

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO - CT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

GUILHERME RAINHO MELHORIM

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PARAFINA NA
FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE METANO EM EMULSÕES DE
ÁGUA EM ÓLEO MINERAL**

VITÓRIA/ES

2022

GUILHERME RAINHO MELHORIM

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PARAFINA NA
FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE METANO EM EMULSÕES DE
ÁGUA EM ÓLEO MINERAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Espírito Santo como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira

Coorientador: Prof. Dr. Edson José Soares

VITÓRIA/ES

2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

M517e Melhorim, Guilherme Rainho, 1994-
Efeito da concentração de parafina na formação de hidratos de metano em emulsões de água em óleo mineral. / Guilherme Rainho Melhorim. - 2022.
74 f. : il.

Orientador: Renato do Nascimento Siqueira.
Coorientador: Edson José Soares.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Hidratos. 2. Reômetros. 3. Cera de parafina. 4. Reologia. I. Siqueira, Renato do Nascimento. II. Soares, Edson José. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 621



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PARAFINA NA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE METANO EM EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO MINERAL

Guilherme Rainho Melhorim

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
Orientador (PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Edson José Soares
Co-orientador (PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Ramon Silva Martins
Examinador Externo (DEM/UFES)

Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales
Examinador Externo (PPGEM-UTFPR)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 24 de fevereiro de 2022.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
RENATO DO NASCIMENTO SIQUEIRA - SIAPE 99992560
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM/CT
Em 17/03/2022 às 10:02

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/380164?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EDSON JOSE SOARES - SIAPE 2365438
Departamento de Engenharia Mecânica - DEM/CT
Em 18/03/2022 às 07:35

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/380871?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
RAMON SILVA MARTINS - SIAPE 1014659
Departamento de Engenharia Mecânica - DEM/CT
Em 18/03/2022 às 14:43

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/381355?tipoArquivo=O>

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por me guiar e me abençoar em todas as decisões inerentes a minha vida.

À minha família, força motriz para continuar caminhando mesmo diante de tantas dificuldades. Em nome dos meus pais, Ilza Rainha Melhorim e Sebastião Scarpi Melhorim, e meus irmãos, Gustavo e Fabiani. Obrigado pelo suporte e incentivo nessa caminhada.

À minha namorada, Lara Lubiana, por me ouvir quando precisava desabafar, por me apoiar quando estava desanimado e por me segurar quando estava caindo. A ela eu devo tudo.

Aos professores Renato do Nascimento Siqueira e Edson José Soares pela oportunidade, orientações e por confiar em mim mesmo diante das dificuldades.

Aos amigos que firmei no Laboratório de Reologia (LABREO), em especial Kelvin Barbosa e Wesley Ferrari, por permitirem dividir angústias e risadas diariamente. E aos que encontrava com menor frequência, mas não menos importantes, Ícaro, Rômulo, Will e Ivanor. Ao amigo Gabriel Nunes por ter me dado grande suporte na confecção dessa dissertação.

Ao amigo e mentor Dr. Gustavo Sandoval, por ensinar a trabalhar com o sistema de pressão com maestria. Sempre muito gentil, paciente e disposto a ajudar, mesmo a distância.

Ao Dr. Ricardo da Silva Souza, especialista de aplicação da Reoterm, que por

inúmeras vezes me auxiliou na operação do reômetro via WhatsApp. Também muito gentil e paciente diante de tantas dúvidas.

Ao Laboratório de Petróleo (LABPETRO), em especial o Laboratório de Cromatografia Gasosa, chefiado pelo Prof. Dr. Ricardo Kuster e as técnicas Cristina Tosta e doutoranda Larissa Souza, pelo auxílio com a parafina.

A Petrobras por sempre incentivar a pesquisa em nosso país, mesmo diante das dificuldades políticas e econômicas, representada por Adriana Teixeira e Leandro Valin, pesquisadores do CENPES/PETROBRAS.

A todos da UFES, FEST e amigos que de alguma forma contribuíram para a pesquisa.

Resumo

O escoamento do petróleo pelas tubulações gera altas taxas de mistura devido aos intensos choques com as paredes desses tubos. Além disso, no fundo do oceano há a combinação de dois fatores: altas pressões e baixas temperaturas. Essas particularidades representam as causas principais da nucleação do hidrato, que é um composto sólido no qual moléculas de baixo peso molecular são encapsuladas por moléculas de água. A formação de hidratos desencadeia uma série de problemas na indústria petrolífera, podendo bloquear o fluxo de óleo e causar perdas de produção. Há grandes áreas de importância envolvendo hidratos, desde preocupações com as mudanças climáticas até para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. Uma terceira aplicação dos hidratos refere-se a garantia de escoamento, vital para a indústria do petróleo e gás. É nessa área que concentra-se nossos estudos. Para isso, investiga-se a formação de hidratos de metano, utilizando emulsões de água em óleo mineral a altas pressões e baixas temperaturas. Utiliza-se o surfactante Span80 para a estabilização das emulsões. Inicialmente, variam-se alguns parâmetros para observar seus efeitos: taxa de deformação, temperatura de resfriamento e diâmetro médio de gota. Por fim, analisa-se o efeito da concentração de parafina na formação de hidratos. Para isso, utiliza-se um reômetro rotativo e uma célula de pressão para simular um ambiente pressurizado.

Palavras-chave: hidratos, tempo de indução, óleo mineral, reômetro, célula de pressão.

Abstract

The flow of oil through the pipes generates high mixing rates due to the intense shocks on the walls of these pipes. In addition, at the bottom of the ocean there is a combination of two factors: high pressures and low temperatures. These particularities represent the main causes of hydrate nucleation, which is a solid compound where low molecular weight molecules are encapsulated by water molecules. The formation of hydrates triggers a series of problems in the oil industry, which can block the flow of oil and cause production losses. There are large areas of importance involving hydrates, from climate change concerns to the development of sustainable technologies. A third application of hydrates concerns flow assurance, vital for the oil and gas industry. It is in this area that we will focus our studies. For this, the formation of methane hydrates is investigated using water-in-mineral oil emulsions at high pressures and low temperatures. Span80 surfactant is used to stabilize the emulsions. Initially, some parameters are varied to observe their effects: shear rate, cooling temperature and average droplet diameter. Finally, the effect of the paraffin concentration on the formation of hydrates is analyzed. For this, a rotational rheometer and a pressure cell are used to simulate a pressurized environment.

Keywords: hydrates, induction time, mineral oil, rheometer, pressure cell.

*“Todas as vitórias ocultam uma
abdicação.”*

– Simone de Beauvoir

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Reagentes utilizados nos experimentos. | 44 |
| 3.1 | Temperatura de aparecimento de cristais para diferentes concentrações de parafina. | 63 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Áreas de concentração das pesquisas envolvendo hidratos. | 17 |
| 1.2 | Diferentes estruturas descobertas dos hidratos. | 20 |
| 1.3 | Curva de equilíbrio para formação de hidratos de metano com dados provenientes do <i>software</i> CSGem, ilustrando o ponto de trabalho da presente dissertação. | 21 |
| 1.4 | Classe de inibidores de hidratos. | 23 |
| 1.5 | Estrutura química do antiaglomerante Span80. | 25 |
| 1.6 | Sistema de <i>flowloop</i> pertencente a Petrobras, localizado em Atalaia/SE. | 26 |
| 1.7 | Evolução da pressão, temperatura e viscosidade em testes com emulsão de água em óleo mineral saturada de metano. | 27 |
| 1.8 | Sistema contendo reômetro rotativo e células de pressão e mistura. | 29 |
| 1.9 | Sistema composto por célula de pressão e motor externo para testes de formação de hidratos. | 31 |
| 1.10 | Tendência da pressão, temperatura e consumo de gás com o tempo. | 32 |
| 1.11 | Variação da temperatura durante o processo de formação de hidratos na presença de parafina. | 34 |
| 1.12 | Micrografia do efeito da parafina nas emulsões de água em óleo mineral (à esquerda com Span80 e à direita sem Span80). | 35 |
| 2.1 | Célula de pressão conectada ao reômetro durante um teste. | 38 |
| 2.2 | Teste para determinação do gap ótimo. | 39 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.3 | Sistema de pressão para testes de formação de hidratos, localizado no Laboratório de Reologia da UFES. | 41 |
| 2.4 | Desenho esquemático da geometria de palhetas acoplada a célula de pressão. | 42 |
| 2.5 | Microscópio óptico utilizado para micrografias das emulsões. | 43 |
| 2.6 | Distribuição de número de carbono da parafina. | 46 |
| 3.1 | Micrografias e DTG das emulsões para teste de repetibilidade e estabilidade. | 50 |
| 3.2 | Perfis de viscosidade para teste de repetibilidade. | 52 |
| 3.3 | Perfis de consumo de metano para teste de repetibilidade. | 53 |
| 3.4 | Efeito da taxa de cisalhamento na formação de hidratos. | 55 |
| 3.5 | Efeito da taxa de cisalhamento no volume de gás consumido. | 56 |
| 3.6 | Efeito da temperatura de resfriamento na formação de hidratos. | 57 |
| 3.7 | Efeito da temperatura de resfriamento no volume consumido de metano. | 58 |
| 3.8 | Micrografias e DTG das emulsões para avaliar o efeito do diâmetro médio de gota na formação de hidratos. | 59 |
| 3.9 | Efeito do diâmetro médio de gotas na formação de hidratos de metano. | 61 |
| 3.10 | Efeito do diâmetro médio de gotas no volume de gás consumido. | 62 |
| 3.11 | Micrografias e DTG das emulsões para avaliar o efeito da parafina no diâmetro médio de gotas. | 64 |
| 3.12 | Efeito da concentração de parafina na formação de hidratos de metano. | 66 |
| 3.13 | Efeito da concentração de parafina no volume consumido de metano. | 67 |

Sumário

| | |
|---|-------------|
| Agradecimentos | i |
| Resumo | iii |
| Abstract | iv |
| Lista de Tabelas | vi |
| Lista de Figuras | viii |
| 1 Introdução | 16 |
| 1.1 Motivação | 16 |
| 1.2 Conceitos e estado da arte | 19 |
| 1.3 Objetivos | 36 |
| 2 Abordagem Experimental | 37 |
| 2.1 Equipamentos e reagentes | 37 |
| 2.2 Procedimentos experimentais | 46 |
| 3 Resultados e discussão | 49 |
| 3.1 Análise das emulsões | 49 |
| 3.2 Efeito da taxa de cisalhamento | 53 |
| 3.3 Efeito da temperatura de resfriamento | 56 |
| 3.4 Efeito do diâmetro médio de gotas | 58 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.5 | Efeito da parafina na formação de hidratos de metano | 62 |
| 4 | Conclusões | 69 |
| | Referências Bibliográficas | 71 |

Capítulo 1

Introdução

No capítulo introdutório, a Seção 1.1 apresenta a motivação para realização do trabalho, listando os principais problemas enfrentados e uma visão geral sobre o tema. A Seção 1.2 mostra o estado da arte, relatando as pesquisas mais importantes que serviram de base para nortear os experimentos e, por fim, a Seção 1.3 lista os objetivos da dissertação.

1.1 Motivação

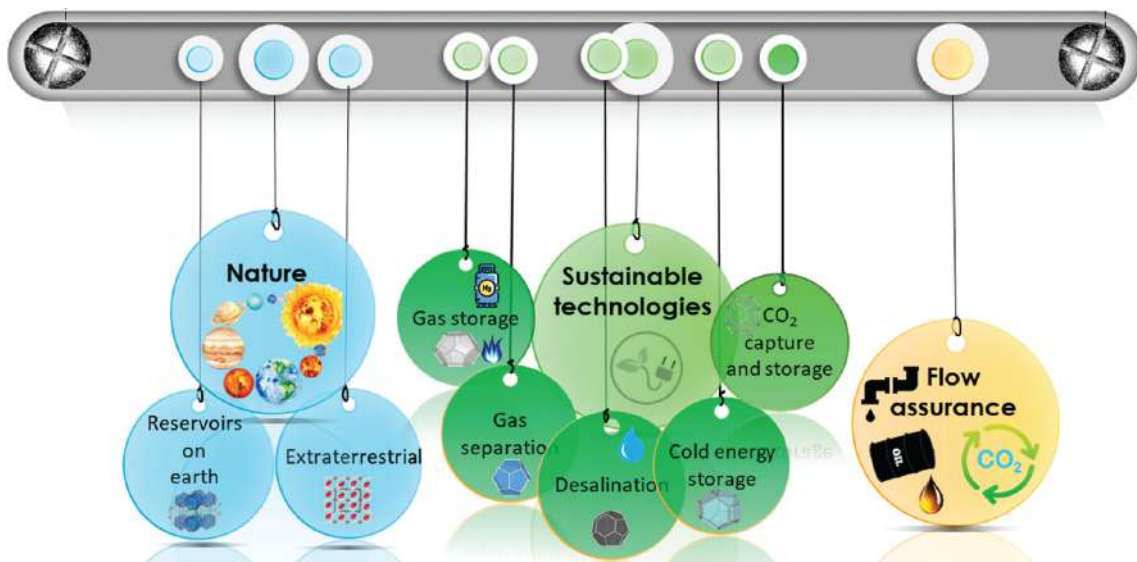
As reservas de petróleo descobertas no século XXI pelo Brasil colocam o país entre os maiores produtores do planeta. A Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) investe na ordem de bilhões de reais em exploração e produção petrolífera. Os poços de petróleo encontrados no país possuem altas temperatura e pressão, devido ao gás presente nessas camadas. Durante a extração do petróleo, o escoamento do óleo combinado com altas pressões, baixas temperaturas (já nas camadas inferiores do oceano, acima do poço) e os choques intensos com as paredes das tubulações, válvulas e cantos vivos, favorece a nucleação de cristais de hidratos, que são compostos sólidos onde moléculas de gás de baixo peso molecular são enclausuradas por moléculas de água, denominada molécula hospedeira (Sloan & Koh, 2008). Visualmente, esse sólido é

parecido com o gelo. Sua formação pode bloquear o fluxo de óleo, gerando grandes perdas financeiras para as indústrias.

Na acepção da palavra, hidrato é tudo aquilo que está hidratado, ou seja, que há água em sua composição. Logo, seres humanos são corpos hidratados. Já clatrato é um composto onde moléculas de uma substância são confinadas em cavidades formadas pela molécula hospedeira. Portanto, os compostos sólidos de moléculas de gás (por exemplo, metano) confinados em cavidades formadas pela água (moléculas hospedeira) são hidratos de clatratos. Na presente dissertação, utilizaremos simplesmente o termo hidratos.

Os hidratos de gás possuem uma vasta aplicação em diferentes setores. Como mostra a Figura 1.1 (Hassanpouryouzband et al., 2020), podemos destacar três grandes áreas de importância para o termo em questão: na natureza, tecnologias sustentáveis e garantia de escoamento.

Figura 1.1: Áreas de concentração das pesquisas envolvendo hidratos.



Fonte: Hassanpouryouzband et al. (2020)

Em relação a natureza, as mudanças climáticas que ocorrem no planeta ao longo das últimas duas décadas podem fazer com que gases perigosos escapem dos reservatórios

naturais, resultando em mudanças na química dos oceanos, podendo levar a um desequilíbrio na natureza (Hassanpouryouzband et al., 2020).

As Tecnologias Sustentáveis englobam a área de estudo onde a formação de hidratos é desejada. Para tal, utiliza-se promotores de hidratos, como tetrahidrofurano (THF) e ciclopentano (CP) para promover a nucleação. A área em questão possui aplicações em estoque e separação de gás, dessalinização etc (Hassanpouryouzband et al., 2020). Pesquisas recentes afirmam que se todo o carbono presente nos hidratos fosse convertido em energia, dobraria o total de recursos fósseis já descobertos (Follmann, 2015), o que justifica a afirmação de alguns autores ao tratar hidratos como a *energia do futuro*.

A Garantia de Escoamento é o tema crucial para a indústria do petróleo e gás, já que a formação de hidratos pode bloquear o fluxo nos oleodutos. Há altos investimentos no desenvolvimento de novas tecnologias e produtos para aumentar a eficiência na inibição dos hidratos. Tem-se três classes de inibidores de hidratos, são eles: Inibidores Cinéticos (ICs), Antiaglomerantes (AA) e os Inibidores Termodinâmicos (ITs) (Sloan & Koh, 2008), que serão discutidos com mais detalhes em sessões subsequentes.

A demanda por energia segue uma expectativa de aumento no longo prazo, mesmo diante de crises econômicas mundiais. Mesmo com incentivos e a popularização das energias renováveis, projeções indicam que mais de 74% da energia mundial continuará sendo proveniente de combustíveis fósseis até 2040, como petróleo, carvão e gás natural (EPE, 2016). Os hidratos de metano surgem como uma excelente alternativa para a produção de energia, pois estão concentrados em grandes volumes ao redor do mundo. No Brasil, estima-se sua presença na Foz do Amazonas e na Bacia de Pelotas na ordem de 12 tcm e 22 tcm (trilhões de metros cúbicos de gás), havendo ainda a possibilidade de encontrar reservas nas bacias de Campos, Espírito Santo e Cumuruxatiba (EPE, 2016).

