado. Em vez disso, sua influência concentra-se predominantemente no momento da nucleação e formação.

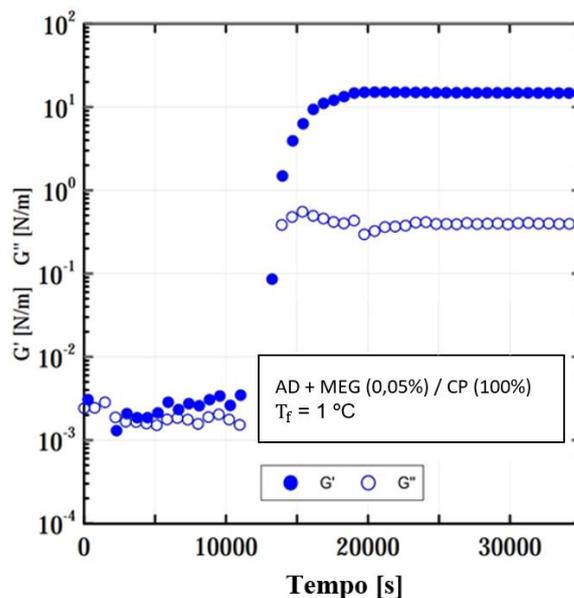


Figura 4.15: Testes de varredura no tempo realizados com 0,05% de MEG em solução aquosa, a uma $T_f = 1\text{ }^\circ\text{C}$.

A concentração de MEG foi subsequentemente aumentada para 0,075%. A Figura 4.16, que representa os resultados dessa análise, evidencia a ausência de formação de hidrato ao longo de todo o período de observação. Essa constatação sugere que, na concentração específica de 0,075%, o MEG teve um efeito efetivo ao prevenir ou retardar a formação de hidratos. O resultado observado está em conformidade com as expectativas iniciais, consolidando a evidência de que o MEG é capaz de retardar o início da nucleação de hidratos com eficácia.

Notavelmente, houve uma distinção no comportamento das curvas de formação de hidratos entre os dois inibidores empregados. No caso do NaCl, o crescimento do hidrato foi gradual, enquanto no MEG foi abrupto. Apesar desta diferença, o ponto crítico de crescimento ocorreu em momentos semelhantes para ambos os inibidores.

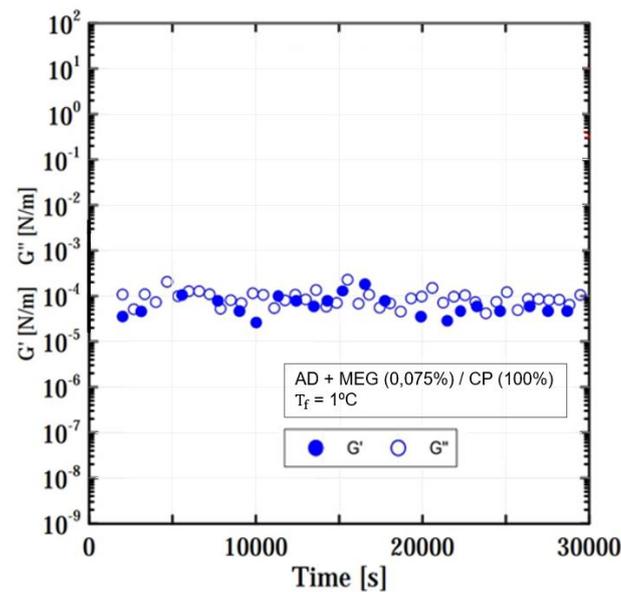


Figura 4.16: Testes de varredura no tempo realizados com 0,075% de MEG em solução aquosa, a uma $T_f = 1^\circ\text{C}$.

4.5

Solução de Ciclopentano e componentes de óleo pesado

Após a avaliação do impacto dos inibidores termodinâmicos no processo de nucleação e formação de hidratos, foram realizados testes para avaliação da influência do ácido esteárico e da solução final de asfalteno no processo de formação de hidrato.

O ácido esteárico bem como o asfalteno podem interferir no processo de nucleação de hidrato atuando na interface entre a água e o hidrocarboneto (ciclopentano) de várias maneiras. Como um composto anfifílico, o ácido esteárico possui uma parte hidrofóbica (cauda de hidrocarboneto) e uma parte hidrofílica (grupo carboxila). Quando adicionado ao sistema, o ácido esteárico pode se adsorver na interface água-hidrocarboneto, modificando suas propriedades interfaciais e afetando a energia de superfície. Isso pode influenciar a formação e estabilidade dos hidratos, pois altera a interação entre as moléculas de água e o hidrocarboneto. Esse efeito pode modificar o ambiente termodinâmico nas proximidades da interface, levando a mudanças na taxa de nucleação e crescimento dos hidratos.

4.5.1

Ácido Esteárico

Nesta série de experimentos, que emprega três soluções idênticas de ácido esteárico e ciclopentano, ambas com concentração de 1 mg/ml, observa-se que o tempo de indução foi aproximadamente de 3500 segundos em todos os testes, conforme evidenciado na Figura 4.17. Esse resultado pode ser comparado com o apresentado na Figura 4.1, onde foi realizado teste com ciclopentano puro. Para esse cenário, como mencionado anteriormente, o tempo de indução foi de aproximadamente 1200 segundos. Isso indica que o tempo de início da nucleação para a solução contendo ácido esteárico aumentou praticamente três vezes. Ao comparar os resultados apresentados na Figura 4.17 com os obtidos com a utilização de inibidores termodinâmicos, nota-se que o tempo de indução foi menor em todas as concentrações, exceto para a concentração de 0,01% de NaCl (ver Figura 4.10) e 0,01% de MEG (ver Figura 4.14), que apresentaram tempo de indução de 1000 segundos e 2000 segundos, respectivamente. Conclui-se, portanto, que, nesta concentração, o ácido esteárico não age como inibidor e nem retarda drasticamente o tempo de indução. Provavelmente, o ácido esteárico adsorveu na superfície e competiu pelos espaços na interface com o ciclopentano, mas não foi suficiente para impactar de maneira significativa o tempo de indução.

Além disso, o ácido esteárico não exerce uma grande influência na estrutura cristalina. Isso pode ser observado através da análise das propriedades reológicas, especialmente o módulo elástico, que se mantém relativamente constante, geralmente situando-se na faixa de 10 N/m a 20 N/m para os três testes. Esse resultado indica que a presença do ácido esteárico, não modifica as propriedades mecânicas do hidrato formado.

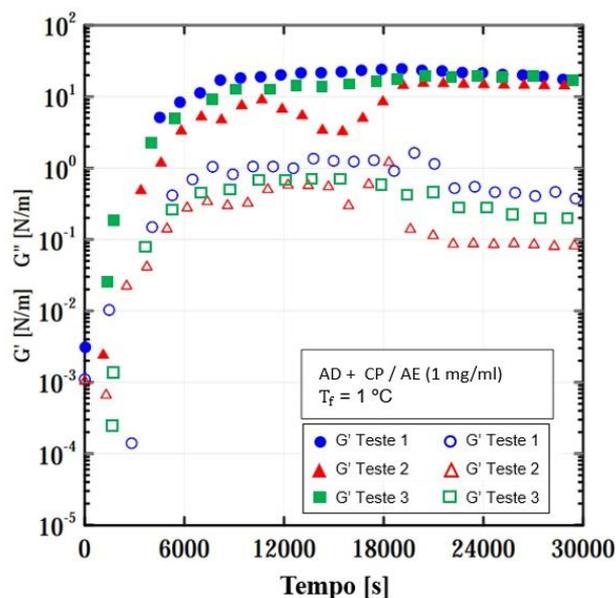


Figura 4.17: Testes de varredura no tempo realizados com ácido esteárico e ciclopentano, na concentração de 1mg/ml e $T_f = 1\text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.2

Solução final de asfalto

Para os experimentos com ciclopentano (86% em volume) e solução de asfalto/tolueno (14% em volume) preparada na concentração de 1 mg/ml, observou-se que o tempo de indução ocorreu dentro dos 4000 segundos para os três testes, conforme ilustrado na Figura 4.18. Embora o tempo de indução tenha sido ligeiramente superior ao obtido para as amostras com ácido esteárico (ver Figura 4.17) e da solução pura (Figura 4.1), a adição da solução final de asfalto não interferiu drasticamente no processo de nucleação.

Um ponto relevante a ser destacado nesta análise é o valor obtido para o módulo elástico, que se manteve constante em 10 N/m para os três testes (ver Figura 4.18). Apesar deste valor não ser considerado baixo para a estrutura cristalina de hidratos de ciclopentano, representa o menor valor obtido quando comparado com todos os experimentos apresentados até o momento (com diferentes concentrações de ciclopentano/primol e ciclopentano/inibidor). Uma explicação para esse resultado pode estar relacionada à interação específica entre as moléculas de ciclopentano e as moléculas de asfalto/tolueno na solução. Essa interação pode estar resultando em uma configuração molecular particular que contribui para a estabilidade da estrutura cristalina do hidrato.

Além disso, a presença de asfalto/tolueno pode estar afetando a formação da rede de hidratos de uma maneira que mantém o módulo elástico em um nível relativamente baixo, mas consistente. No entanto, são necessárias mais investigações e análises mais detalhadas para compreender completamente os mecanismos por trás desse resultado e suas implicações na formação e estabilidade dos hidratos de ciclopentano.

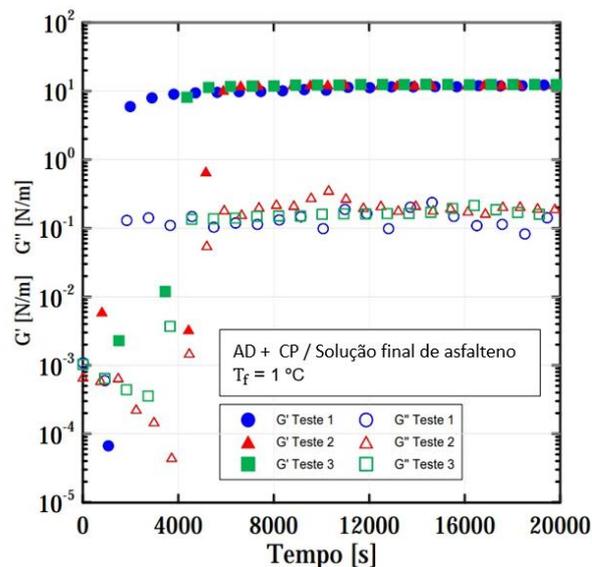


Figura 4.18: Testes de varredura no tempo realizados com ciclopentano (86%) e solução de asfalto/tolueno (14%).

4.6

Experimentos dinâmicos

Conforme mencionado anteriormente, a análise do processo de formação de hidratos em condições dinâmicas é de suma importância, pois permite a identificação do impacto da taxa de cisalhamento na estrutura cristalina. A investigação da viscosidade do filme de hidrato em diferentes taxas de cisalhamento é altamente relevante em várias aplicações e setores industriais, especialmente em atividades sujeitas a desafios operacionais associados aos hidratos, como a garantia de escoamento na indústria de petróleo e gás.

