

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
E DE MATERIAIS**

GUILHERME MÜHLSTEDT

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE
HIDRATOS DE TETRAHIDROFURANO EM UMA CÉLULA
CILÍNDRICA**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2017

GUILHERME MÜHLSTEDT

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE
HIDRATOS DE TETRAHIDROFURANO EM UMA CÉLULA
CILÍNDRICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia Térmica, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Dias dos Santos.

Co-orientador: Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales.

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M952e Mühlstedt, Guilherme
2017 Estudo experimental da formação e crescimento de hidratos de tetrahidrofurano em uma célula cilíndrica / Guilherme Mühlstedt.-- 2017.
115 f.: il.; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2017.

Bibliografia: p. 99-105.

1. Hidratos. 2. Compostos complexos. 3. Indústria petrolífera. 4. Poços de petróleo - Perfuração. 5. Engenharia do petróleo. 6. Petróleo - Transporte. 7. Engenharia mecânica - Dissertações. I. Santos, Paulo Henrique Dias dos, orient. II. Melgarejo Morales, Rigoberto Eleazar, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 620.1

Bibliotecária Lucia Ferreira Littiere - CRB 9-1271

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 310

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Estudo Experimental da Formação e Crescimento de Hidratos de Tetrahidrofurano em uma Célula Cilíndrica**, defendida em sessão pública pelo Candidato **Guilherme Mühlstedt**, no dia 24 de novembro de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia Térmica, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Paulo Henrique Dias dos Santos - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto - UTFPR

Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior - UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, ____ de _____ de 20__.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

MÜHLSTEDT, G., **Estudo experimental da formação e crescimento de hidratos de tetrahidrofurano em uma célula cilíndrica**, 2017, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 113p.

RESUMO

Ao buscar a autossuficiência de petróleo, o Brasil expandiu a sua tecnologia *offshore* e recentemente começou a explorar a região do pré-sal. Todavia as explorações desses campos apresentam grandes desafios. Nas reservas do pré-sal, assim como em diversos campos de exploração ao redor do mundo, a indústria de óleo e gás deve se preocupar com a formação de hidratos durante o processo de extração e transporte de seu produto. Os problemas de garantia de escoamento relacionados a hidratos têm sido tratados tradicionalmente pela implementação de estratégias de prevenção de hidratos, ou seja, injeção de inibidores, remoção de água do sistema e isolamento térmico de linhas. Porém esses métodos elevam o custo da produção, levando as indústrias a aplicar a gestão de hidratos, onde pode haver a presença de hidratos dispersos no fluido. Contudo a operação de extração apresenta flutuações e, por vezes, paradas inesperadas. Esses fatos podem resultar na deposição de hidratos na parede das tubulações, causando bloqueios parciais ou totais da linha. O presente trabalho estuda experimentalmente o crescimento anular de uma camada de hidrato, desde a parede até o centro, utilizando uma célula cilíndrica estática. O experimento utilizou uma solução de 1:17 mols de tetrahidrofurano (THF) em água, mesma razão molar para o hidrato formado, desta forma, a taxa de crescimento da camada de hidrato é controlada predominantemente pelo fenômeno de transferência de massa. Esta dissertação apresenta a taxa de crescimento da camada de hidrato para diversas taxas de subresfriamento, também apresenta algumas observações referentes à morfologia do hidrato sob influência da temperatura em que o experimento foi exposto.

Palavras-chave: Hidratos. Taxa de crescimento. Tetrahidrofurano.

MÜHLSTEDT, G., **Experimental study of tetrahydrofuran hydrate formation and growth in a cylindrical cell**, 2017, Dissertation (Master in Engineering) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 113p.

ABSTRACT

In the search of becoming self-sufficient in petroleum production, Brazil expanded its offshore technology and recently has begun to explore the Pre-salt region. However, the exploration of these fields presents major challenges. In the pre-salt reserves as well as in diverse fields of exploration around the world, the oil and gas industry must worry about the formation of hydrates during the process of extraction and transportation of its product. The problems in flow assurance related with the hydrates have been addressed by the implementation of hydrate prevention strategies, in other words, by injection of inhibitors, water withdrawal from the system and thermal insulation of lines. However, these methods raise the cost of production, leading industries to apply hydrate management, where there may be hydrate dispersed in the fluid. Nevertheless, the extraction operation has fluctuations and sometimes unexpected stops. These facts can result in the deposition of hydrates in the wall of the pipes, causing partial or total blockages of the line. The present work experimentally studies the annular growth of a hydrate layer, from the wall to the center, using a static cylindrical cell. The experiment used a solution of 1:17 mol of THF in water, the same molar ratio of the formed hydrate, in this way, the growth rate of the hydrate layer is controlled predominantly by the mass transfer phenomenon. This dissertation presents the hydrate layer growth rate for several sub-cooling rates, also presents some observations regarding the morphology of the hydrate under the influence of the temperature in which the experiment was exposed.

Keywords: Hydrates. Growth rate. tetrahydrofuran.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 – Evolução da exploração de petróleo em mares profundos pela PETROBRÁS..... | 15 |
| Figura 1.2 – Plugue de hidrato formado em uma linha submersa..... | 16 |
| Figura 2.1 – As três estruturas cristalinas unitárias e suas gaiolas formativas..... | 22 |
| Figura 2.2 – Sistema óleo dominante com toda a água emulsionada..... | 25 |
| Figura 2.3 – Sistema água dominante com óleo disperso..... | 26 |
| Figura 2.4 – Hipótese para a formação de hidratos em linhas com fase gasosa predominante..... | 27 |
| Figura 2.5 – Sistemas de gás ou condensado dominante com água dissolvida..... | 29 |
| Figura 2.6 – Curvas de equilíbrio de fases para formação de hidrato ao longo de uma linha de produção..... | 30 |
| Figura 2.7 – Inibidores Termodinâmicos..... | 31 |
| Figura 2.8 – Modelos de crescimento interfacial..... | 35 |
| Figura 2.9 – (a) filme de hidrato permeável, (b) seção transversal do hidrato, ilustrando a porosidade, tortuosidade, raio de capilaridade e o ângulo na interface..... | 37 |
| Figura 2.10 – Esquema do problema..... | 42 |
| Figura 2.11 – Comparação entre os resultados experimentais e os obtidos numericamente..... | 43 |
| Figura 2.12 – Estrutura sII..... | 45 |
| Figura 2.13 – Estrutura monocristalina sII..... | 46 |
| Figura 2.14 – Esquema para o cálculo das taxas de crescimentos..... | 48 |
| Figura 2.15 – Ilustração do modelo de transferência de calor unidimensional..... | 49 |
| Figura 2.16 – diagrama de fases para a mistura de THF-água obtidos experimentalmente..... | 52 |
| Figura 3.1 – a) Ilustração da Bancada Experimental, b) fluxograma simplificado do aparato experimental utilizado..... | 53 |
| Figura 3.2 – Detalhe do Interior da Caixa Térmica..... | 54 |
| Figura 3.3 – Detalhe do Arranjo dos Termopares no Interior da Célula..... | 55 |
| Figura 3.4 – Imagem da camada de hidrato durante seu crescimento..... | 56 |
| Figura 3.5 – Posicionamento da câmera..... | 56 |
| Figura 3.6 – Fotografia experimental (Figura 3.4) dentro da guia (a) antes da correção da distorção e (b) depois da correção..... | 57 |
| Figura 4.1 – Formação de gelo. (a) Água deionizada líquida, (b) avanço radial da camada de gelo e (c) frente de crescimento próxima do centro..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.2 – Temperatura e espessura da camada de gelo vs. tempo. | 65 |
| Figura 4.3 – Temperatura vs. Tempo para a formação de hidrato de THF com $\Delta T = 4,85^{\circ}\text{C}$ | 66 |
| Figura 4.4 – Trocas térmicas no sistema durante o resfriamento da amostra. | 67 |
| Figura 4.5 – Primeiras horas do experimento. Aos 110 minutos a solução atinge a temperatura de equilíbrio entre líquido-hidrato. | 68 |
| Figura 4.6 – (a) Nucleação do hidrato. (b) Detalhe do momento. | 68 |
| Figura 4.7 – Crescimento dos cristais de hidrato | 69 |
| Figura 4.8 – Poros na estrutura do hidrato. | 71 |
| Figura 4.9 – Novo domínio do sistema após a formação de hidrato. | 72 |
| Figura 4.10 – Interface passando pelo termopar T_4 | 72 |
| Figura 4.11 – Todos termopares em contato com a fase sólida. | 73 |
| Figura 4.12 – Ilustração da interface de hidrato se deslocando ao longo do tempo: a) 14h25min, b) 24h45min, c) 30h20min e d) 33h40min após o início do experimento. | 74 |
| Figura 4.13 – Imagens do crescimento radial do hidrato: a) primeiro cristal visível, b) cristais preencheram toda a superfície, c) camada alcançou o termopar T_4 , d) camada em T_5 , e) camada em T_6 e f) camada atinge o centro do cilindro. | 75 |
| Figura 4.14 – Temperaturas e espessura da camada de hidrato ao longo do experimento. | 76 |
| Figura 4.15 – Espessura da camada de hidrato vs. tempo para os experimentos da Amostra 1 | 79 |
| Figura 4.16 – Espessura da camada de hidrato vs. tempo para os experimentos da Amostra 2. | 81 |
| Figura 4.17 – Comparação entre as taxas de crescimento para a Amostra 1 e Amostra 2. | 82 |
| Figura 4.18 – Temperatura vs. Tempo para uma solução com déficit THF com $\Delta T = 2,98 \text{ K}$ | 84 |
| Figura 4.19 – Temperatura vs. Tempo para uma solução com déficit THF com $\Delta T = 4,99 \text{ K}$ | 84 |
| Figura 4.20 – Temperatura vs. Tempo para uma solução com déficit THF com $\Delta T = 7,03 \text{ K}$ | 85 |
| Figura 4.21 – Temperatura vs. Tempo para os experimentos de (a) gelo e (b) hidrato. | 86 |
| Figura 4.22 – Histórico das temperaturas no bulk no experimento nº3. | 88 |
| Figura 4.23 – Elevação da temperatura no bulk. | 89 |
| Figura 4.24 – Modelo esquemático da evolução morfológica dos cristais com o aumento da força motriz. | 90 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.25 – Comparação entre o crescimento dos cristais sob um subresfriamento de | 91 |
| Figura 4.26 – imagem externa da célula de testes após a conclusão do experimento: (a) banho térmico a $T = -1,0^{\circ}\text{C}$, (b) banho térmico a $T = -5,0^{\circ}\text{C}$ | 92 |
| Figura 4.27 – Formação de hidrato com subresfriamento de aproximadamente 10,0 K. | 93 |
| Figura B.1 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 2,98 \text{ K}$ | 107 |
| Figura B.2 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 4,85 \text{ K}$ | 108 |
| Figura B.3 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 6,90 \text{ K}$ | 108 |
| Figura B.4 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 9,99 \text{ K}$ | 109 |
| Figura B.5 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 13,07 \text{ K}$ | 109 |
| Figura B.6 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 2 com $\Delta T = 2,99 \text{ K}$ | 111 |
| Figura B.7 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 2 com $\Delta T = 4,98 \text{ K}$ | 111 |
| Figura B.8 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 2 com $\Delta T = 7,07 \text{ K}$ | 112 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1 – Lista das propriedades das três estruturas cristalinas mais comuns.... | 23 |
| Tabela 2.2 – Ajustes de temperatura nos experimentos. | 48 |
| Tabela 2.3 – Temperaturas experimentais da dissociação de hidratos, fusão do gelo e derretimento eutético medidos a pressão atmosférica | 51 |
| Tabela 3.1 – Curvas de calibração e incerteza dos termopares utilizados..... | 59 |
| Tabela 3.2 – Massa utilizada em cada solução de THF e água. | 60 |
| Tabela 4.1 – Tempo de crescimento do hidrato desde o início do experimento até a camada atingir os termopares | 73 |
| Tabela 4.2 – Espessuras da camada de hidrato na altura do sensor e no nível da água. | 74 |
| Tabela 4.3 – Dados experimentais para os experimentos utilizando uma amostra com fração estequiométrica entre THF e água | 77 |
| Tabela 4.4 – Tempo decorrido para atingir cada etapa dos experimentos utilizando a amostra 1 | 78 |
| Tabela 4.5 – Tempos entre cada etapa do crescimento da camada de hidrato e sua taxa de crescimento para a amostra 1. | 80 |
| Tabela 4.6 – Tempo decorrido para atingir cada etapa dos experimentos utilizando a amostra 2 | 81 |
| Tabela 4.7 – Tempos entre cada etapa do crescimento da camada de hidrato e sua taxa de crescimento para a amostra 2. | 82 |
| Tabela A.1 – Incerteza-padrão experimental agrupada | 105 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|--|
| AA | Antiaglomerantes |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível |
| EVA | Espuma vinílica acetinada |
| Exp. | Experimento |
| KHI | Kinectic hydrate inhibitor |
| IEA | International Energy Agency |
| MEG | Monoetilenoglicol |
| NUEM | Núcleo de Escoamento Multifásico |
| THF | Tetrahidrofurano |
| UTFPR | Universidade Tecnológica Federal do Paraná |
| vs. | <i>Versus</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| Símbolo | Descrição | Unidade |
|----------------------|---|----------------------------------|
| k | Condutividade térmica | $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ |
| n | inteiro | [-] |
| n | Número de hidratação | [-] |
| P | Pressão | $[kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}]$ |
| q | Grandeza que varia aleatoriamente | [-] |
| \bar{q} | Média aritmética de q | [-] |
| q'' | Fluxo de calor | $[W \cdot m^{-2}]$ |
| R | Raio da célula | [mm] |
| r | Raio de líquido | [mm] |
| s | Desvio padrão experimental | [-] |
| Ra | Número de Rayleigh | [-] |
| t | Tempo | [s] |
| T | Temperatura | [K] |
| $U(y)$ | Incerteza de medição | [-] |
| v | Velocidade | $[m \cdot s^{-1}]$ |
| x | Fração molar | [-] |
| y | | [-] |
| Letras gregas | | |
| δ | Espessura da camada de hidrato | [mm] |
| ΔT | Temperatura de subresfriamento | [K] |
| Δh | Calor de formação | $[J \cdot kg^{-1}]$ |
| ε | Porosidade | [-] |
| θ | Ângulo de contato entre água e <i>guest fluid</i> | [rad] |
| μ | Viscosidade | $[kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}]$ |
| ν | Número de graus de liberdade | [-] |
| ρ | Densidade | $[kg \cdot m^{-3}]$ |
| σ | Tensão superficial | [N/m] |
| τ | Tortuosidade | [-] |

Subscritos

| | |
|--------------|--------------------------|
| <i>amb</i> | Condições ambientes |
| <i>banho</i> | Banho térmico |
| <i>eq</i> | Estado de equilíbrio |
| <i>H</i> | Fase hidrato |
| <i>l</i> | Fase líquida |
| <i>L</i> | Solução aquosa de THF |
| <i>mix</i> | Valor efetivo da mistura |
| <i>ref</i> | Condições de referência |
| <i>s</i> | Fase sólida |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| RESUMO | 3 |
| ABSTRACT | 4 |
| LISTA DE FIGURAS | 5 |
| LISTA DE TABELAS | 8 |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | 9 |
| LISTA DE SÍMBOLOS | 10 |
| SUMÁRIO | 12 |
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO..... | 15 |
| 1.2 OBJETIVO..... | 17 |
| 1.3 JUSTIFICATIVA..... | 17 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 2.1 HISTÓRICO..... | 20 |
| 2.2 ESTRUTURA DOS HIDRATOS..... | 21 |
| 2.3 ONDE E COMO OS HIDRATOS SE FORMAM..... | 24 |
| 2.3.1 Sistemas Óleo-Dominante..... | 25 |
| 2.3.2 Sistemas Água-Dominante..... | 26 |
| 2.3.3 Sistemas Gás-Dominante..... | 26 |
| 2.3.4 Sistemas de Gás ou Condensado..... | 27 |
| 2.4 ANÁLISE DE RISCOS E PREVENÇÃO..... | 29 |
| 2.4.1 Inibidores Termodinâmicos..... | 29 |
| 2.4.2 Inibidores de Baixa Dosagem..... | 31 |
| 2.4.3 Gerenciamento de Riscos..... | 32 |
| 2.5 ESTUDO DO CRESCIMENTO DO HIDRATO..... | 33 |
| 2.5.1 Crescimento Interfacial..... | 34 |
| 2.5.2 Crescimento da Camada de Hidrato na Interface (Espessura)..... | 36 |
| 2.5.3 Deposição de Hidrato..... | 38 |
| 2.6 ESTUDO DOS HIDRATOS DE THF..... | 44 |
| 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 53 |
| 3.1 DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL..... | 53 |
| 3.1.1 Aquisição de Imagens..... | 56 |
| 3.1.2 Calibração dos Termopares..... | 58 |
| 3.1.3 Incertezas Experimentais..... | 58 |
| 3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 59 |
| 3.2.1 Preparo das Soluções..... | 59 |
| 3.2.2 Preparo da bancada..... | 61 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 63 |
| 4.1 FORMAÇÃO DE GELO..... | 63 |
| 4.2 FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE THF..... | 65 |
| 4.2.1 Formação de Hidrato Utilizando Solução Estequiométrica..... | 77 |
| 4.2.2 Formação de Hidrato Utilizando Solução Não Estequiométrica..... | 83 |
| 4.3 COMPARATIVO ENTRE A FORMAÇÃO DE HIDRATO E GELO..... | 85 |
| 4.4 INFLUÊNCIA DO SUBRESFRIAMENTO..... | 87 |
| 4.4.1 Estrutura Cristalina da Camada de Hidrato..... | 90 |

| | |
|--|------------|
| 5 CONCLUSÕES | 94 |
| REFERÊNCIAS..... | 96 |
| APÊNDICE A. AVALIAÇÃO DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS | 103 |
| APÊNDICE B. RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS EXECUTADOS COM UMA SOLUÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA..... | 107 |

1 INTRODUÇÃO

Hidratos são estruturas cristalinas sólidas compostas por moléculas de água unidas por ligações de hidrogênio, formando cavidades onde pequenas moléculas, geralmente hidrocarbonetos leves, são ocluídas. Com uma composição de aproximadamente 85% de água e 15% de *guest molecules* (termo utilizado para denominar os compostos ocluídos), sua formação é o resultado da combinação certa de pressão e temperatura; geralmente ocorre a formação a altas pressões e baixas temperaturas (Sloan e Koh, 2008).

A sua descoberta ocorreu em 1810 por Sir Humphrey Davy e foi estudada apenas como uma curiosidade científica até 1935, quando Hammerschmidt publicou um estudo sobre a possibilidade de formação de hidrato em linhas de gás natural, podendo causar restrição parcial ou total da tubulação. Desde então, o estudo do hidrato apresenta uma grande importância na área de segurança e garantia de escoamento nas indústrias de óleo e gás (Sloan et al. 2011).

Hidratos também podem ser encontrados em mares profundos e no solo de regiões gélidas (*permafrost*). Sua descoberta *in situ* ocorreu na década de 1960, quando os russos encontraram hidratos de metano (Sloan e Koh, 2008). As reservas de hidrato de gás possuem um potencial energético enorme. Estimativas sugerem que a quantidade de energia armazenada nas grandes reservas de hidratos é o dobro da soma de todos os combustíveis fósseis combinados, porém, o custo de produção ainda é muito elevado e sua obtenção não é economicamente viável (Sloan, 2003).

Atualmente, os estudos sobre hidratos focam principalmente nas áreas de garantia de escoamento, segurança, recuperação energética, estoque/transporte de gases e mudanças climáticas. Suas propriedades únicas concedem uma gama diversificada de aplicações, muito além das citadas anteriormente (Sloan, 2003).

Esta dissertação é voltada para os estudos de garantia de escoamento e segurança na indústria de óleo e gás. Os hidratos custam milhares de dólares para a indústria petrolífera a cada ano. Um incidente pode custar US\$ 1 milhão ou mais, dependendo de sua magnitude. Além dos prejuízos financeiros, vidas já foram perdidas devido a acidentes consequentes da presença de hidrato (Carroll, 2014).

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A indústria de óleo e gás está presente no nosso cotidiano, não só como uma fonte de energia, mas também como matéria prima para diversos produtos, como solventes, lubrificantes, polímeros, têxteis, cosméticos, entre outros. Devido a sua crescente demanda, as empresas estão explorando campos em regiões cada vez mais remotas, lugares mais desafiadores, como em localidades gélidas e em mares profundos (Carroll. 2014). Um exemplo disso são os campos de petróleo localizados na região do pré-sal, localizados entre cinco a sete mil metros abaixo o nível do mar. A Figura 1.1 apresenta a evolução da extração de petróleo offshore no Brasil. Ao buscar a autossuficiência em petróleo, a PETROBRAS investiu na tecnologia *offshore*, operando em mares cada vez mais profundos com perfurações mais extensas.