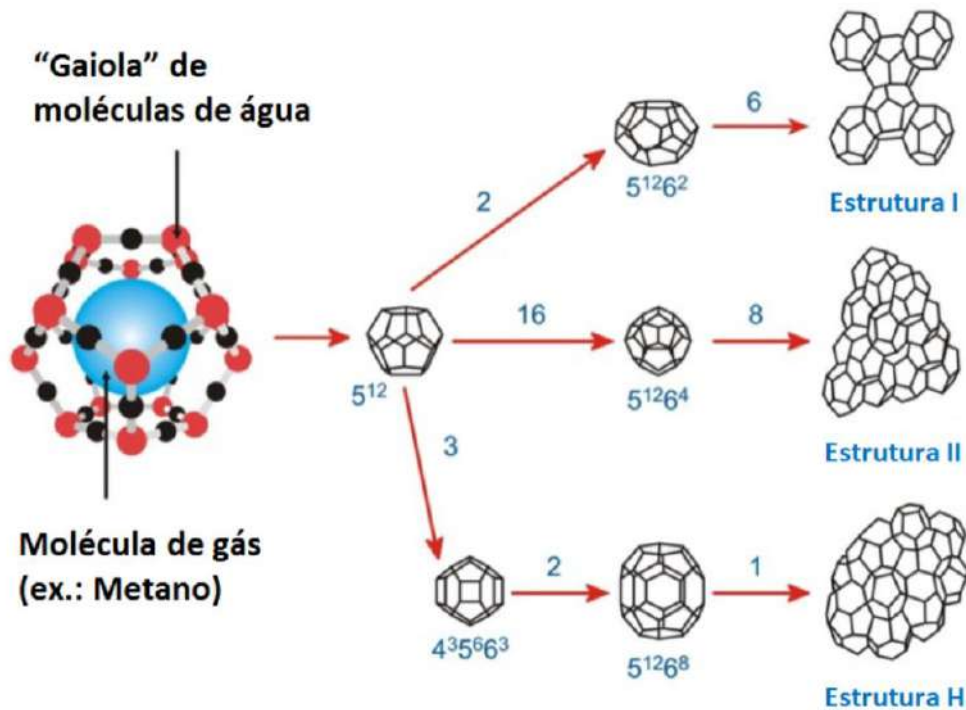
Com a projeção de subida na demanda por energia proveniente do petróleo, cresce

também a preocupação das indústrias petrolíferas, no caso brasileiro, da Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.), uma vez que maiores produções de petróleo aumentam as probabilidades de formação de hidratos.

1.2 Conceitos e estado da arte

Os hidratos são classificados de acordo com a distribuição das moléculas de água no cristal, formando sua estrutura (Figura 1.2), que consiste em moléculas de água alinhadas, ligadas por pontes de hidrogênio, formando um arranjo tridimensional, como uma gaiola, sendo que a molécula de gás é confinada em seu interior e estabiliza toda a estrutura (Carroll, 2020). Na indústria de petróleo e gás comumente são encontrados hidratos com estruturas dos tipos I e II, descobertos na década de 40, e uma terceira estrutura, mais incomum, chamada H, descoberta no Canadá na década de 80. Segundo Carroll (2020), os hidratos do tipo I são formados a partir dos gases metano, etano e dióxido de carbono. Eles consistem em gaiolas básicas com 46 moléculas de água, podendo ser dodecaedro (doze faces pentagonais) ou tetradecaedro (doze faces pentagonais e duas hexagonais). O tipo II possui como gases formadores nitrogênio, propano e isobutano; tendo 136 moléculas de água, com a gaiola podendo ser um dodecaedro (doze faces pentagonais) ou hexadecaedro (16 faces sendo doze pentagonais e quatro hexagonais). O tipo H, menos comum que os tipos I e II, para ser formado requer uma molécula pequena, como o metano, e um formador do tipo H, como ciclopentano, cicloheptano, tetrahidrofurano etc. Um cristal do tipo H é composto por 34 moléculas de água, com a estrutura podendo ser um dodecaedro (12 faces pentagonais), um dodecaedro irregular (seis faces pentagonais, três hexagonais e três faces quadradas) ou icosaedro irregular (poliedro com 20 faces, sendo doze pentagonais e oito hexagonais).

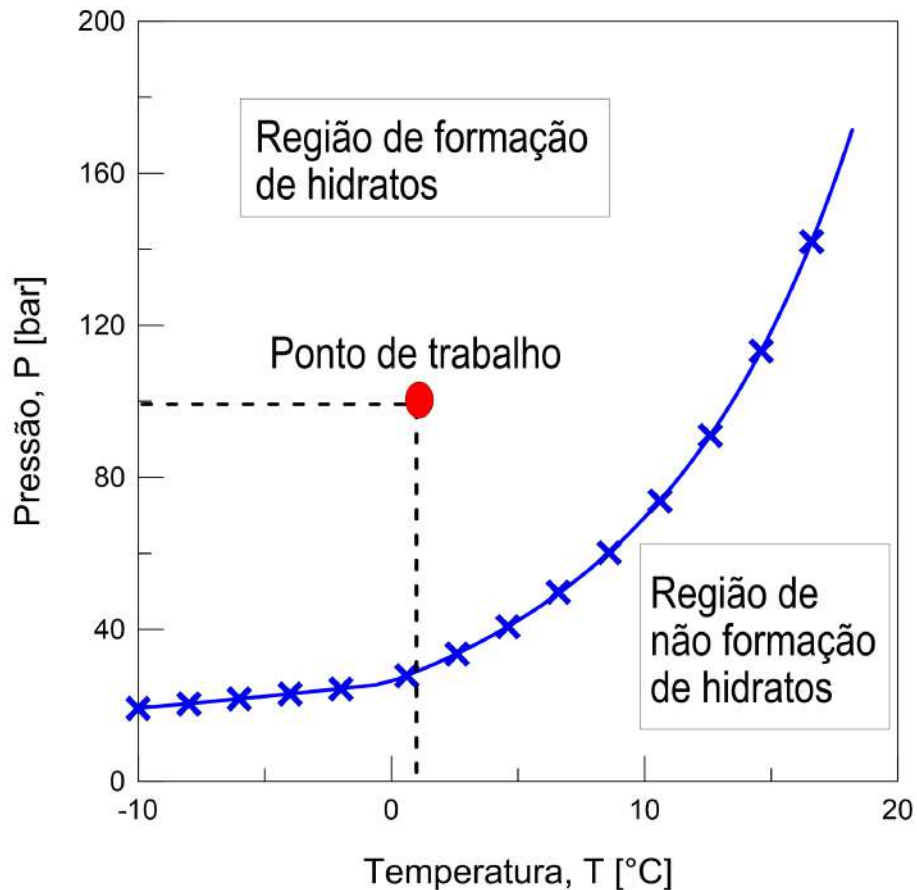
Figura 1.2: Diferentes estruturas descobertas dos hidratos.



Fonte: Sloan & Koh (2008).

A nucleação do hidrato é um fenômeno randômico, em que cristais de hidratos, em condições de baixa temperatura e alta pressão, crescem até atingir uma dimensão crítica (Sloan & Koh, 2008). Por vezes, os cristais podem se aglomerar e formar um sólido capaz de obstruir as tubulações de petróleo. A Figura 1.3 mostra a pressão *versus* temperatura do gás metano, ou seja, as condições termodinâmicas para haver formação de hidrato, na qual a linha azul representa a fronteira. Em regiões à esquerda da linha azul há uma zona onde a formação de hidratos é favorável. Quanto mais à esquerda da curva, mais facilmente ocorre a nucleação do cristal (dependendo também de outros fatores como taxa de deformação, fração de água etc). Por outro lado, à direita da curva é a região onde não há formação de hidratos. O ponto em vermelho é o ponto de trabalho dos experimentos da presente dissertação, com pressão de 100 bar e temperatura de 1 °C. O gráfico foi gerado com auxílio do programa CSMGem (*Colorado School of Mines Gibbs Energy Minimization*).

Figura 1.3: Curva de equilíbrio para formação de hidratos de metano com dados provenientes do *software* CSGem, ilustrando o ponto de trabalho da presente dissertação.



Fonte: Próprio autor.

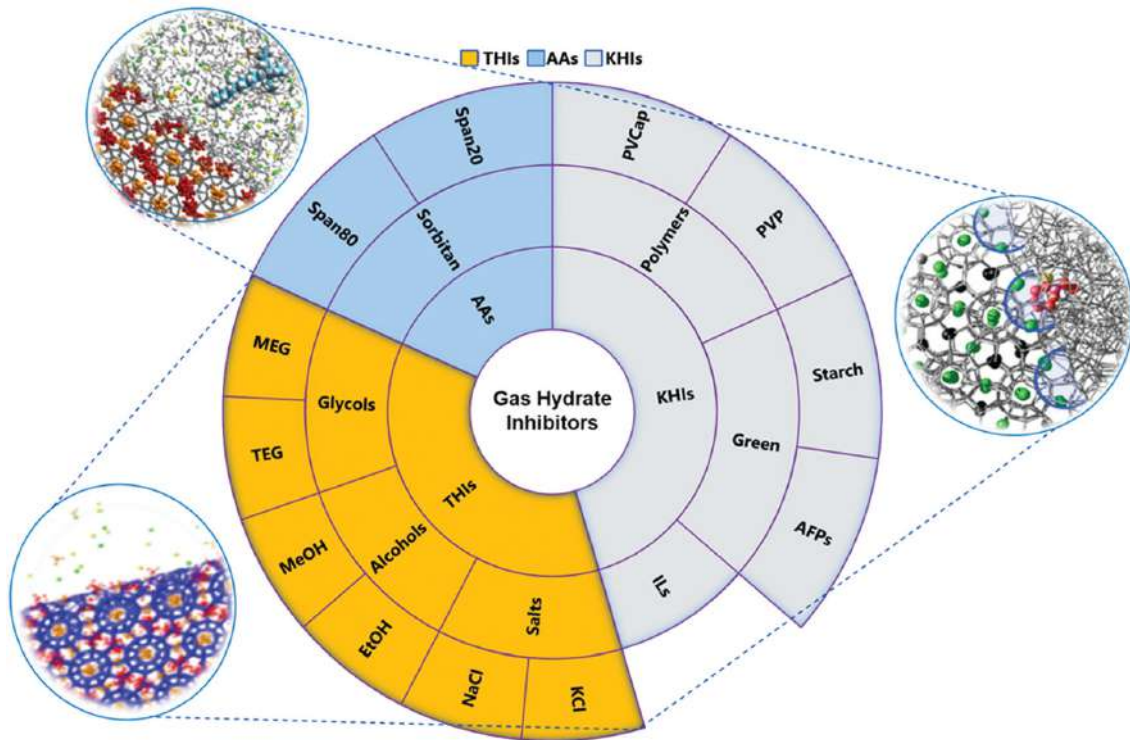
O primeiro relato de estudos com hidratos se deu no século XVIII, mais precisamente em 1778, quando Joseph Priestley percebeu a solidificação de alguns compostos em seus experimentos com dióxido de enxofre (SO_2) e água em baixas temperaturas (Makogon, 2010). Apesar de ter sido encontrado antes, Priestley não nomeou o fenômeno como hidrato, sendo o responsável por isso o químico inglês Sir Humphrey Davy que, no século XIX, reportou o hidrato de cloro ao perceber a formação de um sólido parecido com o gelo, porém, formado acima da temperatura de congelamento da água. Seu assistente, Michael Faraday, prosseguiu com os estudos de hidratos

de cloro e, em 1823, Faraday reportou pela primeira vez sua composição (Carroll, 2020).

No decorrer do século XIX, o hidrato ainda era um tema que despertava curiosidade no mundo científico, sendo reportados pequenos avanços, principalmente a descoberta de vários compostos formadores de hidratos bem como suas temperatura e pressão de formação. Nessa época, destacam-se dois pesquisadores franceses, Villard e de Forcrand, que mediram as condições de formação de hidratos de várias substâncias, incluindo alguns hidrocarbonetos como metano, etano e propano. Já no século XX, entre as décadas de 40 e 50, houve o primeiro avanço em termos de estrutura molecular (Carroll, 2020).

Com o aumento da produção de petróleo com o avançar do tempo e das tecnologias de exploração, os problemas envolvendo formação de hidratos e bloqueio de fluxo foram se ampliando, gerando preocupação por parte das indústrias e investimentos em pesquisa para, pelo menos, amenizar o inconveniente. Os principais e mais eficazes métodos para a prevenção de hidratos são reagentes químicos, podendo ser divididos entre Inibidores Termodinâmicos (THI) e Inibidores de Hidrato de Baixa-Dosagem (LDHI). A Figura 1.4, retirada de Hassanpouryouzband et al. (2020), ilustra as classes de inibidores mais usuais na literatura envolvendo hidratos, que são os Inibidores de Hidratos Termodinâmicos (THI), Antiaglomerantes (AA) e Inibidores de Hidratos Cinéticos (KHI).

Figura 1.4: Classe de inibidores de hidratos.



Fonte: Hassanpouryouzband et al. (2020)

Os inibidores termodinâmicos atuam modificando a curva de equilíbrio para formação de hidratos (Figura 1.3), ou seja, o gráfico é deslocado para regiões nas quais são necessárias maiores pressões e/ou menores temperaturas para que haja nucleação do cristal de hidrato. A Figura 1.4 ilustra vários exemplos desses inibidores. A classe dos glicóis compreende o monoetilenoglicol (MEG) e trietilenoglicol (TEG). Metanol (MeOH) e etanol (EtOH) compõem a classe dos álcoois. Por último temos os sais, compostos pelos cloretos de sódio (NaCl) e de potássio (KCl). Em relação ao custo-benefício, utiliza-se majoritariamente o metanol e o monoetilenoglicol. O metanol é injetado nas linhas de transmissão de gás, dissolvendo-se na água acumulada e evitando a formação de hidratos. Diante da toxicidade, alta inflamabilidade e fácil evaporação do metanol, é preferível utilizar os glicóis, substâncias com alto peso molecular e baixa volatilidade (Carroll, 2020). Os sais também são eficientes

inibidores termodinâmicos, porém, sua utilização é limitada devido a corrosão que podem causar nas tubulações. Em geral, uma das grandes desvantagens dos THI e que impedem sua utilização é a necessidade de altas quantidades dessas substâncias para deslocar a curva de equilíbrio efetivamente, o que, em sua maioria, é inviável economicamente.

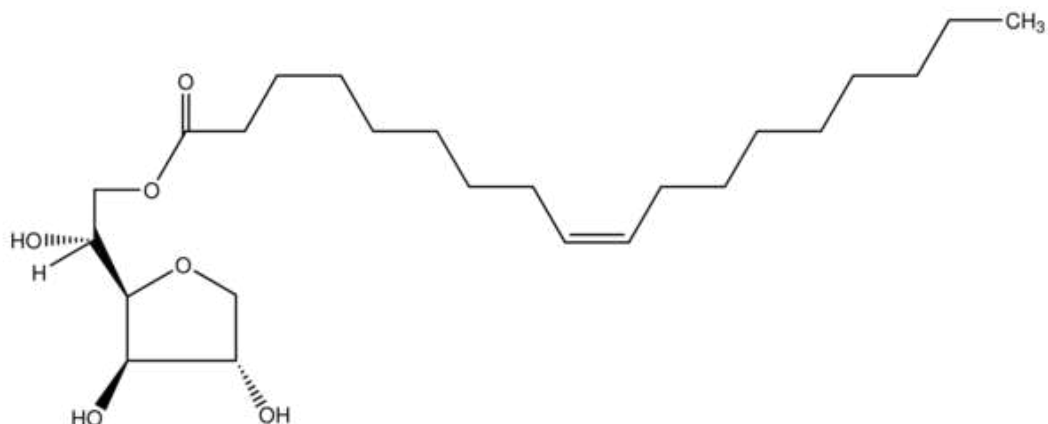
Os Inibidores de Hidratos de Baixa-Dosagem recebem esse nome devido ao fato de serem necessárias concentrações significativamente menores do que os Inibidores Termodinâmicos para dificultar a formação do hidrato (Sloan & Koh, 2008). Eles contemplam duas classes: Inibidores de Hidratos Cinéticos (KHI) e Antiaglomerantes (AA). Os Inibidores Cinéticos são polímeros com baixo peso molecular, solúveis em água, contendo partes hidrofóbicas e hidrofílicas que se ligam ao hidrato e à interface da água, retardando sua formação (Sloan & Koh, 2008). De fato, o hidrato não deixa de se formar, apenas o tempo de indução¹ é prolongado, tempo que pode ser suficiente para que o fluido transportado chegue ao seu destino. Como exemplo, mostrado na Figura 1.4, temos a classe dos polímeros com as substâncias Poli(n-vinilpirrolidona) (PVP) e o Poli(N-vinilcaprolactama (PVCap). Há também os chamados inibidores verdes, polímeros naturais que são melhores do ponto de vista ambiental, o que permite a sobrevivência de certos organismos durante períodos de inverno. Como exemplo, podemos citar a Proteína Anticongelante (AFPs) e o amido.

Os Antiaglomerantes são surfactantes solúveis em óleo que agem prevenindo o acúmulo de hidrato e, conseqüentemente, o bloqueio do fluxo nas tubulações. De fato, os AA não atuam para prevenir a formação de hidratos, como nos ICs. A formação se dá por finas partículas que não se aderem, mantendo-se dispersas na fase líquida hidrocarboneta, dando um caráter de uma pasta aos hidratos, permitindo seu transporte e não bloqueando os oleodutos (Carroll, 2020). Logo, para que os AA funcionem, um hidrocarboneto líquido precisa estar presente. Como exemplos de AA temos o Span80, utilizado na presente dissertação, e o Span20. Os asfaltenos

¹instante em que se observa a formação e o crescimento dos cristais de hidratos.

e as resinas, constituintes do petróleo, atuam como surfactantes naturais, podendo estabilizar as gotas de água ou as partículas de hidrato (Sandoval, 2019). A estrutura química do Span80 pode ser visualizada na Figura 1.5.

Figura 1.5: Estrutura química do antiaglomerante Span80.



Fonte: Sigma-Aldrich.

Em muitos estudos envolvendo formação de hidratos utiliza-se vários aparatos experimentais para investigar o fenômeno. Abordaremos dois sistemas principais: um contendo células de pressão acoplados a reômetro rotativo ou outro equipamento capaz de gerar mistura e também sistemas de tubulações fazendo a amostra escoar por esses tubos através de ciclos, conhecidos como *flowloops* ou ainda *pipelines*. Esses *flowloops* se aproximam mais da realidade, pois sua configuração permite simular condições operacionais mais pragmáticas, como diâmetro de tubulações, velocidades etc. No Brasil há um sistema de *flowloop* localizado em Atalaia/SE, ilustrado na Figura 1.6.