Como já mencionado, a formação de hidratos tem início na interface, e o entendimento da reologia dessa interface é fundamental para compreender os processos de aumento e aglomeração dos cristais. Portanto, a análise da viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento proporciona informações valiosas sobre como

os hidratos se formam e evoluem durante o fluxo de fluidos nas tubulações. Essa abordagem aprofundada da viscosidade permite uma compreensão mais completa dos fenômenos envolvidos, contribuindo para o desenvolvimento de estratégias eficazes de controle e prevenção em sistemas propensos à formação de hidratos.

A Figura 4.19 mostra o teste de viscosidade realizado com amostras compostas por uma mistura de 90% de CP e 10% de OP, em porcentagem volumétrica, mantidas a uma temperatura final de 1 °C. Cada amostra foi submetida a uma taxa de cisalhamento específica. É evidente que, em todas as amostras e taxas de cisalhamento, o início da formação de hidratos ocorre na faixa de 1000 a 2000 segundos, caracterizado por um aumento abrupto na viscosidade, indicando o início da formação de cristais.

À medida que o processo de formação de hidratos avança, podem ocorrer alterações na textura do fluido devido à introdução de uma fase sólida. Essa nova fase sólida resulta em um aumento na viscosidade do sistema. Dessa forma, o acompanhamento do aumento da viscosidade se apresenta como uma metodologia eficaz para identificar o início da formação de hidratos. Além disso, é notável que todas as curvas convergem assintoticamente para um platô de viscosidade constante. Esse comportamento indica a obtenção de um regime de estado estável, sinalizando a conclusão da formação do filme de hidrato na interface.

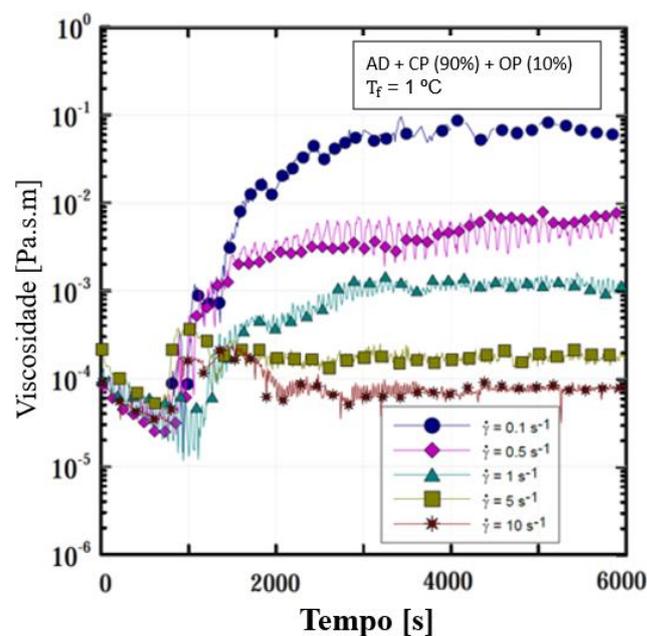


Figura 4.19: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento. Cada curva foi obtida com uma amostra diferente de 90% CP e $T_f = 1^\circ\text{C}$.

É relevante destacar que a curva representativa da formação de hidratos obtida por meio desta abordagem apresenta uma divergência significativa em relação ao padrão comumente reportado na literatura de reologia convencional. Na reologia *bulk* de sistemas de hidratos, observa-se tipicamente um incremento abrupto na viscosidade até a atingir um valor máximo, seguido por um processo de desintegração dos hidratos, evidenciado por uma diminuição na viscosidade, até estabilizar-se em um valor de platô [186–187]. Em contraste, a evolução observada tanto no módulo de armazenamento (G') quanto no módulo de perda (G'') neste estudo foi gradual, indicando uma coalescência progressiva de cristais de hidrato ao redor do anel até a formação de uma população cristalina completa, como evidenciado pelo patamar atingido pelos módulos G' e G'' . Essa abordagem interfacial emerge como uma ferramenta valiosa para a caracterização de sistemas de hidratos dispersos e bem definidos, essenciais para o desenvolvimento de agentes anti-aglomerantes efetivos.

Os experimentos realizados revelaram distintas faixas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento imposta. Em taxas de cisalhamento inferiores, observou-se a formação de uma estrutura cristalina mais viscosa, ao passo que um aumento na taxa de cisalhamento conduziu a uma redução notável da viscosidade. Esta observação sugere que, sob condições de maior cisalhamento, há uma tendência à formação de filmes de hidrato mais frágeis, propensos à fragmentação. Adicionalmente, a desagregação de cristais de hidrato previamente aglomerados pode levar a uma diminuição nos valores de viscosidade observados [153].

Conforme ilustrado na Figura 4.19, a viscosidade diminui em três ordens de grandeza durante a transição da taxa de cisalhamento mais baixa, $0,1 \text{ s}^{-1}$, para a taxa de cisalhamento mais alta, 10 s^{-1} . Este resultado pode ser visto como um comportamento de afinamento por cisalhamento (pseudoplasticidade ou *shear thinning*), embora não possamos afirmar isso porque o filme de hidrato formado em cada caso não é necessariamente o mesmo material, uma vez que a estrutura do hidrato e a aglomeração de cristais podem diferir em cada teste.

O resultado idêntico representado na Figura 4.19 pode ser representado de forma sucinta, facilitando uma análise mais abrangente do impacto da taxa de cisalhamento na estrutura da amostra e, portanto, na sua viscosidade. Para conseguir isso, foram considerados os 1000 segundos finais de cada curva apresentada na Figura 4.19 e plotados na Figura 4.20. Este período de tempo foi levado em

consideração porque o filme de hidrato era estável nesta faixa. Conforme ilustrado na Figura 4.20, a diminuição progressiva da viscosidade interfacial do filme de hidrato ocorre com o aumento das taxas de cisalhamento, indicando um comportamento não newtoniano de afinamento por cisalhamento do material. Porém, como já mencionado, não é possível afirmar essa característica pseudoplástica, pois o filme de hidrato não é exatamente o mesmo em todos os testes. Além disso, a maior queda na viscosidade ocorreu nas taxas de cisalhamento mais baixas avaliadas com cerca de uma ordem de grandeza entre as taxas de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a $0,5 \text{ s}^{-1}$.

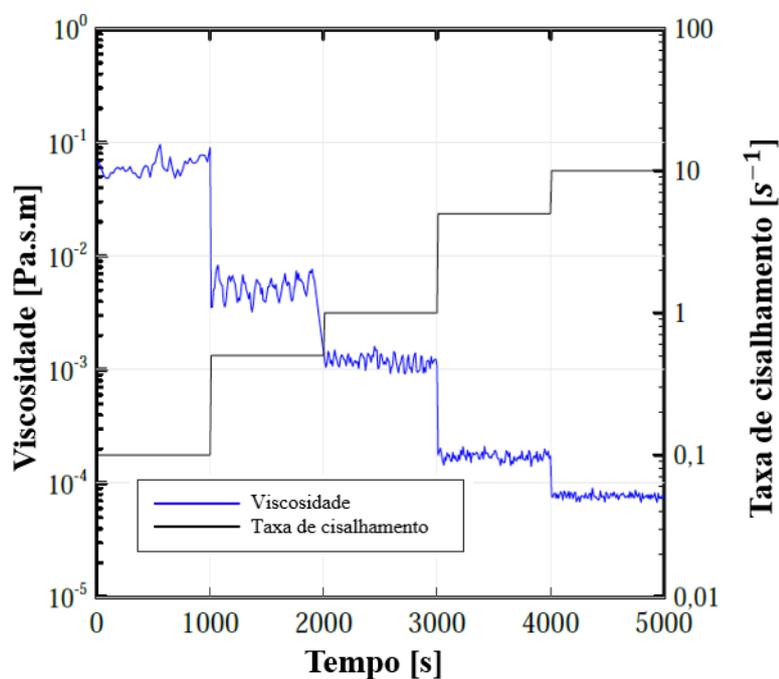


Figura 4.20: Comportamento da viscosidade do filme de hidrato no regime estacionário (últimos 1000 s) das curvas apresentadas na Figura 4.19.

Outra abordagem para avaliar a influência da taxa de cisalhamento na estrutura do material foi submeter apenas uma amostra a variações consecutivas nas taxas de cisalhamento, conforme ilustrado na Figura 4.21. Inicialmente, a amostra sofreu cisalhamento a $0,1 \text{ s}^{-1}$, taxa na qual ocorreu a formação do hidrato, indicada por um aumento notável na viscosidade em torno de 1000 segundos. Posteriormente, por volta de 3500 segundos, a taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$ foi aumentada para $0,5 \text{ s}^{-1}$, depois para 1 s^{-1} , 5 s^{-1} e, finalmente, 10 s^{-1} . Cada taxa de

cisalhamento foi mantida por cerca de meia hora, onde foi observado um valor de viscosidade estável.

Para melhorar ainda mais a análise abrangente do impacto da taxa de cisalhamento no filme de hidratos, os valores de viscosidade nos últimos 1000 segundos, representados pela Figura 4.21 foram resumidos sucintamente na Figura 4.22. Mais uma vez, os resultados ilustraram uma diminuição na viscosidade interfacial do filme de hidrato com o aumento da taxa de cisalhamento.

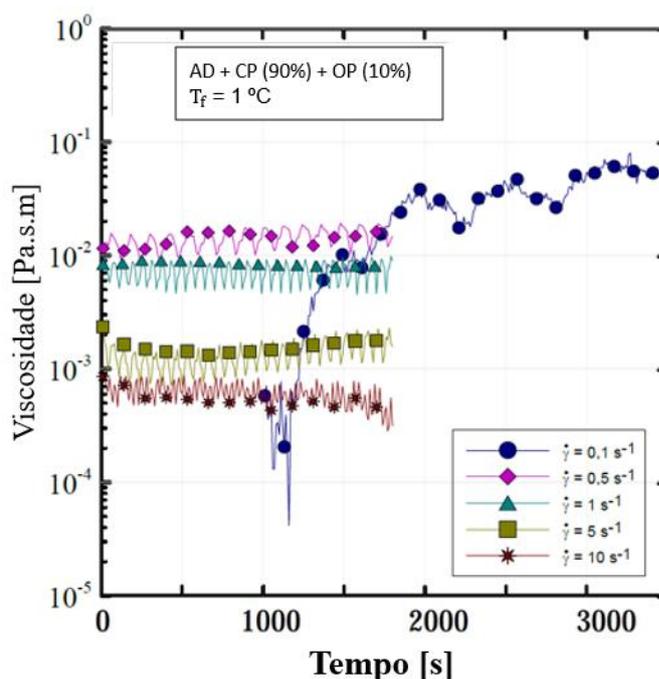


Figura 4.21: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento [$0,1 \text{ s}^{-1}$ a 10 s^{-1}] aplicadas na mesma amostra, com 90% de CP e T_f de 1°C .

Embora não seja possível comparar o resultado obtido quando uma única amostra é influenciada por aumentos sucessivos na taxa de cisalhamento (Figura 4.22) com o resultado obtido de diferentes amostras sendo cisalhadas em taxas específicas (Figura 4.20), é possível observar a semelhança no comportamento entre esses resultados, ou seja, ambos têm a mesma tendência de diminuir a viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta.

Além disso, os diferentes valores observados para a viscosidade a 10 s^{-1} em ambos os casos mostram que o histórico de cisalhamento influencia a estrutura do material criado. Com base nesses achados pode-se observar que, no contexto da análise interfacial, que constitui o foco principal deste estudo, o aumento da taxa de

cisalhamento exerce impacto na estrutura do filme de hidrato, tornando-o mais suscetível ao fluxo ou deformação.