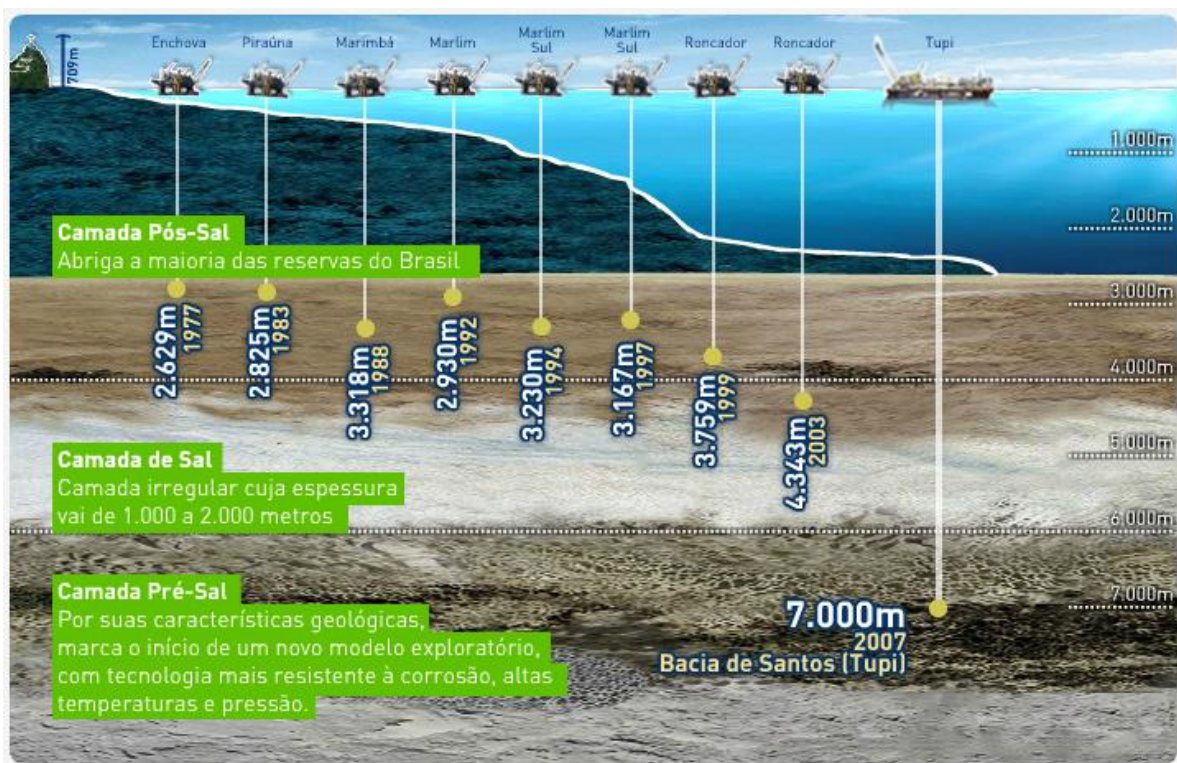


Figura 1.1 – Evolução da exploração de petróleo em mares profundos pela PETROBRÁS.

Fonte: PETROBRAS, 2015

A extração de petróleo em mares profundos pode operar em condições termodinâmicas favoráveis para a formação de hidratos devido as altas pressões e a baixa temperatura oceânica, por volta de 4°C. Porém sua formação é indesejada, uma vez que as partículas de hidrato podem se acumular na parede da tubulação, gerando

restrições parciais ou até totais do fluxo, exigindo medidas caras e demoradas para a sua desobstrução. Outro risco presente na operação é o desprendimento de acúmulos de hidratos na parede. O corpo sólido pode ganhar velocidade no interior da linha, transformando-se num projétil, podendo causar danos mecânicos e/ou estruturais as linhas, instrumentos ou até equipamentos. A Figura 1.2 mostra um grande plugue de hidrato formado em uma linha de hidrocarbonetos.



Figura 1.2 – Plugue de hidrato formado em uma linha submersa

Fonte: Koh et al., 2011.

Essas estruturas são fisicamente similares ao gelo, porém, apresentam estruturas cristalinas diferentes. A estrutura de hidrato é estabilizada por pequenas moléculas chamadas de “hospedeiras”, tais como metano, etano, propano, dióxido de carbono e sulfato de hidrogênio, que ficam aprisionadas no interior de suas estruturas cristalinas. A composição molar do hidrato é de aproximadamente 85% de água e 15% de gás (Sloan e Koh, 2008).

O hidrato é formado pela aglomeração de cavidades menores que juntas formam uma célula unitária. As estruturas formadas por essa união de cavidades são chamadas de estrutura I (sI), estrutura II (sII) e estrutura H (sH). As estruturas mais comuns são a sI e sII, porém experimentos em laboratório apresentaram formações da estrutura H.

Sua formação depende da temperatura, pressão e composição das fases da mistura. Para formar hidrato de metano em temperatura ambiente ($\sim 21^{\circ}\text{C}$) é necessário aplicar uma pressão de 272 bar. Porém no mar profundo, a temperatura

da água é de aproximadamente de 4°C, a pressão de equilíbrio do hidrato a esta temperatura é de aproximadamente 39 bar (dados calculados no CSMGEM para 10% molar de metano e 90% de água).

A formação de hidratos nas atividades de perfuração e produção pode ser retardada ou até prevenida com a utilização de inibidores. Estes são classificados em três tipos: inibidores termodinâmicos, cinéticos e antiaglomerantes. Os inibidores termodinâmicos têm como objetivo reduzir a quantidade de água livre no sistema (água sujeita a formação de hidratos, de acordo com as condições de pressão e temperatura do sistema), e assim desfavorecer a nucleação dos hidratos. Os inibidores termodinâmicos podem ser salinos, por exemplo, cloreto de sódio (NaCl), e/ou alcoólicos, por exemplo, metanol e etanol. Os inibidores cinéticos e os antiaglomerantes são inibidores de baixa dosagem e alteram a cinética de formação dos hidratos (Sloan et al., 2011).

1.2 OBJETIVO

Esta dissertação é proposta com o intuito de estudar experimentalmente o crescimento radial de hidratos de tetrahidrofurano (THF) na parede de uma célula cilíndrica estática dentro de um ambiente termicamente controlado.

Optou-se pela formação de hidratos de THF devido as suas características únicas: ser líquido a pressão atmosférica, apresentar solubilidade infinita na água e formar hidratos em temperaturas acima do ponto de congelamento da água (Makogon et al., 1997; Lida et al., 2001; Sloan e Koh, 2008).

Ao aplicar diferentes temperaturas na célula, é possível analisar o impacto do subresfriamento na taxa de crescimento da camada de hidrato e na morfologia dos cristais. O impacto da concentração do composto formador de hidrato também foi estudado variando a razão de THF e água na mistura utilizada no interior da célula.

1.3 JUSTIFICATIVA

Uma pesquisa realizada entre 110 companhias de óleo e gás apontou a garantia de escoamento como o principal problema técnico no desenvolvimento de campos de petróleo *offshore* (Macintosh, 2000). Devido ao elevado custo dos projetos

offshore, a produtividade do poço deve manter-se plena. A formação de hidrato pode acarretar em obstrução parcial ou até total de uma linha, além de danos aos equipamentos. Porém a segurança é a principal razão dos estudos para compreender os fenômenos relacionados a formação de hidratos. De acordo com Sloan et al. (2011), acidentes envolvendo vítimas e/ou destruição de equipamentos ocorrem em alguma parte do mundo num intervalo de poucos anos devido a formação de plugues de hidratos.

Com a produção *offshore* deslocando-se para águas mais profundas, há um aumento no potencial de formação de hidratos (Mehta and Klomp, 2005). Um exemplo disso são as descobertas de grandes reservas localizadas no pré-sal, que estão entre as mais importantes em todo o mundo, na última década, pois possuem grandes acumulações de óleo leve, de excelente qualidade e com alto valor comercial (PETROBRÁS, 2017). A sua exploração colocou o Brasil entre os principais produtores de petróleo e gás mundial (IEA, 2017). A produção de petróleo e gás natural nacional é dominada pela exploração marítima, correspondendo 95,0% do petróleo e 83,0% do gás natural produzidos. A produção do pré-sal corresponde a 47,0% do total produzido no país. (ANP, 2017).

Os campos do pré-sal estão localizados em mares ultra-profundos, onde a temperatura oceânica permanece por volta de 4,0°C e a pressão nos poços é elevada, sendo ambas forças motrizes para a formação de hidratos.

A utilização de inibidores termodinâmicos eleva muito o custo de operação. O uso de pequenas dosagens de inibidores cinéticos ou operar em *cold flow* (método que converte toda água livre do sistema em pequenos cristais de hidrato, desta forma, não há aglomeração de hidrato) pode ser a alternativa mais econômica. Todavia, Lachance et al. (2012) reportou que a deposição de hidratos pode ser um problema ligado ao *cold flow*. Estudos recentes comentam a dificuldade de interpretar o real significado das quedas de pressão nas linhas, se ocorreram pelo aumento da viscosidade do escoamento particulado ou pela deposição das partículas na tubulação (Estanga et al., 2014).

Outro ponto crítico são as paradas nas linhas de transporte de hidrocarbonetos. Durante uma parada programada, diversas medidas são tomadas para que não ocorra um bloqueio causado por hidrato. Porém muitas paradas são indesejadas, deixando a linha suscetível a formação de hidratos. O experimento foi proposto para estudar o crescimento de hidratos em uma linha em condição de

parada. A célula utilizada possui um diâmetro de 14 cm, semelhante ao diâmetro utilizado na exploração de poços (6" a 8"), e o crescimento da camada de hidrato será acompanhada para obter uma relação da taxa de crescimento.

Este trabalho apresenta observações para diversas temperaturas de subresfriamento. Até o conhecimento do autor, este é o primeiro trabalho que utilizou uma célula cilíndrica estática para analisar o crescimento de cristais de hidrato desde a parede até o centro da célula. Essa montagem permite visualizar o crescimento de uma maneira mais próxima ao que ocorre durante a deposição de hidratos na parede de uma tubulação de transmissão de óleo e/ou gás. Os diversos experimentos resultaram na obtenção das taxas de crescimento da camada de hidrato para diferentes temperaturas de subresfriamento, além de permitir a observação do comportamento dos cristais nas diferentes temperaturas aplicadas.

A escolha do Tetrahidrofurano (THF) como composto formador de hidrato deve-se também pelo fato de formar cristais de hidrato com a estrutura sII, a mesma estrutura formada nas linhas de gás natural, fato que torna o THF um formador muito utilizado por experimentalistas para estudar as propriedades físico-químicas das estruturas sII.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem a finalidade de apresentar o tema hidrato de forma mais aprofundada, relatando um breve resumo do histórico das pesquisas pioneiras na área, caracterização e propriedades do hidrato, principais estudos nos meios de segurança e garantia de escoamento, estudos focados na área de formação e crescimento de hidratos e, por fim, estudos que utilizaram o THF como composto formador de hidrato.

2.1 HISTÓRICO

O primeiro indicativo de formação de hidratos ocorreu em 1778 durante estudos experimentais envolvendo gases e água a baixas temperaturas. Joseph Priestley observou a formação de estruturas sólidas ao resfriar um sistema SO_2 -água. Porém ao repetir o procedimento para HCl e SiF_4 , o mesmo fenômeno não ocorreu (Sloan e Koh, 2008). Como Priestley realizou os experimentos a uma temperatura inferior ao da formação de gelo, seus estudos são vistos apenas como um indicativo da formação de hidratos e não uma evidência. A existência dos hidratos de gás foi provada e documentada pela primeira vez por Sir Humphrey Davy em 1810 ao obter as estruturas cristalinas sob temperaturas superiores a 0°C (Davy, 1811). Desde a sua descoberta até as primeiras décadas do século XX, o hidrato era estudado apenas como uma curiosidade científica.

O hidrato passou a ser considerado um problema quando Hammerschmidt (1934) relatou que a formação de hidratos de gás poderia causar bloqueio nas tubulações de gás natural. Seus experimentos identificaram as condições de pressão e temperatura de formação de hidratos para diferentes misturas de hidrocarbonetos. Seus estudos também relataram os efeitos de inibidores termodinâmicos e desenvolveu uma equação empírica para as condições de formação de hidrato na presença de inibidores em gasodutos.

Em meados da década de 1960 foi descoberta a presença de hidratos na natureza, formados sem a intervenção humana, dando início a uma nova era nos estudos dos hidratos (Sloan e Koh, 2008). Eles podem ser encontrados nos leitos oceânicos e também no *permafrost*. Conforme citado na introdução, suas reservas

são maiores que todos os outros combustíveis fósseis somados. Todavia sua extração é complexa e de elevado custo, porém, países como Japão, Coréia do Sul e China estão aprimorando suas tecnologias para que no futuro próximo a obtenção de gás natural proveniente dos depósitos de hidratos apresente viabilidade comercial (Sloan e Koh, 2008).

O Japão foi o pioneiro no estudo da utilização dessas reservas. Índia e Coréia do Sul também são líderes na prospecção de gelo combustível. Por outro lado, Estados Unidos e Canadá investem na extração do gás presente no *permafrost*, abundante em suas terras. Contudo a China anunciou em maio de 2017 que extraiu com sucesso uma quantidade considerável de hidrato de metano, muito superior se comparado aos resultados apresentados pelos japoneses (BBC Brasil, 2017 – citando Praveen Linga).

O número de publicações relacionadas a hidratos vem crescendo a cada ano, tanto nos temas de segurança e garantia de escoamento quanto propondo o emprego de suas propriedades em diversas outras áreas, tais como: sequestro de gases do efeito estufa da atmosfera, transporte de gases, separação de gases, purificação de água, sistemas de refrigeração, dentre outros (Sloan e Koh, 2008).

2.2 ESTRUTURA DOS HIDRATOS

Hidratos são estruturas em que moléculas de um componente estão fisicamente presas numa estrutura cristalina. Isso significa que existe uma rede de gaiolas formadas por moléculas de água que podem prender pequenas moléculas de gás em seu interior, como dióxido de carbono, metano, etano e propano.

A sua formação ocorre geralmente quando essas moléculas “hóspedes” entram em contato com a água a temperatura ambiente (geralmente sob temperaturas menores do que 27°C) e pressões moderadas (maiores do que 6 bar). As repulsões provocadas pelas moléculas ocluídas resultam em diferentes tamanhos de gaiolas de água, que se combinam para formar três estruturas unitárias bem definidas, apresentadas a nível microscópico na Figura 2.1 (Sloan 2003). Essas estruturas influenciam a forma macroscópica do cristal de hidrato (sloan et al., 2011).

A estrutura I é predominante nos ambientes naturais, seus cristais ocluem apenas pequenas moléculas (4 – 5,5 Å). A estrutura II geralmente ocorre com a presença de moléculas maiores (6 – 7 Å) em ambientes artificiais, como na exploração

de óleo e gás. E a estrutura H pode ocorrer em qualquer ambiente, mas apenas com misturas de moléculas pequenas e grandes (8 – 9 Å). As menores moléculas hóspedes (Ar, Kr, O₂ e N₂), com diâmetros inferiores a 4 Å, formam a estrutura II. Os estudos relacionados aos hidratos se concentram nas estruturas I e II, onde estão a maioria das aplicações práticas (Sloan 2003).

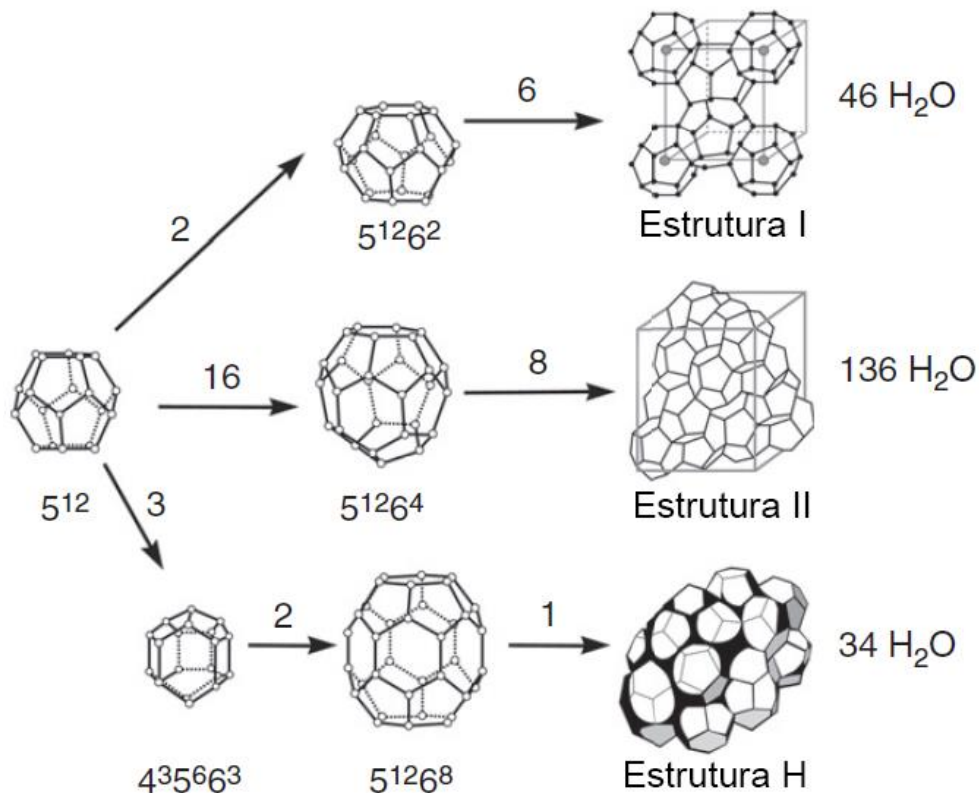


Figura 2.1 – As três estruturas cristalinas unitárias e suas gaiolas formativas.

Fonte: Koh et al., (2011) – Adaptado.

A Tabela 2.1 lista as propriedades das três estruturas comuns. As moléculas de água, através das pontes de hidrogênio, formam gaiolas. Em particular, uma gaiola base, a 5¹², que aparece como um bloco básico de construção para as três estruturas. A gaiola 5¹² é composta por 12 faces pentagonais, com um oxigênio em cada vértice. Dentro da cavidade, pequenas moléculas hóspedes são encaixadas, com movimento de translação limitados, mas com movimentos de rotação e vibração mais suscetíveis. Não há interação molecular entre a gaiola e o componente ocluído, porém sua presença mantém a estrutura estável. Sem uma parcela das gaiolas preenchidas, as estruturas entrariam em colapso e não existiriam.

Tabela 2.1 – Lista das propriedades das três estruturas cristalinas mais comuns.

| Estrutura Cristalina | I | | II | | H | | |
|---|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|---|--------------------------------|
| | Pequena | Grande | Pequena | Grande | Pequena | Média | Grande |
| Descrição | 5 ¹² | 5 ¹² 6 ² | 5 ¹² | 5 ¹² 6 ⁴ | 5 ¹² | 4 ³ 5 ¹² 6 ² | 5 ¹² 6 ² |
| Número de cavidades por célula unitária | 2 | 6 | 16 | 8 | 3 | 2 | 1 |
| Média do raio da cavidade | 3,95 | 4,33 | 3,91 | 4,73 | 3,91 | 4,06 | 5,71 |
| Número de moléculas de água por célula unitária | 46 | | 136 | | 34 | | |

Fonte: Koh et al., (2011) – Adaptado.

Quando a gaiola 5¹² é conectada a outras a partir de seus vértices a estrutura resultante é a estrutura I e através de suas faces formam a estrutura II. No entanto, as cavidades 5¹² sozinhas não são capazes de preencher todos os espaços da estrutura sem gerar pressão nas pontes de hidrogênio. Esta pressão é aliviada através da inclusão de faces hexagonais, duas na cavidade 5¹²6² na estrutura I e quatro faces na cavidade 5¹²6⁴ na estrutura II. Esta mudança na estrutura cristalina permite que as gaiolas hospedem moléculas maiores.

As gaiolas formam cristais unitários básicos que se repetem em proporções de $2 \times 5^{12} + 6 \times 5^{12}6^2$ na estrutura I e $16 \times 5^{12} + 8 \times 5^{12}6^4$ na estrutura II. Embora ambas as estruturas possuam gaiolas grandes e pequenas, algumas vezes as moléculas ocluídas são muito grandes para as gaiolas menores, ocupando apenas as gaiolas maiores. No entanto moléculas menores podem preencher ambas as gaiolas.