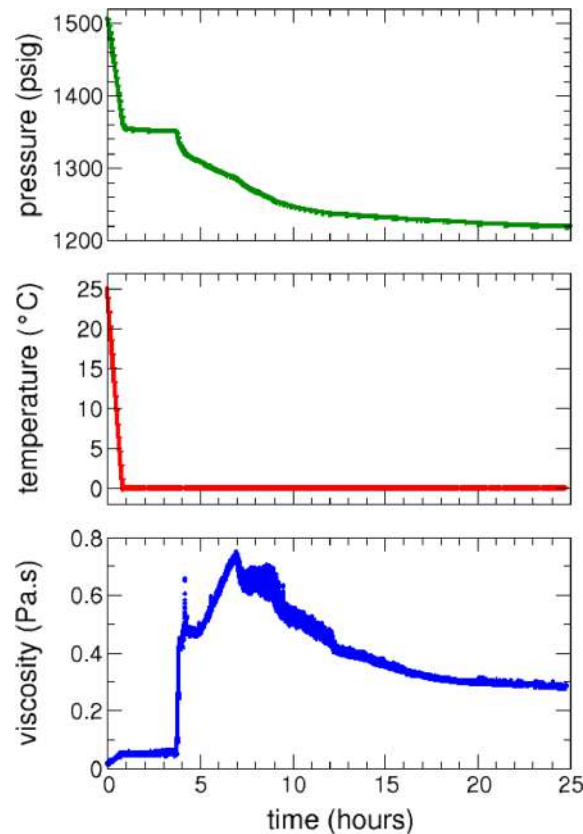
Figura 1.6: Sistema de *flowloop* pertencente a Petrobras, localizado em Atalaia/SE.

Fonte: Sandoval (2019)

Em geral, há três possibilidades para se detectar a indução de um cristal: um aumento na temperatura do sistema (devido a reação de formação ser exotérmica), uma queda na pressão e/ou um aumento abrupto na viscosidade. Porém, deve-se ter cuidado com essas abordagens, pois uma rampa de temperatura, de 25 °C para 1 °C, por exemplo, reflete em um aumento na viscosidade e queda na pressão devido as propriedades dos fluidos e não formação de hidratos propriamente dito. Estabilizada a temperatura de resfriamento do teste, um aumento abrupto na viscosidade e/ou queda na pressão pode ser considerada como o instante que inicia a formação dos cristais de hidratos, comumente chamado de tempo de indução. Esses comportamentos podem ser observados na Figura 1.7 (Webb et al., 2014), que mostra os

perfis de pressão, temperatura e viscosidade *versus* tempo. Nesse caso, os testes foram realizados com controle de temperatura.

Figura 1.7: Evolução da pressão, temperatura e viscosidade em testes com emulsão de água em óleo mineral saturada de metano.



Fonte: Webb et al. (2014)

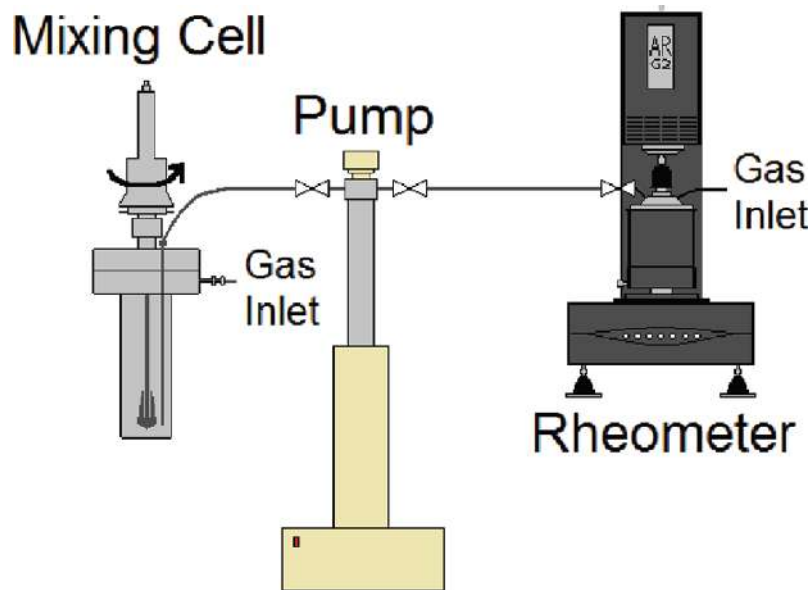
Em se tratando de hidratos de metano, inicialmente, destaca-se o estudo de Vysniauskas & Bishnoi (1983), que avaliou a cinética de formação e a taxa de vazão de metano ao variar temperatura e pressão utilizando um reator de agitação. Os testes mostraram que a taxa de consumo de metano aumenta com a rotação, por consequência do aumento da área superficial de contato entre a água e o gás, o mesmo comportamento observado com o aumento da pressão e diferentemente do aumento da temperatura de resfriamento, o que decresce a taxa de consumo de metano. O tempo de indução definido por Vysniauskas & Bishnoi (1983) é a diferença entre o

instante que ocorre o pico de viscosidade (nucleação do cristal de hidrato) e o tempo que a amostra atinge a temperatura de teste, mesmo procedimento abordado nesta dissertação. Dependendo do autor, essa definição pode ser diferente.

Englezos et al. (1987) utilizaram praticamente o mesmo aparato experimental que Vysniauskas & Bishnoi (1983), porém adicionando etano nos testes e utilizando água dupla-destilada como solvente. Seus objetivos eram parecidos: estudar a cinética de formação de hidratos e avaliar o consumo de gás, variando alguns parâmetros como temperatura, pressão e rotação. Observa-se que quanto maior a força motriz (pressão, temperatura e rotação) menor o tempo de indução. Uma estimativa importante realizada foi da área interfacial entre a água e o gás variando a rotação. Um aumento de 300 rpm para 450 rpm dobrou a área interfacial, o que favorece a nucleação de hidratos, pois haverá um aumento dos sítios de nucleação, uma vez que a molécula de gás se concentra nessa interface.

Um sistema próximo do utilizado na presente dissertação foi usado por Webb et al. (2012a), consistindo em um reômetro rotativo, um injetor de gás na célula de mistura e uma bomba para transportar o fluido para a célula de pressão (Figura 1.8). Os autores utilizam a geometria cilindros concêntricos e uma célula de mistura para preparar a emulsão e bombear diretamente para a célula de pressão. O consumo de metano se dá majoritariamente nas primeiras 4 horas de dissolução, indicando uma pressão constante após esse tempo (o que indica saturação da emulsão). Um fenômeno preponderante para a formação de hidratos é o aumento da viscosidade, sendo justificado por Webb et al. (2012a) devido a três fatores: a criação de sólidos a partir das gotas de água emulsificadas; pela diminuição do metano da fase óleo para a formação de hidrato (causada pelo aumento da viscosidade da pasta de hidrato) e devido a aglomeração das partículas de hidrato, aumentando a viscosidade.

Figura 1.8: Sistema contendo reômetro rotativo e células de pressão e mistura.



Fonte: Webb et al. (2012a).

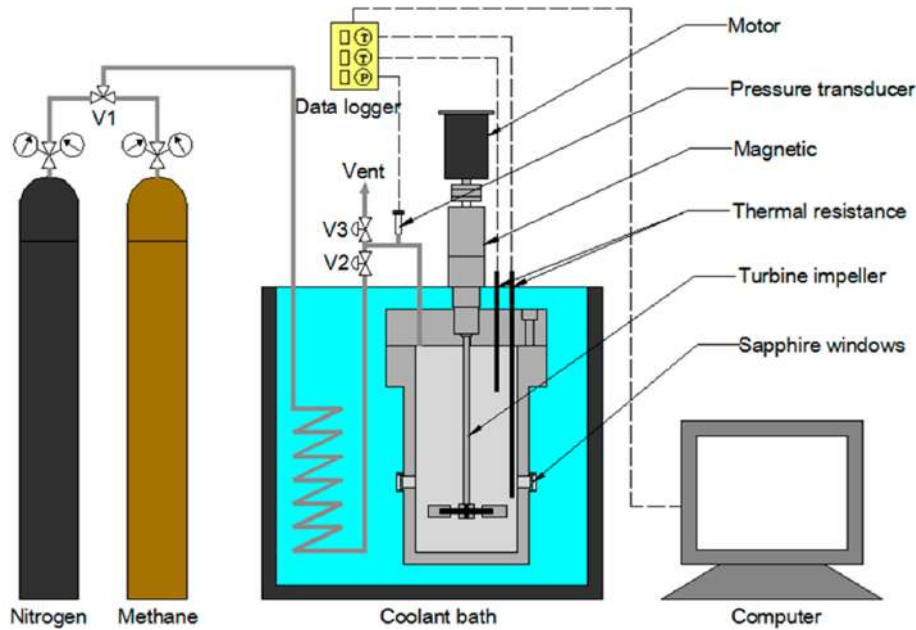
Utilizando o mesmo sistema descrito anteriormente, Webb et al. (2012b) estudou a reologia dos hidratos ao variar taxa de deformação, frações de água e sal e temperatura de resfriamento. Com o aumento da temperatura de resfriamento, há um consequente aumento do tempo de indução devido a redução da força motriz. Em relação a fração de água, o tempo de indução é reduzido para frações de até 40% de água nas emulsões, deixando claro o caráter randômico da nucleação de hidratos. A queda na viscosidade após o pico inicial de formação se dá pelo líquido intersticial liberado, o que reduz a fração de volume efetivo das partículas.

Sistemas contendo água, dodecano e metano também foram estudados por Webb et al. (2013), através de análises reológicas das pastas de hidrato, utilizando reômetro rotativo e célula de pressão. Uma de suas conclusões é que altas taxas promovem a formação de hidratos mais rapidamente, devido ao aumento da interação entre gotas, hidratos e gás. Um parâmetro importante determinado pelos autores foi a taxa de conversão, quantificando o quanto de água foi convertida em hidrato.

Mu et al. (2014) analisaram a formação de hidratos de metano utilizando emulsões de água, óleo diesel e surfactante/antiaglomerante em reator de alta pressão e um sistema de agitação magnético. Eles conduziram os testes sem o controle constante da pressão, o que indica que durante a formação de hidrato há uma queda acentuada dela. Ao avaliar o tempo de indução, os autores notaram que ele aumenta com a diminuição da pressão inicial do sistema, sendo observado o efeito contrário no caso da temperatura do teste, mantendo a rotação constante. Também foi estudada a taxa de crescimento do hidrato, diretamente relacionada ao consumo de metano, o que indica que essa taxa aumenta com o aumento da pressão inicial e diminuição da temperatura na célula, consequência da elevação da força motriz do sistema.

Li et al. (2015) avaliaram a formação de hidratos e o consumo de gás utilizando uma célula de pressão submersa em um fluido refrigerante e acionada por um motor externo (Figura 1.9). Os materiais utilizados foram: metano, decano e água bidestilada. Em geral, o aumento da rotação e a diminuição da temperatura de teste reduzem o tempo de indução (exceto nos testes com rotação de 1100 rpm e 269,15 K). Em relação ao consumo de metano, observou-se que quanto maior o diâmetro médio de gotas, maior o número de mols de metano consumido, tendência também observada com o aumento da taxa de agitação e a diminuição da temperatura.

Figura 1.9: Sistema composto por célula de pressão e motor externo para testes de formação de hidratos.



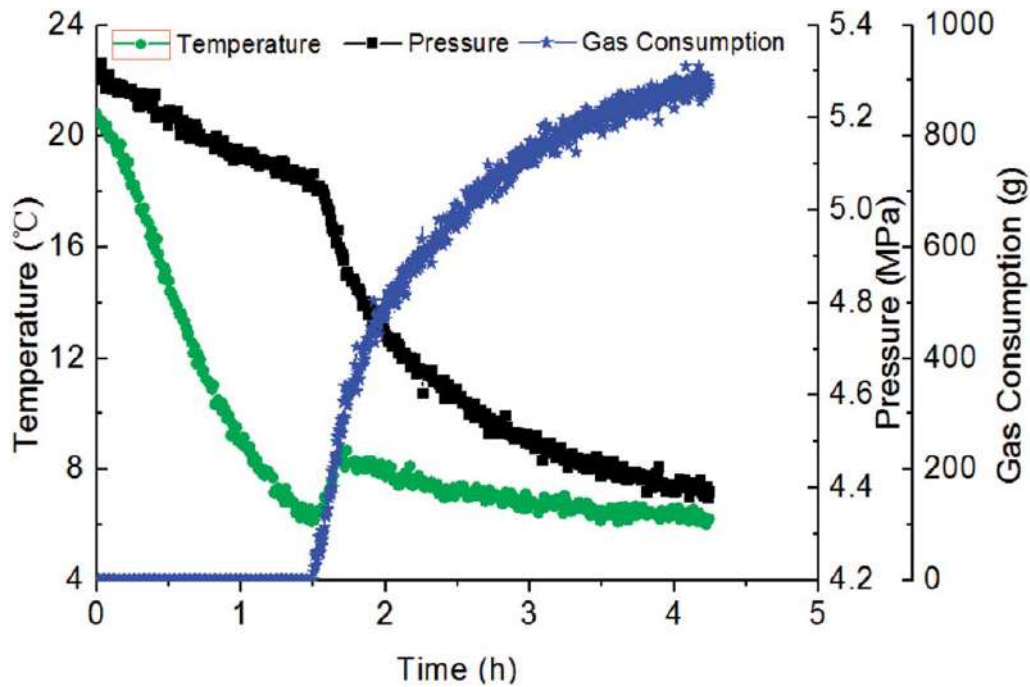
Fonte: Li et al. (2015).

Lv et al. (2015) utilizaram água deionizada, óleo diesel e gás natural para avaliar o tempo de indução em um sistema de escoamento (*flow loop*), concluindo que com a diminuição da temperatura de resfriamento há uma diminuição do tempo de indução. Em relação a vazão mássica, quanto maior esta, maior o tempo de indução (a partir de determinado valor de vazão).

Utilizando do mesmo sistema descrito em Lv et al. (2015), o consumo de gás natural foi mensurado em testes reológicos com emulsões de água em óleo diesel por Lv et al. (2018). A Figura 1.10 ilustra os perfis de temperatura (círculo verde), pressão (quadrado preto) e consumo de gás (estrela azul) *versus* tempo. Por ser um processo exotérmico, fica claro que a formação de hidratos aumenta substancialmente a temperatura, ao passo que há uma queda na pressão. Nota-se também um aumento no consumo de gás durante a nucleação do hidrato. Os testes mostram que, em emulsões com 30% de água (a mesma utilizada nesta dissertação), quanto maior a

velocidade do fluxo, menor o consumo de gás. Já para frações menores de água, observa-se o oposto. Em relação a temperatura de resfriamento, quanto menor esta, maior o volume de gás natural consumido.

Figura 1.10: Tendência da pressão, temperatura e consumo de gás com o tempo.



Fonte: Lv et al. (2015).

Charin & Sum (2017) fizeram estudos comparativos entre o óleo mineral e o querosene como fase contínua em emulsões com água deionizada, utilizando reômetro de alta pressão e uma mistura dos gases metano e propano. Nesse caso, o óleo mineral possui vantagens do ponto de vista da garantia de escoamento por ter viscosidade maior, o que dificulta a mobilidade das partículas e, em altas taxas, pode evitar a aglomeração dos hidratos, reduzindo sua viscosidade relativa.

Sandoval et al. (2018) utilizaram o mesmo aparato experimental da presente dissertação, ao avaliar a formação de hidratos de dióxido de carbono utilizando emulsões de água em petróleo. Ao variar a temperatura inicial de dissolução do gás, não houve mudanças significativas no perfil de viscosidade, nem no tempo de indução.

Notou-se que ao aumentar a taxa de deformação, o tempo de indução é reduzido, devido ao crescimento da área de contato entre as moléculas de água e petróleo.

Lee et al. (2019) realizaram experimentos com reagentes parecidos com o da presente dissertação: emulsões de água em óleo mineral e metano como gás formador de hidratos. Seu objetivo era avaliar o efeito de emulsificantes biodegradáveis atuando como antiaglomerantes. O estudo mostra que o risco de obstrução reduz com o uso de Span80.

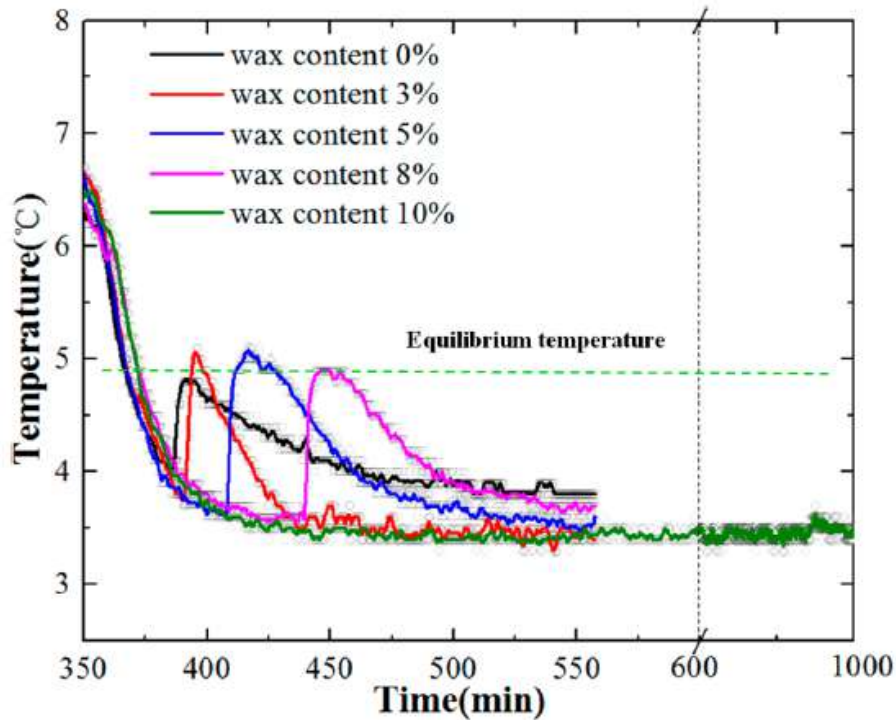
A partir daqui, trabalhos utilizando emulsões contendo particulados terão uma atenção especial, mais especificamente as ceras de parafina (aqui relatado apenas como parafina). No trabalho de Gao (2008) são demonstrados os problemas que envolvem a formação de hidratos em conjunto com a deposição de parafina, pois com o escoamento do petróleo, a temperatura cai abaixo da Temperatura de Aparecimento dos Cristais (WAT), gerando riscos ainda maiores do bloqueio de oleodutos, devido a menor mobilidade do fluido.