Este atributo reológico reflete o comportamento de afinamento por cisalhamento observado na reologia *bulk* dos hidratos, em que a viscosidade diminui com o aumento das taxas de cisalhamento.

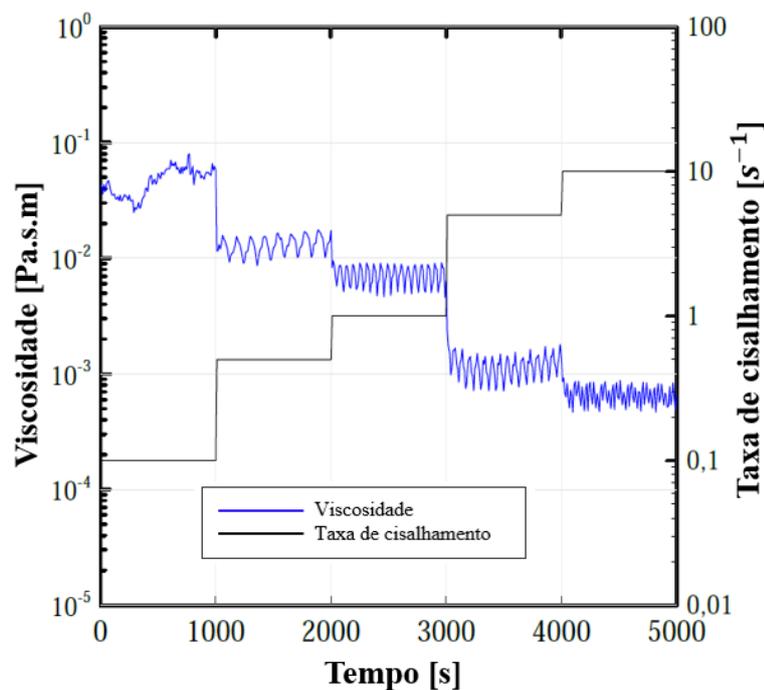


Figura 4.22: Comportamento da viscosidade do filme de hidrato observado no regime estacionário (últimos 1000 s) das curvas apresentadas na Figura 4.21 – aumento do cisalhamento de $0,1 s^{-1}$ a $10 s^{-1}$.

A próxima abordagem examinando a taxa de cisalhamento versus viscosidade foi realizada com o processo de formação de hidrato iniciando na taxa mais alta, $10 s^{-1}$. Após o estabelecimento de um filme estável nesta condição específica a taxa de cisalhamento diminui gradativamente até atingir o valor mais baixo de $0,1 s^{-1}$. Vale ressaltar que neste caso foi utilizada uma única amostra. O comportamento da viscosidade, conforme apresentado na Figura 4.23, alinha-se com o padrão previsto: à medida que a taxa de cisalhamento diminui, a viscosidade aumenta.

Comparando o cenário representado na Figura 4.23 com o anterior na Figura 4.21, surge uma semelhança - a utilização de uma única amostra ao longo de toda a sequência de testes. O fator distintivo entre os experimentos reside na taxa inicial a

que foram submetidos durante a formação do hidrato; um começou com a taxa mais baixa e o outro com a mais alta.

Os resultados apresentados nas Figura 4.22 e Figura 4.24 revelam que o teste com taxa decrescente (Figura 4.24) apresenta valores de viscosidade mais baixos para taxas de 10 s^{-1} , 5 s^{-1} , 1 s^{-1} e $0,5 \text{ s}^{-1}$ em comparação com os valores de viscosidade obtidos para as mesmas taxas na Figura 4.22. Esta discrepância pode ser explicada pelo início da formação de hidrato a uma taxa de cisalhamento mais elevada, resultando em estruturas menos resistentes ao movimento em comparação com aquelas formadas a taxas mais baixas. Conseqüentemente, estes últimos formaram estruturas mais robustas, exibindo, portanto, maior viscosidade.

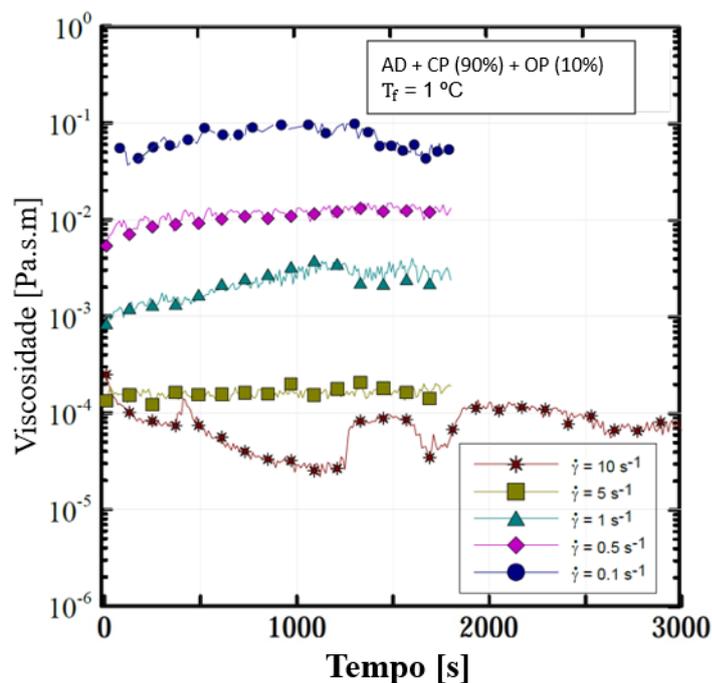


Figura 4.23: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento [10 s^{-1} a $0,1 \text{ s}^{-1}$] aplicadas na mesma amostra, com CP (90%) e $T_f = 1^\circ\text{C}$.

É importante ressaltar que os resultados para pequenas taxas de cisalhamento, como $0,1 \text{ s}^{-1}$, a sensibilidade do reômetro rotacional é maior e observa-se pequenos ruídos nos valores obtidos, o que significa que os dados podem apresentar uma dispersão maior em torno de uma média esperada. Além disso, o regime de estado estacionário, no qual as propriedades reológicas do material se estabilizam ao longo do tempo, não é claramente alcançado, sugerindo que o material pode continuar se ajustando à taxa de cisalhamento aplicada mesmo após o período de medição.

Devido a essas características, é necessário ter cautela ao interpretar e comparar os resultados nessas condições. No entanto, é observado que os valores de viscosidade estão na mesma faixa (entre 0,01 Pa.s.m e 0,1 Pa.s.m).

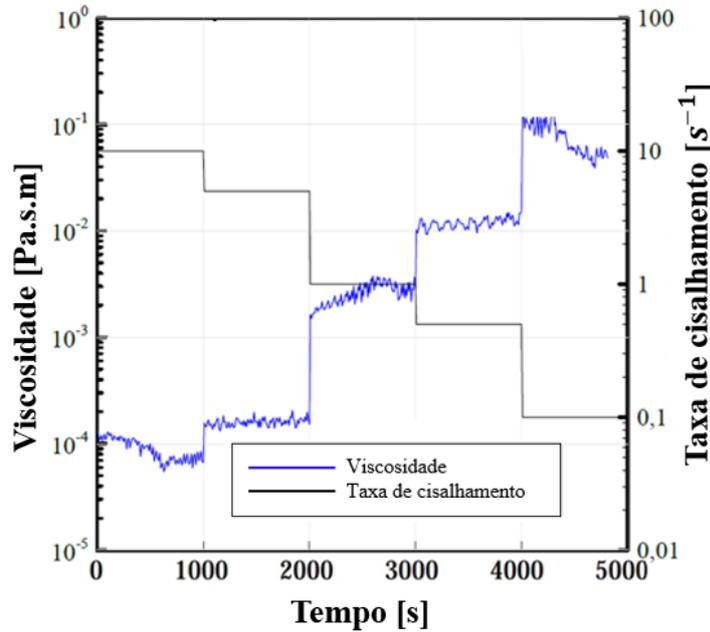


Figura 4.24: Comportamento da viscosidade do filme de hidrato observado no regime estacionário (últimos 1000 s) das curvas apresentadas na Figura 4.23 – diminuição do cisalhamento de 10 a 0,1 s^{-1} .

Uma outra série de experimentos foi conduzida para investigar a influência da taxa de cisalhamento, nas mesmas condições descritas anteriormente, ou seja, temperatura final de 1 °C, 90% CP e 10% OP. Durante este experimento, a formação de hidratos foi iniciada na menor taxa de cisalhamento, 0,1 s^{-1} , após aproximadamente 750 segundos de início do teste. Uma vez que uma faixa de viscosidade relativamente constante foi alcançada (entre 0,03 Pa.s.m e 0,1 Pa.s.m), a taxa de cisalhamento foi então gradualmente aumentada, até atingir o valor máximo de 10 s^{-1} . Posteriormente, a taxa de cisalhamento foi reduzida até retornar ao valor inicial de 0,1 s^{-1} . Este ciclo completo de variação da taxa de cisalhamento foi registrado e representado nas Figura 4.25 [a] e [b].

Este experimento corroborou com os resultados previamente discutidos, onde observou-se a queda da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. No entanto, um aspecto interessante desta análise foi comparar os valores de viscosidade alcançados durante a etapa de aumento da taxa de cisalhamento, de 0,1

s^{-1} a $10 s^{-1}$ (ver Figura 4.25 [a]), com aqueles obtidos durante a etapa de diminuição da taxa de cisalhamento, de $10 s^{-1}$ a $0,1 s^{-1}$ (ver Figura 4.25 [b]).

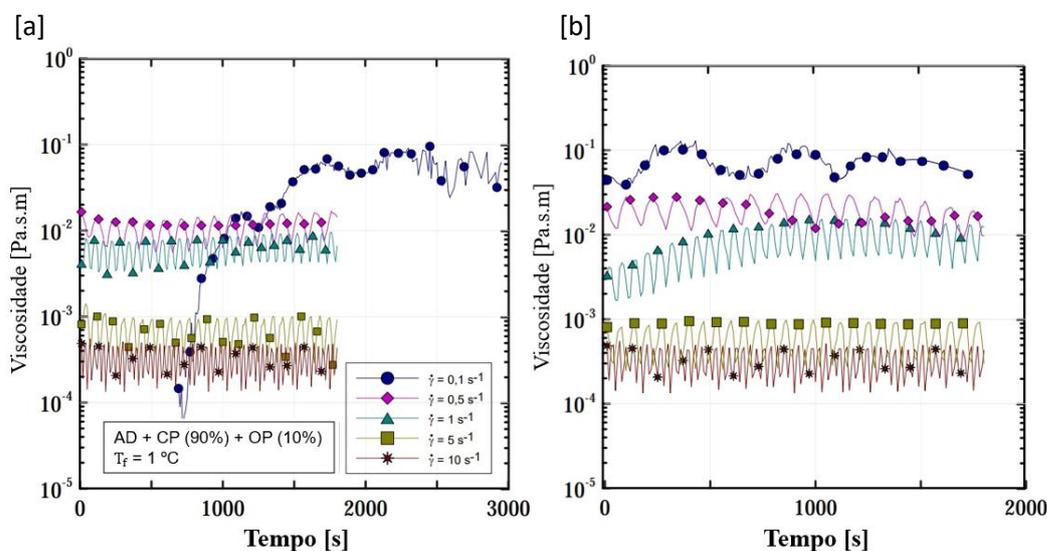


Figura 4.25: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento: [a] ($\dot{\gamma} = 0,1 s^{-1}$ a $10 s^{-1}$). [b] ($\dot{\gamma} = 10 s^{-1}$ a $0,1 s^{-1}$) aplicadas na mesma amostra, com CP (90%) e $T_f = 1^\circ C$.