Em todas as três estruturas, tipicamente há apenas uma molécula ocluída em cada gaiola. Todavia condições incomuns, como pressão elevada, possibilitam a oclusão múltipla, caso as moléculas sejam pequenas, como hidrogênio ou gases nobres. Estudos apresentados por Mao et al. (2002) mostraram que o hidrogênio, sob altíssimas pressões, pode formar hidrato sII contendo duas moléculas ocluídas na gaiola menor e até quatro moléculas na gaiola maior. Contudo hidratos contendo moléculas muito pequenas e/ou ocupação múltipla são consideradas uma aberração.

Notavelmente, quando todas as cavidades são preenchidas, as estruturas sI, sII e sH possuem uma concentração similar de componentes: 85% molar de água e 15% molar de composto(s) hóspedes. A formação de hidratos tende a ocorrer na

interface água-hóspede por conta das concentrações necessárias, que normalmente excedem em muito as solubilidades fluidas mútuas.

2.3 ONDE E COMO OS HIDRATOS SE FORMAM

Os plugues de hidratos ocorrem durante operações transientes ou anormais, como na partida ou repartida da linha após uma parada de emergência, fechamento operacional ou quando há presença de água sem inibidor, devido a falha na dosagem ou injeção dos inibidores, ou quando ocorre resfriamento do fluxo devido a uma válvula ou restrição na linha. Durante a operação normal de uma linha (e na ausência de falhas imprevistas) não há formação de plugues devido à concepção do sistema para garantir o fluxo. Muitas linhas de transporte de óleo possuem isolamento térmico para manter a temperatura mais alta possível até a chegada à plataforma. Por outro lado, os sistemas onde o fluxo é de gás dominante possuem uma maior perda térmica, exigindo uma injeção maior de inibidores para evitar que hajam restrições ou interrupção de fluxo.

Durante a extração de óleo e gás, o fluxo vem invariavelmente acompanhado por água, de modo que haja três fases presentes no escoamento: hidrocarbonetos líquidos, gás e uma fase aquosa. Devido ao fato de não haver um modelo de formação unificado, os problemas serão apresentados em quatro modelos distintos.

1. **Sistemas Óleo-Dominante:** estes sistemas possuem as três fases, porém é dominada pela fase óleo, onde toda a água está emulsionada em pequenas gotículas. O volume de óleo neste sistema é de 50% ou maior.
2. **Sistemas Água-Dominante:** quando o volume de água ultrapassa 50%, a sua emulsão não é completa, apresentando uma fase aquosa separada.
3. **Sistemas Gás-Dominante:** apresentam pequenas quantidades de hidrocarbonetos líquidos ou uma fase aquosa.
4. **Sistemas de Gás ou Condensado:** se diferem do sistema óleo-dominante por não conter água dispersa no condensado, apenas água dissolvida no condensado ou gotículas suspensas no condensado devido as altas forças de cisalhamento.

2.3.1 Sistemas Óleo-Dominante

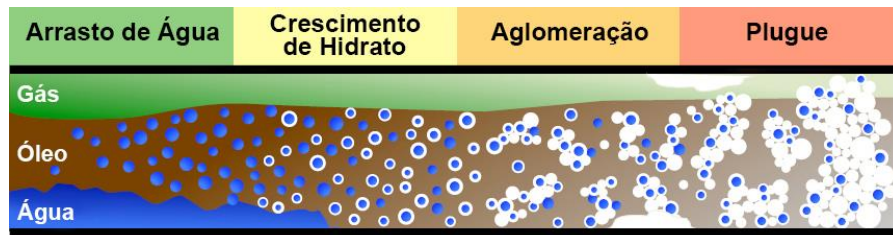


Figura 2.2 – Sistema óleo dominante com toda a água emulsionada.

Fonte: Sloan et al., 2011 – Adaptado

A Figura 2.2 é uma imagem conceitual da formação de hidratos em um sistema óleo dominante, com volume de água inferior a 50%. Sua elaboração envolveu décadas de estudos, tanto laboratoriais quanto estudos em *flowloops* (Boxall, 2009). Na ilustração é possível visualizar quatro etapas da formação do plugue de hidrato ao longo da linha.

No primeiro momento a água é dispersa na fase óleo, emulsionando em pequenas gotículas, geralmente menores que 50 μm de diâmetro, devido à química do petróleo e ao cisalhamento (Sloan et al 2011). Ao atingir as condições termodinâmicas favoráveis à sua formação, o hidrato cresce rapidamente pela interface óleo-água, com uma taxa de aproximadamente 0,33 mm/s (Freer, 2000), formando uma fina casca sobre a gota de água, com espessura de 5-30 μm (Taylor et al., 2007).

Dentro dessas cascas, o hidrato permanece crescendo em espessura em função da transferência de massa das moléculas hóspedes e da transferência de calor, dissipando a energia liberada pela formação do hidrato. Caso haja água livre entre as partículas de hidrato, fortes forças de atração capilar as manterão unidas, formando aglomerados de partículas.

Os aglomerados se juntam a outras partículas e pequenos blocos de hidratos, formando grandes blocos que podem causar uma obstrução parcial ou total do fluxo. O plugue é inicialmente muito poroso e composto em sua maioria por água encapsulada dentro de pequenas crostas de hidrato, contudo o plugue age como um sólido e sua estrutura permanece em formação, tornando-se mais sólida (menos porosa) (Sloan et al., 2011).

2.3.2 Sistemas Água-Dominante

Os sistemas dominados pela água são comuns em poços que operam a muito tempo. Com o envelhecimento do campo, as frações de água são altas (> 50%) e permanecem crescendo até atingir um patamar que inviabiliza economicamente a sua extração (Sum, 2015).

A Figura 2.3 apresenta o mecanismo de formação de hidratos para sistemas com volume de água superior a 50%. As etapas envolvidas neste sistema são semelhantes ao apresentado na sessão dos sistemas óleo dominantes. Entretanto partículas de óleo e gás são arrastadas para a fase aquosa. Caso haja compostos formadores de hidrato nas gotículas dispersas na água, poderá haver formação de hidrato nas interfaces, aglomeração das partículas, que resultaria num aumento da viscosidade e até formação de plugues (Sloan et al., 2011).

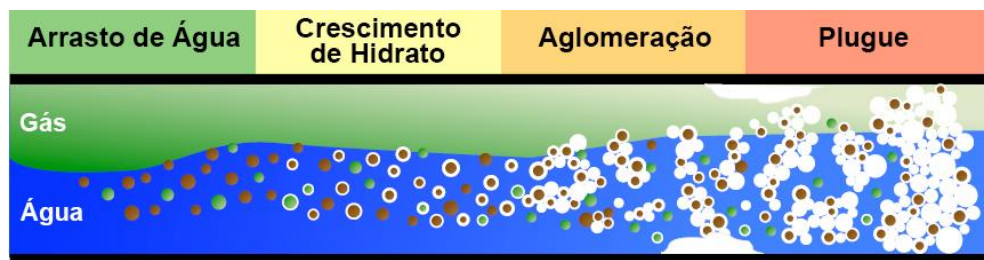


Figura 2.3 – Sistema água dominante com óleo disperso

Fonte: Sloan et al., 2011 – Adaptado

2.3.3 Sistemas Gás-Dominante

Gás dominante são sistemas onde há uma grande quantidade de gás, mas ainda existe uma pequena quantidade de água líquida no escoamento. As linhas de transmissão percorrem grandes distâncias, acompanhando o relevo do terreno, proporcionando geometrias que permitem acúmulos de água em seus níveis baixos. Ao expor essas regiões a pressão e temperaturas favoráveis, haverá formação de hidratos. Sloan et al. (2011) apresenta dois estudos de caso realizados em campo referentes ao sistema gás dominante. O primeiro, realizado em 1994 pela Statoil em linhas de 6 polegadas no campo de gás condensado Tommeliten-Gama, Mar do Norte e outro realizado em 1997 pelo Southwest Research Institute (SwRI) no campo de Werner-Bolley no estado de Wyoming.

Em ambos os casos de formação acompanhados em campo, foi possível verificar que o hidrato se formou em regiões de acúmulo de água em condições termodinâmicas favoráveis. Estudos realizados no *flowloop* da Universidade de Tulsa (Dellecase e Volk, 2009) e em laboratórios do Colorado School of Mines (Sloan et al., 2011) indicaram que quando as bolhas de gás atravessam as poças de água numa pressão e temperatura favoráveis a formação, os hidratos tendem a se formar a jusante do acúmulo de água, criando uma grande área superficial causada pela liberação de gás saída do líquido. A provável causa destes bloqueios é devido a acumulação de bolhas de gás cobertas por uma fina camada de hidrato. A Figura 2.4 apresenta uma ilustração conceitual baseada em casos de estudos como o descrito acima (Sloan et al., 2011).

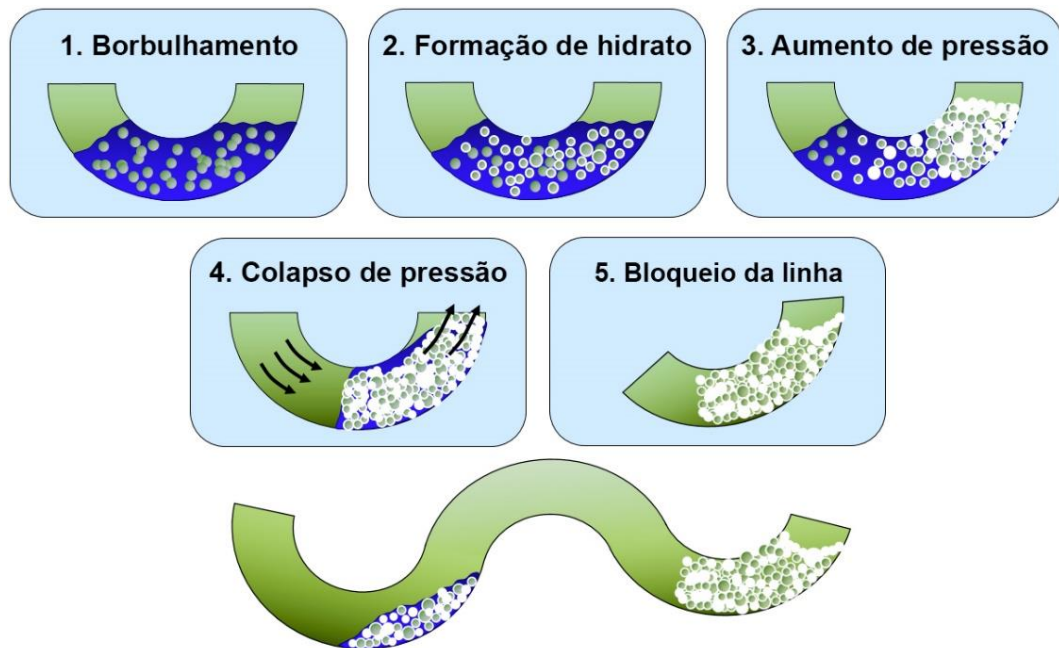


Figura 2.4 – Hipótese para a formação de hidratos em linhas com fase gasosa predominante

Fonte: Sloan et al., 2011 – Adaptado

2.3.4 Sistemas de Gás ou Condensado

Esses sistemas se diferem de sistemas óleo-dominantes pelo fato das emulsões de gotículas de água não ocorrerem devido à ausência de componentes surfactantes e a baixa viscosidade do hidrocarboneto, assim a formação e aglomeração de hidratos na fase líquida não é vista como um mecanismo de formação de plugues. Mesmo não havendo casos documentados sobre bloqueios em linhas de

condensado, a comunidade que estuda a garantia de escoamento passou a olhar com outros olhos para estes sistemas após a publicação de estudos apontando a redução do diâmetro da linha causado por formações anulares de hidratos em linhas de condensado (Lingelem et al., 1994).

Os resultados obtidos através de experimentos de escoamento de condensado em *flowloop* (Nicholas, 2008), juntamente com publicações anteriores, possibilitaram a conceptualização do mecanismo de crescimento de hidrato e formação do plugue no interior de linhas de transporte de gás e condensados apresentados na Figura 2.5, divididos em cinco etapas.

1. Os hidratos se formam em regiões onde hajam as condições termodinâmicas favoráveis para a nucleação. A formação dos primeiros cristais geralmente requer uma temperatura inferior ao de seu equilíbrio. Assim, os primeiros cristais tendem a se formar na parede da tubulação, onde sua temperatura superficial é menor ao do *bulk*. Uma vez que o hidrato se forma na parede, permanecerá aderido a ela.
2. Após a nucleação dos hidratos na primeira etapa, seu crescimento envolverá rapidamente a circunferência da linha.
3. A camada de hidrato crescerá em espessura, diminuindo o diâmetro efetivo da tubulação.
4. A espessa camada depositada na parede crescerá até que seja perturbado por algum fenômeno, como escoamento em golfadas, diferença de densidade, vibrações, ressonância harmônica, entre outras. Em decorrência dos fatores descritos, o depósito perde a sua estabilidade mecânica, fragmentando-o no escoamento como partículas de hidrato.
5. As partículas de hidrato se aglomeram em um plugue, impedindo o fluxo normal. (Sloan et al., 2011)

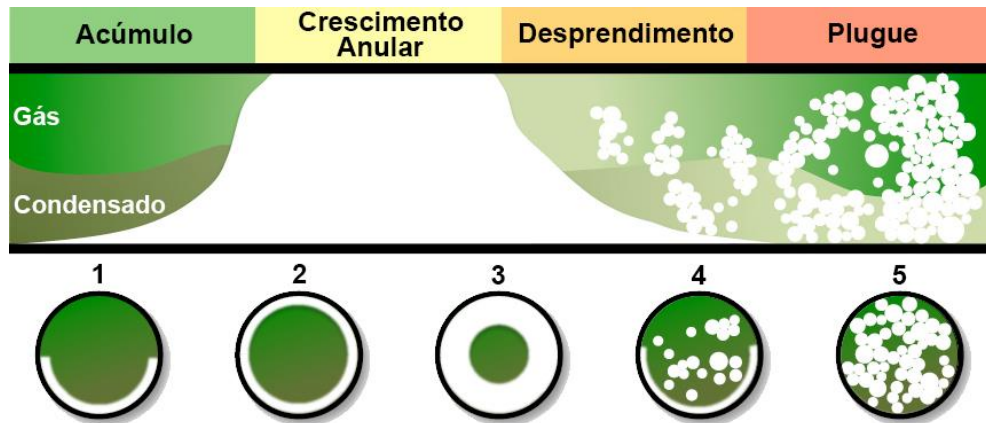


Figura 2.5 – Sistemas de gás ou condensado dominante com água dissolvida.

Fonte: Sloan et al., 2011 – Adaptado

2.4 ANÁLISE DE RISCOS E PREVENÇÃO

Os custos para a implantação de uma plataforma *offshore* são extremamente elevados. A formação de plugues e depósitos de hidratos podem causar uma diminuição na produção de óleo e/ou gás, ou até mesmo danos mecânicos nas instalações. Qualquer imprevisto pode gerar uma perda de receita, assim, desde que o hidrato foi apontado por Hammerschmidt (1935) como um possível inconveniente na indústria petrolífera, o autor propôs, neste mesmo artigo, o uso de inibidores para a prevenção de sua formação.

A prevenção da formação dos hidratos pode ser feita controlando as temperaturas e pressões de operação fora da zona de formação ou removendo a água presente no sistema. Também é possível evitar a deposição e aglomeração utilizando a adição de químicos nas linhas de óleo e gás, tais como inibidores termodinâmicos, inibidores cinéticos e antiaglomerantes. Estudos mais recentes utilizam o método *cold flow* que converte toda a água livre do sistema em partículas de hidratos, permitindo o escoamento dessas partículas dispersas na fase óleo.

2.4.1 Inibidores Termodinâmicos

Os inibidores termodinâmicos têm como objetivo mudar as condições de pressão e temperatura de equilíbrio do hidrato em um sistema contendo

hidrocarbonetos e água, evitando que o sistema entre em condições termodinâmicas favoráveis a nucleação de hidratos.

Em um estudo de caso sobre formação de hidrato, Notz (1994) apresentou um diagrama de pressão *versus* temperatura para uma linha de produção (Figura 2.6). Nos quilômetros iniciais, devido à alta temperatura do fluido, não há formação de hidratos. Com as baixas temperaturas das águas nas regiões profundas ($\sim 4^{\circ}\text{C}$), o escoamento perde calor até entrar na região de formação de hidratos (região cinza). Para que não ocorra a formação, alguma medida de prevenção deve ser tomada. Para o caso apresentado na Figura 2.6, a linha está dentro do envelope de hidrato desde aproximadamente 9 milhas (14,5 km) até 45 milhas (72,4 km), sendo que o ponto localizado a 30 milhas (48,3 km) de distância da cabeça do poço opera sob condições mais críticas, com temperatura próxima ao do oceano. Nesta faixa de operação é necessária a injeção do equivalente mássico aproximado de 23% de metanol na linha para mantê-la fora da região de formação.

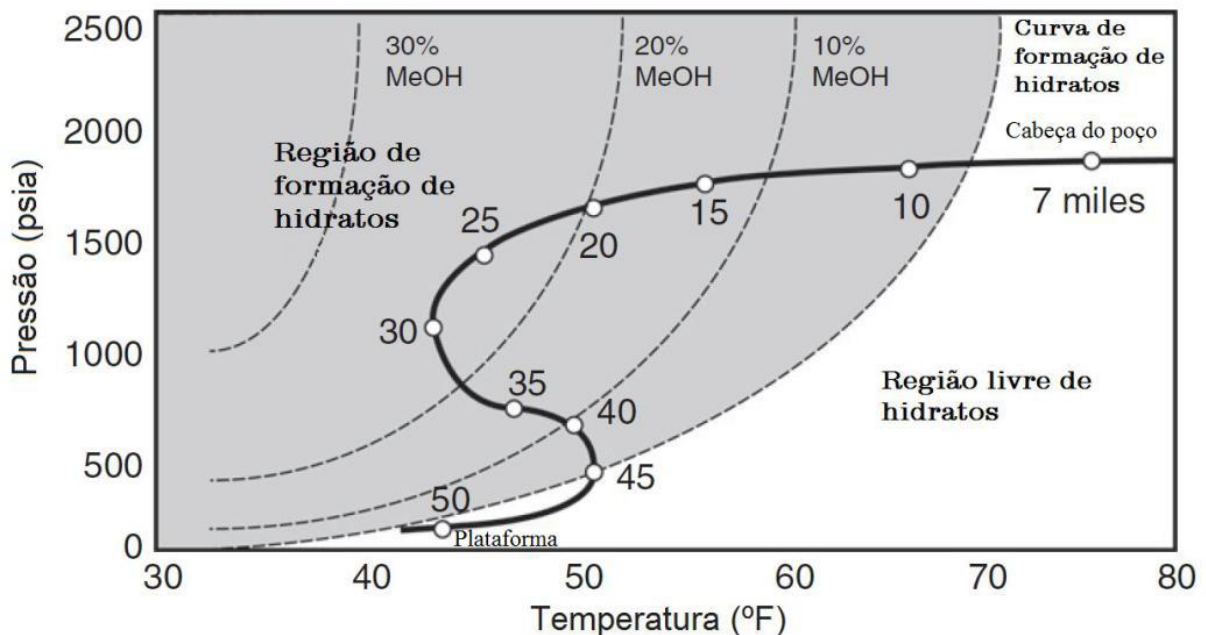


Figura 2.6 – Curvas de equilíbrio de fases para formação de hidrato ao longo de uma linha de produção.

Fonte: Sloan et al., 2011 – Adaptado.

Os inibidores termodinâmicos mais utilizados são o metanol (MeOH) e o monoetileno glicol (MEG). No Brasil o inibidor termodinâmico mais utilizado é o etanol

(EtOH), devido a sua grande abundância no país. O uso do etanol como inibidor está crescendo no Mar do Norte por ser não-tóxico e *eco-friendly* (Erlend, 2017).

A propriedade de inibição desses compostos deve-se a suas estruturas moleculares, mostradas na Figura 2.7. O oxigênio de sua molécula possui dois pares de elétrons livres, resultando em duas cargas negativas (Bernal e Fowler, 1933), atraindo duas moléculas de água da vizinhança, formando fortes pontes de hidrogênio entre o inibidor e a água. Estas competem com as pontes de hidrogênio entre as moléculas de água, necessárias para a formação das gaiolas de hidratos. Assim, quanto maior for a quantidade de inibidor adicionado ao sistema, maior será o número de moléculas de água incapazes de participar da estrutura do hidrato (Sloan e Koh, 2008).