Raman & Aichele (2017) investigaram o efeito de uma série de partículas usadas para estabilizar emulsões na presença e ausência de parafina além do uso do surfactante Span80. Em alguns testes, os materiais utilizados foram os mesmos da presente dissertação: óleo mineral leve, parafina, Span80 e água deionizada. Nesse sistema, a presença da parafina promoveu a formação de hidratos, ao passo que utilizando outros materiais estabilizadores de emulsões, a observação foi contrária, sendo concluído que a parafina não serve como sítio de nucleação de hidratos. As emulsões na presença de parafina se caracterizaram com gotas menores, aumentando área de contato interfacial entre a água e o óleo.

Zheng et al. (2017) realizaram experimentos utilizando dióxido de carbono (CO_2), água deionizada, óleo diesel e parafina com distribuição em peso molecular de carbono próxima da usada na presente dissertação. A análise para formação de hidratos foi feita de acordo com a temperatura, ou seja, o tempo de indução é determinado pelo pico de temperatura devido ao fato da formação de hidratos ser um processo

exotérmico, conforme já mencionado. A Figura 1.11 ilustra um gráfico de temperatura *versus* tempo para diferentes concentrações de parafina (de 0% a 10 %). Com o aumento da concentração de parafina, houve aumento correspondente no tempo de indução, possivelmente devido a um revestimento das gotas de água pelas ceras, podendo reduzir os sítios de nucleação e, ainda, a nucleação cruzada, dando à parafina um caráter inibidor de hidratos.

Figura 1.11: Variação da temperatura durante o processo de formação de hidratos na presença de parafina.

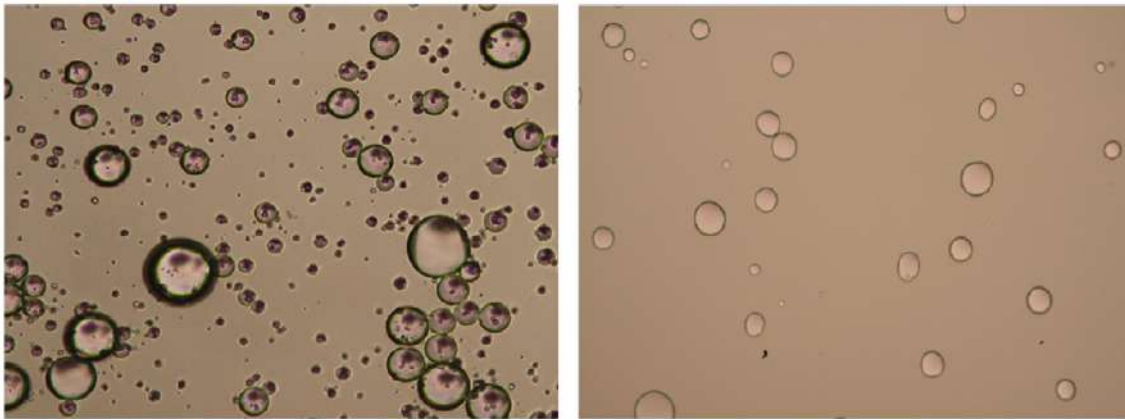


Fonte: Zheng et al. (2017).

Ma et al. (2017) analisaram a adsorção da parafina na interface água-óleo, por meio de microscopia e utilizando emulsões de óleo mineral, água, surfactante Span80 e parafina com distribuição em peso molecular de carbono na faixa de C_{28} a C_{41} . Conclui-se que a junção de parafina com surfactante pode gerar um efeito sinérgico de forma que os cristais de parafina são adsorvidos na interface água-óleo, sendo que

a quantidade de parafina adsorvida pode aumentar à medida que a temperatura é decrescida. A Figura 1.12 mostra a microscopia de uma emulsão com 20% de fração de água, 5% de parafina, a uma temperatura acima da WAT (Temperatura de Aparecimento de Cristais). A imagem esquerda refere-se a emulsão com 0,0189% de Span80 e a imagem da direita sem surfactante. Nota-se que a emulsão na presença de Span80 possui gotas com um revestimento na interface água-óleo.

Figura 1.12: Micrografia do efeito da parafina nas emulsões de água em óleo mineral (à esquerda com Span80 e à direita sem Span80).



Fonte: Ma et al. (2017).

De posse de um reômetro para medidas reológicas, Shi et al. (2018) utilizaram óleo mineral, água deionizada, parafina e gás natural para avaliar a formação de hidratos. Conclui-se que a adição de parafina prolonga o tempo de indução, porém há um valor máximo para o qual esse efeito é observado, pois quanto mais parafina é adicionada, menor o tamanho médio de gota, acarretando em um aumento da área interfacial água-óleo e, conseqüentemente, aumentando os sítios de nucleação.

Diante dos trabalhos analisados, percebe-se que alguns parâmetros possuem algumas tendências conhecidas, como taxa de cisalhamento, temperatura de resfriamento e pressão. O diâmetro médio de gotas é um fator pouco explorado pelos autores e entender a sua influência tanto no volume de gás consumido e formação de hidratos

auxiliará a entender alguns comportamentos. Além disso, estudos com parafina são mais recentes e ainda não possuem uma base sólida na literatura acerca do seu efeito na nucleação dos cristais de hidratos, o que é importante para as indústrias petrolíferas já que a parafina é um constituinte do petróleo.

1.3 Objetivos

Conforme visto na Seção 1.2, alguns fatores que impactam a formação de hidratos estão consolidados na literatura, como agitação, pressão, temperatura etc. Há uma lacuna nos estudos de hidratos, que envolve os próprios constituintes do petróleo, como a parafina. Estudar suas consequências na cinética de formação de hidratos de metano auxiliará na compreensão do fenômeno e poderá servir de base para estudos subsequentes.

O presente trabalho investiga a formação de hidratos de metano utilizando emulsões estáveis de água em óleo mineral a altas pressões e baixas temperaturas. Inicialmente, estuda-se alguns parâmetros como: taxa de cisalhamento, temperatura de resfriamento e diâmetro médio de gota. Por fim, é analisado o efeito da parafina na formação de hidratos. São analisados o perfil de viscosidade, o tempo de indução e o volume de metano consumido durante os testes. Para isso, utiliza-se um reômetro rotativo e uma célula de pressão para simular um ambiente pressurizado.

Capítulo 2

Abordagem Experimental

Neste capítulo, discutiremos todos os procedimentos de pré-teste. A seção 2.1 apresenta os equipamentos e reagentes, além do sistema de pressão utilizado. A seção 2.2 detalha todas as etapas de preparo da emulsão e realização dos testes.

2.1 Equipamentos e reagentes

Um reômetro rotativo foi o equipamento utilizado para medir as propriedades reológicas dos fluidos. O modelo do instrumento é o HAAKE MARS II, da Thermo Fisher Scientific, que possui um controle interno de tensão, ou seja, impõe-se uma tensão e, por consequência, mede-se a deformação. A maioria dos reômetros rotativos são controladores de tensão. Conectado ao reômetro, há um controlador de temperatura modelo Phoenix II, utilizado para manter a temperatura da amostra constante ou variando linearmente por meio de rampas de temperatura. O fluido utilizado pelo controlador contém uma mistura de 50% de água deionizada e 50% de monoetilenoglicol para não haver congelamento em testes com temperaturas abaixo do ponto de congelamento da água (0 °C).

Para simular os efeitos de altas pressões em reservatórios de petróleo, utiliza-se uma célula de pressão modelo D400/300, da Thermo Fisher Scientific, com capacidade

de suportar uma pressão de até 400 bar, mais do que suficiente para o presente trabalho. A célula de pressão é vedada à fuga do gás pela fixação de 6 parafusos na parte superior, aplicando um torque de 70 Nm em cada parafuso. Logo, o contato para que o rotor interno consiga atingir as taxas de cisalhamento impostas é realizada via magnetismo, induzida pela rotação do rotor externo. A geometria (rotor interno) escolhida para os testes foi o rotor de palhetas Vane FL25/93, da Thermo Fischer Scientific, pelo fato de alcançar maiores taxas de mistura, vital para estudar o fenômeno da formação de hidratos. A Figura 2.1, meramente ilustrativa, mostra a célula de pressão conectada ao reômetro durante um teste.

Figura 2.1: Célula de pressão conectada ao reômetro durante um teste.



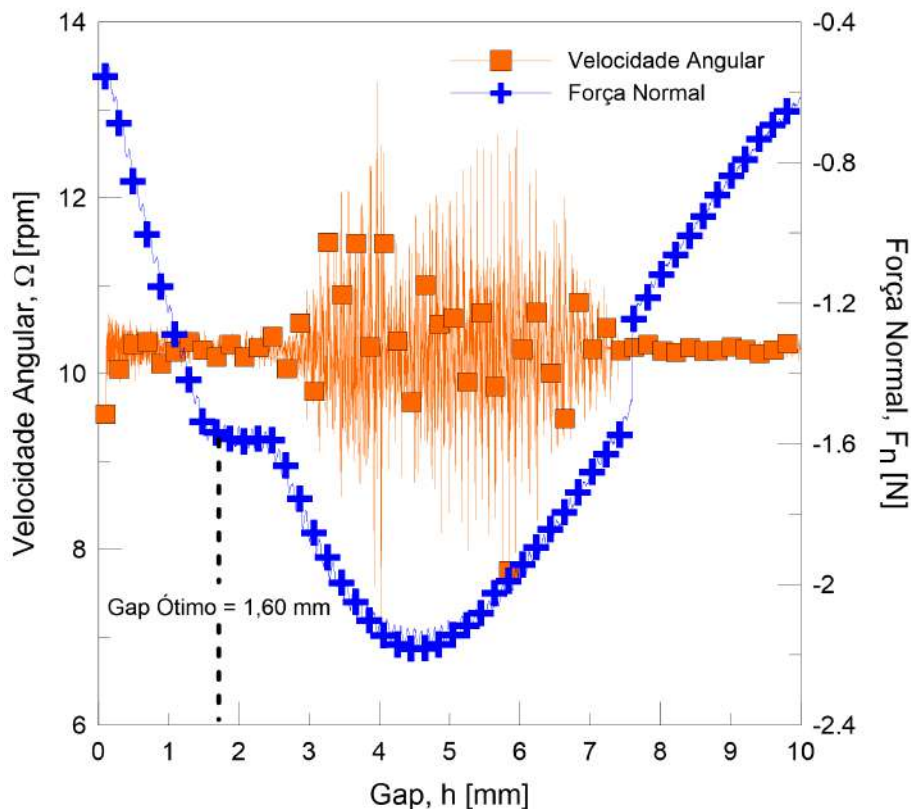
Fonte: Sigma-Aldrich.

Conforme orienta o manual do fabricante da célula de pressão (Thermo Fischer Scientific), antes do início de cada teste, são realizados alguns procedimentos para calibrar a célula de pressão: automático zero, *gap* ótimo, teste de inércia e MSC. O automático zero é o ponto onde o ímã externo toca a parte superior da célula de pressão. Deve ser certificado de que o rotor realmente encosta na superfície, pois

ao determinar o primeiro parâmetro da calibração de forma errada, todos os outros serão afetados.

O *gap* é definido como a folga axial entre o ímã externo e a célula de pressão. Essa folga pode variar ao longo do tempo porque as propriedades dos ímãs podem mudar devido às influências térmicas e mecânicas, logo sua medição frequente é necessária. O teste consiste em induzir o rotor externo a fazer uma varredura dessa folga, desde 0,1 mm até 10 mm em baixas rotações. É gerado um gráfico relacionando a folga com a velocidade angular e a força normal, ilustrado pela Figura 2.2. O *gap* ótimo é determinado para a menor variação possível da velocidade angular, que coincide com o ponto onde a força normal se torna aproximadamente constante. Com a geometria vane FL 25/93, o *gap* ótimo determinado foi de 1,60 mm.

Figura 2.2: Teste para determinação do gap ótimo.



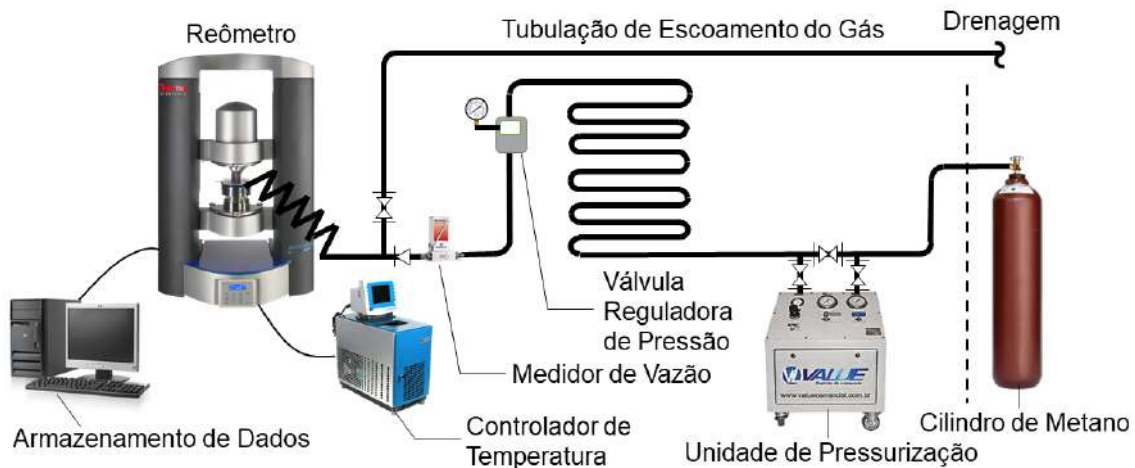
Fonte: Próprio autor.

Após a determinação do *gap* ótimo, é necessário definir a inércia da geometria, que determina a força necessária que o equipamento precisa realizar para movimentar a geometria. Essa força está relacionada ao peso e formato da geometria. Esse valor é então descontado dos testes que são realizados. O teste é realizado impondo uma rotação à geometria até alcançar o equilíbrio.

O Controle de Micro Tensões (MSC) é realizado após a determinação do *gap* ótimo e o teste de inércia. Devido às imperfeições mecânicas microscópicas em rolamentos, o atrito gerado nunca será completamente constante ao longo de uma revolução. Com isso, esse ruído periódico pode interferir nos dados, principalmente em amostras de baixa viscosidade. Esse atrito dependente da posição angular pode ser determinado utilizando o MSC, realizado sob baixas velocidades angulares.

Projetou-se um sistema de pressão para gases com capacidade de suportar altas pressões, da ordem de 400 bar. As tubulações foram feitas de aço inoxidável e instaladas pela TecFlux, empresa representante da *Swagelok* no Brasil. O sistema atual conecta um cilindro de metano localizado na casa de gases, do lado externo do laboratório, até o local de testes, por tubulações que passam por uma unidade de pressurização, fornecida pela Value. Após a pressurização, o gás circula por serpentinas, que foram projetadas para armazenar um volume suficiente de metano para manter a taxa de fornecimento constante durante os testes. O gás então passa pelo medidor de vazão modelo F-111B, da empresa Bronkhorst e, finalmente, chega até a célula de pressão no reômetro, que é conectado ao controlador de temperatura. Após o fim do teste, o metano remanescente é drenado pelo sistema de exaustão. A Figura 2.3 ilustra o sistema descrito.

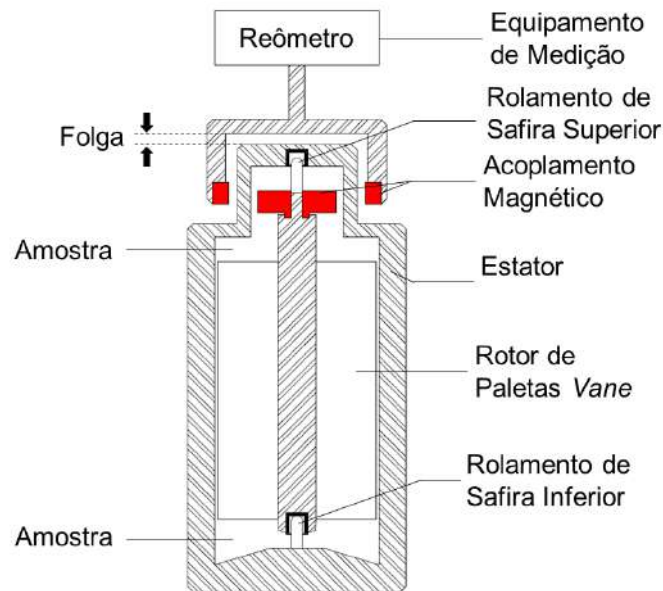
Figura 2.3: Sistema de pressão para testes de formação de hidratos, localizado no Laboratório de Reologia da UFES.



Fonte: Próprio autor.

A geometria (ou rotor) escolhida para os testes foi a de palhetas *vane*, modelo FL 25/93, da Thermo Fisher Scientific, com diâmetro de 25 mm e altura da aleta de 93 mm. A razão pela escolha é que essa geometria possui um maior poder de mistura que outras geometrias, como cilindros concêntricos por exemplo, além de evitar o deslizamento. A desvantagem é que medidas reológicas ficam comprometidas, uma vez que devido a geometria, é provável a formação de vórtices secundários durante os testes. A Figura 2.4 mostra um esquema do rotor acoplado na célula de pressão. A região descrita como *Folga* é o *gap* ótimo explicado anteriormente. Os rolamentos de safira superior e inferior suportam e guiam a geometria. A parte em vermelho ilustra o material magnético utilizado para transmissão do torque do rotor externo para a geometria.

Figura 2.4: Desenho esquemático da geometria de paletas acoplada a célula de pressão.



Fonte: Próprio autor.