A Figura 4.26 oferece uma visão consolidada dos resultados obtidos a partir das Figura 4.25 [a] e [b]. Seguindo a metodologia empregada nos testes anteriores, a análise se concentrou na viscosidade registrada nos últimos 1000 segundos de cada experimento para todas as taxas de cisalhamento consideradas. O teste teve início com a formação do hidrato a uma baixa taxa de $0,1 s^{-1}$, o que resultou em uma formação mais estruturada, conforme observado em testes anteriores. O filme de hidrato apresentou um comportamento pseudoplástico, como esperado. Porém, neste teste podemos observar que a estrutura mostra uma irreversibilidade, i.e., na volta às taxas de cisalhamento mais baixas as viscosidades apresentam um valor um pouco superior ao da ida.

Este fenômeno pode ser atribuído ao efeito “memória” discutido previamente no capítulo anterior. Acredita-se que, após o processo inicial de nucleação e formação do hidrato, as estruturas cristalinas experimentam fragilização e quebra com o aumento da taxa de cisalhamento. No entanto, elas se reestruturam rapidamente devido ao efeito “memória”, resultando em estruturas cristalinas mais estáveis e, portanto, mais rígidas à medida que a taxa de cisalhamento diminui. Essa explicação é consistente com os princípios previamente

estabelecidos e destaca a importância do efeito “memória” na determinação das propriedades reológicas interfaciais dos hidratos de gás.

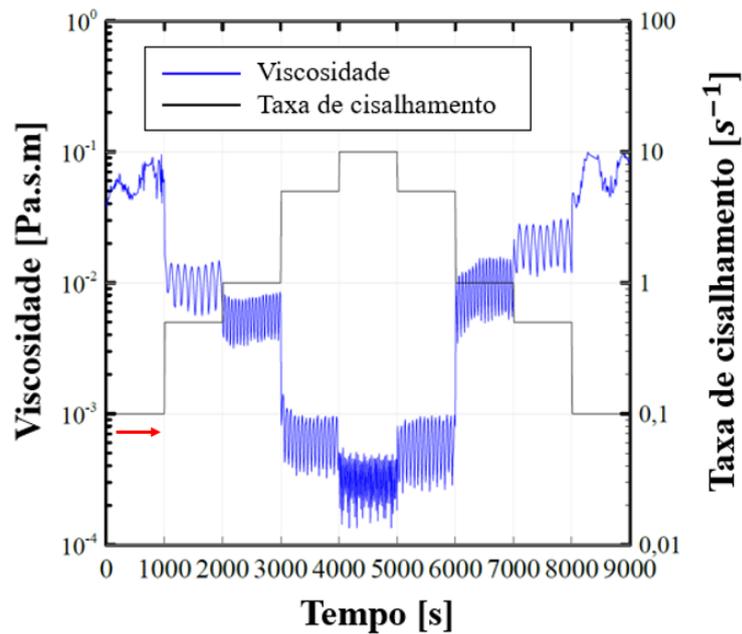


Figura 4.26: Viscosidade do filme de hidrato em função da taxa de cisalhamento crescente/decrecente. Seta indicando a direção do teste, para formação de hidrato com taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$.

Os testes subsequentes seguiram a mesma metodologia adotada nas Figura 4.25 e Figura 4.26; entretanto, desta vez, a formação de hidratos foi iniciada na taxa de cisalhamento mais elevada, 10 s^{-1} . Uma vez estabelecido um comportamento de viscosidade relativamente constante em torno de 10^{-4} Pa.s.m , procedeu-se à redução gradual da taxa de cisalhamento até atingir o valor mínimo de $0,1 \text{ s}^{-1}$. Em seguida, a taxa de cisalhamento foi incrementada até retornar ao valor inicial de 10 s^{-1} , conforme ilustrado nas Figura 4.27 [a] e [b].

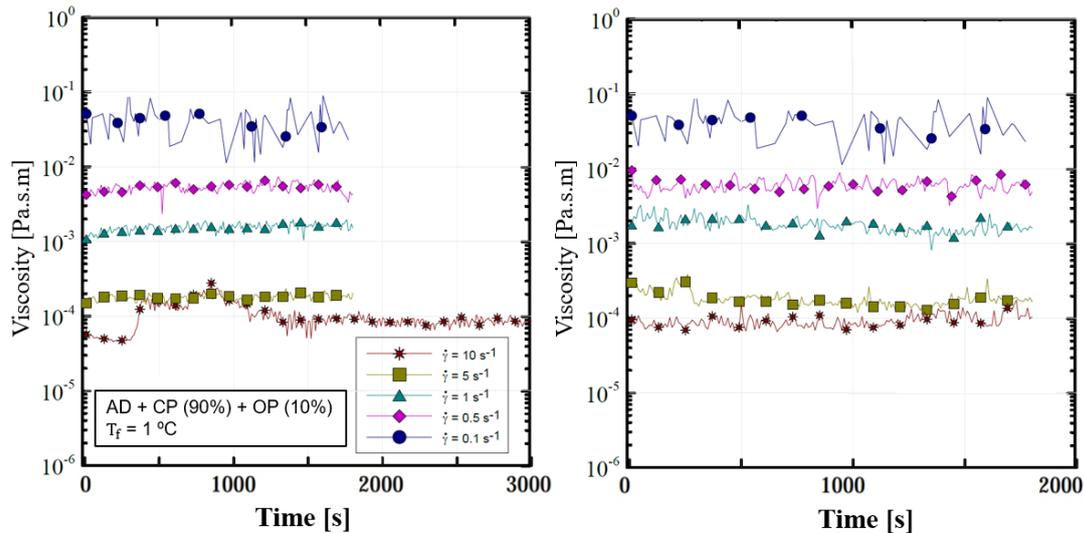


Figura 4.27: Viscosidade do filme de hidrato para diferentes taxas de cisalhamento: [a] ($\dot{\gamma} = 10$ a $0,1 \text{ s}^{-1}$). [b] ($\dot{\gamma} = 0,1$ a 10 s^{-1}). A variação da taxa de cisalhamento foi aplicada na mesma amostra, com CP (90%) e $T_f = 1^\circ\text{C}$.

A Figura 4.28 resume as conclusões derivadas da análise realizada com base nos resultados apresentados nas Figura 4.27 [a] e [b]. Ao comparar o comportamento da viscosidade durante a diminuição (ida) e o aumento (volta) da taxa de cisalhamento, nota-se que os valores de viscosidade exibem patamares um pouco mais elevados durante a fase de aumento da taxa de cisalhamento, i.e., na volta. Mais uma vez observa-se a irreversibilidade e o provável efeito “memória”, no qual a estrutura cristalina previamente formada afeta a subsequente formação de cristais.

Dessa forma, é possível inferir que, quando uma amostra permanece em contato prolongado com os cristais de hidrato, as estruturas posteriormente formadas tendem a apresentar uma maior rigidez devido ao efeito “memória”. Esse fenômeno resulta em valores de viscosidade mais elevados, quando comparados às mesmas taxas de cisalhamento, refletindo a maior coesão das estruturas cristalinas formadas.

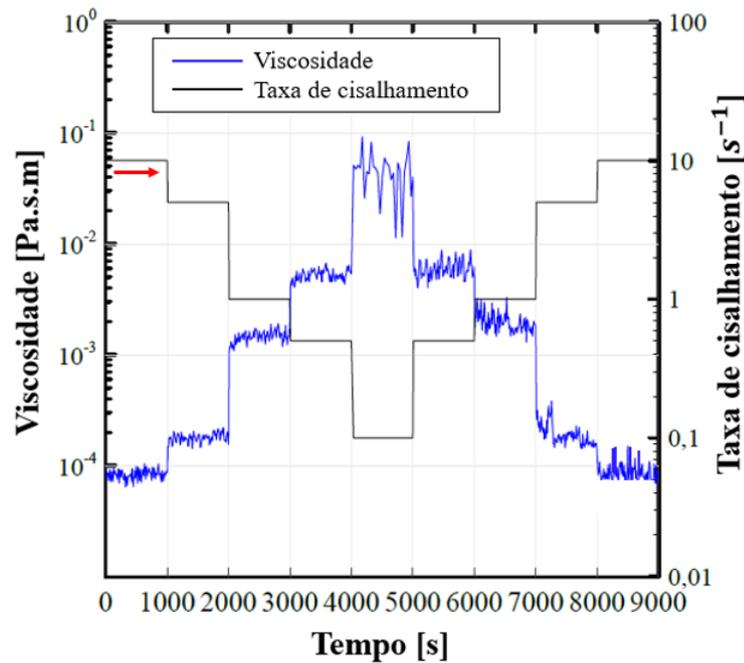


Figura 4.28: Viscosidade do filme de hidrato em função da taxa de cisalhamento decrescente/crescente. Seta indicando a direção do teste, para formação de hidrato com taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} .

A última série de experimentos, utilizando a metodologia de avaliação da viscosidade por meio da variação da taxa de cisalhamento, é apresentada na Figura 4.29. Para cada taxa de cisalhamento aplicada, a viscosidade do filme de hidrato foi medida nas temperaturas de teste de $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $3 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Todos os resultados foram obtidos para amostras distintas, mas formuladas com a mesma porcentagem volumétrica de 90% de ciclopentano (V_{CP}/V_{final}) e 10% de óleo Primol (V_{OP}/V_{final}). Conforme previsto, observou-se que quanto maior a taxa de cisalhamento, menor a viscosidade do filme. Observa-se também que, para uma mesma taxa de cisalhamento, o aumento na temperatura resultou em uma redução na viscosidade do hidrato. Porém, não foi observada diferença significativa no tempo de indução.

Isso ocorre porque o aumento da temperatura tende a aumentar a energia cinética das moléculas no material, o que por sua vez reduz as forças de interação entre elas. Este resultado reforça as conclusões anteriormente expostas nos gráficos da Figura 4.7, os quais analisaram o efeito de diferentes temperaturas em amostras idênticas compostas por 80% de CP e 20% de OP, considerando testes de G' e G'' .

Em síntese, a temperatura exerce uma influência direta nas interações entre as moléculas do material. Em temperaturas mais elevadas, as estruturas cristalinas tendem a ser menos rígidas, resultando em valores menores de módulo elástico,

módulo viscoso e viscosidade. Um outro fator a ser considerado é a quantidade de hidrato formado, que tende a ser maior quando a temperatura é mais baixa. Porém, nos testes de reologia interfacial não é possível avaliar esta quantidade.