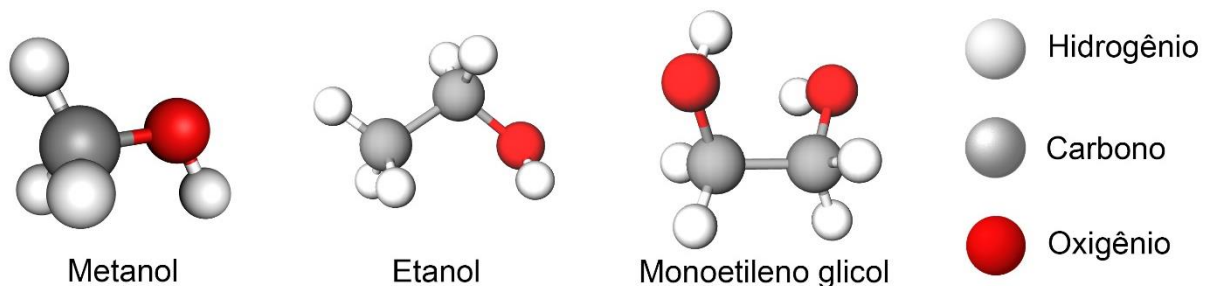


Figura 2.7 – Inibidores Termodinâmicos

Fonte: Molview.org – Adaptado.

2.4.2 Inibidores de Baixa Dosagem

Os inibidores termodinâmicos são empregados com sucesso a mais de 80 anos com eficácia, mas sua viabilidade econômica pode não ser a melhor opção. Lorimer (2009) exemplificou o problema apresentando dados de produção do campo de Ormen Lange, localizado acima do círculo polar ártico. Devido ao grande volume de água presente no gás extraído em baixas temperaturas ambiente, a quantidade de MEG necessária para a não formação de hidratos foi de 60% mássico e 10% mássico de MEG para inibir a formação de gelo. Para injetar essa quantidade de inibidor, a operação conta com duas linhas de serviço de 6 polegadas cada.

Os inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHIs) são uma alternativa ao alto custo de aquisição e recuperação dos inibidores termodinâmicos. Estes novos produtos são separados em duas classes: inibidores cinéticos e antiaglomerantes.

2.4.2.1 *Inibidores Cinéticos*

Os inibidores cinéticos (KHIs) são polímeros de baixo peso molecular que são diluídos em um solvente transportador para facilitar a sua injeção na fase líquida. A eficiência dos inibidores cinéticos pode ser considerada como dependente do tempo, diferentemente dos inibidores termodinâmicos. Apesar de que o mecanismo de funcionamento destes inibidores não seja completamente compreendido, evidências sugerem que os KHIs inibam o crescimento das partículas de hidratos somente após os núcleos atingirem um tamanho crítico (Kelland, 2006). Atualmente, assume-se que estes inibidores sejam absorvidos na superfície do hidrato, perturbando o crescimento do cristal, impedindo seu crescimento significativo por um período de tempo superior ao tempo de residência da água livre no sistema. O inibidor é então removido da corrente ao chegar na unidade de processamento.

2.4.2.2 *Antiaglomerantes*

Os antiaglomerantes (AAs) são moléculas de cadeias longas que emulsionam a água, dispersando-as em pequenas gotículas na corrente de óleo ou condensado, convertendo-se rapidamente em hidrato. Quando as partículas de hidratos não são capazes de se aglomerar, elas permanecem fluindo na fase óleo sem formar plugues. Os AAs efetivos são tipicamente surfactantes que promovem uma emulsão relativamente estável quando injetados na tubulação.

2.4.3 Gerenciamento de Riscos

Operar uma plataforma livre de hidratos pode ser economicamente inviável devido a quantidade de inibidores necessária para tal. Por exemplo, sem a recuperação do metanol utilizado como inibidor, a empresa de transporte de gás Canyon Express gastaria US\$ 1 milhão a cada oito dias (Cooley et al., 2003).

Com o crescente número de aplicações voltadas para a garantia de escoamento, o gerenciamento de riscos se apresenta como uma alternativa mais econômica do que a de prevenção da formação de qualquer hidrato. Aplicando o

gerenciamento de riscos, é possível operar as linhas com partículas de hidratos dispersas na fase óleo, sem que ocorra a aglomeração de partículas e bloqueio do escoamento (Sloan et al., 2011).

O exemplo a seguir ilustra como os conceitos apresentados acima podem ser aplicados em um novo método de gerenciamento de hidratos.

2.4.3.1 Cold Flow

Durante os primeiros anos deste século os pesquisadores acreditavam que o *cold flow* era um método promissor para o transporte de óleo não processado. Este método baseia-se na conversão de toda a água livre em pequenas partículas de hidrato dispersas na fase líquida. Sem a presença de água, as forças de capilaridade necessárias para manterem as partículas unidas não estão presentes, conseqüentemente não haverá aglomeração (Erlend, 2017). Pesquisas realizadas pelo SINTEF (Lund et al., 2010) e Exxon Mobil (Talley et al., 2007) utilizando *cold flow* em *flowloops* não apresentaram aglomeração ou deposição de hidratos. Porém, quando a Exxon Mobil realizou testes de escoamento em *cold flow* em campo, foi observado uma queda da pressão na linha. Eles identificaram a deposição de hidrato como responsável pelo acréscimo na perda de carga (Lachance et al., 2012). Estudos mais recentes expõe as dificuldades na real interpretação das quedas de pressão nas linhas operadas em *cold flow*. Estas quedas podem ser resultado do aumento da viscosidade do fluido (escoamento com partículas de hidrato) ou perda de carga causada por depósitos de hidratos na tubulação (Estanga et al., 2014).

2.5 ESTUDO DO CRESCIMENTO DO HIDRATO

O crescimento do hidrato pode ser abordado de diferentes maneiras. Como visto na seção 2.3, o hidrato pode crescer sobre uma interface água-óleo ou água-gás e se aglomerar ao longo do escoamento. Pode também se depositar nas paredes ou até mesmo permanecer como pequenas partículas dispersas no fluxo, dissociando-se após sair da região termodinâmica favorável. Outra forma de crescimento é quando a nucleação ocorre diretamente na parede da tubulação, crescendo em espessura.

O estudo proposto por este trabalho é avaliar o crescimento onde a cristalização ocorre na parede interna da tubulação e cresce de forma radial ao longo do tempo. Esta seção apresentará um breve resumo de estudos relevantes na área de crescimento interfacial. Na sequência apresentará estudos de crescimento e deposição de hidratos.

2.5.1 Crescimento Interfacial

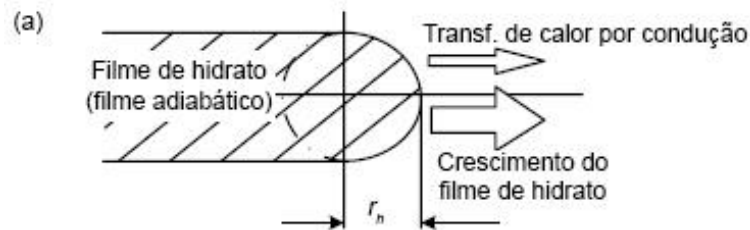
Alguns grupos de pesquisa estudaram a velocidade de propagação de um filme de hidrato ao longo da interface, outros focaram no crescimento da espessura da camada interfacial.

O modelo proposto por Uchida et al. (1999) foi baseado em suas observações experimentais do crescimento em uma gota d'água submersa em dióxido de carbono líquido (Figura 2.8a).

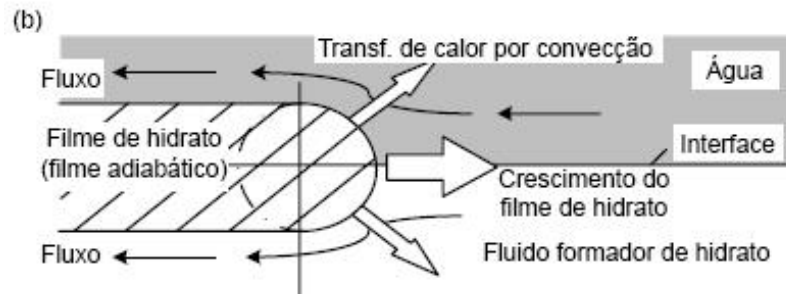
Neste modelo, os cristais são formados apenas na frente do filme de hidrato e esta frente mantém-se constante na temperatura do ponto triplo (água-CO₂-hidrato). Considerou também que o calor gerado pela formação do hidrato é removido por condução térmica. Uchida e colaboradores relacionaram a taxa de crescimento linear da película de hidrato ao longo da interface (v_f) com a espessura da película de hidrato (δ) e o grau de subresfriamento (ΔT). A espessura do filme de hidrato foi determinada pelo ajuste do gráfico ($v_f - \Delta T$). O modelo não apresentou um ajuste satisfatório, mas foi um importante ponto de partida para estudos futuros como os trabalhos apresentados por Mori (2001), Freer et al. (2001) e Mochizuki e Mori (2006), citados a seguir.

Mori (2001) apresentou um modelo alternativo para o crescimento do filme de hidrato na interface (Figura 2.8b). Este modelo considerou um fluxo contracorrente de igual velocidade da frente de hidrato. O calor gerado pela formação exotérmica do hidrato é removido por uma transferência de calor convectiva em regime permanente. O modelo utilizou uma frente semicircular onde a temperatura se mantém constante e igual a temperatura de equilíbrio no ponto triplo, assim como o modelo apresentado por Uchida et al. (1999). Para sua modelagem matemática, assumiu-se que o balanço de energia na frente do hidrato possui um coeficiente de transferência de calor médio, diferente para cada quadrante (uma parte em contato com a água, outra em contato

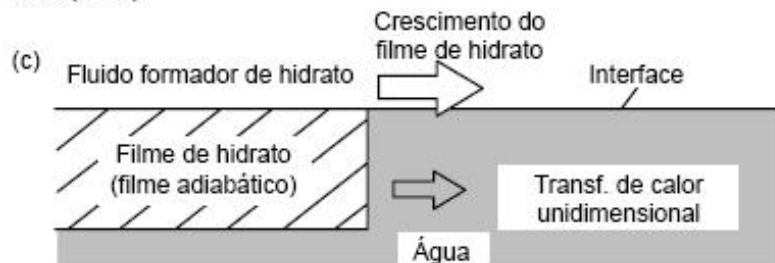
com o fluido formador de hidrato). Utilizando os dados experimentais apresentados nos trabalhos de Uchida et al. (1999) e Hirai et al. (1999), Mori obteve uma correlação mais precisa ao utilizar a Lei da Potência ao ajustar os valores de v_f e ΔT .



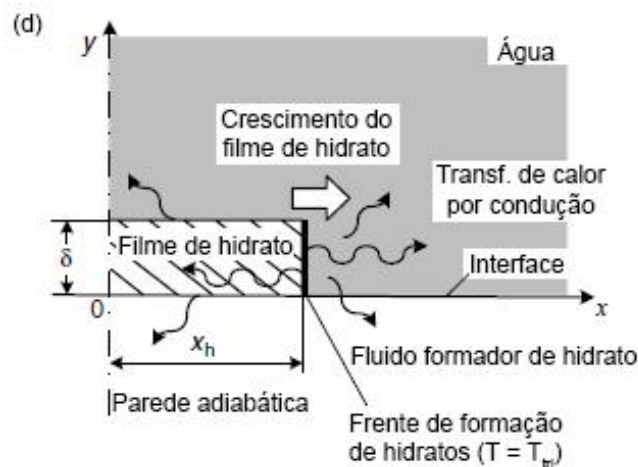
Uchida et al. (1999)



Mori (2001)



Freer et al. (2001)



Mochizuki e Mori (2006)

Figura 2.8 – Modelos de crescimento interfacial

Fonte: Sloan e Koh, 2008 – Adaptado

No mesmo ano Freer et al. (2001) desenvolveu um modelo baseado em dados experimentais do crescimento de um filme de hidrato na interface metano-água. A velocidade da frente do filme foi modelada assumindo uma transferência de energia unidimensional por difusão de calor através desta frente para a fase aquosa (Figura 2.8c). Os resultados obtidos através de seu modelo analítico apresentaram uma velocidade muito inferior ao observado durante seus experimentos. Isso levou Freer e colaboradores a sugerirem que o crescimento do filme de hidrato pode ser controlado pela cinética de formação de hidrato.

Mochizuki e Mori (2006) fizeram uma revisão dos três artigos sobre crescimento lateral do filme de hidrato citados acima (Uchida et al., 1999; Mori, 2001; Freer et al. 2001) e propuseram dois modelos analíticos para o crescimento controlado por difusão térmica bidimensional transiente do filme de hidrato ao longo da interface (Figura 2.8d). Os modelos se diferenciam apenas pela geometria utilizada na interface de crescimento, a primeira plana e a segunda semicircular. Este modelo considera que a camada de hidrato cresce apenas na fase aquosa da interface, assim como considerado por Freer et al. (2001). Assume-se também que o filme de hidrato é homogêneo numa escala macroscópica; a interface fluida estende-se infinitamente; a camada cresce em comprimento a uma velocidade muito maior que em espessura; e a sua frente de crescimento se mantém na temperatura de equilíbrio trifásico.

Ao comparar seus modelos com os dados experimentais de Uchida et al. (1999) e Freer et al. (2001), Mochizuki e Mori (2006) obtiveram taxas de crescimento realistas para ambas as hipóteses de geometria da interface. Todavia observações experimentais indicam que a frente de crescimento é tipicamente radial e sua forma impacta diretamente na transferência de calor para o meio, uma vez que o crescimento é controlado pela taxa de liberação de calor para a água e *guest fluid* através da interface do filme de hidrato.

2.5.2 Crescimento da Camada de Hidrato na Interface (Espessura)

Mochizuki e Mori (1997) deduziram um modelo matemático simplificado para descrever a relação entre a espessura do filme de hidrato com a geometria interna do filme e o coeficiente de transferência de massa da água através desta camada. O filme de hidrato foi modelado como uma lâmina fina, sólida e permeável, agindo como uma

barreira entre as espécies (Figura 2.9a). O filme é uniforme e sua espessura é constante, assim como a tortuosidade, raio e ângulo de contato são constantes para todas as capilaridades (Figura 2.9b).

Através da relação dos diversos parâmetros responsáveis pela transferência de massa no domínio, os autores propuseram a Eq. (1),

$$\frac{\delta \tau^2}{r_c \varepsilon} = \frac{\sigma \cos \theta}{4 \mu_{w(g)} n k_{gw}} \frac{1 - (1+n) x_{gs}}{x_{gs} - x_{g,\infty}} \quad (1)$$

onde δ é a espessura de hidrato já existente [m], τ a tortuosidade, ε a porosidade, r_c o raio da capilaridade [m], σ a tensão superficial (interfacial) [N/m], θ o ângulo de contato da interface água/espécie hospedada no hidrato medido na fase água [rad], $\mu_{w(g)}$ é a viscosidade dinâmica da água [Pa.s], n é o número de hidratação, k_{gw} o coeficiente de transferência de massa para o hospedeiro no lado da água no hidrato [m/s] e x é a fração molar de gás metano.

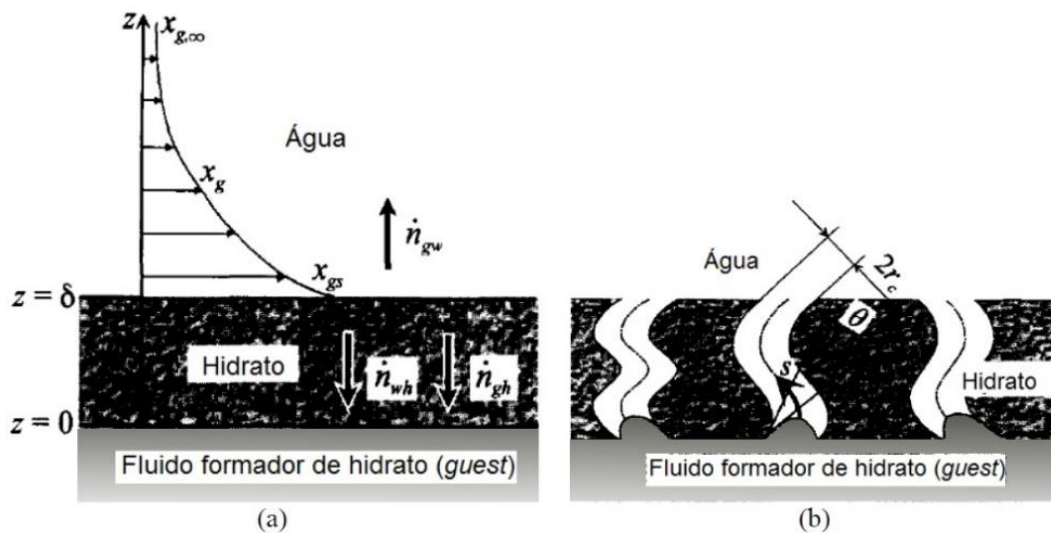


Figura 2.9 – (a) filme de hidrato permeável, (b) seção transversal do hidrato, ilustrando a porosidade, tortuosidade, raio de capilaridade e o ângulo na interface

Fonte: Mochizuki e Mori (1997) – Adaptado.

Mochizuki e Mori (2000) apresentaram um modelo matemático para o cálculo da espessura da camada de hidrato na interface entre dois fluidos. O modelo assume que as três fases (água, hidrato e fluido formador de hidrato) presentes no sistema

são uniformes ao longo do domínio, assim, a formulação do processo de crescimento ou diminuição do filme de hidrato pode ser proposta para um sistema unidimensional de transferência de calor e massa na fronteira móvel. Foi considerado que a pressão do sistema é constante e não há troca térmica com o ambiente. A condição inicial do cálculo é que a interface já possui uma pequena camada de hidrato, calculando apenas a sua variação de espessura utilizando a transferência de calor entre as três fases e a transferência de massa através da camada de hidratos, atribuindo uma taxa de permeação da água. Após especificar os dados de entrada, o algoritmo calcula a transferência de calor e a permeação da água, utilizando o valor do processo limitante para calcular os próximos passos. O artigo apresenta gráficos da espessura de hidrato através do tempo e dos perfis de temperatura ao longo da fase hidrato e do fluido formador de hidrato. A partir dos dados obtidos, nota-se que o mecanismo dominante na formação do hidrato foi a permeação da água. Assim, pode-se negligenciar a restrição da retirada de calor para os filmes de hidrato com espessura menor de 0,3mm.

2.5.3 Deposição de Hidrato

Dholabhai et al. (1993) estudaram a formação e deposição de hidratos em linhas de condensados leves. Um *flow loop* de recirculação foi projetado e construído para simular as condições de escoamento de condensados leves em linhas submarinas em condições de formação de hidratos. O aparato experimental contava com medidores de vazão e pressão, além de duas janelas de observação, a primeira na linha e a segunda numa curva. A quantidade de hidrato formado na linha foi calculada através do gradiente de pressão inicial e a do instante analisado. Os experimentos foram realizados para duas misturas de hidrocarbonetos e três frações distintas de água (0,5%, 3% e 5% volumétrico). Os testes com menor fração de água não apresentaram sinais de formação de hidratos. Para os demais testes foi possível observar as partículas de hidrato dispersas no fluxo e sua deposição pode ser observada logo após a formação de hidrato ser detectada. A conversão de água e a taxa de formação de hidrato foram maiores para uma pressão de 4Mpa acima do seu ponto de equilíbrio, comparando com os dados obtidos com pressão de 2 Mpa acima equilíbrio.

Foram realizados experimentos no *Southwest Research Institute* (SwRI) relacionados à formação e dissociação de plugues de hidratos em uma linha de condensado no campo de Werner-Bolley, Wyoming (Hatton e Kruka, 2002). O fluido era composto por gás, condensado e água escoando por uma linha de aproximadamente 5,13 km de comprimento e 4 polegadas de diâmetro, que acompanhava o relevo local. Havia cinco pontos de coleta de dados distribuídos ao longo do percurso registrando pressão e temperatura. O quarto ponto de coleta de dados utilizou um aparelho de densitometria de raios gama que possibilitou medir o comprimento do plugue, sua velocidade e a fração de líquido. Foram realizados quatro testes de formação e dissociação de hidrato. A presença de hidrato na linha era percebida através do aumento gradual da queda de pressão ao longo da linha. Oscilações abruptas na pressão de operação indicavam a obstrução da linha, causada pelo plugue de hidrato.

A dissociação do hidrato foi feita com a despressurização a jusante. Os plugues formados durante este estudo apresentaram diferenças significativas em suas características, alguns plugues eram porosos, enquanto outros apresentaram uma estrutura com baixa permeabilidade. O deslocamento das estruturas foi realizado com a aplicação de uma pressão, que variou entre 2 a 32 bar. O comprimento estimado dos plugues foi de 7,6 m a 91,4 m, porém estes comprimentos incluem o volume de líquido que é empurrado pelo bloco de hidrato (Matthews et al., 2000).