A fim de caracterizar e analisar a estabilidade das emulsões, utilizou-se um microscópio óptico, utilizando fonte de luz refletida e um aumento máximo de 40x, para micrografias das gotas de todas as emulsões e para determinar a Distribuição do Tamanho de Gotas (DTG). O conjunto pode ser visualizado na Figura 2.5 e foi fornecido pela Pax-it. Após a microscopia, a foto é tratada digitalmente e refinada para contagem e dimensionamento das gotas através do software Vision Assistant, da fabricante National Instrument.

Figura 2.5: Microscópio óptico utilizado para micrografias das emulsões.



Fonte: Próprio autor.

Os experimentos foram feitos com emulsões de água deionizada e óleo mineral na proporção de 30/70% em volume, respectivamente. Devido às tensões superficiais das substâncias, elas não se emulsionam, sendo necessário a utilização de um produto que seja capaz de reduzi-las, fazendo com que as moléculas de água e óleo se emulsionem. A substância utilizada foi o Monooleato de Sorbitano, comercialmente conhecido como Span80, um surfactante não iônico com propriedades antiaglomerantes solúvel em óleo. A Tabela 2.1 mostra todos os reagentes utilizados na presente dissertação e a numeração de referência no site do fabricante.

Tabela 2.1: Reagentes utilizados nos experimentos.

| Reagente | Fabricante | Fórmula Química |
|--------------------------|------------------|--|
| Metano (99,5% de pureza) | White Martins | CH ₄ |
| Óleo Mineral | Sigma-Aldrich | - |
| Água Deionizada | Êxodo Científica | H ₂ O |
| Span 80 | Sigma-Aldrich | C ₂₄ H ₄₄ O ₆ |
| Parafina | Sigma-Aldrich | - |

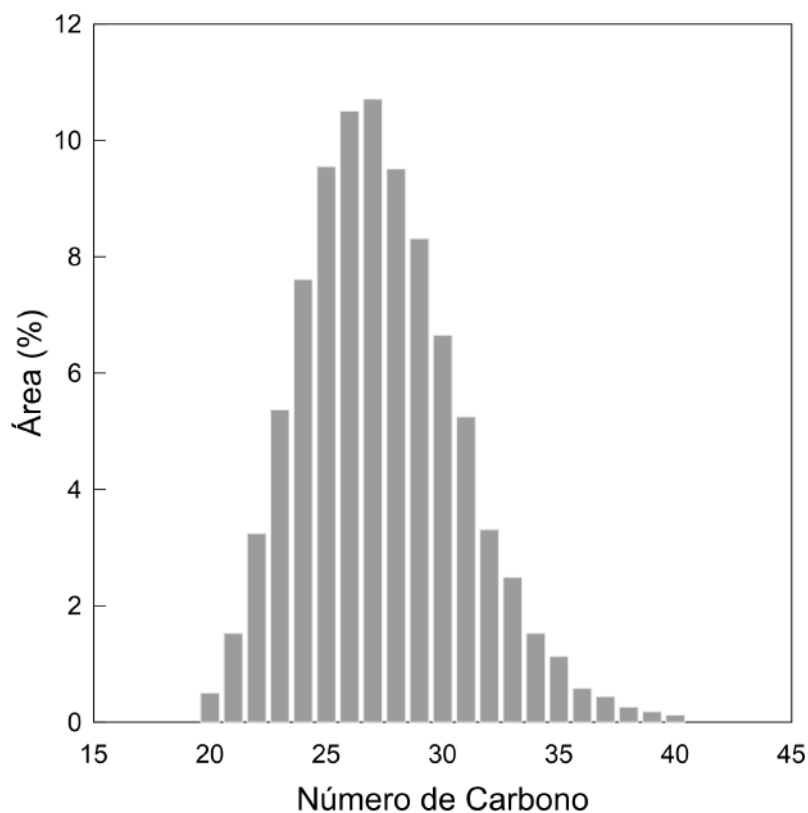
Fonte: Próprio autor.

Para caracterização da parafina, é necessário realizar a distribuição em peso molecular de carbono, que é uma quantificação da porcentagem de cada número de carbono presente na amostra de parafina. Para isso, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa, com apoio do Laboratório de Petróleo (Labpetro) da Ufes, que permite analisar diversos componentes de uma amostra. O princípio da técnica é inserir a amostra (no nosso caso, parafina) em um injetor a alta temperatura. A amostra, solubilizada, é transportada por um gás chamado de *gás de arraste*. O transporte é feito através de um tubo de separação chamado de *coluna*, onde os componentes da parafina serão separados. Para realizar a quantificação, uma parafina padrão deve ser injetada no equipamento como referência. O tempo de retenção da parafina padrão e a área são comparados com a amostra e utilizados para determinar a distribuição em peso molecular de carbono.

Primeiramente, a amostra foi solubilizada em hexano para obter uma solução de concentração de 5 mg/mL e uma alíquota de 1 μ L foi injetada no Cromatógrafo a Gás acoplado à Espectrometria de Massas (CG-EM). A análise foi realizada usando

um CG modelo 7890B e um EM modelo 5977A MSD, ambos da fabricante americana Agilent. A temperatura do injetor foi de 290 °C. Os compostos foram separados em uma coluna do tipo HP-5 (30 m × 0,32 mm, espessura do filme 0,25 μm) e o hélio foi usado como gás de arraste sob um fluxo constante de 1 mL/min. A temperatura do forno começou em 40 °C, seguido de um aumento para 310 °C a 10 °C/minuto e permanecendo nessa temperatura por 10 minutos, totalizando 37 minutos. Os componentes foram identificados usando padrões de referência de n-parafinas (C₂₀, C₂₄ e C₂₈) e o banco de dados NIST (*National Institute of Standards and Technology*). A Figura 2.6 ilustra o gráfico de área (%) versus número de carbono, representando a área de amostra correspondente a cada número de carbono. É possível notar que os principais componentes da parafina são alcanos normais com uma faixa de números de carbono entre C₂₃ e C₃₁, podendo classificá-la como hidrocarboneto de cadeia longa (Fitroturokhmah et al., 2019). Além disso, parafinas dessa natureza podem ser chamadas de macrocristalinas, por cristalizarem sob a forma de agulhas ou placas hexagonais (Pimentel, 2012).

Figura 2.6: Distribuição de número de carbono da parafina.



Fonte: Próprio autor.

2.2 Procedimentos experimentais

Para se obter emulsões estáveis e padronizadas, segue-se rigorosamente as seguintes etapas:

1. Com auxílio de uma balança digital de precisão de 0,01 g, mede-se as massas de óleo mineral e água deionizada, separadamente;
2. Por se tratar de pequenas quantidades, o Span80 é pesado utilizando uma balança digital de 0,0001 g de precisão e adicionado gota a gota diretamente no óleo mineral pesado, para não haver perdas significativas de massa nas paredes do recipiente utilizado, um becker;

3. Como o Span80 é solúvel em óleo, a mistura é levada ao agitador magnético para completa homogeneização por 15 minutos a 450 rpm;
4. A água deionizada é adicionada lentamente a mistura óleo mineral + Span80 e então inicia-se o processo de preparo da emulsão, utilizando um homogeneizador ULTRA-TURRAX[®] T25 digital, da fabricante IKA[®], por 3 minutos a 12.000 rpm;
5. Após a agitação, aguarda-se 10 minutos com a emulsão estática para estabilizar as partículas e a temperatura. Então, é retirada uma gota e colocada em uma lâmina de vidro para análise microscópica;
6. O volume compatível com a geometria é inserido na célula de pressão e é aplicado um torque de 70 N.m nos 6 parafusos para fixação, a fim de evitar vazamentos. A partir daqui, inicia-se procedimentos de calibração do reômetro, que serão descritos em seções subsequentes.

Após o preparo da emulsão, caracterização e calibração da célula de pressão, o tubo flexível que liga o sistema de pressão à célula de pressão é conectado e, então, pressuriza-se utilizando o metano, gás de trabalho. Majoritariamente, os testes foram conduzidos a uma taxa de cisalhamento de 80 s^{-1} , pressão de 100 bar e temperaturas de aquecimento e resfriamento de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Para a etapa de dissolução do gás, são necessárias 4 horas para a completa dissolução do metano na emulsão. Em sequência, é realizado uma rampa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para $1 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Ao atingir a temperatura de trabalho, o teste é mantido nessas condições por no máximo 20 horas ou até não haver mais consumo notável de gás.

Após a finalização dos testes, a célula é despressurizada e higienizada. Os dados são coletados, tratados em planilha eletrônica (Microsoft Excel) e graficados utilizando o *software* Grapher 8. Não necessariamente todos os testes seguiram essas etapas, pois alguns desses parâmetros foram variados para estudar seu efeito (temperatura de resfriamento, taxa de cisalhamento etc). Por exemplo, nos estudos da influência

da parafina, houve pequenas adaptações. A taxa de cisalhamento foi alterada de 80 s^{-1} para 60 s^{-1} , pois assim há maior defasagem na formação dos fenômenos, dando margem para maiores discussões. Outras mudanças importantes foram na temperatura de dissolução do gás (de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para $40 \text{ }^\circ\text{C}$, para evitar precipitação de parafina nessa etapa) e na rampa de temperatura, que passou para 2 horas, de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ para $1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Capítulo 3

Resultados e discussão

Este capítulo apresenta os resultados dos testes e uma discussão acerca deles. A Seção 3.1 aborda a análise microscópica das emulsões e repetibilidade dos testes para formação de hidratos. Em seguida, varia-se alguns parâmetros para avaliar seu efeito na formação de hidratos, como: taxa de cisalhamento (Seção 3.2), temperatura de resfriamento (Seção 3.3), diâmetro médio de gotas (Seção 3.4) e concentração de parafina (Seção 3.5)..

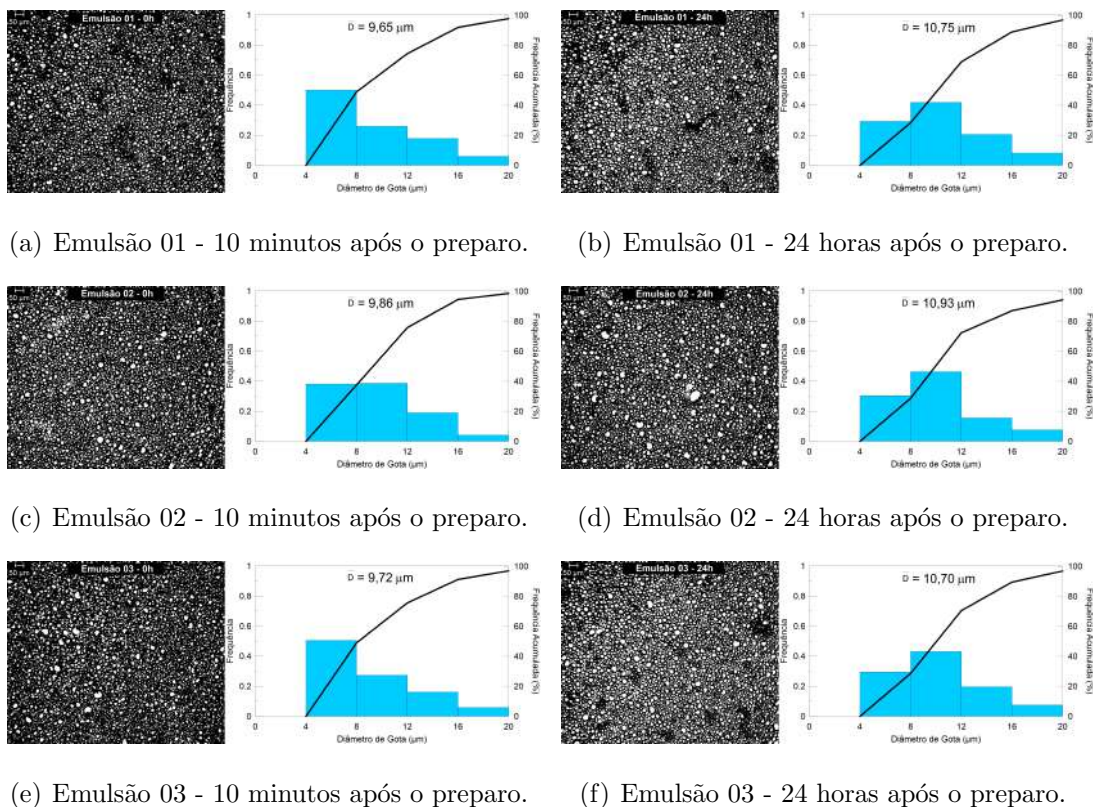
3.1 Análise das emulsões

Conforme citado por Charin & Sum (2017), a formação de hidratos é favorecida por meio de emulsões estáveis. Para isso, dois fatores são importantes para obedecer a estabilidade: não ocorrer decantação da amostra, ou seja, separação de fases, e os histogramas das DTG devem ter uma variação pequena. Essa variação vai depender do intervalo de tempo entre as análises. Em nossos estudos, os testes possuem um limite de aproximadamente 20 horas de duração, logo as emulsões devem obedecer a esses fatores por esse tempo, no mínimo. Usaremos o diâmetro médio de gota para fazer essa análise.

A Figura 3.1 ilustra três emulsões de 30% de água deionizada em 70% de óleo

mineral e 0,50% em peso de Span80. As Figuras 3.2(a), 3.2(c) e 3.2(e) referem-se a micrografia das três diferentes emulsões 10 minutos após o preparo. Já as Figuras 3.2(b), 3.2(d) e 3.2(f) são micrografias das mesmas emulsões 24 horas após o preparo. À esquerda de cada imagem estão as micrografias e à direita as DTG. As micrografias iniciais foram realizadas após as emulsões atingirem 25 °C. Uma gota é retirada para análise utilizando o microscópio apresentado na seção anterior.

Figura 3.1: Micrografias e DTG das emulsões para teste de repetibilidade e estabilidade.



Fonte: Próprio autor.

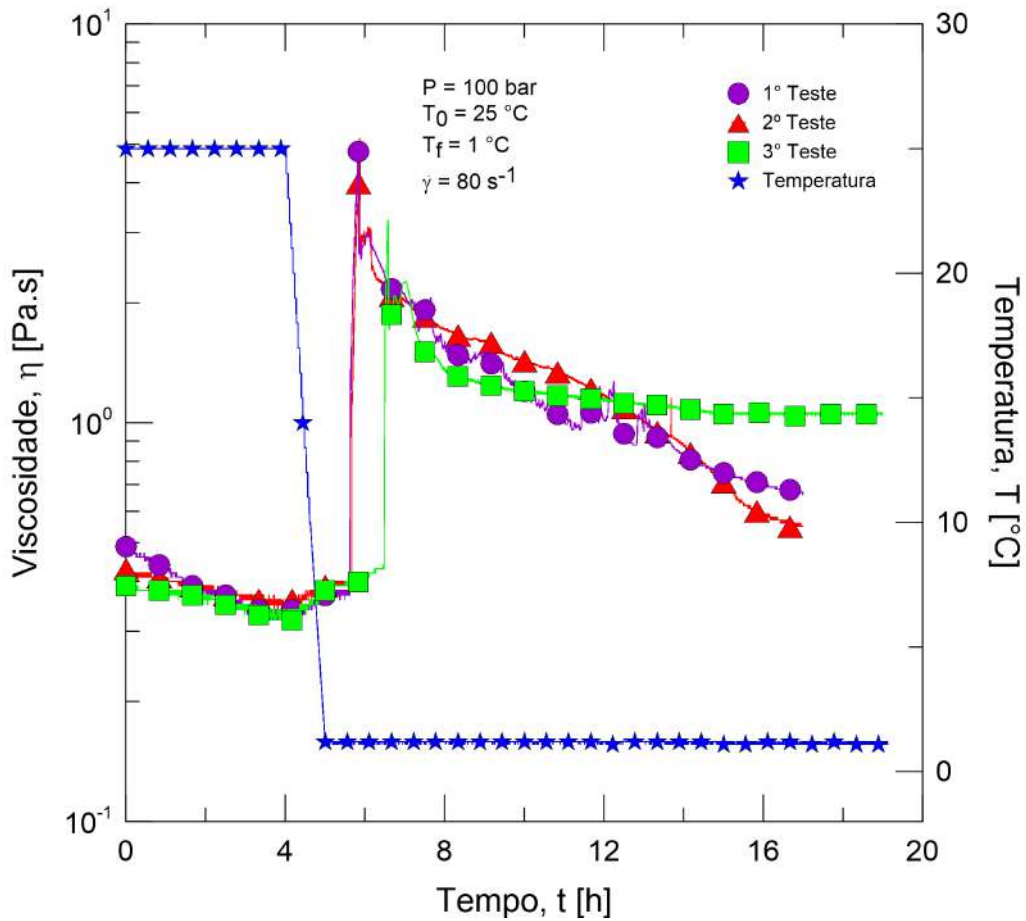
Em relação as imagens, 10 minutos após o preparo, a maior diferença entre os diâmetros médio de gotas foi de $0,21 \mu\text{m}$, correspondendo um aumento de 2%, o que mostra que as emulsões são bem reproduzidas com o método proposto. Analisando as DTG, após 24 horas, infere-se que o maior aumento do diâmetro médio de gotas foi de

1,10 μm referente a emulsão 01 (Figuras 3.2(a) e 3.2(b)) representando um aumento de aproximadamente 11%. Devido à complexidade das variáveis envolvidas, pode-se afirmar que as emulsões possuem repetitividade e que uma variação microscópica de 1 μm não interfere nos resultados. Para intervalos maiores de tempo, foi observado decantação das emulsões.

A fim de se verificar o quão confiável são os experimentos, foram feitos três testes com os mesmos parâmetros: $P = 100 \text{ bar}$, $\dot{\gamma} = 80 \text{ s}^{-1}$, geometria de palhetas (*vane*) e as mesmas faixas de temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ na etapa de dissolução do gás (T_0) e $1 \text{ }^\circ\text{C}$ para formação de hidrato (T_f). As emulsões são do tipo água-em-óleo, contendo 30% de água e 70 % de óleo mineral. Via de regra, todos os testes foram realizados com os mesmos parâmetros descritos anteriormente. As exceções serão informadas no decorrer da dissertação. Os resultados serão apresentados por meio de gráficos de viscosidade e temperatura *versus* tempo (escala logarítmica), e volume de metano consumido e temperatura *versus* tempo (escala linear). A temperatura é representada pela simbologia estrela azul. Os perfis de viscosidade e volume de metano consumido são mostrados com símbolos círculo roxo, triângulo vermelho e quadrado verde.