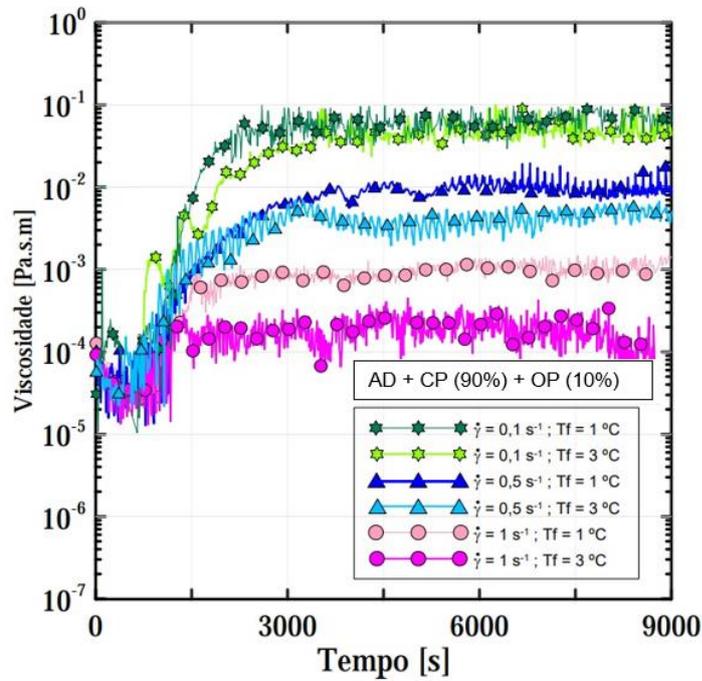


Figura 4.29: Análise da viscosidade do hidrato para as taxas de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$; $0,5 \text{ s}^{-1}$ e 1 s^{-1} , nas $T_f = 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Considerações finais

A reologia interfacial e os hidratos constituem campos extensos, em constante evolução. Este estudo, motivado pela escassez de pesquisas sobre o comportamento da interface entre hidrocarbonetos e água durante a nucleação e crescimento de hidratos, contribuiu significativamente para ambos os domínios mencionados. No primeiro, utilizou-se um Anel de Parede Dupla (DWR) para medições dos módulos interfaciais, complementado por uma célula de latão eficaz no controle preciso da temperatura. No segundo, a pesquisa concentrou-se na cinética de crescimento de filmes de hidrato de ciclopentano por meio de métodos experimentais. Os resultados destacam que a medição dos módulos interfaciais oferece um indicador extremamente sensível da formação e crescimento de hidratos, uma dimensão inacessível por abordagens observacionais e livre das influências intrincadas dos mecanismos de emulsão associados a estudos reológicos anteriores. Consequentemente, esta metodologia mostra promissoras aplicações para a análise da cinética de crescimento de hidratos em diversas condições.

Nos testes realizados, a manipulação da porcentagem volumétrica de ciclopentano influenciou a quantidade de cristais de hidrato migrando para a parede da célula de latão. Entretanto, é crucial observar que o módulo elástico interfacial determinado se manteve consistentemente em um valor similar em todas as diferentes porcentagens volumétricas. Em outras palavras, variações na concentração do agente formador (no presente trabalho, ciclopentano) não alteraram de forma significativa a rigidez da estrutura cristalina.

Nos testes de varredura de deformação conduzidos para avaliar o efeito do envelhecimento na rigidez do filme de hidrato observou-se que um tempo de envelhecimento mais curto resultou na produção de filmes mais frágeis, apresentando um menor limite de deformação para o início da queda dos módulos elástico e viscoso.

Uma sequência de experimentos avaliou o impacto de inibidores termodinâmicos, como NaCl e MEG, que demonstraram eficácia em retardar ou até

impedir completamente a formação de hidratos, dependendo de suas concentrações. Essa compreensão é crucial para gerenciar a dinâmica de sistemas formadores de hidratos. Importante ressaltar que toda a análise está centrada em resultados derivados da reologia interfacial, tornando imperativo reconhecer que a concentração de inibidor necessária para retardar ou prevenir a formação de hidratos varia ao considerar a reologia do fluido (*bulk*). Nestes casos, volumes consideráveis de inibidores termodinâmicos podem ser necessários para evitar completamente a formação de hidratos, sendo economicamente inviável.

A avaliação da influência do ácido esteárico e da solução final de asfalto no processo de formação de hidrato revela uma interferência pequena desses componentes na interface entre a água e ciclopentano, uma vez que não retardam de forma significativa o tempo de indução e quase não alteram o valor do módulo elástico. Porém, os resultados obtidos não foram suficientes para compreender completamente os mecanismos envolvidos e suas implicações, uma vez que foi considerado apenas uma concentração para o ácido esteárico e uma para o asfalto.

A análise da viscosidade de filmes de hidrato sob taxas de cisalhamento variáveis revela informações valiosas sobre a formação e desenvolvimento de hidratos. Os testes identificaram faixas distintas de viscosidade em relação à taxa de cisalhamento aplicada. Taxas mais baixas revelaram uma estrutura cristalina mais viscosa, enquanto um aumento na taxa de cisalhamento resultou em uma redução significativa na viscosidade. Essa tendência sugere uma propensão à formação de filmes/aglomerados de hidrato mais frágeis e suscetíveis a quebras em taxas de cisalhamento mais altas. Esse comportamento reológico reflete a natureza pseudoplástica observada na reologia de pastas de hidratos, onde a viscosidade diminui com taxas de cisalhamento crescentes.

Embora o hidrato seja um fenômeno interfacial, a reologia interfacial de hidratos constitui um domínio cuja compreensão plena ainda se encontra em estágio incipiente. Diversos parâmetros exercem influência substantiva na consolidação do filme e na cinética associada aos hidratos, intrinsecamente vinculada a variáveis como temperatura, pressão e composição da mistura responsável pela formação dos hidratos, o que torna o sistema extremamente complexo. Pelo fato de a formação do hidrato acontecer na interface água/agente formador, acredita-se que a reologia interfacial seja uma ferramenta importante. Além de se obter resultados do comportamento mecânico na interface, i.e., onde ocorre a formação, uma outra

vantagem estaria relacionada a um maior controle do experimento. Porém, a sensibilidade da reologia interfacial às alterações nas condições experimentais adiciona uma camada de desafio, e manter essas condições estáveis ao longo dos experimentos pode se tornar uma tarefa não trivial.

Este estudo, por conseguinte, propõe-se a contribuir para a ciência dos hidratos, abordando os resultados obtidos através da análise interfacial. Em outras palavras, os resultados obtidos oferecem conhecimentos cruciais para ajudar na compreensão da nucleação, formação, aglomeração e quebra dos cristais de hidratos sob diversas condições, como concentrações de ciclopentano, temperaturas, taxas de cisalhamento e concentrações de inibidores. A análise reológica interfacial considerou vários fatores, destacando a necessidade de compreender essas variáveis para o controle eficaz e otimização de processos envolvendo hidratos. As descobertas desta pesquisa, portanto, não apenas ampliam nosso entendimento atual, mas também delineiam potencialidades para contribuições substanciais ao avanço futuro nesta área de estudo.

6

Trabalhos futuros

A reologia interfacial é uma área relativamente nova e por este motivo poucos trabalhos foram desenvolvidos para análise de hidratos usando esta abordagem. Assim, acredita-se que ainda existe um campo significativo a ser explorado. Compreender o processo de nucleação iniciado pelo hidrato, seguido pela formação na interface, pode proporcionar importantes percepções para a compreensão do comportamento interfacial de outros hidrocarbonetos que atuam como agentes formadores de hidrato. Abaixo, são listadas as principais direções que podem ser adotadas para dar continuidade a este trabalho:

- Avaliar o efeito de inibidores cinéticos e comparar com os resultados obtidos para inibidores termodinâmicos.
- Dar continuidade ao estudo iniciado para avaliar o efeito do ácido esteárico e do asfalto no processo de formação e crescimento do hidrato, analisando outras concentrações de ácido esteárico e asfaltos, e outras condições de temperatura.
- Avaliar a influência de outros tipos de asfaltos e comparar com comportamento obtido para o asfalto apresentado neste trabalho.
- Avaliação de outras propriedades interfaciais modificadas pelos aditivos (inibidores, ácido esteárico e asfaltos), tais como viscosidade e tensão de escoamento.
- Utilizar outros equipamentos que focam também no comportamento da interface. Um deles seria o tensiômetro de gotas Teclis, onde é obtido o módulo elástico na interface, em escoamento dilatacional. A vantagem desta metodologia é que os experimentos podem ser realizados a alta pressão. A cuba de Langmuir, que obtém a pressão interfacial também pode fornecer informações sobre o processo de formação.

Referência

- [1] SLOAN, E. D.; KOH, C. A.; SUM, A. **Natural gas hydrates in flow assurance**. [S.I.]: Gulf Professional Publishing, 2011.
- [2] SLOAN, E. D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 426, n. 6964, p. 353–359, 2003.
- [3] MAKOGON, Y. A gas hydrate formation in the gas saturated layers under low temperature. **Gas Industry**, v. 5, p. 14 – 15, 1965.
- [4] KENNETT, J. P.; CANNARIATO, K. G.; HENDY, I. L.; BEHL, R. J. **Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis**. [S.I.]: Wiley Online Library, 2003
- [5] ENGLEZOS, P. Clathrate hydrates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 1251–1274, 1993.
- [6] LONG, D.; LOVELL, M. A.; REES, J. G.; ROCHELLE, C. A. **Sediment-Hosted Gas Hydrates: New Insights on Natural and Synthetic Systems**. [S.I.]: Geological Society of London, 2009.
- [7] DICKENS, G. R., Modeling the Global Carbon Cycle with a Gas Hydrate Capacitor: Significance for the Latest Paleocene Thermal Maximum. **Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection**. [S.I.]: American Geophysical Union, v.124, p. 19–38, 2001.
- [8] MILKOV, A. V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: How much is really out there? **Earth-Science Reviews**. v. 66, p. 183–197, 2004.
- [9] MILKOV, A. V. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings. **Organic Geochemistry**. v. 36, p. 681–702, 2005.
- [10] GUDMUNDSSON, J.; HVEDING, F.; BORREHAUG, A. Transport of natural gas as frozen hydrate. In: **The Fifth International Offshore and Polar Engineering Conference**. International Society of Offshore and Polar Engineers, 1995.
- [11] MARTINEZ, D. **Transporte de gás natural sob a forma de hidratos gasosos**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

- [12] ZYLYFTARI, G. **Hydrate Forming Emulsion: A Rheological, Thermodynamic and Morphological Study**. PhD Thesis – The City College of New York, 2014.
- [13] SLOAN, E. D.; SUM, A. K.; KOH, C. A.; CREEK, J. L.; BALLARD, A. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. [S.I.]: Elsevier. p. 200, 2010.
- [14] SLOAN, E. A changing hydrate paradigm - from apprehension to avoidance to risk management. **Fluid Phase Equilibria**, v. 228–229, p. 67–74, 2005.
- [15] JOZIAN, S.; VAFAJOO, L. Mathematical modeling of the gas hydrate formation in a 90 elbow utilizing cfd technique. **Chemical Engineering Transactions**, v. 70, p. 2167–2172, 2018.
- [16] MOHAMMED, I. *et al.* Asphaltene precipitation and deposition: A critical review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Elsevier, v. 197, p. 107956, 2021.
- [17] PAULL, C.; DALLIMORE, S. R.; ENCISO, G.; GREEN, S.; KOH, C. A. *et al.* Realizing the energy potential of methane hydrate for the United States. [S.I.]: **National Academies Press**, p. 1– 204, 2009.
- [18] SLOAN, E. D. Hydrate Engineering. **Society of Petroleum Engineers**, 2000.
- [19] CREEK, J. L. Efficient Hydrate Plug Prevention. **Energy Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4112–4116, 2012.
- [20] KINNARI, K.; HUNDSEID, J.; LI, X.; ASKVIK, K. M. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 2, p. 437–446, 2015.
- [21] SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. [S.I.]: CRC Press, 2007.
- [22] SLOAN, E. D. Introductory overview: Hydrate knowledge development. **American Mineralogist**. v. 89, p. 1155 – 1161, 2004.
- [23] HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. **Industrial Engineering Chemistry**, ACS Publications, v. 26, n. 8, p. 851–855, 1934.
- [24] LU, H. *et al.* Complex gas hydrate from the Cascadia margin. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 445, n. 7125, p. 303–306, 2007.
- [25] HIRAI, H. *et al.* Structural changes in gas hydrates and existence of a filled ice structure of methane hydrate above 40 gpa. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 65, n. 8-9, p. 1555–1559, 2004.
- [26] KOH, C. A. *et al.* Fundamentals and applications of gas hydrates. **Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.**, v. 2, n. 1, p. 237–257, 2011.