Shagapov e Urazov (2004) apresentaram um modelo matemático para a deposição de hidratos na superfície interna de tubulações de transporte de gás natural. Em regiões frias a umidade presente no gás pode condensar na parede da tubulação, criando uma interface água-gás que favorece a nucleação de hidratos. O modelo aborda o crescimento de duas formas: No primeiro momento, enquanto houvesse umidade suficiente no fluxo, o crescimento foi controlado pela transferência de calor no sistema. No segundo momento, ao se distanciar da região onde a nucleação tem início, a quantidade de água disponível no sistema é bem menor, tornando a transferência de massa do fluxo para a camada de hidrato o fator limitante. O trabalho apresentou resultados da espessura de hidrato ao longo da linha para um determinado tempo, assim como gráficos da variação da pressão e temperatura da superfície ao longo do escoamento. Os autores comentaram que artigos anteriores basearam seus métodos apenas na transferência de calor, podendo gerar resultados superestimados de espessura a partir de um determinado ponto da tubulação.

Nicholas (2008) estudou a deposição em linhas de transporte de gás condensado saturado com água. Seus esforços resultaram nos estudos da força de atração entre partículas de hidratos e entre partículas e a superfície de tubulações (Nicholas et al., 2009a). Realizaram experimentos em *flow loop* com ênfase na deposição de hidratos (Nicholas et al., 2009b), e propuseram um modelo matemático para a deposição de hidratos (Nicholas et al., 2009c). Os experimentos de força de atração mostraram que as partículas formadas diretamente na parede da tubulação permanecem aderidas a ela, já as partículas formadas no bulk permanecem fluindo, sem se aderir a uma parede de aço seca (sem a presença de água), condição típica de operação de linhas *offshore*. Os experimentos realizados no *flow loop* foram conduzidos para investigar o comportamento da nucleação, concentrações de equilíbrio, mecanismo de deposição e a formação de plugues e a dissociação dos sólidos em sistemas de líquido condensado. Os testes simularam as condições de baixas temperaturas enfrentadas por linhas de distribuição nas regiões árticas, operando entre 3°C a -21°C. Foi observado dois comportamentos distintos durante a formação dos plugues: um rápido aumento da perda de carga nos sistemas em que o condensado foi resfriado abaixo da curva de saturação da água líquida e, uma deposição uniforme/dispersa da água presente no condensado resultou num incremento mais lento da perda de carga.

O modelo matemático proposto por Nicholas e colaboradores (2009c) utiliza um balanço de massa e de energia para toda a extensão analisada, diferente do modelo de Shagapov e Urazov (2004). O modelo inclui a variação na queda de pressão devido a deposição de hidratos na parede do tubo e cálculos de transferência de calor e massa, resultando em um modelo para o crescimento dos depósitos de hidrato na parede. O modelo foi calibrado com os resultados experimentais realizados por Nicholas et al., (2009c).

Rao et al. (2013) realizou experimentos de deposição de hidratos em sistemas de escoamento de metano e metano com etano, ambos saturados com água. Seu aparato experimental apresenta uma configuração diferenciada, onde uma tubulação transparente permanece submersa em um banho e no interior desta tubulação há um tubo metálico resfriado. A umidade contida no gás se condensou na superfície metálica e após um tempo a formação de hidratos era iniciada. Através de capturas de imagens ao longo do experimento foi possível acompanhar o crescimento anular do hidrato até uma espessura limite, definida pela temperatura de equilíbrio do hidrato.

O estudo comenta sobre a variação da porosidade ao longo do tempo. Durante o início da formação o hidrato possui uma porosidade próxima de 95%, porém, esta porosidade diminuiu ao longo do tempo. Durante as primeiras 20 horas após o início da formação, a porosidade decresce para ~30 - 50%, permanecendo praticamente constante nas próximas 25 horas. Durante as horas finais do experimento, a porosidade decresce drasticamente até atingir ~5%. A deposição se mostrou independente da estrutura do hidrato (sl/sll), mas dependente da transferência térmica no sistema.

Estanga et al. (2014) efetuou experimentos de deposição de hidratos em sistemas líquido-líquido em um flow loop. Com o objetivo de apresentar os riscos envolvendo as técnicas atuais de predição de formação e deposição de hidratos (vazão e queda de pressão), o trabalho propôs a utilização de rastreadores por radiação para localizar os depósitos de hidratos presentes na tubulação. Os seus experimentos geraram dados que podem ser interpretados como um escoamento particulado que apresenta uma viscosidade maior em relação ao escoamento de óleo, resultando numa maior perda de carga. Porém a velocidade medida pelos rastreadores de radiação indica a deposição de hidratos na parede, diminuindo a espessura efetiva da tubulação, sendo essa a causa do aumento na queda de pressão na linha. Esses experimentos mostraram que as técnicas atuais para a predição de depósitos não são totalmente eficientes, pois, não conseguem distinguir com exatidão se a queda de pressão e fluxo de massa foram causados por depósitos ou aumento da viscosidade aparente do líquido.

Di Lorenzo et al. (2014a) fez uso de um novo *flow loop* (Hydra) projetado especificamente para estudar sistemas gás-dominantes em condições industriais, onde a baixa fração de água, juntamente com a alta velocidade do gás permite manter um escoamento em regime anular. Foram conduzidos experimentos de formação de hidrato para diferentes níveis de sub-resfriamento a fim de obter uma taxa de crescimento do filme de hidrato. As taxas obtidas neste estudo são similares as obtidas no trabalho de Rao et al. (2013), porém, significativamente maiores que as taxas obtidas em experimentos em sistemas água-dominantes. O modelo assumiu um crescimento homogêneo sem porosidade, desconsiderou fenômenos como o depósito de partículas presentes no líquido ou o desprendimento de depósitos presentes na parede. Em suas considerações finais, os autores sugerem que as adições destes

fenômenos fariam uma contribuição significativa para um novo modelo de predição em sistemas gás-dominantes operando em regime anular.

Di Lorenzo et al. (2014b) continuaram seus estudos no Hydra, desta vez para analisar a influência da utilização de inibidores termodinâmicos na taxa de crescimento de hidratos. Os testes foram realizados com diferentes concentrações de MEG (0, 10,20,30 e 40% mássico) no líquido para estudar os efeitos causados nos sistemas com quantidade insuficiente de inibidor em seu escoamento. Os resultados obtidos a partir de experimentos realizados a temperatura constante mostraram que o aumento da dosagem de MEG reduziu a taxa de formação de hidratos e apresentou uma melhor transportabilidade do hidrato. Todavia ao diminuir as temperaturas, a injeção de inibidor precisava ser maior para manter a mesma taxa de subresfriamento. A concentração maior de inibidor, aparentemente, promoveu uma maior incidência de desprendimento de blocos de hidratos das camadas depositadas. Embora o subresfriamento tenha uma maior influência na taxa de formação de hidratos (comparado a concentração de inibidores), as taxas de deposição permaneceram constantes numa variação de temperatura de subresfriamento (3,1 a 5,5°C) durante os experimentos com 0 a 20% de MEG.

Gans (2016) estudou os fenômenos envolvidos no crescimento de hidrato durante seu mestrado no grupo NUEM e propôs um modelo unidimensional transiente para prever o crescimento anular dos hidratos de metano e dióxido de carbono em paredes de tubulação por meio das equações de conservação de massa e energia, de forma acoplada. A Figura 2.10 apresenta a descrição do problema estudado. Onde a interface apresenta uma temperatura e concentração equivalente as condições de equilíbrio do sistema.

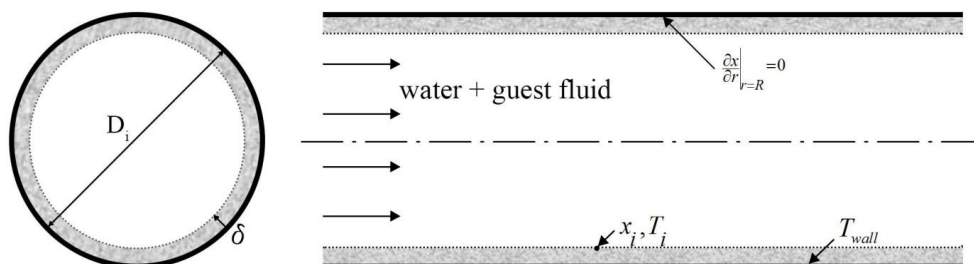


Figura 2.10 – Esquema do problema

Fonte: Gans (2016).

Como não há uma solução analítica conhecida para o problema, Gans utilizou um método numérico dos volumes finitos com esquema totalmente implícito. O problema utiliza um balanço de energia na interface hidrato/fluido para rastrear o crescimento da camada de hidrato e apresenta um diferencial por considerar uma porosidade na camada de hidrato. O modelo simulou casos para sistemas água-dominantes durante escoamento e condição de parada. Seus resultados mostraram que a porosidade e solubilidade do fluido formador de hidrato possuem uma grande influência na taxa de crescimento da camada de hidrato.

A validação do modelo para as condições propostas exige experimentos complexos, uma forma de analisar seu desempenho foi ajustar seu modelo para o experimento utilizando uma solução de THF e água em sua proporção estequiométrica. Dessa forma a transferência de massa pode ser negligenciada, facilitando a análise. Gans atualizou seu modelo e Muhlstedt et al., (2016) realizou experimentos de formação de hidrato de THF e aplicou as condições utilizadas no modelo modificado de Gans (2016).

A Figura 2.11 apresenta os dados experimentais juntamente com as curvas geradas pelo programa.

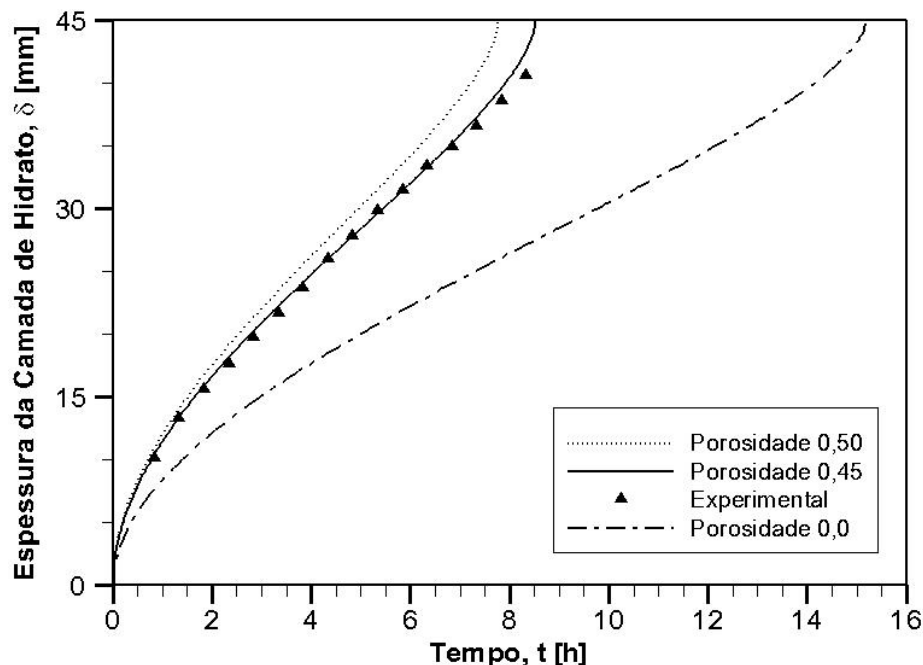


Figura 2.11 – Comparação entre os resultados experimentais e os obtidos numericamente.

Fonte: Muhlstedt (2016) – Adaptado.

A Figura 2.11 apresenta os valores da espessura da camada de hidrato no decorrer do tempo. O tempo $t = 0\text{h}$ corresponde ao início da formação de hidrato. Os

dados experimentais foram comparados com as curvas obtidas a partir da simulação de três porosidades distintas: $\epsilon = 0$, $\epsilon = 0,45$ e $\epsilon = 0,5$. Ao comparar os resultados, os pontos experimentais apresentaram uma boa concordância com os resultados das simulações para uma porosidade de 45%.

2.6 ESTUDO DOS HIDRATOS DE THF

Dentre os diversos compostos conhecidos como formadores de hidratos, o THF é o único que está em estado líquido sob pressões atmosféricas. Apresenta solubilidade infinita em água, e forma hidrato em temperaturas acima do ponto de congelamento da água sob pressão ambiente (Iida et al., 2001). Os experimentalistas vêm utilizando estas propriedades para facilitar o acesso às estruturas de hidratos.

Devido ao tamanho molecular do THF, suas moléculas são ocluídas nas células $5^{12}6^4$, resultando na formação da estrutura sII. Por ser solúvel em água, é possível preparar uma solução aquosa que corresponda a fração estequiométrica de THF no hidrato, ou seja, THF/água = 1:17. Esta fração é obtida assumindo que todas as gaiolas grandes da estrutura sII serão ocupadas por moléculas de THF (Sloan et al., 2008).

A Figura 2.12 apresenta a quantidade de cada tipo de gaiola necessário para se formar uma célula unitária da estrutura sII. Cada célula unitária é composta por 136 moléculas de H_2O , formadas por 16 gaiolas pequenas e 8 gaiolas grandes. Devido ao seu tamanho, a molécula de THF só pode ser ocluída na célula maior, então haverá uma razão de THF/água = 8/136, resultando na fração molar de 1:17.

Uma solução contendo a fração molar de 1:17 é chamada de estequiométrica. Experimentos que utilizam essa razão molar são utilizados pelo fato da solução líquida possuir a mesma quantidade de átomos de cada espécie da estrutura de hidrato formada pelo THF. Ao utilizar esta mistura, o hidrato pode ser formado sob pressão atmosférica em temperaturas inferiores a 277,5 K. (Sloan et al., 2008).

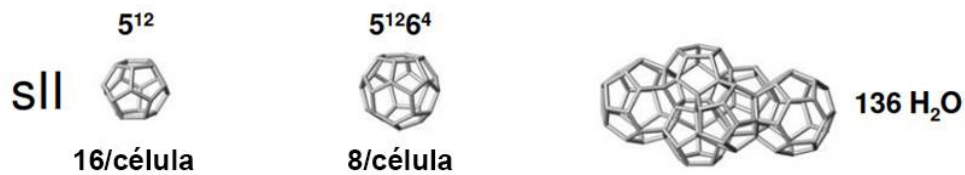


Figura 2.12 – Estrutura sII.

Fonte: Sloan et al., 2011 – Adaptado

Em contraste com os compostos hidrofóbicos formadores de hidrato que permitem, em geral, a formação apenas na interface líquido-gás, a solução de THF permite que a nucleação e crescimento ocorra em qualquer parte de seu volume. Se a solução utilizada estiver na proporção estequiométrica, qualquer transferência de massa pode ser eliminada do processo de crescimento de hidratos devido ao fato de que em qualquer ponto da solução haverá uma mesma razão de THF/água, um fato que favorece o estudo do crescimento de hidratos em um sistema mais simplificado. Nestes sistemas é necessário considerar apenas dois processos para controlar a taxa de crescimento do hidrato: (i) transferir o calor gerado durante a formação dos cristais da interface para a solução e (ii) o hidrato é formado na interface (Iida et al., 2001). Assim, parece sensato assumir que, a menos que a transferência de calor seja fortemente acentuada por algum motivo, a taxa de crescimento dos cristais é principalmente controlada pela transferência de calor e suas superfícies são mantidas em temperaturas próximas as condições de equilíbrio (Larsen, 1997).

Diversos grupos de pesquisa fizeram uso das características únicas do THF para estudar suas propriedades físicas e o processo de crescimento de hidrato (Iida et al., 2001). O THF também é utilizado como promotor, possibilitando a formação de hidratos, reduzindo a pressão de equilíbrio. Essa característica levou o estudo do uso de THF em sistemas de refrigeração e em separação/remoção de gases (Sloan e Koh, 2007).

Pinder (1965) realizou experimentos para obter a taxa de crescimento de hidratos, utilizando diversas concentrações de THF (10:1 a 2,5:1), todas com excesso de THF em relação a proporção estequiométrica. Pinder submeteu cada solução a diferentes velocidades de rotação e comparou seus resultados. Foi observado que a taxa de crescimento é fortemente dependente da difusão. Para uma mesma velocidade de agitação a taxa varia diretamente com a concentração da solução. O

trabalho pretendia fazer uma analogia entre as taxas de reação do hidrato de THF com as taxas de hidratos de gás, porém, o objetivo não foi alcançado.

Makogon et al., (1997) realizaram a formação de um único cristal de hidrato de THF. Esta forma de crescimento é útil para analisar os efeitos causados por aditivos no crescimento de hidrato e sua morfologia. Neste trabalho, Makogon e colaboradores analisaram a influência de alguns inibidores cinéticos durante o crescimento dos cristais. O cristal formado em soluções puras adquiriu uma forma octaédrica, como pode ser visto na Figura 2.13, já os cristais inseridos em solução contendo baixa concentração de inibidores obtiveram um crescimento sem padrão definido.

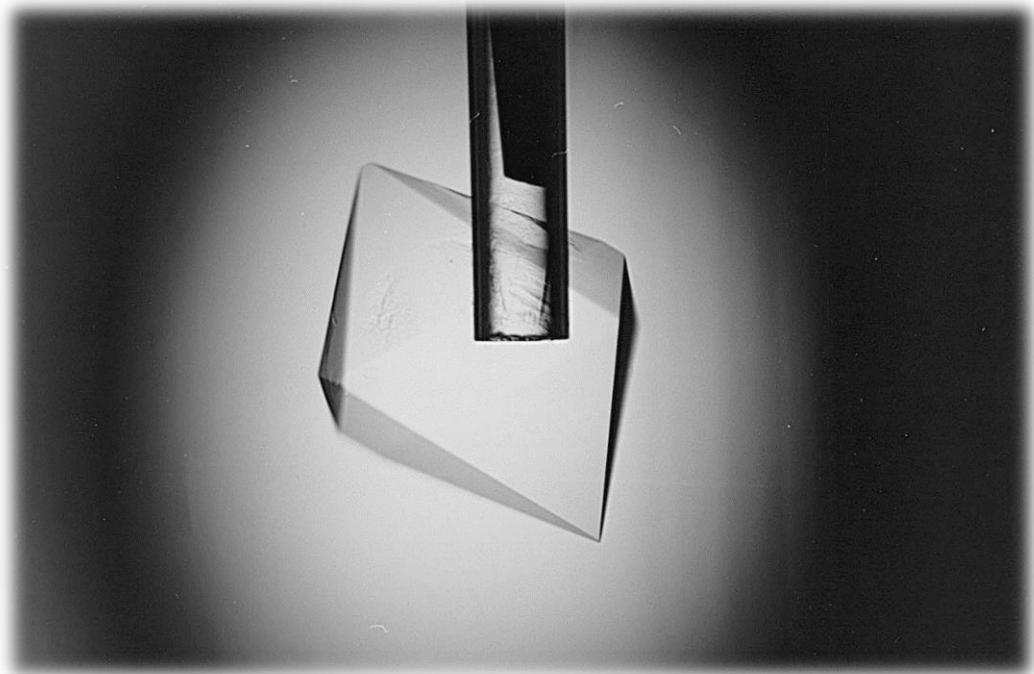


Figura 2.13 – Estrutura monocristalina sII

Fonte: Larsen et al. (1998).

Larsen et al. (1998) continuaram os estudos de Makogon et al. (1997) analisando as influências de inibidores em cristais de estrutura sI (óxido de etileno) e sII (tetrahidrofurano).

Devarakonda et al. (1999) utilizaram soluções de THF-água na razão molar de 1:17 para estudar experimentalmente o sistema antes e durante a cristalização dos hidratos, examinando o comportamento do sistema na zona metaestável (região onde o sistema apresenta as condições termodinâmicas necessárias para a formação, porém a nucleação ainda não teve início) e observar quaisquer anomalias que sugiram a formação de aglomerados. Todos os experimentos foram realizados à pressão

ambiente, com temperaturas de 298 K e 276,5 K (aproximadamente um grau abaixo de seu ponto de equilíbrio). O trabalho apresentou os resultados em função da densidade, viscosidade, turbidez e condutividade. Também realizaram experimentos sobre o tempo de indução de formação dos cristais e compararam os resultados com soluções contendo inibidores, medição do ponto de cristalização e um estudo da distribuição e crescimento de cristais dentro do reator. O trabalho apresenta resultados interessantes, visto que há uma falta de dados físico-químicos para temperaturas dentro da região de metaestabilidade.

Bollavaram et al. (2000) estudaram a taxa de crescimento de um único cristal de hidrato de THF. A proposta do trabalho foi estudar a cinética de crescimento, independente da transferência de calor ou massa. Para isso utilizaram uma solução estequiométrica de água-THF para eliminar a transferência de massa e aplicaram um fluxo com temperatura constante sobre o cristal de hidrato. Foram realizados experimentos utilizando três temperaturas de subresfriamento (0,4°C, 1,0 °C e 1,5°C) e quatro taxas de agitação (300, 600, 850 e 1200 rpm). O cristal cresceu na extremidade de uma pipeta, obtendo uma geometria octaédrica, assim como nos experimentos de crescimento de um único cristal apresentados nesta seção (Figura 2.13). A Figura 2.14 apresenta um esquema representando a obtenção dos dados experimentais. O ângulo de inclinação do cristal apresentou um efeito significativo em sua taxa de crescimento devido as forças de cisalhamento na face do cristal. O aumento da taxa de circulação reduz os efeitos da troca térmica, porém, não foi possível aplicar rotações acima de 1200 rpm. Apesar de todo o esforço compreendido para eliminar a transferência de massa e minimizar a transferência de calor aplicando elevadas forças de cisalhamento, a obtenção de uma constante cinética confiável para um único cristal apresenta extrema dificuldade. Os resultados deste trabalho sugerem que a transferência de calor, anteriormente ignorada no crescimento de múltiplos cristais, é vital para a cinética do crescimento de um único cristal. Portanto a situação deve ser intensificada para o crescimento de múltiplos cristais.