Conforme mencionado em capítulos anteriores, o tempo de indução é determinado no instante em que há um crescimento abrupto das medidas de viscosidade. A Figura 3.2 apresenta os perfis de viscosidade para os três testes de repetibilidade. Os tempos de indução foram de 38, 40 e 89 minutos para o 1^o (círculo roxo), 2^o (triângulo vermelho) e 3^o testes (quadrado verde), respectivamente. Uma diferença de 51 minutos entre eles, que corresponde a pouco mais de 4% do tempo total de teste.

Figura 3.2: Perfis de viscosidade para teste de repetibilidade.

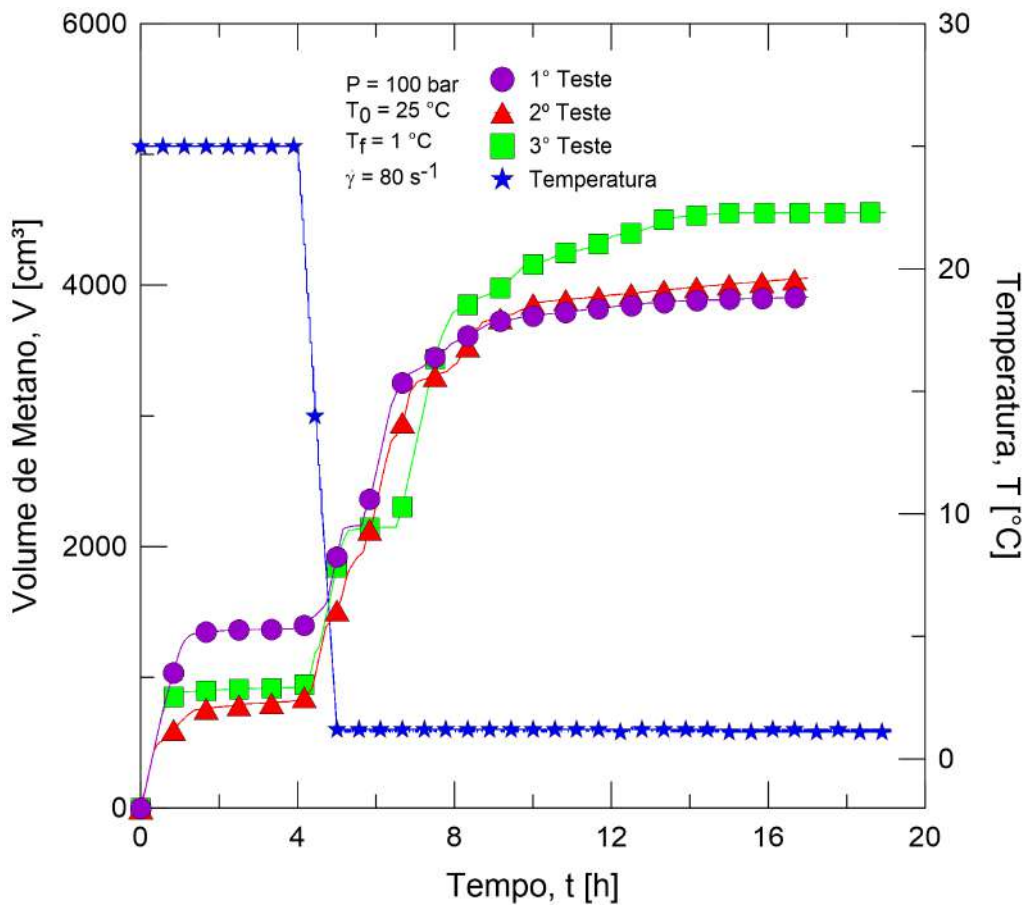


Fonte: Próprio autor.

A Figura 3.3 mostra o consumo de gás durante o teste, ou seja, a vazão requerida de metano. Os dados fornecidos pelo medidor de vazão informa uma taxa instantânea da vazão. É necessário um tratamento em planilha eletrônica para apresentar os resultados em formato integral do volume de metano consumido durante os testes. Percebe-se que a etapa inicial de 4 horas para dissolução do gás a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é suficiente para a saturação da emulsão, já que a partir de, aproximadamente, 2 horas de teste o consumo é praticamente nulo. Durante a rampa de temperatura há um crescimento abrupto do volume de gás na célula devido ao resfriamento, já que o volume da célula e a pressão são constantes. Um ponto importante a se observar é que no instante

em que ocorre a formação de hidrato há também um pico, dessa vez de consumo de gás. Ou seja, temos dois parâmetros para determinar o momento da formação de hidrato: picos de viscosidade e consumo de gás, conforme visto em capítulos anteriores. Analisando as Figuras 3.2 e 3.3, e considerando as complexidades do sistema e das variáveis envolvidas, atesta-se que os testes são repetitivos.

Figura 3.3: Perfis de consumo de metano para teste de repetibilidade.



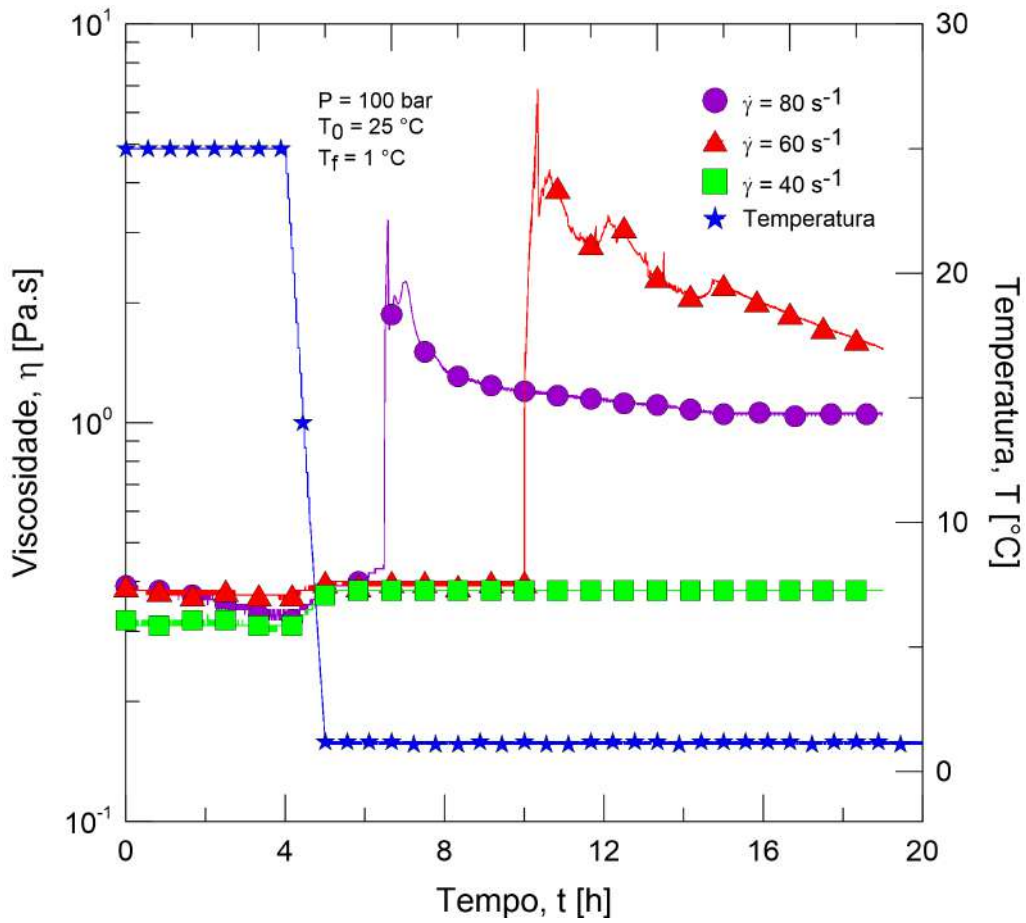
Fonte: Próprio autor.

3.2 Efeito da taxa de cisalhamento

Os testes anteriores foram necessários para avaliar a confiabilidade do método e dos equipamentos, pois subentende-se que testes com os mesmos parâmetros, utilizando

os mesmos procedimentos e equipamentos, devem apresentar perfis de viscosidade semelhantes. A seguir, serão apresentados alguns resultados já consolidados na literatura. A Figura 3.4 ilustra o efeito da taxa de cisalhamento, variando de 40 s^{-1} (quadrado verde) para 60 s^{-1} (triângulo vermelho) e 80 s^{-1} (círculo roxo). O único teste que não houve formação de hidratos foi o de 40 s^{-1} , devido ao fato da movimentação entre as partículas ser reduzida pela baixa taxa de cisalhamento, não sendo suficiente para nuclear o cristal de hidrato. Já com os testes formadores, a diminuição da taxa de cisalhamento aumentou o tempo de indução de 40 minutos (80 s^{-1}) para 5 horas (60 s^{-1}), aproximadamente. Isso ocorre pois, sob altas taxas de cisalhamento há um aumento da área de contato entre a água e o óleo, favorecendo a formação de hidratos, uma vez que a movimentação da emulsão é intensificada pela elevação da taxa de cisalhamento.

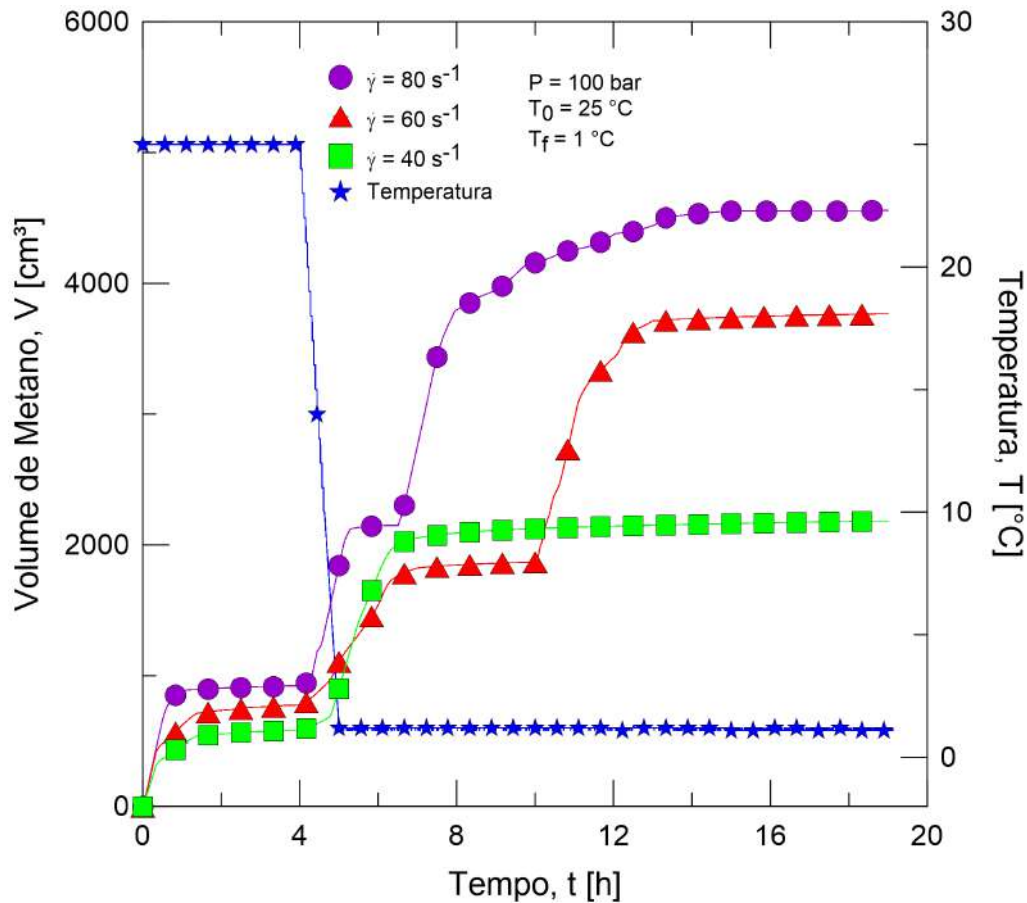
Figura 3.4: Efeito da taxa de cisalhamento na formação de hidratos.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 3.5 ilustra o volume consumido de metano durante os testes, variando a taxa de cisalhamento. Tanto na etapa de dissolução do gás como na etapa de resfriamento, o volume consumido cresce com a taxa de cisalhamento. Ao aumentar a movimentação entre as partículas, a difusão das moléculas de metano é intensificada. Observa-se também que o consumo total segue a mesma tendência, sendo que para os testes de 40 s^{-1} , 60 s^{-1} e 80 s^{-1} , o volume de gás consumido foi de 2.280 cm^3 , 3.855 cm^3 e 4.568 cm^3 , respectivamente.

Figura 3.5: Efeito da taxa de cisalhamento no volume de gás consumido.



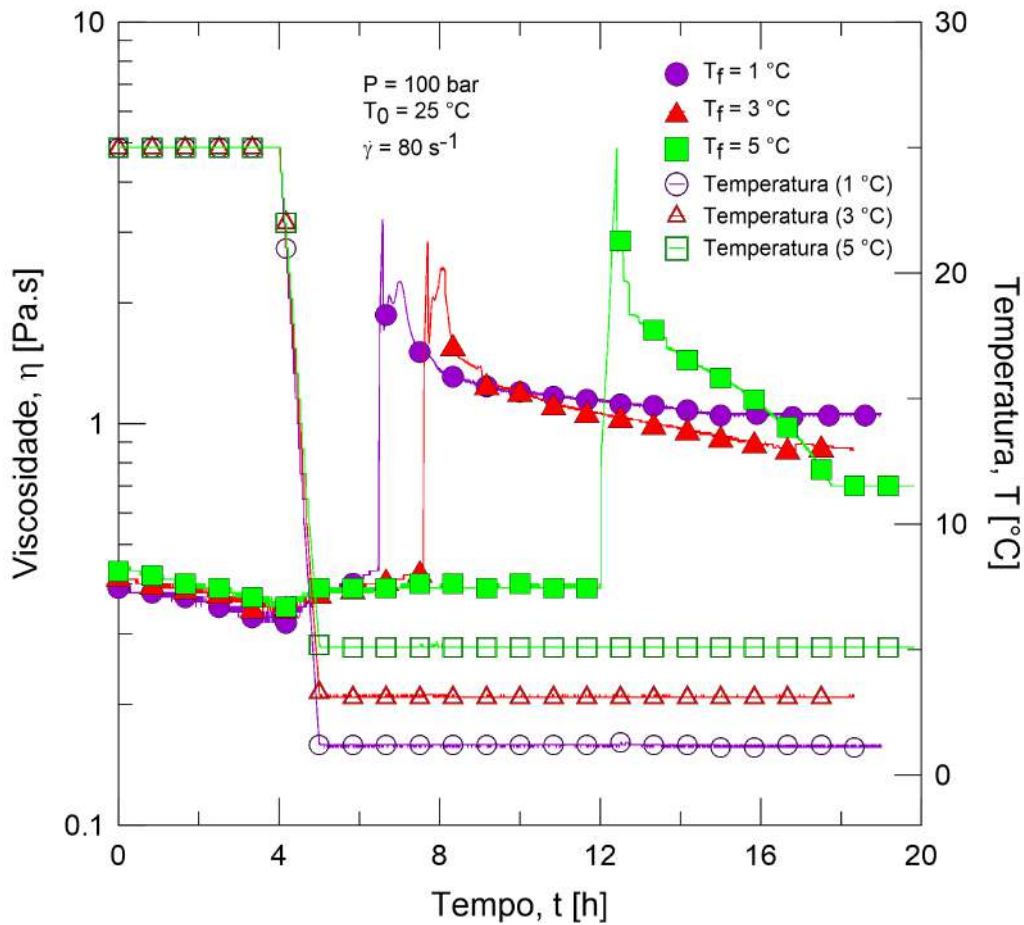
Fonte: Próprio autor.

3.3 Efeito da temperatura de resfriamento

A temperatura é uma das forças motrizes para formação do hidrato, ou seja, é uma das propriedades que impulsionam a nucleação do cristal. A Figura 3.6 mostra testes variando temperatura de resfriamento. Nesse caso, diferentemente do usual, temos três rampas de temperatura, iniciando de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para: $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (círculo vazio roxo), $3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (triângulo vazio vermelho) e $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (quadrado vazio verde). Observa-se que o aumento da temperatura de resfriamento provoca um retardo na indução do cristal. Um aumento de $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para $3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eleva o tempo de indução em quase 2

horas. Aumentando para 5 °C, o tempo de indução eleva em aproximadamente 7 horas, em comparação ao teste com 1 °C de resfriamento. Percebe-se ainda que a viscosidade final dos testes decresceu com o aumento da temperatura, atestando o que se encontra na literatura.

Figura 3.6: Efeito da temperatura de resfriamento na formação de hidratos.