- [27] HESTER, K. C. **Probing hydrate stability and structural characterization of both natural and synthetic clathrate hydrates**. PhD thesis. Colorado School of Mines, 2007.
- [28] SJOBLOM, J.; ØVREVOLL, B.; JENTOFT, G.; LESAIN, C.; PALERMO, T. *et al.* Investigation of the hydrate plugging and non-plugging properties of oil. **J. Dispers. Sci. Technol.** v. 31, p.1100–19, 2010
- [29] TAYLOR, C. J.; DIEKER LD, MILLER KT, KOH CA, SLOAN ED. Micromechanical adhesion force measurements between tetrahydrofuran hydrate particles. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 306, p. 255–61, 2007.
- [30] AMAN, Z.; DIEKER, L.; ASPENES, G.; SLOAN, E. D; SUM, A. K.; KOH, C. A. Influence of model oil with surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2010.
- [31] BOXALL, J. A. **Hydrate plug formation from <50% water content water-in-oil emulsions**. PhD thesis. Colorado School of Mines, p. 291, 2009.
- [32] BOXALL, J. A.; DAVIES, S. R.; KOH, C. A.; SLOAN, E. D. Predicting when and where hydrate plugs form in oil-dominated flowlines. **SPE Projects Facilities & Construction.** v. 4, p. 80–86, 2008.
- [33] DAVIES, S. **The role of transport resistances in the formation and remediation of hydrate plugs**. PhD thesis. Colorado School of Mines, p. 289, 2009.
- [34] BISHNOI, P. R.; NATARAJAN, V. Formation and decomposition of gas hydrates. **Fluid Phase Equilibria.** v.117, p. 168-177, 1996.
- [35] GRUNBERG, L.; NISSAN, H. A. The energies of vaporisation, viscosity and cohesion and the structure of liquids. **Transactions of The Faraday Society.** v.45, p. 125–137, 1949.
- [36] HAGGIS, G. H.; HASTED, J. B.; BUCHANAN, T. J. The Dielectric Properties of Water in Solutions. **Journal of Chemical Physics.** v. 20, p. 1452–1465, 1952.
- [37] PAULING, L.; MARSH, R. E. The Structure of Chlorine Hydrate. **Proceedings of the National Academy of Sciences.** v. 38, p. 112–118, 1952.
- [38] FRANK, H. S.; WEN, W.Y. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: A suggested picture of water structure. **Disc. Faraday Soc.**, v. 24, p. 133–140, 1957.
- [39] ECK, C. L.; VAN, P.; MENDEL, H.; FAHRENFORT, J. Volume Information. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences.** v. 247, n. 1248, 1958.

- [40] A kinetic study of methane hydrate formation. **Chemical Engineering Science**. v. 38, p. 1061–1072, 1983.
- [41] VYSNIAUSKAS, A.; BISHNOI, P. R. Kinetics of ethane hydrate formation. **Chemical Engineering Science**. v. 40, p. 299–303, 1985.
- [42] NERHEIM, R. A.; SVARTAAS, T. M.; SAMUELSEN, E. K. Laser Light Scattering Studies of Gas Hydrate Formation Kinetics. **Proceedings of the Second International Offshore and Polar Engineering Conference**. p. 620–626, 1992.
- [43] MONFORT, J. P.; NZIHOU, A. Light scattering kinetics study of cyclopropane hydrate growth. **Journal of Crystal Growth**. v. 128, p. 1182–1186, 1993.
- [44] MONFORT, J. P.; NZIHOU, A. Crystallization of Gas Hydrates Experimental Techniques for the Kinetic Measurement of Cyclopropane Hydrate Crystal Growth a. **Annals of New York Academy of Sciences**, v. 715, 1994.
- [45] FLEYFEL, F.; SONG, K. Y.; KOOK, A.; MARTIN, R.; KOBAYASHI, R. Interpretation of carbon-13 NMR of methane/propane hydrates in the metastable/nonequilibrium region. **Annals of New York Academy of Sciences**, v. 715, 1994.
- [46] BAEZ, A. L.; CLANCY, P. Computer Simulation of the Crystal Growth and Dissolution of Natural Gas Hydrates a. **Annals of New York Academy of Sciences**, v. 715, 1994.
- [47] MULLIN, J. W. **Crystallization**, 3rd Edition. [S.I.]: Butterworth-Heinmann. 1993.
- [48] OSTWALD, W. **Zeit. fur Physik Chemie**, 34, 495, 1900.
- [49] MIERS, H. A.; ISAAC, F. XLVII.-The refractive indices of crystallising solutions, with especial reference to the passage from the metastable to the labile condition. **Journal of The Chemical Society, Transactions**. v. 89, 413–454, 1906.
- [50] MULLIN, J. W.; JANCIC, S. J. Interpretation of metastable zone widths. **Trans. Chem. Eng.**, v. 57, n. 3, p. 188–193, 1979.
- [51] ENGLEZOS, P.; BISHNOI, P. R., Prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. **Aiche Journal**. v. 34, p. 1718–1721, 1988.
- [52] BALLARD, A.; JR, E. S. The next generation of hydrate prediction: Part III. Gibbs energy minimization formalism. **Fluid phase equilibria**. v. 218, n. 1, p. 15–31, 2004.

- [53] SLOAN, D.; KOH, C. Clathrate hydrates of natural gases third edition. **Earth Sciences, Engineering Technology**, MARCEL DEKKER AG, v. 119, 2008.
- [54] KE, W.; SVARTAAS, T. M.; CHEN, D. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, Elsevier, v. 61, p. 169–196, 2019.
- [55] LIANG, S.; KUSALIK, P. G. Nucleation of gas hydrates within constant energy systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 117, n. 5, p. 1403–1410, 2013.
- [56] HENLEY, H.; THOMAS, E.; LUCIA, A. Density and phase equilibrium for ice and structure I hydrates using the gibbs–helmholtz constrained equation of state. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier, v. 92, n. 12, p. 2977–2991, 2014.
- [58] MULLIN, J. W. Crystallization. [S.l.]: Elsevier, 2001.
- [59] BASSANI, C. L. *et al.* A multiscale approach for gas hydrates considering structure, agglomeration, and transportability under multiphase flow conditions: I. phenomenological model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 58, n. 31, p. 14446–14461, 2019.
- [60] LONG, J. P.; SLOAN, E. D. Hydrates in the ocean and evidence for the location of hydrate formation. **International Journal of Thermophysics**. v. 17, p. 1–13, 1996.
- [61] MOON, C.; TAYLOR, P. C.; RODGER, P. M. Molecular dynamics study of gas hydrate formation. **Journal of the American Chemical Society**. v. 125, 4706, 2003.
- [62] HUO, Z.; FREER, E.; LAMAR, M.; SANNIGRAHI, B.; KNAUSS, D. M.; SLOAN, E. D. Hydrate plug prevention by anti-agglomeration. **Chemical Engineering Science**. v. 56, n. 17, p. 4979-4991, 2001.
- [63] OSTERGAARD, K. K.; TOHIDI, B.; BURGASS, R.W.; DANESH, A.; TODD, A. C. Hydrate equilibrium data of multicomponent systems in the presence of structure-II and structure-H heavy hydrate formers. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, p. 703-708, 2001.
- [64] TAYLOR, C. J. **Adhesion Force between Hydrate Particles and Macroscopic Investigation of Hydrate Film Growth at the Hydrocarbon/Water Interface**, Masters Thesis, Colorado School of Mines, 2006.
- [65] KIMURO, H., YAMAGUCHI, F., OHTSUBO, K., KUSAYANAGI, T., MORISHITA, M. Carbon dioxide clathrate formation and its properties in the

- simulated deep ocean. **Energy Conversion and Management**. v. 34, p. 1089-1894, 1993.
- [66] FUJIOKA, Y.; TAKEUCHI, K.; SHINDO, Y., KOMIYAMA, H. Shrinkage of liquid CO₂ droplets in water. **International Journal of Energy Research**. v. 18, p. 765-769, 1994.
- [67] HIRAI, S.; OKAZAKI, K.; ARAKI, N.; YOSHIMOTO, K.; ITO, H.; HIJIKATA, K. CO₂ clathrate-hydrate formation and its mechanism by molecular dynamics simulation. **Energy Conversion and Management**. v. 38, 1997.
- [68] MORI, Y. H. Clathrate hydrate formation at the interface between liquid CO₂ and water phases - A review of rival models characterizing "hydrate films". **Energy Conversion and Management**. v. 39, n. 15, p. 1537-1557, 1998.
- [69] KASHCHIEV, D.; FIROOZABADI, A. Nucleation of gas hydrates. **Journal of Crystal Growth**. v. 243, p. 476- 489, 2002.
- [70] LONG, J. **Gas Hydrate Formation Mechanism and Its Kinetic Inhibition**. Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, 1994.
- [71] KVAMME, B. A new theorie for kinetics of hydrate formation. **In Proceedings of the Second International Conference on Gas Hydrates**. p. 139, 1996.
- [72] WILSON, P. W.; HENEGHAN, A. F.; HAYMET, A. D. J. Ice nucleation in nature: supercooling point (SCP) measurements and the role of heterogeneous nucleation. **Cryobiology**. v. 46, p. 88-98, 2003.
- [73] WILSON, P. W.; LESTER, D.; HAYMET, A. D. J. Heterogeneous nucleation of clathrates from supercooled tetrahydrofuran (THF)/water mixtures, and the effect of an added catalyst. **Chemical Engineering Science**. v. 60, n. 11, p. 2937-2941, 2005.
- [74] MULLER-BONGARTZ, B.; WILDEMAN, T. R.; SLOAN, E. D. A Hypothesis for Hydrate Nucleation Phonemena. In Proc. **Second International Offshore and Polar Engineering Conference**, p. 628, 1992.
- [75] PARENT, J. S. **Investigations into Nucleation Behavior of the Clathrate Hydrates of Natural Gases**, M.Sc. Thesis, University of Calgary, 1993.
- [76] BANSAL, V. **Kinetic Study of Clathrate Hydrates**, M.S. Thesis, Colorado School of Mines, 1994.
- [77] NERHEIM, A. R.; SVARTAAS, T. M.; SAMUELSEN, E. J. In Proc. **Fourth International Offshore and Polar Engineering Conference**, Osaka, p. 323, 1994.