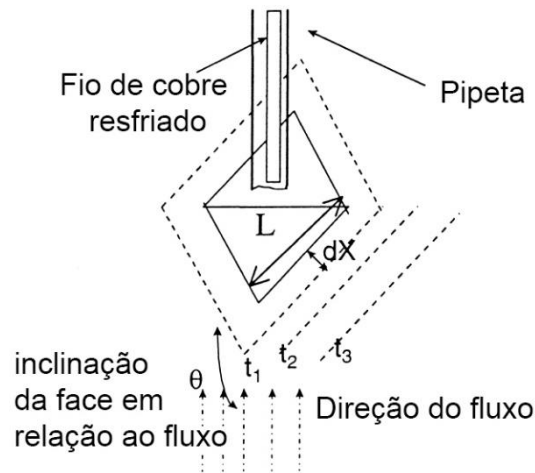


Figura 2.14 – Esquema para o cálculo das taxas de crescimentos

Fonte: Bollavaram et al. (2000).

lida et al. (2001) realizaram experimentos de crescimento e dissociação unidimensional de uma camada de hidrato de THF. Este artigo apresenta as observações qualitativas das morfologias macroscópicas das camadas de hidrato durante sua formação e dissociação e os resultados quantitativos das mudanças cronológicas na espessura da camada de hidrato. Os experimentos foram divididos em quatro grupos:

- **Grupos I e II:** Crescimento da camada de hidrato de cima para baixo,
- **Grupo III:** Derretimento da camada de hidrato,
- **Grupo IV:** Crescimento de cristais de hidrato em forma de coluna.

A Tabela 2.2 apresenta as temperaturas utilizadas em cada um desses procedimentos.

Tabela 2.2 – Ajustes de temperatura nos experimentos.

| Grupo de experimentos | Temperatura na fronteira superior $T_{1,i} \rightarrow T_1$ (°C) | Temperatura na fronteira inferior $T_{2,i} \rightarrow T_2$ (°C) |
|-----------------------|---|---|
| I | 4,4 → 0,1; 1,0; 2,1; 3,3 | 4,4 → 4,4 |
| II | 4,4 → 0,0 ± 0,3 | 4,4 → 4,7; 5,7; 6,5; 7,2; 8,6 |
| III | 3,0 → 3,0 | 3,0 → 5,0; 6,4; 7,4; 8,2 |
| IV | > 4,4 → - 3,0 | > 4,4 → 4,4 |

Fonte: lida et al., 2001 – Adaptado.

O trabalho propôs um modelo de crescimento e dissociação de hidratos controlado pela troca térmica unidimensional no sistema. A Figura 2.15 apresenta o crescimento plano, com espessura constante ao longo do domínio.

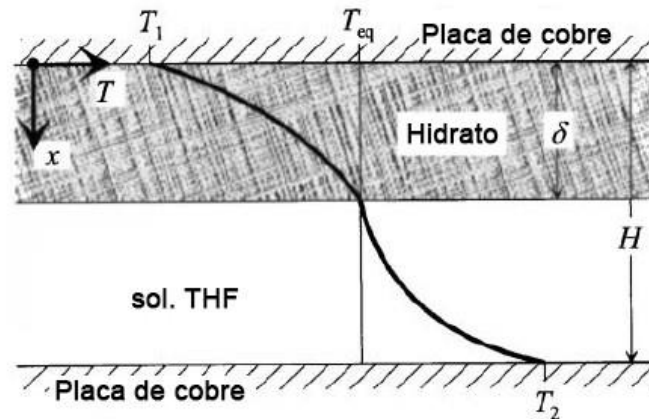


Figura 2.15 – Ilustração do modelo de transferência de calor unidimensional

Fonte: Lida et al., 2001 – Adaptado.

As hipóteses assumidas pelo modelo são: (i) fluxo de calor unidimensional através da camada; (ii) a temperatura na interface permanece na temperatura de equilíbrio ($T_{eq} = 4,4^{\circ}\text{C}$); (iii) a espessura da camada de hidrato é uniforme; (iv) a transferência de energia através da interface é dada por condução transiente ou quase-estacionária, desde que $Ra < 1708$. Para valores maiores a transferência é dada por convecção natural; (v) propriedades físicas constantes, exceto para a densidade da solução devido sua dependência para obtenção dos valores da expansão térmica; (vi) a densidade das duas fases é a mesma.

As condições de contorno para o problema são:

$$x=0, \quad T=T_1 \quad (2)$$

$$x=H, \quad T=T_2 \quad (3)$$

$$x=\delta, \quad T=T_{eq} \quad (4)$$

$$k_H \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=\delta \rightarrow 0} = \dot{q}_L + \Delta h_{HL} \rho_L \frac{\partial \delta}{\partial t} \quad (5)$$

onde k_H é a condutividade térmica do hidrato, $\partial T/\partial x|_{x=\delta \rightarrow 0}$ é o gradiente de temperatura na fase hidrato na interface hidrato-solução, \dot{q}_L o fluxo de calor através da solução, Δh_{HL} é o calor de formação do hidrato por unidade de massa, ρ_L é densidade do líquido, δ é a espessura da camada de hidrato e t é o tempo.

Ao aplicar as condições de contorno do grupo I, o crescimento pôde ser obtido através de uma solução analítica, Eq. (6).

$$\delta = \left[\frac{2k_H (T_{eq} - T_1) t}{\Delta h_{HL} \rho_H} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Em geral, os resultados das simulações apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais do crescimento da camada de hidrato. O grupo II utilizou um modelo que inclui transferência de energia por convecção natural, cuja ocorrência pôde ser observada no padrão da superfície da camada. Apesar das simulações apresentarem resultados razoáveis, os autores apontaram a necessidade de ajustes no modelo de troca térmica por convecção. O mesmo se dá para os resultados do grupo III, apresentando pontos de inflexão, possivelmente causado por uma transição entre a difusão e convecção natural.

Os experimentos do grupo IV apresentaram um padrão de crescimento anômalo, que ocorreu apenas em experimentos onde a solução de THF-água estava sendo usada pela primeira vez. Notou-se a presença de cristais de formato retangular, que inicialmente cresceram rapidamente em comprimento e com o decorrer do experimento cresceram em espessura. Os autores não compreenderam o motivo deste padrão de crescimento, sugerindo uma investigação futura.

Wilson et al. (2005) investigaram a influência do subresfriamento na nucleação de hidratos de THF e o efeito do uso do catalisador de AgI durante este processo. Os testes foram realizados num equipamento automatizado, resfriando as amostras a uma taxa de 4,5 K/min até a cristalização ser detectada através de um equipamento óptico. Uma vez que o congelamento foi detectado, a temperatura do sistema era elevada para +20°C e mantida constante por 5 min para garantir um derretimento completo. Este ciclo foi repetido 300 vezes para cada amostra para garantir dados estatisticamente válidos. Os resultados evidenciam a natureza estocástica da nucleação, uma vez que a taxa de resfriamento foi constante em todos os experimentos e houveram casos de formação de hidrato após 280 s (254 K) e em outros, a cristalização ocorreu com 320 s (252,5 K). A taxa média de subresfriamento obtida nos experimentos com fração molar estequiométrica de THF foi de $\Delta T = 23,5$ K. Os testes com adição de catalisadores registraram uma queda considerável no grau

de subresfriamento, porém, essa variação decresceu nas soluções contendo uma fração menor de THF. Os resultados não apresentaram evidências de nucleação no bulk, dando evidências de que a nucleação é um fenômeno de superfície.

Delahaye et al. (2006) estudaram as condições de formação e o calor latente de dissociação para hidratos de THF-água e THF-CO₂-água. As condições de formação de hidrato foram mensuradas utilizando análise térmica diferencial e calorimetria de varrimento diferencial. A modelagem de formação de hidratos foi baseada no modelo de van der Waals e Platteeuw combinada a uma equação de estado. As entalpias de dissociação de hidratos foram estimadas utilizando a equação de Clausius-Clapeyron com base em dados experimentais e de modelos de equilíbrio.

Apesar do foco principal desse trabalho ser investigar a influência da concentração de THF na formação de hidratos de CO₂, o trabalho apresentou dados para o sistema THF-Água para diversas concentrações da mistura. A Tabela 2.3 apresenta alguns dados obtidos experimentalmente, sendo as temperaturas experimentais de dissociação de hidrato de THF, fusão de gelo e fusão eutética medidas para várias composições.

Tabela 2.3 – Temperaturas experimentais da dissociação de hidratos, fusão do gelo e derretimento eutético medidos a pressão atmosférica

| THF (%massa) | Temperatura de derretimento (K) | | |
|--------------|---------------------------------|--------|----------|
| | Hidrato THF | Gelo | Eutético |
| 0,00 | | 273,15 | |
| 3,98 | | 272,04 | 272,00 |
| 5,97 | 275,80 | | 272,10 |
| 10,16 | 276,92 | | 272,13 |
| 14,49 | 277,57 | | 271,97 |
| 18,16 | 277,83 | | 271,97 |
| 19,17 | 277,87 | | |
| 23,90 | 277,69 | | |
| 30,29 | 277,51 | | |

Fonte: Adaptado de Delahaye et al. (2006)

A Figura 2.16 ilustra os dados obtidos experimentalmente para uma solução de THF e água para diferentes frações mássicas. A razão estequiométrica da mistura

possui uma fração mássica de 80,93% de água, e está representada pela linha paralela ao eixo y.

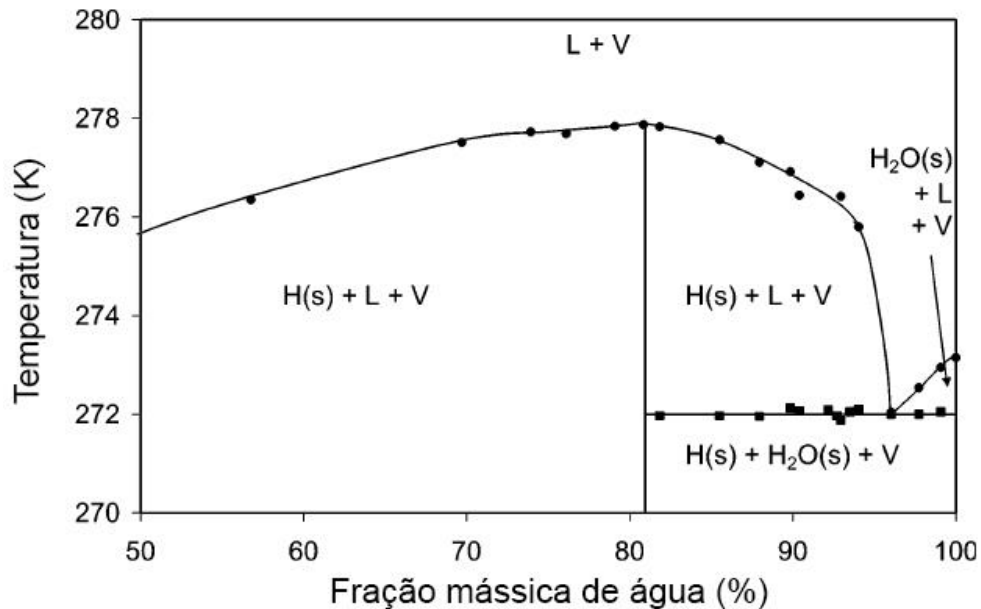


Figura 2.16 – Diagrama de fases para a mistura de THF-água obtidos experimentalmente.

Onde: L líquido, V vapor, H(s) hidrato e H₂O(s) gelo.

Fonte: Adaptado de Delahaye et al. (2006)

Como é possível notar na Figura 2.16, não há formação de gelo para misturas com concentração de THF igual ou superior à razão estequiométrica. Porém ao utilizar uma solução com déficit de THF, a formação de gelo ocorre quando o líquido é exposto a temperaturas inferiores a 272K ou quando a fração mássica de THF é inferior à 4%.

Bostelmann (2016) estudou a caracterização do processo de formação de hidratos utilizando instrumentação ultrassônica. O estudo foi realizado em duas bancadas experimentais distintas, a primeira utilizou uma célula estática e a segunda uma célula cilíndrica com rotação sobre seu eixo, gerando uma agitação do líquido. Ambos experimentos utilizaram uma solução estequiométrica de THF. A aquisição dos sinais de ultrassom foi registrada durante todo o processo experimental. Os resultados mostraram mudanças nas ondas ultrassônicas e nas propriedades acústicas dessas, possibilitando a detecção da presença e formação das estruturas. Pela velocidade acústica foi possível caracterizar a propriedade de crescimento do hidrato.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O experimento proposto tem como objetivo analisar o crescimento de uma camada de hidrato de THF a partir da parede até o centro de uma célula cilíndrica, utilizando apenas o sub resfriamento como força motriz. O crescimento é acompanhado através da utilização de termopares dispostos ao longo do raio da célula e por uma câmera que captura através de imagens o deslocamento da interface líquido-hidrato ao longo do tempo.

Além dos experimentos com crescimento de hidratos, um experimento contendo apenas água foi realizado para a obtenção de dados de formação do gelo. Assim foi possível comparar as características de formação do gelo com o que seria formado durante os experimentos propostos para a formação de hidrato de THF.

3.1 DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL

Os experimentos de formação e crescimento de hidratos foram executados no Laboratório de Garantia de Escoamento do Núcleo de Escoamento Multifásico (NUEM), localizado no campus Ecoville da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-CT). A Figura 3.1 apresenta a bancada utilizada neste estudo, que é composta basicamente por: uma caixa térmica, uma célula experimental, um sistema de refrigeração e instrumentado por termopares e uma câmera de vídeo.

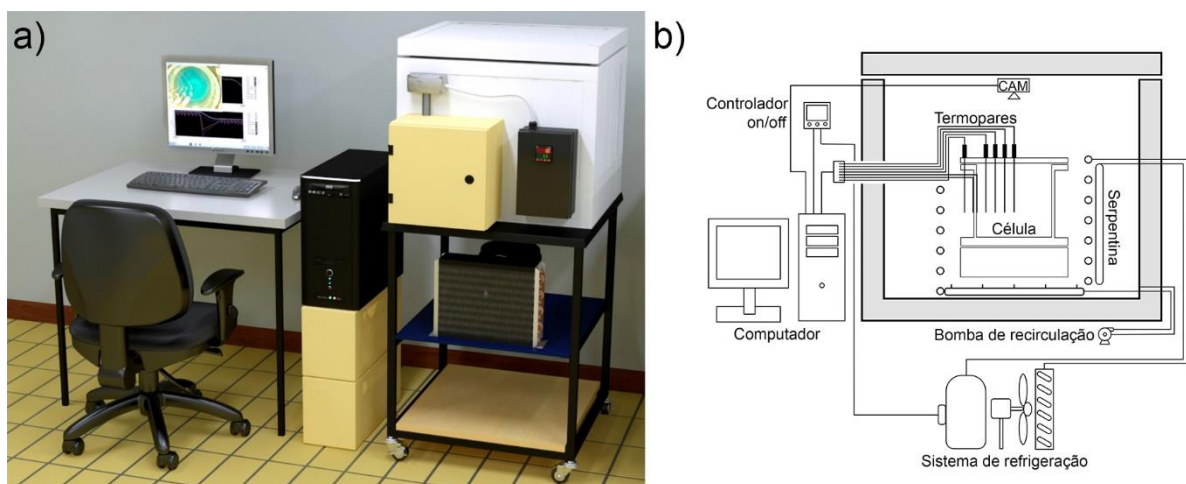


Figura 3.1 – a) Ilustração da Bancada Experimental, b) fluxograma simplificado do aparato experimental utilizado.

Os experimentos foram realizados no interior de um recipiente isolado para promover um melhor controle térmico do sistema, além de otimizar a eficiência energética no processo. A Figura 3.1(b) apresenta o fluxograma simplificado da bancada experimental, adicionado para uma visualização completa dos equipamentos utilizados no experimento. Os parágrafos a seguir apresentam uma descrição mais detalhada dos equipamentos e insumos utilizados.

A Figura 3.2 ilustra o interior da caixa térmica. A célula é submersa em um banho cuja solução é composta por água e monoetilenoglicol (MEG) 50% volumétrico, resfriado por um sistema de refrigeração (ELGIN TCM 2038E, $\frac{3}{4}$ HP) com circulação de fluido refrigerante R-22 pela serpentina. Este sistema é acionado por um controlador *on-off* (Coel HW1440), onde a temperatura pode ser ajustada através de um painel fixado na frente da caixa térmica. O banho é mantido em agitação para uma melhor homogeneização da temperatura.

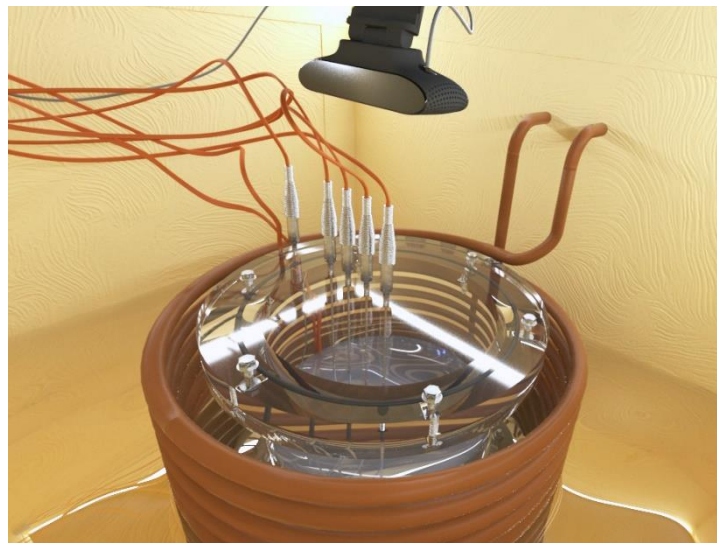


Figura 3.2 – Detalhe do Interior da Caixa Térmica.

Experimentos preliminares indicaram a necessidade de fluxo homogêneo de líquido ao redor da célula. Assim um difusor de fluxo foi construído e posicionado abaixo do cilindro. A iluminação interna é feita por uma fita de LED instalada na lateral da caixa, iluminando o sistema e possibilitando a captura de imagens feitas por uma câmera (Logitech C920 HD *pro webcam*) posicionada acima da célula experimental.

O projeto da célula precisou atender alguns requisitos para a sua execução. O material utilizado deveria suportar o contato com as substâncias presentes no banho e na solução interna, além de ser compatível com a utilização de ultrassom

para experimentos futuros. O vidro foi a primeira alternativa sugerida para a construção da célula, entretanto, este material limitaria a aquisição de dados do ultrassom. Assim decidiu-se pelo acrílico, mesmo este não sendo o mais indicado para o THF. Porém estudos anteriores mostraram que o acrílico suporta uma solução de THF-água nas concentrações desejadas.

Para definir a geometria da célula foi necessário se adequar ao espaço interno da caixa térmica já existente no laboratório. A célula deveria apresentar um diâmetro tal que fornecesse mobilidade na fixação e retirada do núcleo da serpentina. O diâmetro interno da serpentina possui 23 cm, desta forma o maior diâmetro comercial de um cilindro de acrílico compatível com as dimensões disponíveis foi de 15 cm, com espessura da parede de 0,5 cm. A altura foi definida a partir da altura de líquido desejada no interior da célula e com comprimento da haste do termopar utilizado. Definiu-se a altura de líquido em 7 cm, mesmo comprimento do raio. A ponta da haste do termopar deveria ficar a uma distância de 3,5 cm do fundo da célula, metade da altura de líquido. Como cada haste possui 10,16 cm de comprimento, e a tampa da célula 1 cm, a altura total no interior da célula resultou em 12,6 cm. Foram utilizados sete termopares para a aquisição de dados, dois do tipo isolados com ponta hermeticamente selada (modelo HSTC-TT-K-24S-72), fixados na parede interna e externa do cilindro e cinco termopares tipo sonda (modelo TJ60-CASS-116U-4) distribuídos ao longo do raio, ambos fabricados pela Omega. A Figura 3.3 apresenta um corte lateral da célula, possibilitando a visualização da distribuição dos termopares.