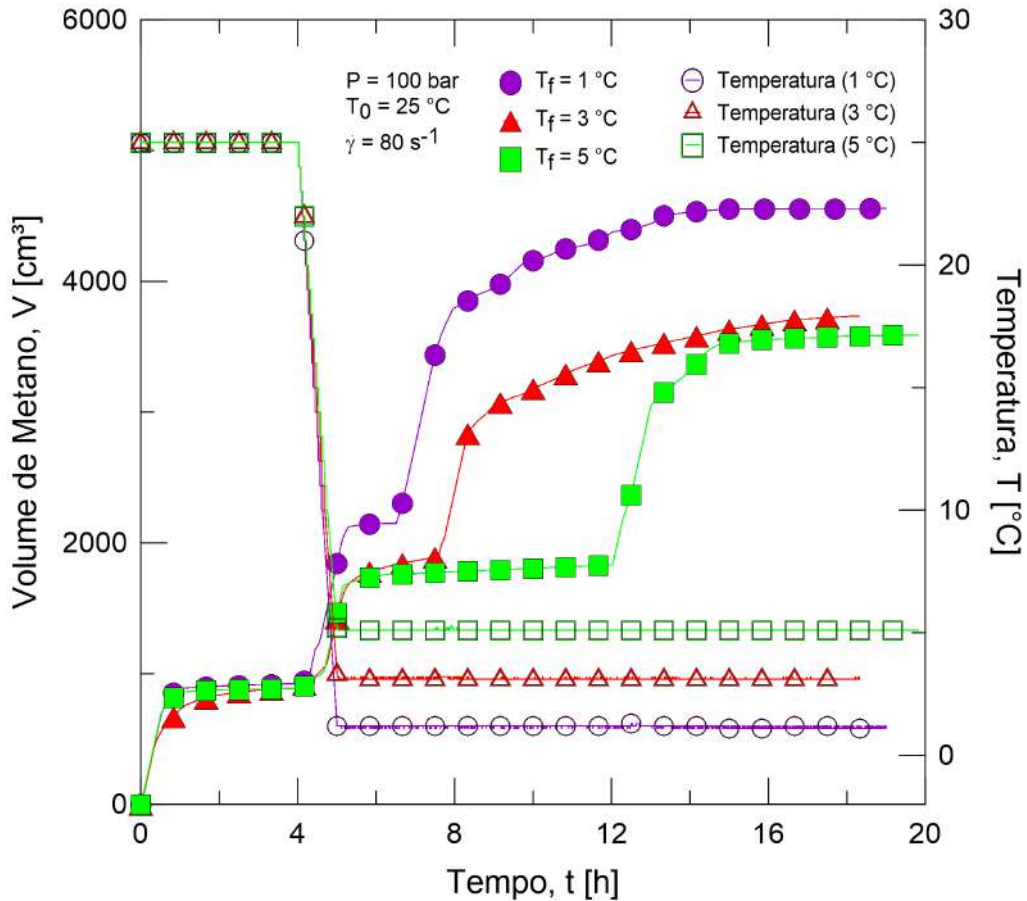


Fonte: Próprio autor.

A Figura 3.7 mostra o volume de metano consumido durante os testes variando a temperatura de resfriamento. Observa-se que o consumo de gás foi maior com a diminuição da temperatura de resfriamento: 4.568 cm³ para $T_f = 1 \text{ °C}$, 3.756 cm³ para $T_f = 3 \text{ °C}$ e 3.646 cm³ para $T_f = 5 \text{ °C}$. Conforme mencionado anteriormente, a temperatura é uma das forças motrizes para induzir o hidrato e isso está atrelado

ao fato do consumo ser maior em baixas temperaturas.

Figura 3.7: Efeito da temperatura de resfriamento no volume consumido de metano.



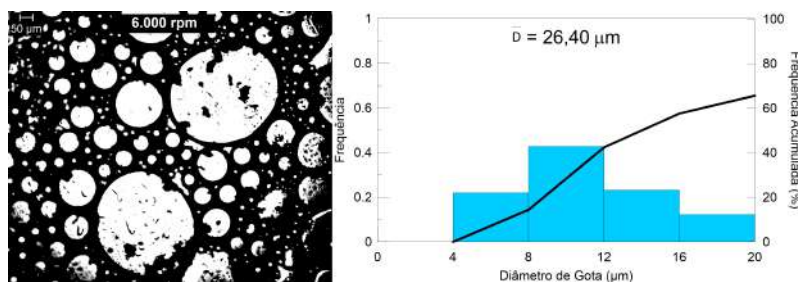
Fonte: Próprio autor.

3.4 Efeito do diâmetro médio de gotas

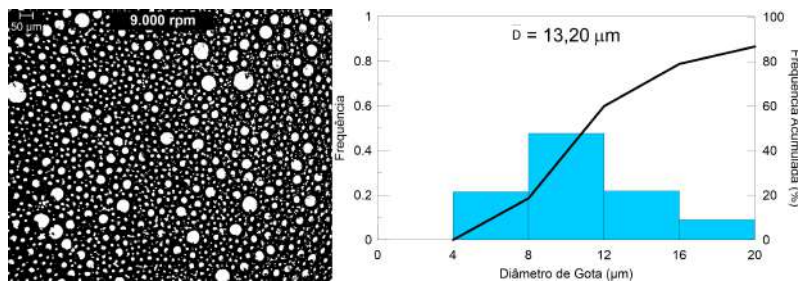
Um parâmetro pouco explorado na literatura é o efeito do diâmetro médio de gotas (\bar{D}) na formação de hidratos. O valor do diâmetro é determinado indiretamente, pois ele depende da rotação imposta no homogeneizador durante a fase de preparo das emulsões. A Figura 3.8 mostra as micrografias à esquerda e as DTG à direita das emulsões utilizando três rotações distintas: 6.000 rpm (Figura 3.9(a)), 9.000 rpm (Figura 3.9(b)) e 12.000 rpm (Figura 3.9(c)). Nota-se que quanto maior a

rotação, menor o diâmetro médio de gotas. A emulsão com 12.000 rpm de agitação apresentou 9,24 μm de diâmetro médio, seguido de 13,20 μm para 9.000 rpm e 26,40 μm para 6.000 rpm. Isso acontece pois quanto maior a rotação, maiores as taxas impostas para quebrar a gota em partículas cada vez menores.

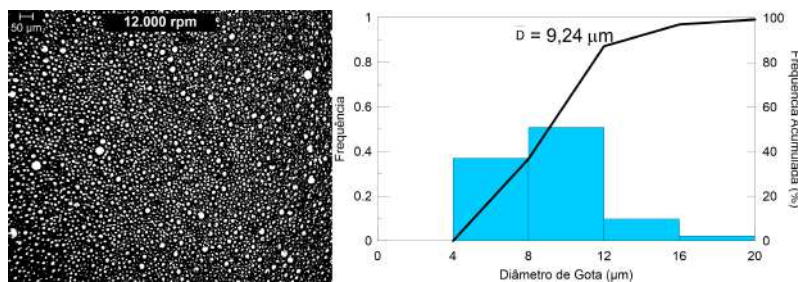
Figura 3.8: Micrografias e DTG das emulsões para avaliar o efeito do diâmetro médio de gota na formação de hidratos.



(a) Emulsão realizada com rotação de 6.000 rpm e $\bar{D} = 26,40 \mu\text{m}$.



(b) Emulsão realizada com rotação de 9.000 rpm e $\bar{D} = 13,20 \mu\text{m}$.



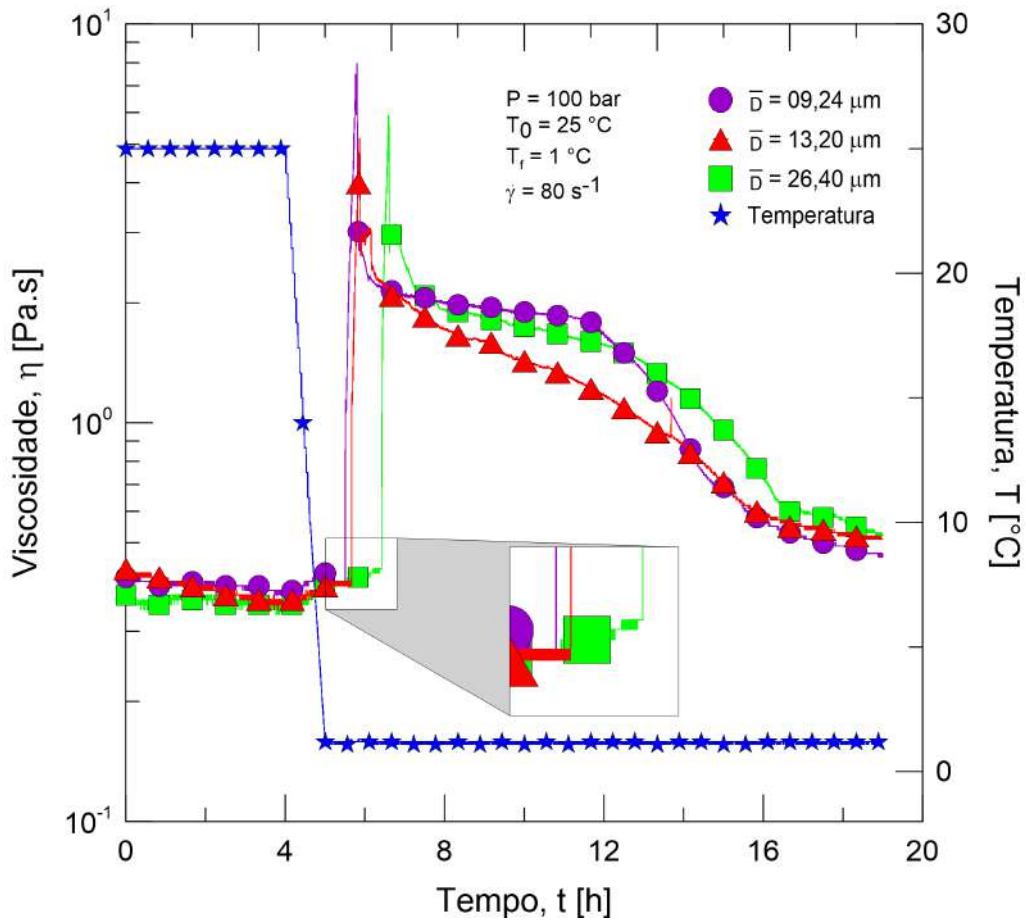
(c) Emulsão realizada com rotação de 12.000 rpm e $\bar{D} = 9,24 \mu\text{m}$.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 3.9 apresenta os perfis de viscosidade variando o diâmetro médio de gotas.

Os resultados possuem a seguinte simbologia: círculo roxo para $\bar{D} = 9,24 \mu\text{m}$, triângulo vermelho para $\bar{D} = 13,20 \mu\text{m}$ e quadrado verde para $\bar{D} = 26,40 \mu\text{m}$. Todas as propriedades macroscópicas foram mantidas iguais (pressão, temperatura e taxa de cisalhamento). Pelo fato do diâmetro médio de gotas ser um parâmetro microscópico, observa-se que os três testes seguiram as mesmas tendências de ascensão e, posteriormente, queda de viscosidade. Ao dar um *zoom* na indução de hidrato, percebe-se que emulsões com menores diâmetro de gotas tendem a formar hidrato primeiro, pois quanto menor a gota, mantendo o volume fixo, maior a quantidade de superfícies para o metano ficar alocado, resultando em maiores sítios de nucleação. Os tempos de indução foram de 31, 40 e 85 minutos para os testes com 12.000, 9.000 e 6.000 rpm, respectivamente.

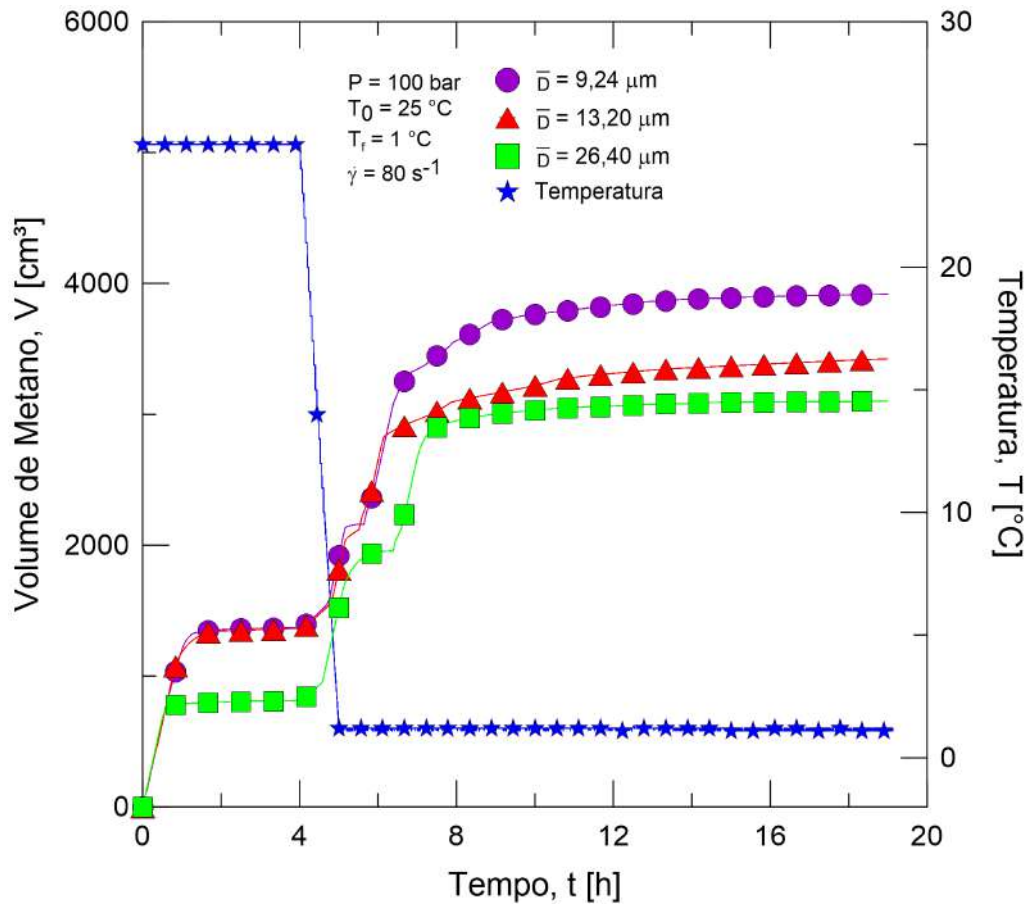
Figura 3.9: Efeito do diâmetro médio de gotas na formação de hidratos de metano.



Fonte: Próprio autor.

Em relação ao volume de metano consumido, a Figura 3.10 mostra claramente aquilo explicado anteriormente: menores gotas são capazes de ter maior volume de gás dissolvido em sua superfície, uma vez que o volume do sistema é mantido constante. Logo, emulsões com menores gotas consomem mais metano em todas as etapas do teste: dissolução, indução e consumo total. Os resultados foram de 3.942 cm^3 para 12.000 rpm, 3.452 cm^3 para 9.000 rpm e 3.227 cm^3 para 6.000 rpm.

Figura 3.10: Efeito do diâmetro médio de gotas no volume de gás consumido.



Fonte: Próprio autor.

3.5 Efeito da parafina na formação de hidratos de metano

Uma propriedade importante em se tratando de parafina é a WAT (*Wax Appearance Temperature*), que é a temperatura onde surgem os primeiros cristais de parafina. A determinação das WATs foi realizada de forma visual. A metodologia consiste em:

1. Dissolver a quantidade de parafina necessária no óleo mineral em um becker, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas na estufa;

2. Retirar o becker com a mistura, que possui aspecto transparente, e inserir um termômetro de bulbo seco;
3. Observar constantemente o becker e o termômetro. Ao cristalizar a parafina, a mistura apresenta um visual opaco. Anota-se a temperatura indicada no termômetro.

O parâmetro é importante pois em situações reais, em locais onde o petróleo está inserido em reservatórios com altas temperaturas, as ceras de parafina estão dissolvidas. Logo, a primeira etapa do teste, que é a dissolução do gás, deve ser realizada a uma temperatura maior que a WAT. De acordo com os procedimentos descritos, as WATs foram:

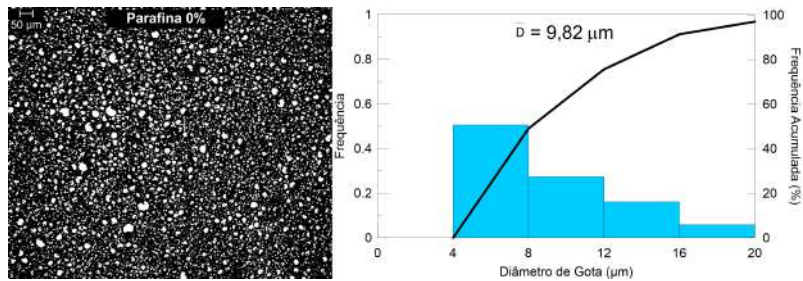
Tabela 3.1: Temperatura de aparecimento de cristais para diferentes concentrações de parafina.

| | | | | |
|--------------|---|------|------|------|
| Parafina (%) | 0 | 2 | 4 | 6 |
| WAT (°C) | - | 24,3 | 30,5 | 35,8 |

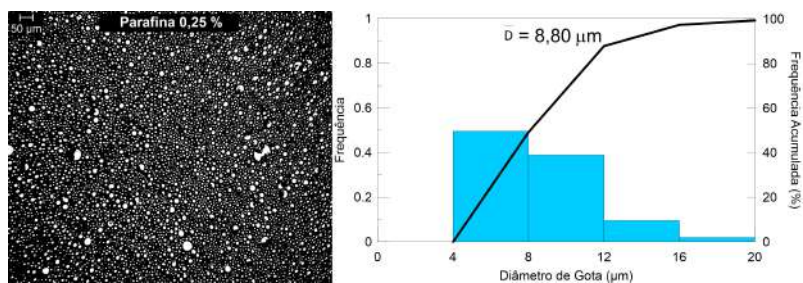
Fonte: Próprio autor.

Por ser uma molécula apolar, a parafina pode facilmente misturar-se com o óleo mineral. Como estamos incorporando uma nova substância na emulsão, fizemos novas micrografias para poder avaliar o impacto desse material na distribuição de tamanho de gotas. Para isso, foram preparadas três emulsões com concentrações de parafina de 0% (referência), 0,25% e 0,50%, diferentes daquelas dos testes reológicos, pois quanto mais parafina é adicionada, mais viscosa e turva fica a emulsão, o que dificulta a captação das imagens pelo microscópio do laboratório.