- [78] CINGOTTI, B., SINQUIN, A., PIC, J.S., HERRI, J.M., COURNIL, M. In Proc. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, Houston, TX, p. 549, 1999.
- [79] KELLAND, M.; SVARTAAS, T.; OVSTHUS, J.; NAMBA, T. In Proc. **Gas Hydrates: Challenges for the Future** (Holder, G.D., Bishnoi, P.R., eds), Ann. N.Y. Acad. Sci., 912, 281, 2000.
- [80] NATARAJAN, V. **Thermodynamics and Nucleation Kinetics of Gas Hydrates**, Ph.D. Thesis, University of Calgary, 1993.
- [81] TAKEYA, S.; HORI, A.; HONDOH, T.; UCHIDA, Freezing-Memory Effect of Water on Nucleation of CO₂ Hydrate Crystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104, 4164-4168, 2000.
- [82] OHMURA, R.; OGAWA, M.; YASUKA, K.; MORI, Y. J. 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**, v. 107, p. 5289-5293, 2003.
- [83] MOUDRAKOVSKI, I.L., SANCHEZ, A.A., RATCLIFFE, C.I., RIPMEESTER, J.A. Probing Transient Hydrate Structures with Hyperpolarized ¹²⁹Xe NMR Spectroscopy: A Metastable Structure II Hydrate of Xe. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 40, n. 20, p. 3890-3892, 2001.
- [84] LEE, J. D.; SUSILO, R.; ENGLEZOS, P. Kinetics of Structure H Gas Hydrate. **Energy & Fuels**. v. 19, p. 1008-1015, 2005.
- [85] SERVIO, P.; ENGLEZOS, P. Morphology of Methane and Carbon Dioxide Hydrates Formed from Water Droplets. **AIChE Journal**, v. 49, n. 1, p. 269-276, 2003.
- [86] RODGER, M. Methane hydrate: Melting and memory. In Proc. Gas Hydrates: Challenges for the Future, **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 912, 474, 2000.
- [87] MAKOGAN, Y. F. **Hydrates of Natural Gas**, p. 237, 1974.
- [88] LEDERHOS, J., **The Transferability of Hydrate Kinetic Inhibitor Results between Bench Scale Apparatuses and a Pilot Scale Flow Loop**, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, 1996.
- [89] BRIDGMAN, P.W., Water, in the Liquid and Five Solid Forms, under Pressure. **Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences**, v. 47, N13, 530, 1912.
- [90] BUCHANAN, P.; SOPER, A. K.; WESTACOTT, R. E.; CREEK, J. L.; KOH, C. A. Search for memory effects in methane hydrate: Structure of water before hydrate formation and after hydrate decomposition. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 1-7, 2005.

- [91] FUKUMOTO, K.; TOBE, J.-I.; OHMURA, R.; MORI, Y. H. Hydrate formation using water spraying in a hydrophobic gas: A preliminary study. **AIChE Journal**, v. 47, p. 1899-18904, 2001.
- [92] ITO, Y.; KAMAKURA, R.; OBI, S.; MORI, Y. Microscopic observations of clathrate-hydrate films formed at liquid/liquid interfaces. II. Film thickness in steady-water flow. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 1, p. 107-114, 2003.
- [93] MOUDRAKOVSKI, I. L.; MCLAURIN, G. E.; RATCLIFFE, C. I.; RIPMEESTER, J.A. Methane and Carbon Dioxide Hydrate Formation in Water Droplets: Spatially Resolved Measurements from Magnetic Resonance Microimaging. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p. 17591-17595, 2004.
- [94] HIRAI, S.; SANDA, H.; Growth-controlling processes of CO₂gas hydrates. **American Mineralogist**, v. 89, p. 1260-1263, 2004.
- [95] LI, S-H; WANG, Y-F; SUN, C-Y; CHEN, G-J; LIU, B; LI, Z-Y; MA, Q-L. Factors controlling hydrate film growth at water/oil interfaces. **Chemical Engineering Science**, v. 135, p. 412-420, 2015.
- [96] STAYKOVA, D. K.; KUHS, W. F.; SALAMATIN, A. N.; HANSEN, T. Formation of Porous Gas Hydrates from Ice Powders: Diffraction Experiments and Multistage Model. **Journal of Physical Chemistry B**, 107, p. 10299-10311, 2003.
- [97] KUHS, W. F.; GENOV, G.; STAYKOVA, D.K.; HANSEN, T. **In Proc. Fifth International Conference on Gas Hydrates**, Trondheim, Norway, Paper 1003, 2005.
- [98] STERN, L.; CIRCONI, S.; KIRBY, S.; DURHAM, W. Laboratory synthesis of pure methane hydrate suitable for measurement of physical properties and decomposition behavior. **In Proc. Fifth International Conference on Gas Hydrates**, Trondheim, Norway, Paper 1046, 300, 2005.
- [99] HENNING, R.W.; SCHULTZ, A.J.; THIEU, V.; HALPERN, Y. Neutron Diffraction Studies of CO₂Clathrate Hydrate: Formation from Deuterated Ice. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, p. 5066, 2000.
- [100] TAYLOR, C. J. **Adhesion Force between Hydrate Particles and Macroscopic Investigation of Hydrate Film Growth at the Hydrocarbon/Water Interface**, Masters Thesis, Colorado School of Mines, Golden, 2006.
- [101] SUBRAMANIAN, S. **Measurements of Clathrate Hydrates Containing Methane and Ethane Using Raman Spectroscopy**, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, 2000.

- [102] DAVIES, S. R.; SELIM, M. S.; SLOAN, E. D.; BOLLAVARAM, P.; PETERS, D. J.; Hydrate Plug Dissociation, **AIChE Journal**, v. 52, n. 12, p. 4016–4027, 2006.
- [103] FREITAS, A. M.; LOBAO, D.; ANSELMO C.; CARDOSO, C. B. Hydrate Blockages in Flowlines and Subsea Equipment in Campos Basin. **In Offshore Technology Conference Proceedings**, OTC 14257 Houston, 2002.
- [104] CHEN, J.; SUN, C.-Y.; PENG, B.-Z.; LIU, B.; SI, S.; JIA, M.-L.; MU, L.; YAN, K.-L.; CHEN, G.-J. Screening and compounding of gas hydrate anti-agglomerants from commercial additives through morphology observation. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 5, p. 2488-2496, 2013.
- [105] KELLAND, M. A.; SVARTAS, T. M.; ANDERSEN, L. D. Gas hydrate anti-agglomerant properties of polypropoxylates and some other demulsifiers. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 64, n. 1, p. 1-10, 2009.
- [106] ANKLAM, M. R.; FIROOZABADI, A. An interfacial energy mechanism for the complete inhibition of crystal growth by inhibition adsorption. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 144708–12, 2005.
- [107] SLOAN, E. D.; SUBRAMANIAN, S.; MATTHEWS, P. N.; LEDERHOS, J. P.; KHOKHAR, A. A. Quantifying hydrate formation and kinetic inhibition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 3124–3132, 1998.
- [108] SONG, J. H. K.; COUZIS, A.; LEE, J. W. Investigation of Macroscopic Interfacial Dynamics between Clathrate Hydrates and Surfactant Solutions. **Langmuir**, v. 26, p. 18119–18124, 2010.
- [109] DIRDAL, E. G.; ARULANANTHAM, C.; SEFIDROODI, H.; KELLAND, M. A. Can cyclopentane hydrate formation be used to rank the performance of kinetic hydrate inhibitors. **Chemical Engineering Science**, v. 82, p. 177–184, 2012.
- [110] MOORE, J.; VERS, L. V.; CONRAD, P., *et al.* Flow assurance: Understanding kinetic hydrate inhibitor and corrosion inhibitor interactions. In: **Offshore Technology Conference**, 2009.
- [111] MAKOGON, Y. F. Natural gas hydrates - a promising source of energy. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 49-59, 2010.
- [112] TOHIDI, B.; ANDERSON, R.; MOZAFAR, H.; TOHIDI, F. The return of kinetic hydrate inhibitors. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 12, p. 8254-8260, 2015.
- [113] ZANOTA, M.; DICHARRY, C.; GRACIAA, A. Hydrate Plug Prevention by Quaternary Ammonium Salts. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 584–590, 2005.
- [114] HUO, Z; FREER, E.; LAMAR, M.; SANNIGRAHI, B; KNAUSS, D.; SLOAN, E. D. Hydrate plug prevention by anti-agglomeration. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 4979–4991, 2001.

- [115] AMAN, Z. M.; DIEKER, L. E.; ASPENES, G.; SUM, A. K.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A. Influence of model oil with surfactants and amphiphilic polymers on cyclopentane hydrate adhesion forces. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 5441–5445, 2010.
- [116] YORK, J.; FIROOZABADI, A., Alcohol Cosurfactants in Hydrate Antiagglomeration. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 34, p. 10455–10465, 2008.
- [117] YORK, J.; FIROOZABADI, A. Effect of Brine on Hydrate Antiagglomeration. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2937–2946, 2009.
- [118] WEBBER, P. **Presented in part at the SPE Offshore Technology Conference**, 2010.
- [119] ANGLE, C.; SJOBLOM, J. **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, [S.I.]: CRC Press, 2001.
- [120] PEÑA, A. A.; HIRASAKI, G. J.; MILLER, C. A. Chemically Induced Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 1139–1149, 2005.
- [121] SUN, M; FIROOZABADI, A. Thin liquid films in improved oil recovery from low-salinity brine. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 402, p. 312–319, 2013.
- [122] LAMBOURNE, R., STRIVENS, T. **Paint and Surface Coatings (Second Edition)**. [S.I.]: Woodhead Publishing, Elsevier, 1999.
- [123] SANDOVAL, G. A. B. **Rheological and composition analyses of CO₂ gas Hydrates**. Tese (doutorado) - UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2019.
- [124] CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology (Second Edition)**. [S.I.]: Butterworth-Heinemann, 2011.
- [125] DE SOUZA MENDES, P. R.; DUTRA, E. S. A viscosity function for viscoplastic liquids. **An. Trans. Nordic Rheo. Soc**, v. 12, p. 183-188, 2004.
- [126] DI LORENZO, M.; SEO, Y.; SOTO, G. S. The csiro's hydrates flow loop as a tool to investigate hydrate behavior in gas dominant flows. **Environmental Science, Engineering**. v. 6, n. 7, p.2, 2011.
- [128] BARNES, H. A. Thixotropy - a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**. v. 70, n. 1, p. 1-33, 1997.
- [129] DE SOUZA MENDES, P. R., THOMPSON, R. L. A critical overview of elasto-viscoplastic thixotropic modeling. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 187, p. 8-15, 2012.