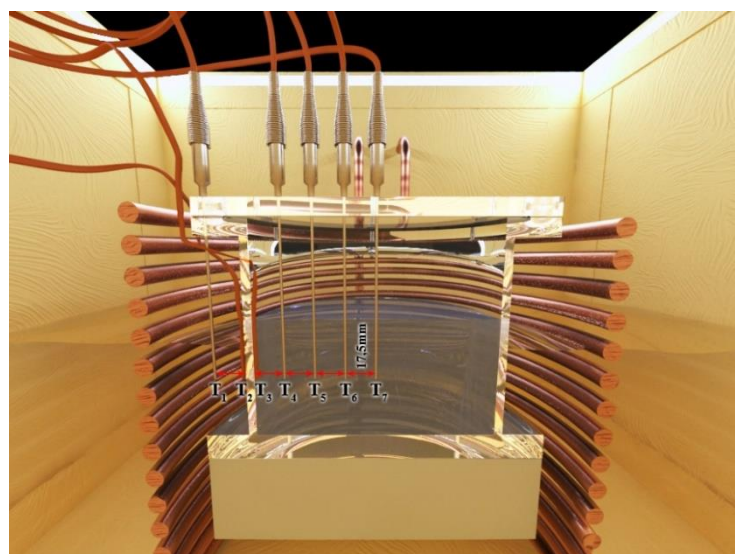


Figura 3.3 – Detalhe do Arranjo dos Termopares no Interior da Célula.

3.1.1 Aquisição de Imagens

O registro das imagens foi realizado através do software Timelapse, fotografando a célula a cada minuto, desde o início até a conclusão do experimento. Com estas imagens foi possível obter uma taxa de crescimento do filme de hidrato, além de permitir a visualização do processo em tempo acelerado.

A Figura 3.4 apresenta uma fotografia captada durante um experimento de formação de hidratos utilizando uma solução de razão de 1:17 mols de THF com a temperatura média do banho $T_{\text{banho}} = -0,45^{\circ}\text{C}$.

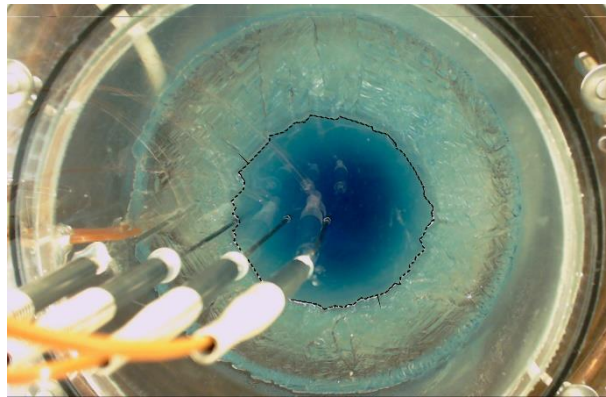


Figura 3.4 – Imagem da camada de hidrato durante seu crescimento

A linha pontilhada indica a fronteira entre o hidrato e a solução. Utilizando a distância do centro até a interface e o tempo para atingir essa distância, foi possível determinar a velocidade de crescimento da camada de hidrato. Todavia, observou-se que a imagem possuía uma leve distorção, devido ao posicionamento da câmera, de aproximadamente 12 graus em relação ao plano do cilindro (Figura 3.5). Sem o tratamento da imagem as medidas do diâmetro de líquido apresentariam um erro.

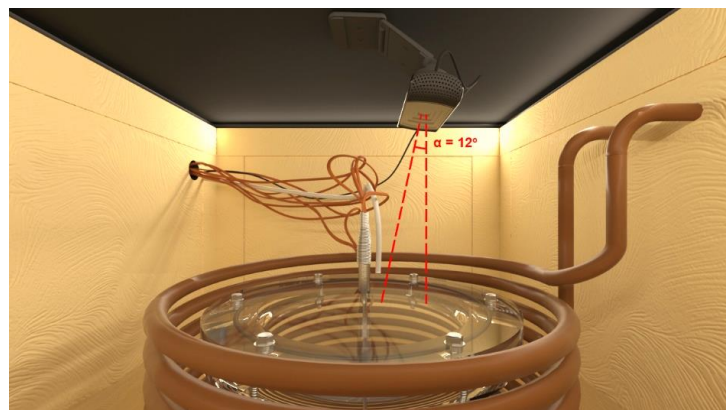


Figura 3.5 – Posicionamento da câmera

Para eliminar este erro, cada imagem utilizada para a medida do crescimento recebeu um tratamento de correção de perspectiva através da função *lens correction* do aplicativo Adobe® Photoshop® CC 2014. Uma imagem guia foi produzida para facilitar o procedimento de correção da perspectiva e da medição dos diâmetros de cada imagem. A Figura 3.6 apresenta a fotografia (Figura 3.4) dentro da guia de referência (a) antes da correção e (b) após a correção. Ao comparar ambas as imagens, é possível perceber a real influência causada pela distorção.

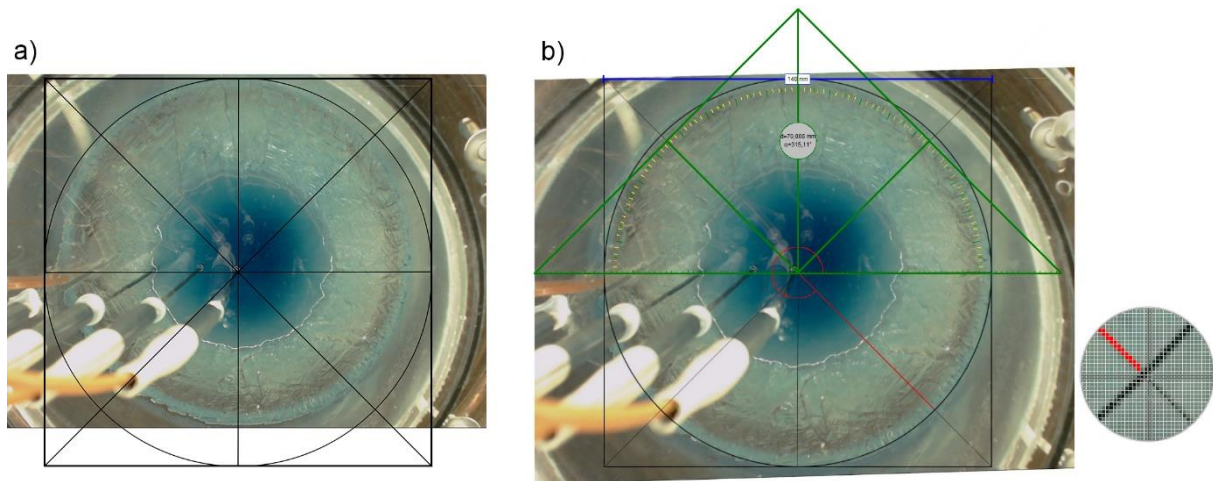


Figura 3.6 – Fotografia experimental (Figura 3.4) dentro da guia (a) antes da correção da distorção e (b) depois da correção.

A guia possui um quadrado com arestas de 1400 pixels e uma circunferência de 1400 pixels de diâmetro, assim, cada milímetro do diâmetro do cilindro (140 mm) foi representado por 10 pixels. As linhas que cruzam o centro servem de guia para medir o raio de líquido presente na célula. Ao todo foram medidos 8 raios para cada imagem, uma medida a cada 45°.

As medidas foram obtidas através do *software MB-Ruler*®. O processo de medição baseia-se em definir uma reta de referência e a partir dela obter as distâncias desejadas. Na Figura 3.6b pode-se ver a linha de referência (azul) junto a aresta superior do quadrado, representando o diâmetro da circunferência. O triângulo verde marca o referencial do centro da circunferência. Após seu posicionamento, a linha vermelha acompanha o direcional do *mouse*, possibilitando obter a distância do centro até a frente de crescimento, além do ângulo de inclinação de sua linha. O detalhe circular mostrado ao lado da imagem é uma espécie de lupa, ampliando a região onde o cursor está, possibilitando uma melhor precisão na hora de obter as medidas desejadas.

A espessura da camada de hidrato foi obtida através da Eq.(7), utilizando a distância entre o centro da circunferência até a frente de crescimento de hidrato. Esta medição foi realizada de hora em hora, desde o momento em que toda a superfície interna da célula foi preenchida por uma camada de hidrato, até a última imagem onde foi possível visualizar a região de líquido com clareza.

$$\bar{\delta} = R - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i \quad (7)$$

Onde $\bar{\delta}$ é a espessura da camada de hidrato, R é o raio da célula, r_i é o raio de líquido de cada medida e n o número de raios medidos por imagem.

3.1.2 Calibração dos Termopares.

Os termopares utilizados neste experimento foram calibrados no próprio laboratório por comparação, através de um termômetro de referência ajustado de acordo com a ABNT NBR/ISSO/IEC 17025, seguindo o procedimento apresentado pelo livro GUM, (2008). A faixa de temperatura relevante para este trabalho varia entre -12°C a 10°C , assim, foi selecionado um termopar de referência com uma calibração de temperatura ($-12,00^{\circ}\text{C}$, $2,00^{\circ}\text{C}$ e $15,00^{\circ}\text{C}$) próxima ao range desejado.

3.1.3 Incertezas Experimentais

As variáveis mensuradas neste trabalho foram: massa da amostra, temperatura e espessura da camada de hidrato.

As concentrações das amostras foram calculadas através da quantidade de massa de água e/ou THF utilizando uma balança analítica com precisão de 1 mg (95,45% de nível de confiança).

Os termopares foram calibrados com o auxílio de um termômetro de referência. A Tabela 3.1 apresenta as curvas de calibração para os termopares utilizados na aquisição de dados e suas incertezas.

Tabela 3.1 – Curvas de calibração e incerteza dos termopares utilizados.

| Termopar | Curva de Calibração | Incerteza (K) |
|----------------|------------------------|---------------|
| T ₁ | $y = 1,0267x - 0,0183$ | 0,18 |
| T ₂ | $y = 1,0122x + 0,4399$ | 0,08 |
| T ₃ | $y = 1,0161x + 0,4470$ | 0,12 |
| T ₄ | $y = 1,0283x + 0,0156$ | 0,15 |
| T ₅ | $y = 1,0307x + 0,0720$ | 0,19 |
| T ₆ | $y = 1,0277x + 0,1373$ | 0,16 |
| T ₇ | $y = 1,0262x + 0,1876$ | 0,15 |

A incerteza experimental da espessura média da camada de hidrato foi calculada para cada espessura utilizada nos resultados deste trabalho.

O método de obtenção das incertezas experimentais utilizados estão descritos no Apêndice A.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Conforme citado no início do capítulo, além dos experimentos realizados com uma solução de THF e água para a formação e crescimento de hidratos, um experimento de referência utilizando apenas água deionizada foi executado. Dessa forma foi possível observar o comportamento durante o processo de mudança de fase e crescimento da camada de gelo.

A metodologia empregada para ambos apresenta diferença apenas na composição da solução, sendo que a primeira utilizou água deionizada e a segunda utilizou uma solução de THF e água. Resumidamente, esta metodologia consistiu no preparo da solução, no preparo da bancada, na realização dos testes experimentais e por fim na análise dos resultados.

3.2.1 Preparo das Soluções

As soluções utilizadas nos experimentos de formação de hidratos foram preparadas com água deionizada e THF 99,5% (Biotec). A concentração de cada componente foi definida a partir do número de hidratação do THF. Esse número varia

de acordo com as moléculas que serão ocluídas e de qual estrutura cristalina será formada. O THF é hospedado nas gaiolas $5^{12}6^4$, formando a estrutura sII. Cada célula unitária da estrutura sII possui 16 cavidades pequenas e 8 cavidades grandes, formadas por 136 moléculas de água. Considerando que todas as cavidades grandes serão preenchidas por moléculas de THF, tem-se que: $8 \text{ THF} + 136 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{hidrato}$, resultando em uma proporção estequiométrica de 1:17.

O THF é um líquido completamente miscível em água (Makogon et al., 1997), permitindo o preparo de soluções com diferentes concentrações. Ao utilizar a razão molar de 1:17 o fenômeno de transferência de massa pode ser desprezado, permitindo uma análise mais simples do processo de crescimento (Iida et al., 2001).

Para o preparo das soluções foi preciso definir duas variáveis: a altura de líquido no interior da célula e a concentração de THF na mistura. Com a escolha da altura temos o volume da mistura e a fração molar nos dá a densidade, permitindo o cálculo da massa necessária para cada componente.

O THF é um líquido volátil e seu manuseio requer algumas precauções. O processo de pesagem e preparo da solução foi realizado numa capela para evitar a exposição das pessoas ao seu vapor. Primeiramente a água foi mensurada e adicionada em um recipiente de vidro. Em seguida o THF foi pesado e adicionado a água. A quantidade utilizada em cada amostra está apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Massa utilizada em cada solução de THF e água.

| Fração Molar THF:Água | Amostra N°. | Água (g) | THF (g) | Total (g) |
|--------------------------|-------------|----------|---------|-----------|
| 1:17 | 1 | 869,54 | 204,79 | 1074,33 |
| | 2 | 983,79 | 231,58 | 1215,37 |
| 1:9,21 | 3 | 759,78 | 330,14 | 1089,92 |
| 1:23,62 | 4 | 912,66 | 154,63 | 1067,29 |

Para facilitar a visualização da porosidade na camada de hidratos, uma pequena quantidade de corante alimentício comum (0,05g) foi adicionada a mistura.

3.2.2 Preparo da bancada

A preparação da bancada possui duas metodologias: a primeira é aplicada para experimentos com uma solução recém preparada e a segunda para a reutilização desta solução.

Primeiramente o sistema de refrigeração e a bomba de circulação do banho são ligados. Em seguida os termopares são conectados ao sistema de aquisição de dados e a câmera é posicionada no interior da caixa térmica. O computador é então ligado, e os programas LabView® (National Instruments) e Timelapse são iniciados.

O interior da célula de acrílico é limpo com água deionizada. O termopar localizado na parede interna é fixado e a solução é adicionada em seu interior. O fechamento do cilindro deve ocorrer imediatamente para evitar perdas de moléculas THF por evaporação. Com a tampa do cilindro devidamente fixada, os termopares restantes são posicionados em seus respectivos lugares e uma resina de EVA (espuma vinílica acetinada) é aplicada nos orifícios da instrumentação para garantir uma vedação hermética. A célula é então posicionada no centro da serpentina, onde permanecerá fixa durante todo o experimento. Em seguida a tampa da célula é limpa novamente para evitar que alguma sujeira atrapalhe a visualização de seu interior. A célula é então posicionada no centro da serpentina, onde permanecerá fixa durante todo o experimento. Em seguida a tampa da célula é limpa novamente para evitar que alguma sujeira atrapalhe a visualização de seu interior.

A temperatura do banho é programada no controlador que atua no sistema de refrigeração e então a aquisição de dados é iniciada. Os *softwares* foram programados para registrar as temperaturas e a imagem a cada minuto, ao longo de todo o experimento.

Após a confirmação visual do crescimento, ao longo de todo o raio, a aquisição dos dados é interrompida e a temperatura do banho é elevada para realizar a dissociação do hidrato. Devido ao fato do experimento ocorrer no interior de uma caixa térmica, o banho pode levar horas para atingir a temperatura necessária para a dissociação do hidrato (por volta de 4,8°C). Para acelerar o processo, por vezes foi utilizado um resistor elétrico com potência de 1000 W para o aquecimento do banho.

Os experimentos que utilizam a mesma solução possuem uma metodologia reduzida. Com as etapas iniciais já realizadas para o primeiro experimento com a

solução, a metodologia experimental parte do ponto da regulação da temperatura de subresfriamento desejada, seguindo os próximos passos sem nenhuma alteração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e as discussões relacionadas ao estudo de formação de hidrato de THF na célula cilíndrica estática proposta para esta dissertação. Cada experimento foi acompanhado do registro de imagens do crescimento da camada de hidrato e das temperaturas distribuídas ao longo do raio.

Diversos testes preliminares foram executados para o ajuste da bancada. Foram investidos mais de 1000 horas em testes, sendo aproximadamente 120 horas com 3 diferentes recipientes cilíndricos para analisar a viabilidade do experimento e as demais horas foram empregadas na célula adquirida para este estudo.

Os primeiros testes realizados na célula aqui proposta utilizaram água para testar os sistemas de aquisição de dados e observar o comportamento do crescimento de gelo para comparar com o crescimento do hidrato.

Na sequência foram efetuados diversos testes com uma solução de THF-água em sua proporção estequiométrica. Os resultados adquiridos exigiram algumas adaptações na bancada, desde mudanças no sistema de circulação do banho térmico até uma nova iluminação para a bancada. Outra mudança relevante aplicada durante a fase de testes foi a adição de corante na solução, permitindo distinguir as fases sólida e líquida do sistema, facilitando a visualização do avanço da camada de hidrato ao longo do raio.

4.1 FORMAÇÃO DE GELO

A realização de um experimento de formação de gelo serviu como um teste de controle. Ao executar esse teste, aplicando as mesmas condições de contorno de um experimento de formação de hidrato, proporcionou a obtenção de dados, tanto térmicos como morfológicos. Esses dados foram úteis durante a análise dos resultados obtidos nos experimentos de formação de hidratos.

O experimento seguiu a metodologia descrita na seção 3.2, utilizando apenas água deionizada e corante. A Figura 4.1 apresenta três imagens registradas em momentos distintos do experimento. A Figura 4.1(a) apresenta uma imagem antes do início da formação de gelo, enquanto as Figura 4.1(b) e (c) apresentam uma camada de gelo crescendo da parede ao centro.

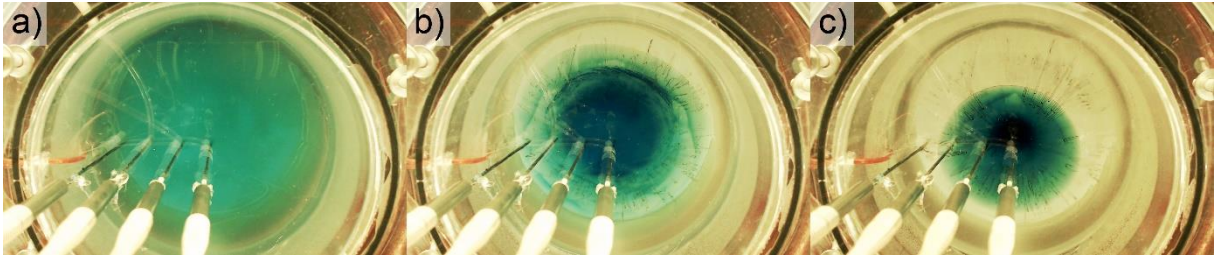


Figura 4.1 – Formação de gelo. (a) Água deionizada líquida, (b) avanço radial da camada de gelo e (c) frente de crescimento próxima do centro.

Observa-se um crescimento simétrico ao longo do raio, apresentando uma camada sólida cristalina com superfície lisa e regular. Nota-se ainda que a coloração da água ganha um tom mais escuro conforme a espessura do gelo cresce. Isso ocorre porque as moléculas de corante não se solidificam juntamente com a água, assim, sua concentração aumenta devido a quantidade cada vez menor de água no estado líquido.

A Figura 4.2 apresenta as temperaturas de cada termopar e a espessura da camada de gelo ao longo do experimento. A condição inicial da amostra utilizada foi de $T_{\text{amostra}} = 14,5^{\circ}\text{C}$ e a temperatura média do banho térmico $T_{\text{banho}} = -4,5^{\circ}\text{C}$. A água permaneceu líquida mesmo depois de sua temperatura ficar abaixo de zero, tornando-se superesfriada. O fenômeno onde a substância permanece líquida mesmo abaixo do seu ponto de congelamento é conhecida como metaestabilidade. A substância pode permanecer por um longo período de tempo na região metaestável antes do início da nucleação.

Aproximadamente quando as temperaturas dos termopares internos (4, 5, 6 e 7) atingiram $-3,6^{\circ}\text{C}$ a solidificação da água foi iniciada, provavelmente devido à alguma perturbação no sistema. Ao iniciar a mudança de fase, o calor liberado eleva a temperatura da água para 0°C quase instantaneamente, permanecendo constante durante a mudança de fase.