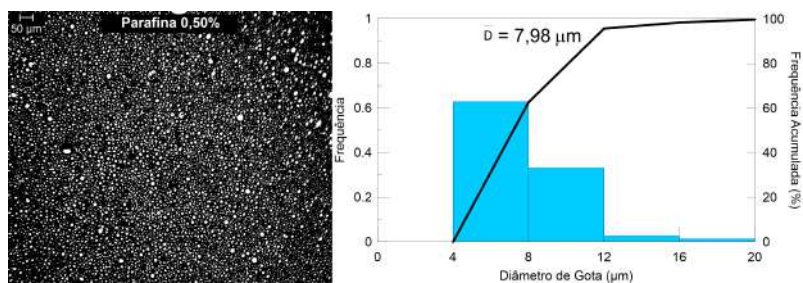
Figura 3.11: Micrografias e DTG das emulsões para avaliar o efeito da parafina no diâmetro médio de gotas.



(a) Emulsão realizada sem parafina.



(b) Emulsão realizada com 0,25% em peso de parafina



(c) Emulsão realizada com 0,50% em peso de parafina.

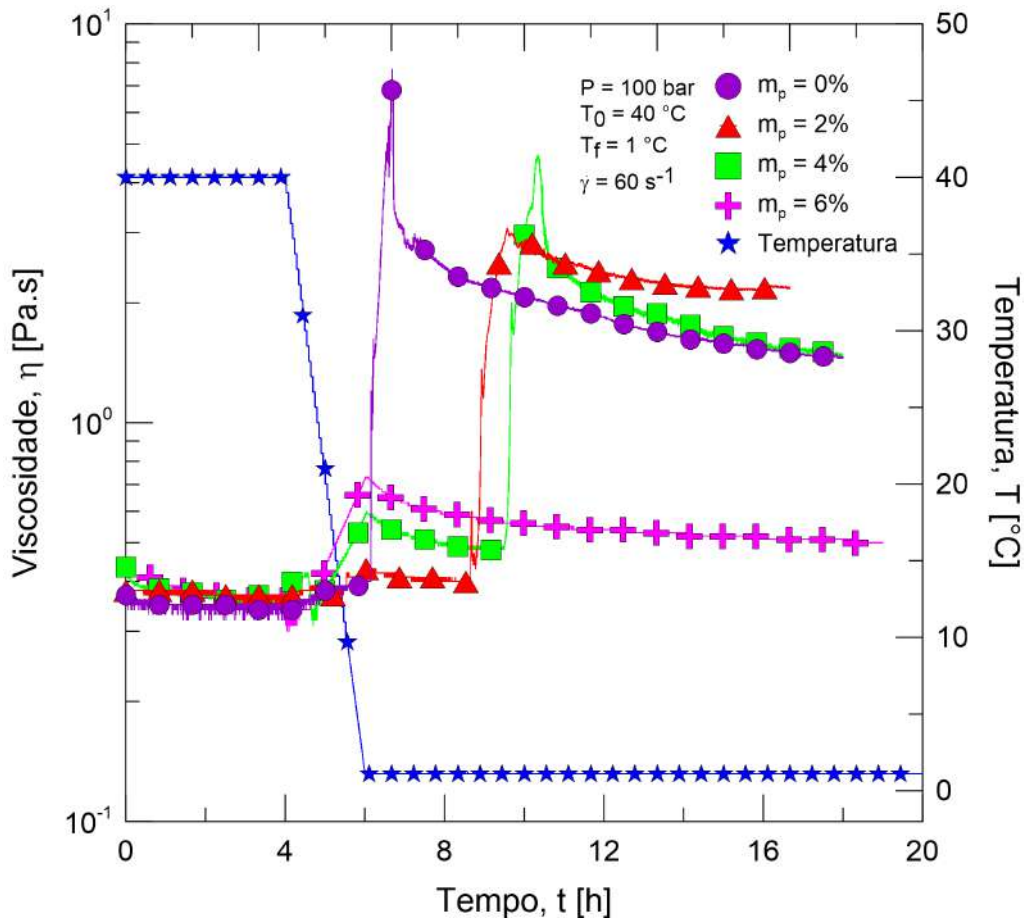
Fonte: Próprio autor.

A Figura 3.11 ilustra as três emulsões descritas, à esquerda temos as micrografias e à direita as DTG. Observa-se que quanto maior a concentração em massa de parafina (m_p), menor o diâmetro médio de gotas. Essa informação é relevante para podermos extrapolar a ideia para os testes com concentrações maiores. Uma possível hipótese é que a parafina, juntamente com o Span80, pode agir como um surfactante.

Ou seja, a parafina pode interagir com as moléculas de água e reduzir suas forças coesivas (forças de atração intermoleculares que mantêm as partículas próximas) e, conseqüentemente, reduzir as tensões superficiais, facilitando a quebra da gota. Os diâmetros médios de gotas foram reduzidos de $9,82 \mu\text{m}$ ($m_p = 0\%$) para $8,80 \mu\text{m}$ ($m_p = 0,25\%$) e $7,98 \mu\text{m}$ ($m_p = 0,50\%$), representando uma queda de até 14%.

Os testes envolvendo parafina foram realizados com os seguintes parâmetros: $P = 100 \text{ bar}$, $\dot{\gamma} = 60 \text{ s}^{-1}$, geometria de palhetas (vane) e a seguinte rampa de temperatura: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ na etapa de dissolução do gás e $1 \text{ }^\circ\text{C}$ para formação de hidrato. As emulsões são do tipo água-em-óleo com 30% de água deionizada, 70 % de óleo mineral e 0,50% em peso de Span80. A Figura 3.12 ilustra os resultados variando o percentual em massa de parafina (m_p). O teste de referência contém 0% de parafina e é mostrado com o símbolo circular roxo. Os testes com adição de parafina possuem a seguinte simbologia: triângulo vermelho ($m_p = 2\%$), quadrado verde ($m_p = 4\%$) e cruz rosa ($m_p = 6\%$). Percebe-se que o aumento do teor de parafina aumenta o tempo de indução. Todos os testes formaram hidratos, através do pico de viscosidade, exceto o teste com 6% de parafina. Os tempos de indução foram de 10 minutos, 3 horas e 3,5 horas para os testes com 0%, 2% e 4% em massa de parafina, respectivamente. Com base nos resultados, presume-se que a parafina age como um inibidor cinético, caracterizado por retardar o tempo de indução. Os resultados indicando o consumo de metano podem corroborar com essa hipótese.

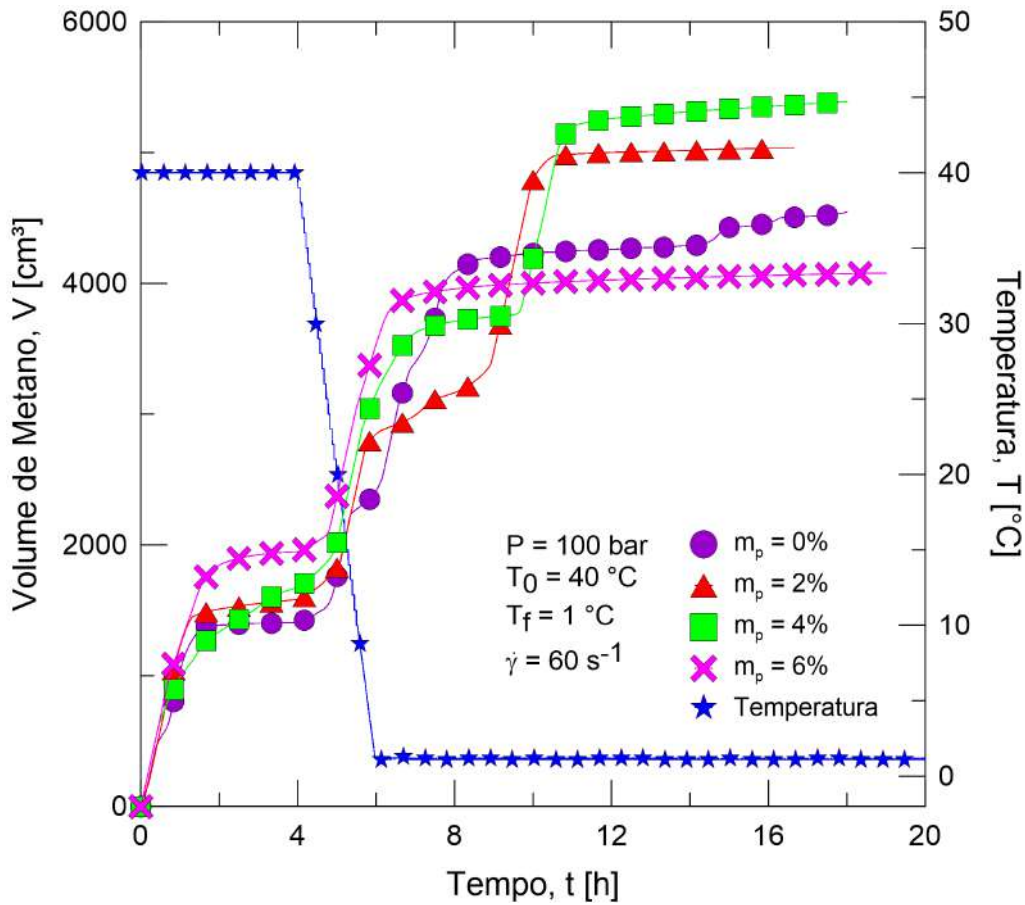
Figura 3.12: Efeito da concentração de parafina na formação de hidratos de metano.



Fonte: Próprio autor.

Para explicar o motivo do retardo na formação de hidratos, trabalhamos com duas hipóteses: a primeira refere-se ao aumento da viscosidade da emulsão, característica observada por alguns autores (Charin & Sum, 2017) que avaliaram o tempo de indução em emulsões com querosene e óleo mineral, concluindo que maiores viscosidades limitam a movimentação das partículas dificultando o choque entre elas e, conseqüentemente, a indução do hidrato. A segunda diz respeito ao revestimento da gota de água. A parafina, ao dissolver, forma uma espécie de camada protetora parcial ou total, dependendo da concentração, limitando as interações entre moléculas de água e impedindo a aglomeração (Zheng et al., 2017).

Figura 3.13: Efeito da concentração de parafina no volume consumido de metano.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 3.13 mostra o volume de metano consumido durante os testes. A primeira informação relevante é que todos os testes com parafina consumiram mais metano que o teste de referência, exceto àquele que não há formação de hidrato. Há, inclusive, uma relação proporcional (quanto maior a concentração, maior o consumo). O teste com 6% de parafina segue essa lógica somente na etapa de dissolução do gás, pois como não houve formação de hidratos (o que aumenta consideravelmente a vazão de metano para a célula), a tendência não é observada no consumo total. Resultados anteriores mostram que a inclusão da parafina diminui o tamanho médio de gota. Uma possível explicação para esse efeito é que o aumento do consumo de

metano é devido a diminuição das gotas, o que favorece a dissolução do metano na emulsão, já que há mais superfícies livres para se dissolver. Como os testes com parafina tiveram maior volume de metano consumido e, mesmo assim, o tempo de indução aumentou substancialmente, podemos atestar que a parafina age como um inibidor cinético (respeitando a faixa de concentrações observada e todos os equipamentos e sistemas).

Capítulo 4

Conclusões

Estudos envolvendo formação de hidratos foram realizados utilizando emulsões de água em óleo mineral estabilizadas pelo surfatante Span80. O gás de trabalho foi o metano (CH_4). Utilizou-se também parafina para avaliar seu impacto na formação de hidratos. O aparato consiste em um reômetro rotativo, circulador de temperatura, medidor de vazão, uma célula de pressão e um sistema de tubos em aço inoxidável para alimentação do gás na célula. A geometria utilizada foi a de palhetas (vane) por impor uma maior taxa de mistura, importante para indução dos hidratos.

De acordo com os resultados apresentados, a parafina atua como inibidor cinético de hidratos, pois mesmo com maiores volumes de metano consumido, o tempo de indução aumenta de acordo com o aumento da concentração da parafina. Isso mostra que um próprio constituinte do petróleo pode auxiliar na inibição da formação de hidratos de metano, problema recorrente nas indústrias petrolíferas.

Uma proposta como trabalhos futuros é utilizar amostras de petróleo provenientes da Petrobras S.A., analisá-las quimicamente e remover todo o asfalteno presente nelas. Com o petróleo livre de asfalteno, a ideia é variar sua concentração, incluindo aos poucos, e realizar testes para formação de hidratos, estudo parecido feito por Sandoval (2019), porém foi utilizado dióxido de carbono (CO_2) em vez de metano (CH_4). Além disso, realizar os mesmos estudos de influência da parafina na formação

de hidratos de metano em amostras de petróleo tornaria a análise mais realística, embasando as conclusões da presente dissertação.

Referências Bibliográficas

- Carroll, J. (2020). *Natural gas hydrates* (4^a ed.). Gulf Professional Publishing.
- Charin, R. M., & Sum, A. K. (2017). Steady-state and transient studies of gas hydrates formation in non-emulsifying oil systems. *Energy & Fuels*, *31*, 2548-2556.
- Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P. D., & Bishnoi, P. R. (1987). Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, *42*(11), 2647-2658.
- EPE. (2016). Hidratos de metano: aspectos técnicos, econômicos e ambientais [Computer software manual]. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-250/topico-305/Nota%20T%C3%A9cnica%20Hidratos%20de%20Metano\[1\].pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-250/topico-305/Nota%20T%C3%A9cnica%20Hidratos%20de%20Metano[1].pdf)>.
- Fitroturokhmah, A., Kusumaningrum, R., Sinaga, G. S. T., Widayatno, W. B., Wismogroho, A. S., Noviyanto, A., & Amal, M. I. (2019). Study on optimum parameters of high content paraffin wax microemulsion. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, *578*(012040).
- Follmann, P. (2015). *Estudo teórico da interação “host-guest” em modelos de clatratos* (Dissertação (mestrado)). UFSC, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Brasil, Florianópolis - SC.

- Gao, S. (2008). Investigation of interactions between gas hydrates and several other flow assurance elements. *Energy & Fuels*, *22*, 3150-3153.
- Hassanpouryouzband, A., Joonaki, E., Farahani, M. V., Takeya, S., Ruppel, C., Yang, J., ... Tohidi, B. (2020). Gas hydrates in sustainable chemistry. *The Royal Society of Chemistry*, *49*, 5225-5309.
- Lee, W., Choi, Y., Kim, Y., Lim, J.-S., & Kang, S.-P. (2019). Rheological investigation of methane hydrate formation with biodegradable emulsifiers as anti-agglomerants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *183*(106454).
- Li, X., Chen, C., Chen, Y., Li, Y., & Li, H. (2015). Kinetics of methane clathrate hydrate formation in water-in-oil emulsion. *Energy & Fuels*, *29*, 2277-2288.
- Lv, X., Shi, B., Wang, Y., Tang, Y., Wang, L., & Gong, J. (2015). Experimental study on hydrate induction time of gas-saturated water-in-oil emulsion using a high-pressure flow loop. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, *70*(6), 1111-1124.
- Lv, X., Shi, B., Zhou, S., Peng, H., Lei, Y., & Yu, P. (2018). Study on the growth rate of natural gas hydrate in water-in-oil emulsion system using a high-pressure flow loop. *RSC Adv.*, *8*, 36484-36492.
- Ma, Q., Wang, W., Liu, Y., Yanga, J., Shic, B., & Gong, J. (2017). Wax adsorption at paraffin oil–water interface stabilized by span80. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, *518*, 73-79.
- Makogon, Y. F. (2010). Natural gas hydrates – A promising source of energy. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, *2*(1), 49-59.
- Mu, L., Li, S., Ma, Q.-L., Zhang, K., Sun, C.-Y., Chen, G.-J., ... Yang, L.-Y. (2014). Experimental and modeling investigation of kinetics of methane gas hydrate formation in water-in-oil emulsion. *Fluid Phase Equilibria*, *362*, 28-34.

- Pimentel, D. M. (2012). *Estudo experimental da deposição de parafina sobre superfícies revestidas* (Dissertação (mestrado)). PUC-RJ, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ.
- Raman, A. K. Y., & Aichele, C. P. (2017). Effect of particle hydrophobicity on hydrate formation in water-in-oil emulsions in the presence of wax. *Energy & Fuels*, *31*, 4817-4825.
- Sandoval, G. A. B. (2019). *Rheological and composition analyses of CO₂ gas hydrates* (Unpublished master's thesis). UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro/RJ.
- Sandoval, G. A. B., Soares, E. J., Thompson, R. L., do Nascimento Siqueira, R., de Andrade, R. M., Campos, F., & Teixeira, A. (2018). Analysis of CO₂ hydrates in crude oils from a rheological point of view. *Energy & Fuels*, *32* (3), 2733-2741.
- Shi, B.-H., Chai, S., Ding, L., Chen, Y.-C., Liu, Y., Song, S.-F., ... Gong, J. (2018). An investigation on gas hydrate formation and slurry viscosity in the presence of wax crystals. *AIChE J*, *64*, 3502-3518.
- Sloan, E. D., & Koh, C. A. (2008). *Clathrate hydrates of natural gases* (3rd ed. ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Vysniauskas, A., & Bishnoi, P. R. (1983). A kinetic study of methane hydrate formation. *Chemical Engineering Science*, *38*, 1061-1072.
- Webb, E. B., Koh, C. A., & Liberatore, M. W. (2013). Rheological properties of methane hydrate slurries formed from aot + water + oil microemulsions. *Langmuir*, *29*, 10997-11004.
- Webb, E. B., Koh, C. A., & Liberatore, M. W. (2014). High pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-mineral oil emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *53*, 6998-7007.

- Webb, E. B., Rensing, P. J., Koh, C. A., Sloan, E. D., Sum, A. K., & Liberatore, M. W. (2012a). High-pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-oil emulsions. *Energy & Fuels*, *26* (6), 3504-3509.
- Webb, E. B., Rensing, P. J., Koh, C. A., Sloan, E. D., Sum, A. K., & Liberatore, M. W. (2012b). High pressure rheometer for in situ formation and characterization of methane hydrates. *Review of Scientific Instruments*, *83* (1), 015106.
- Zheng, H., Huang, Q., Wang, W., Long, Z., & Kusalik, P. G. (2017). Induction time of hydrate formation in water-in-oil emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *56*, 8330-8339.