- [130] LEOPÉRCIO, B. C.; DE SOUZA MENDES; P. R.; FULLER, G. G. Growth kinetics and mechanics of hydrate by interfacial rheology. **Langmuir**, v. 32, n. 17, p. 4203-4209, 2016.
- [131] AHUJA, A.; ZYLYFTARI, G.; MORRIS, J. F. Yield stress measurements of cyclopentane hydrate slurry. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**. v. 220, p. 116-125, 2015.
- [132] PEIXINHO, J., KARANJKAR, P. U., LEE, J. W., MORRIS, J. F. Rheology of hydrate forming emulsions. **Langmuir**. v. 26, n. 14, p. 11699-11704, 2010.
- [133] BARNES, H.; CARNALI, J. The vane-in-cup as a novel rheometer geometry for shear thinning and thixotropic materials. **Journal of Rheology**, v. 34, n. 6, p. 841-866, 1990.
- [134] YOSHIMURA, A. S.; PRUD'HOMME, R. K.; PRINCEN, H.; KISS, A. A comparison of techniques for measuring yield stresses. **Journal of Rheology**. v. 31, n. 8, p. 699-710, 1987.
- [135] SILVA, P. H. de L. *et al.* Rheology of THF hydrate slurries at high pressure. **Oil & Gas Science and Technology**, EDP Sciences, v. 75, p. 16, 2020.
- [136] REBELLO, A. C. G. A. **Rheological study of ethane gas hydrates formation in a high pressure cell**. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2023.
- [137] AMAN, Z. M. **Interfacial phenomena of cyclopentane hydrate**. Ph.D. Thesis. Colorado School of Mines. Arthur Lakes Library. 2012.
- [138] FULLER, G. G.; VERMANT, J. Complex fluid-fluid interfaces: Rheology and structure. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 3, n. 1, p. 519–543, 2012.
- [139] MILLER, R. *et al.* Rheology of interfacial layers. **Colloid and Polymer Science**, Springer Science and Business Media LLC, v. 288, n. 9, p. 937–950, 2010.
- [140] JAENSSON, N.; VERMANT, J. Tensiometry and rheology of complex interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Elsevier BV, v. 37, p. 136–150, 2018.
- [141] ERNI, P. Deformation modes of complex fluid interfaces. **Royal Society of Chemistry (RSC)**, v. 7, n. 17, p. 7586, 2011.
- [142] REYNAERT, S. *et al.* Analysis of the magnetic rod interfacial stress rheometer. **Journal of Rheology**, v. 52, n. 1, p. 261–285, 2008.
- [143] BROOKS, C. F. *et al.* An interfacial stress rheometer to study rheological transitions in monolayers at the air-water interface. **Langmuir**, American Chemical Society (ACS), v. 15, n. 7, p. 2450–2459, 1999.

- [144] VANDEBRIL, S. *et al.* A double wall-ring geometry for interfacial shear rheometry. **Rheologica Acta**, Springer Science and Business Media LLC, v. 49, n. 2, p. 131–144, 2009.
- [145] HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J.; VINDSTAD, J. E. Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, Informa UK Limited, v. 24, n. 6, p. 789–801, 2003.
- [146] Fernandes, I. S.; **Interfacial rheology and properties of island-type asphaltenes**. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica. 2022.
- [146] GIMÉNEZ-RIBES, G.; HABIBI, M.; SAGIS, L. M. Interfacial rheology and relaxation behavior of adsorption layers of the triterpenoid saponin Escin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 563, p. 281–290, 2020.
- [147] FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil–water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, n. 1-3, p. 120–128, 2010.
- [148] ALICKE, A. *et al.* Assessing the interfacial activity of insoluble asphaltene layers: Interfacial rheology versus interfacial tension. **Langmuir**, American Chemical Society (ACS), v. 36, n. 49, p. 14942–14959, 2020.
- [149] ALVES, D. R. *et al.* Influence of the salinity on the interfacial properties of a brazilian crude oil–brine systems. **Fuel**, v. 118, p. 21–26, 2014.
- [150] DANOV, K. D. *et al.* Capillary meniscus dynamometry – method for determining the surface tension of drops and bubbles with isotropic and anisotropic surface stress distributions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier BV, v. 440, p. 168–178, 2015.
- [151] LONG, R.; SHULL, K. R.; HUI, C.-Y. Large deformation adhesive contact mechanics of circular membranes with a flat rigid substrate. **Journal of The Mechanics and Physics of Solids**, v. 58, n. 9, p. 1225–1242, 2010.
- [152] RODRÍGUEZ-HAKIM, M. *et al.* Asphaltene-induced spontaneous emulsification: Effects of interfacial co-adsorption and viscoelasticity. **Society of Rheology**, v. 64, n. 4, p. 799–816, 2020.
- [153] SANDOVAL, G.; OZORIO, M.; NACCACHE, M.; DE SOUZA MENDES, P.; SUM, A.; VALIM, L.; ATEIXEIRA, A. A Rheological Study of Parameters That Influence the Formation of Cyclopentane Hydrates. **Energy & Fuels**. v. 35, 18467–18477, 2021.

- [154] LIN, Y.-J. *et al.* Combined interfacial shear rheology and microstructure visualization of asphaltenes at air-water and oil-water interfaces. **Journal of Rheology**, Society of Rheology, v. 62, n. 1, p. 1–10, 2018.
- [155] SÁNCHEZ-PUGA, P. *et al.* Dynamic measurements with the bicone interfacial shear rheometer: The effects of the numerical implementation of the interfacial boundary condition. **Colloid and Interfaces**. v. 5, n. 1, p. 17, 2021.
- [156] LANGEVIN, D. Surface shear rheology of monolayers at the surface of water. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 207, p. 121–130, 2014.
- [157] LANGEVIN, D.; ARGILLIER, J.-F. Interfacial behavior of asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 233, p. 83–93, 2016.
- [158] LIU, Y.; KASZUBA, J.; OAKEY, J. Microfluidic investigations of crude oil-brine interface elasticity modifications via brine chemistry to enhance oil recovery. **Fuel**, v. 239, p. 338–346, 2019.
- [159] SCHULER, B. *et al.* Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 137, n. 31, p. 9870–9876, 2015.
- [160] SILVA, H. S. *et al.* Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations: role of the molecular architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior. **Petroleum Science**, Elsevier BV, v. 16, n. 3, p. 669–684, 2019.
- [161] BARRERA, D. M.; ORTIZ, D. P.; YARRANTON, H. W. Molecular weight and density distributions of asphaltenes from crude oils. **Energy & Fuels**, American Chemical Society (ACS), v. 27, n. 5, p. 2474–2487, 2013.
- [162] MULLINS, O. C. *et al.* Advances in asphaltene science and the yen–mullins model. **American Chemical Society (ACS)**, v. 26, n. 7, p. 3986–4003, 2012.
- [163] SAUERER, B. *et al.* Dynamic asphaltene-stearic acid competition at the oil–water interface. **Langmuir**, v. 34, n. 19, p. 5558–5573, 2018.
- [164] LOBATO, M. D. *et al.* Optical characterization of asphaltenes at the air-water interface. **Langmuir**, American Chemical Society (ACS), v. 25, n. 3, p. 1377–1384, 2009.
- [165] FAJARDO-ROJAS, F. *et al.* Probing interfacial structure and dynamics of model and natural asphaltenes at fluid–fluid interfaces. **Langmuir**, American Chemical Society (ACS), v. 36, n. 27, p. 7965–7979, 2020.
- [166] BRANDAL, Ø.; HANNESETH, A.-M. D.; SJÖBLÖM, J. Interactions between synthetic and indigenous naphthenic acids and divalent cations across oil–water interfaces: effects of addition of oil-soluble non-ionic surfactants. **Colloid and Polymer Science**, v. 284, n. 2, p. 124–133, 2005.
- [167] WANG, X. *et al.* Fatty acid-asphaltene interactions at oil/water interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 513, p. 168–177, 2017.

- [168] BRANDAL, Ø. *et al.* Isolation and characterization of naphthenic acids from a metal naphthenate deposit: Molecular properties at oil-water and air-water interfaces. **Journal of Dispersion Science and Technology**, Informa UK Limited. v. 27, n. 3, p. 295–305, 2006.
- [169] BERTELLI, J. N. *et al.* Shear rheology using de noüy ring to evaluate formation and inhibition of calcium naphthenate at the water/oil interface. **Energy & Fuels**, American Chemical Society (ACS). v. 28, n. 3, p. 1726–1735, 2014.
- [170] GAO, S. *et al.* Role of naphthenic acids in stabilizing water-in-diluted model oil emulsions. **The Journal of Physical Chemistry B**, American Chemical Society (ACS). v. 114, n. 23, p. 7710–7718, 2010.
- [171] SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oilrefining. **Informa UK Limited**. v. 34, n. 2, p. 125–131, 1999.
- [172] FAN, T. P. Characterization of naphthenic acids in petroleum by fast atom bombardment mass spectrometry. **American Chemical Society (ACS)**. v. 5, n. 3, p. 371–375, 1991.
- [173] HE, L. *et al.* Interfacial sciences in unconventional petroleum production: from fundamentals to applications. **Royal Society of Chemistry (RSC)**. v. 44, n. 15, p. 5446–5494, 2015.
- [174] ANDERSEN, S. I. *et al.* Detection and impact of carboxylic acids at the crude oil–water interface. **American Chemical Society (ACS)**. v. 30, n. 6, p. 4475–4485, 2016.
- [175] KANICKY, J. R.; SHAH, D. O. Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pKa of long-chain fatty acids. **Elsevier**. v. 256, n. 1, p. 201–207, 2002.
- [176] HANNESETH, A.-M. D.; SELSBÄK, C.; SJÖBLOM, J. Behavior and stability of naphthenic acid/naphthenate stabilized emulsions. mixed c80-tetraacid and stearic acid stabilization. **Informa UK Limited**. v. 31, n. 6, p. 770–779, 2010.
- [177] ARAUJO, S. B. de *et al.* Droplet coalescence and spontaneous emulsification in the presence of asphaltene adsorption. **Langmuir**. v. 33, n. 40, p. 10501–10510, 2017.
- [178] AMAN, Z. M.; DIEKER, L. E.; ASPENES, G.; SUM, A. K.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A. Influence of Model Oil with Surfactants and Amphiphilic Polymers on Cyclopentane Hydrate Adhesion Forces. **Energy & Fuels**. v. 24, n. 10, p. 5441 – 5445, 2010.
- [179] LEE, W.; MIN, J.; AHN, Y-H.; BAEK, S.; KOH, C. A.; LEE, J. W. Effect of Naphthenate Formation on the Anti-Adhesive Behavior of Clathrate Hydrates at a Water–Oil Interface. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 58, n. 12, p. 5064 – 5070, 2019.
- [180] AMAN, Z. M.; SLOAN, E. D.; SUM, A. K.; KOH, C. A. Lowering of Clathrate Hydrate Cohesive Forces by Surface Active Carboxylic Acids. **Energy & Fuels**. v. 26, n. 8, 5102 – 5108, 2012.

- [181] ZHANG, D.; HUANG, Q.; LI, R.; LI, H.; WANG, W.; ZHENG, H.; ZHU, X.; ZHANG, X. Nucleation and Growth of Gas Hydrates in Emulsions of Water in Asphaltene-Containing Oils. **Energy & Fuels**. v. 35, n. 7, p. 5853 – 5866, 2021.
- [182] SONG, G; NING, Y.; LI, Y; WANG, W. Investigation on hydrate growth at the oil–water interface: In the presence of asphaltene. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 45, p. 211 – 218, 2022.
- [183] ZI, M.; WU, G.; WANG, J.; CHEN, D. Investigation of gas hydrate formation and inhibition in oil-water system containing model asphaltene. **Chemical Engineering Journal**. v. 412, p. 128452, 2021.
- [184] KARANJKAR, P. U.; AHUJA, A.; ZYLYFTARI, G.; LEE, J. W.; MORRIS, J. F. Rheology of cyclopentane hydrate slurry in a model oil-continuous emulsion. **Rheol. Acta** 2016, 55, 235-243.