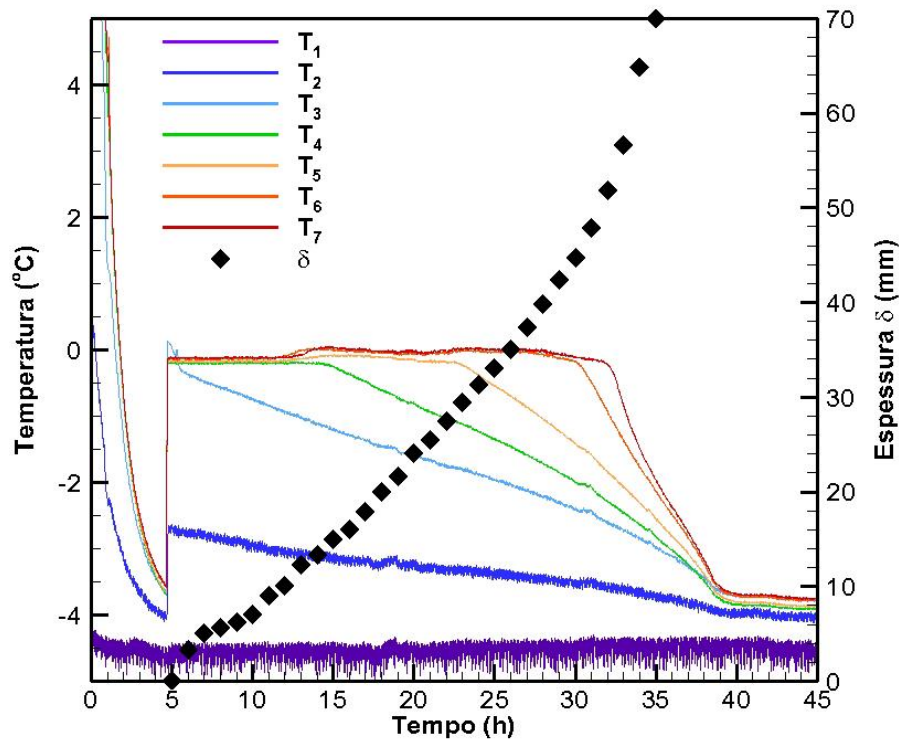


Figura 4.2 – Temperatura e espessura da camada de gelo vs. tempo.

O crescimento da camada de gelo é controlado pela transferência de calor no sistema. A interface sólido-líquido permanece a uma temperatura constante e os termopares distribuídos ao longo do raio indicam o tempo em que a camada de gelo levou para alcançar a distância referente a sua posição. Conforme o gelo entra em contato com o termopar, nota-se um decréscimo na temperatura registrada, devido a difusão térmica ao longo da camada de gelo. Observe que no instante de aproximadamente 15 h a temperatura do primeiro termopar (T₄) localizado dentro da célula começa a diminuir mostrando que a frente de solidificação da água havia atingido a sua localização, conforma pode ser visto através da imagem mostrada na Figura 4.1b.

4.2 FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE THF

Esta seção descreve o comportamento observado durante os experimentos de formação de hidratos de THF. Ao todo foram registradas mais de 210 mil fotos e aproximadamente 1,5 milhões de registros de temperatura, totalizando 3541 horas de experimentos.

Os resultados experimentais apresentaram padrões semelhantes, independentemente da temperatura de subresfriamento aplicada. Dessa forma foi selecionado um experimento para descrever cada etapa, desde o resfriamento da solução até a conclusão da formação do hidrato.

O experimento de referência foi selecionado devido a sua temperatura interna não atingir 0°C (descartando qualquer formação de gelo) e pelos seus dados de temperatura terem sido coletados em uma maior frequência que os demais, aproximadamente 20 pontos por minuto. Isso possibilitou a elaboração de curvas mais detalhadas, permitindo uma melhor observação dos fenômenos ocorridos ao longo do tempo.

O experimento referencial continha uma solução de THF e água com massa igual a 1074,33g e razão molar de 1:17. O banho térmico permaneceu a uma temperatura média de $T_{\text{banho}} = -0,45^{\circ}\text{C}$, expondo o cilindro a um subresfriamento médio de $\Delta T = 4,85\text{ K}$ (experimento número 1 da Tabela 4.3, que será apresentada na sequência).

A Figura 4.3 apresenta o histórico das temperaturas registradas pelos termopares distribuídos ao longo do raio da célula durante o experimento de formação de hidratos de THF. Esse gráfico apresenta o padrão do comportamento térmico observado durante a grande maioria dos testes realizados.

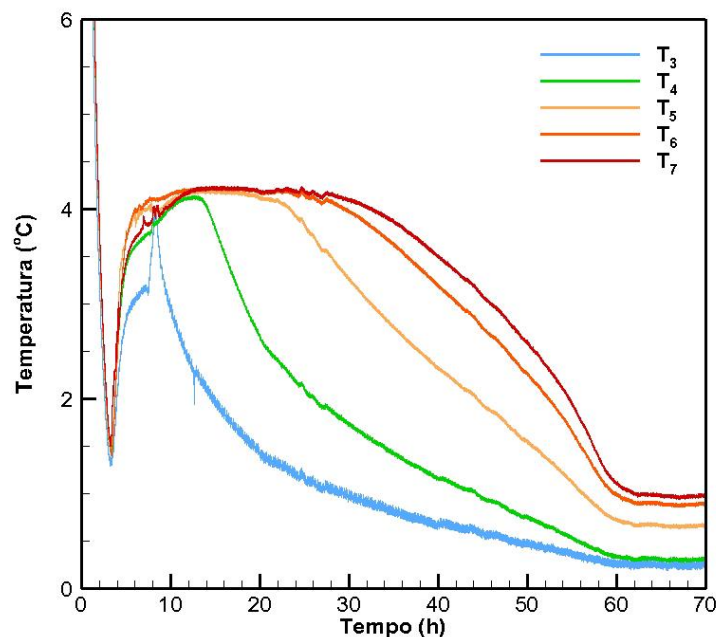


Figura 4.3 – Temperatura vs. Tempo para a formação de hidrato de THF com $\Delta T = 4,85\text{ K}$.

A primeira etapa do experimento é o resfriamento do banho e, conseqüentemente, da amostra no interior da célula. O cilindro está parcialmente imerso em um banho, onde o difusor instalado abaixo da célula promove um fluxo ascendente sobre toda sua superfície e promove uma homogeneização térmica do banho. Esse fluxo resulta em uma troca térmica convectiva, mais eficiente para o sistema. O fluxo de calor atravessa a parede por difusão térmica, retirando calor da solução de THF-água (Figura 4.4).

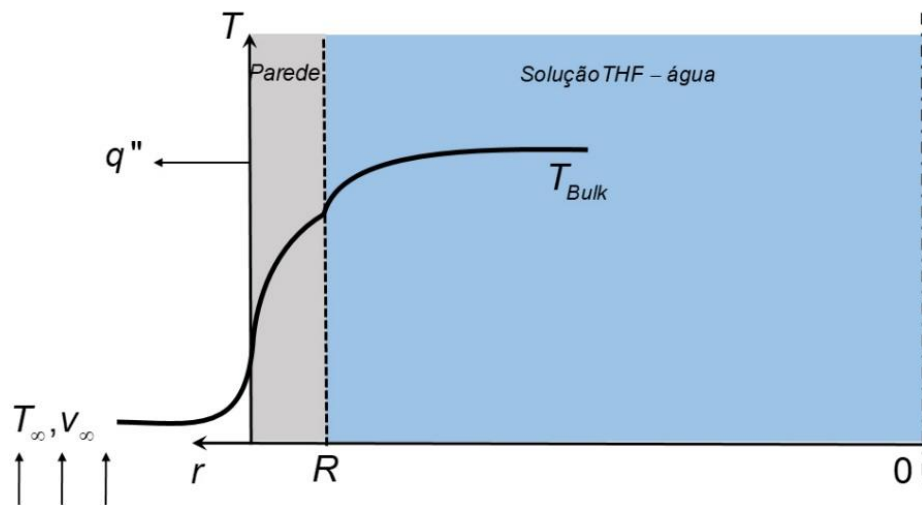


Figura 4.4 – Trocas térmicas no sistema durante o resfriamento da amostra.

A Figura 4.5 apresenta as temperaturas para as duas primeiras horas do experimento. A temperatura do banho (T_1) atinge o valor desejado em aproximadamente 28 minutos, enquanto as demais continuam caindo. A linha tracejada sobre a temperatura de $4,4^\circ\text{C}$ indica o momento em que a solução entra na região de formação de hidrato, aproximadamente 110 min após o início do experimento, porém, não há indícios de formação. Essa região é conhecida como metaestável, condição que pode permanecer por um longo período de tempo sem que haja qualquer registro de formação de hidratos.

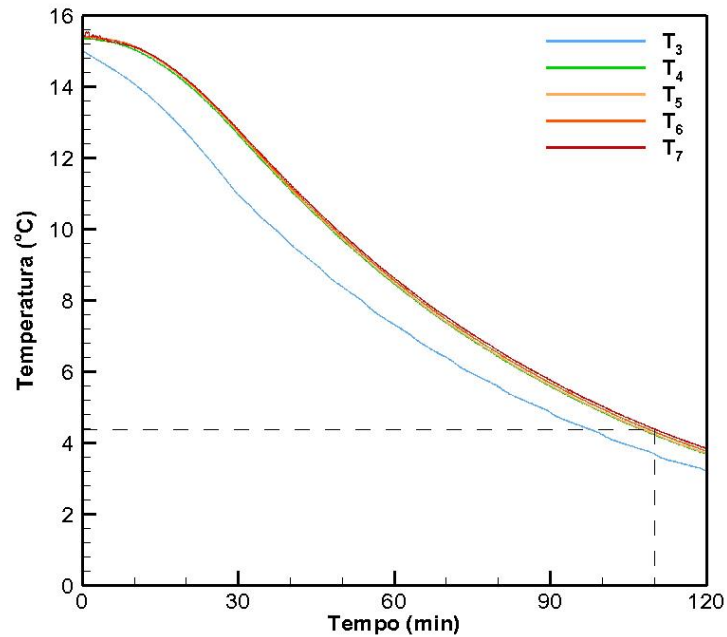


Figura 4.5 – Primeiras horas do experimento. Aos 110 minutos a solução atinge a temperatura de equilíbrio entre líquido-hidrato.

Após entrar na região metaestável, a temperatura da amostra continuou caindo até 196 min, atingindo uma temperatura mínima de $T_{\text{amostra}} = 1,47^{\circ}\text{C}$, como pode ser visto na Figura 4.6. Esse ponto de inflexão da curva de temperatura indica o momento em que a nucleação tem início. A nucleação do hidrato é um processo exotérmico, ou seja, sua formação libera calor para o meio, resultando em um aquecimento da solução no interior da célula.

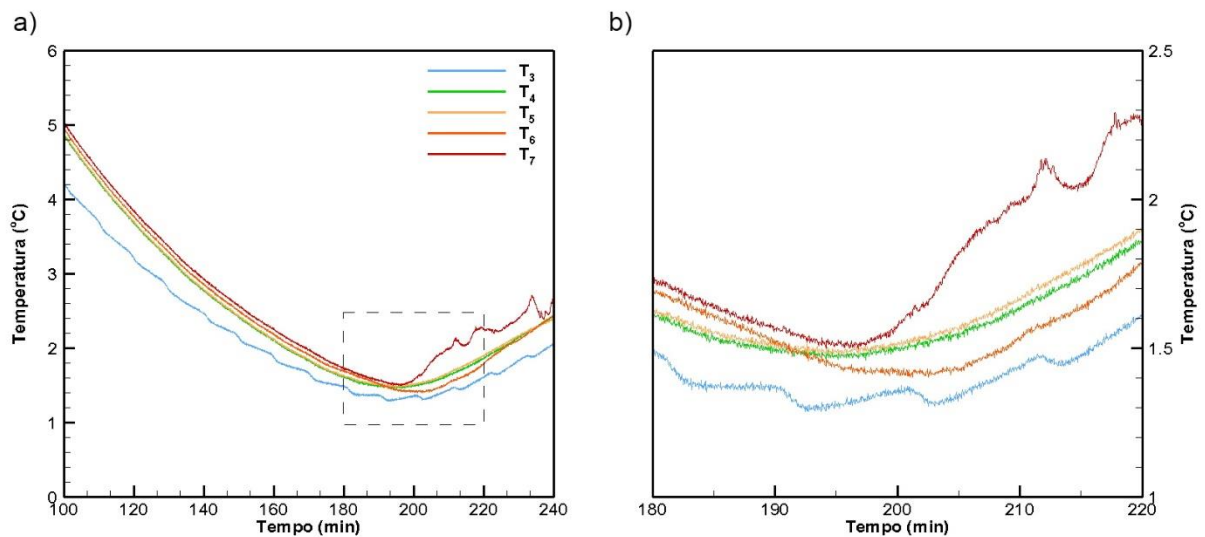


Figura 4.6 – (a) Nucleação do hidrato. (b) Detalhe do momento.

Após o início da nucleação, a temperatura da amostra aumenta gradativamente até atingir uma temperatura máxima de $T_{\text{amostra}} = 4,13^{\circ}\text{C}$, um pouco abaixo da temperatura de equilíbrio do hidrato de THF ($T_{\text{eq}} = 4,4^{\circ}\text{C}$), como pode ser visto na Figura 4.7. Também é possível observar nessa figura as flutuações de temperatura registradas pelos termopares tipo sonda (T_5 , T_6 e T_7) no interior da célula. Isso indica uma possível convecção natural no interior da célula, provocado pelo empuxo. Esse efeito atua distributivamente no fluido e está relacionado com a variação de seu volume específico, quando aquecido (Bejan, 1994).

As oscilações de temperatura vistas no termopar T_3 ocorre em razão do controle de temperatura do banho ser do tipo *on/off*.

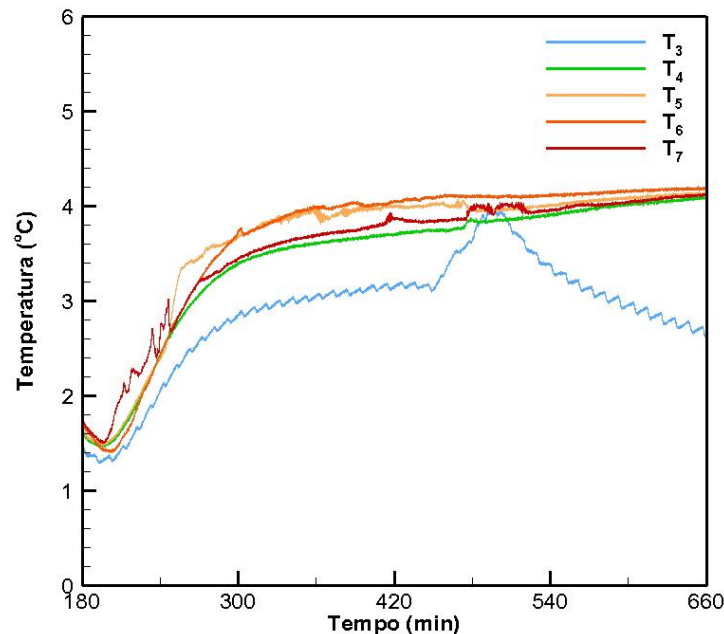


Figura 4.7 – Crescimento dos cristais de hidrato

A elevação da temperatura do líquido levou várias horas para atingir o equilíbrio, um comportamento bem diferente em relação ao experimento realizado com uma amostra contendo apenas água deionizada (Figura 4.2), onde pode-se ver que a temperatura do líquido atinge a temperatura de equilíbrio (solidificação) quase que instantaneamente.

Na Figura 4.7 é possível notar uma elevação da temperatura do termopar T_3 (localizado na parede interna da célula) em aproximadamente 450 min. Esse pico possivelmente foi causado pelo crescimento de cristais de hidrato nas proximidades de seu sensor. De fato, menos de uma hora após esse acréscimo de temperatura, os

primeiros cristais de hidrato foram observados através das imagens na superfície da solução, próximos ao termopar T_3 (Figura 4.13a, apresentada posteriormente), reforçando a hipótese citada neste parágrafo.

Mesmo com o início da formação de hidrato ocorrendo às 3h e 16min após o início do experimento, os cristais só puderam ser observados na superfície da solução aproximadamente 6 horas após o registro do aumento da temperatura da solução. Esse fato nos leva a afirmar que, para essa temperatura, a nucleação e o crescimento dos cristais ocorre na parte inferior da célula e, com o tempo, se espalha pela superfície da célula até atingir a altura do líquido.

Segundo relatos experimentais apresentados por Lida et al., (2001), a nucleação do hidrato ocorre na parede, em um ou mais pontos, e se espalha pela superfície resfriada antes de crescer em espessura. Da mesma forma, nos experimentos realizados nessa dissertação, pôde-se notar que os cristais se espalhavam pela superfície da parede e, após cobrir toda a extensão da circunferência, cresceram radialmente em espessura.

Durante a solidificação de substâncias puras, como a água, a mudança de fases ocorre a uma temperatura discreta, e as fases sólida e líquida estão separadas por uma interface móvel bem definida. Por outro lado, em solidificação de misturas, ligas metálicas, e materiais com impurezas, a solidificação pode ocorrer dentro de uma faixa de temperatura e, como resultado, as fases sólida e líquida são separadas por uma região bifásica (Özsisik, 1993). Essa região bifásica é conhecida como *mushy zone* (Özsisik, 1993) ou *mushy region* (Kaviany, 1995).

Essa região é uma mistura sólido-líquida onde é geralmente assumido que a fase sólida é contínua e, portanto, tratado como um sólido permeável (meio poroso), onde o líquido é capaz de se movimentar (Kaviany, 1995). O estudo da transferência térmica nesses sistemas depende de diversas variáveis, como a porosidade, a relação de magnitude entre as condutividades das fases sólida e líquida, a continuidade da fase sólida, etc. Assim, ao fazer qualquer análise macroscópica de um sistema poroso, costuma-se aplicar uma condutividade térmica efetiva desta fase. Porém, mesmo os modelos teóricos existentes atualmente podem apresentar incertezas muito elevadas (Kaviany, 1995).

Ao observar a camada de hidrato formada no interior da célula é possível perceber que há poros em sua estrutura. Esses poros se assemelham com fendas, e

é possível ver que, pelo menos uma parte deles, possuem abertura para a fase líquida. Essa suposição é sustentada pela Figura 4.8.

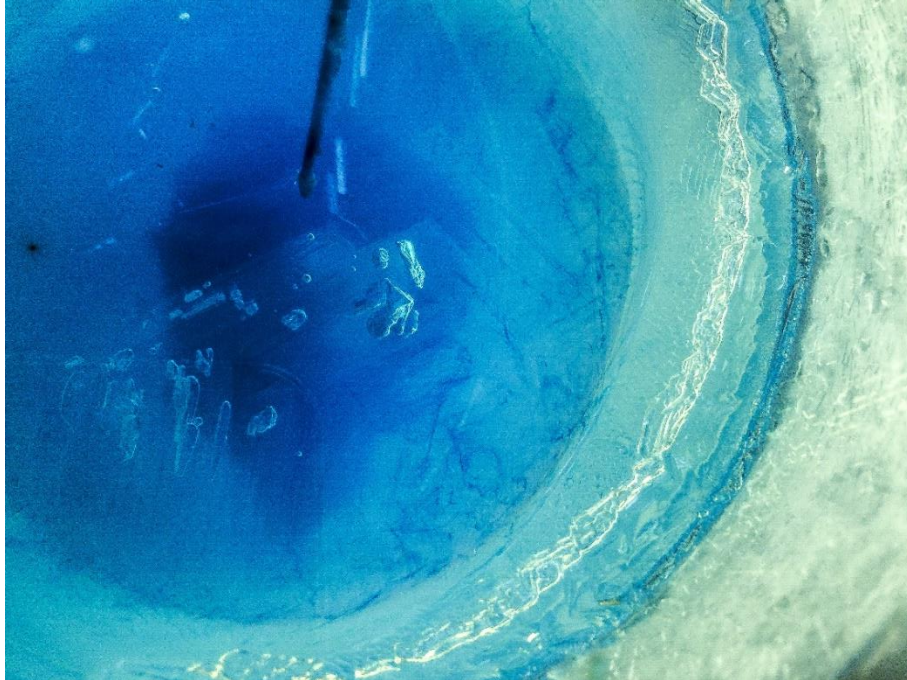


Figura 4.8 – Poros na estrutura do hidrato.

A Figura 4.8 foi registrada após deitar a célula na vertical e, em seguida, voltar para a horizontal. Durante esse processo o líquido escoou para fora dos poros e o ar ocupou essas cavidades, permanecendo nelas após o líquido retornar para seu nível normal. Essas fendas ocorrem durante o crescimento dos cristais e tendem a diminuir em volume com o passar do tempo, porém, o aparato experimental utilizado não foi capaz de quantificar a porosidade do hidrato formado, apenas ter uma breve ideia do seu comportamento.

A Figura 4.9 apresenta o novo domínio do sistema, onde a região demarcada pela linha tracejada refere-se a camada de hidrato aderida a parede, com sua interface deslocando-se ao longo do tempo em direção do centro do cilindro.

Durante o processo de crescimento, a frente de hidrato se desloca em direção ao centro e sua temperatura é igual ao da fase líquida, ambas na temperatura de equilíbrio. O instante em que a frente de hidrato entra em contato com o elemento do termopar, a temperatura registrada por este apresenta uma queda, podendo-se observar a hora em que o contato ocorreu.

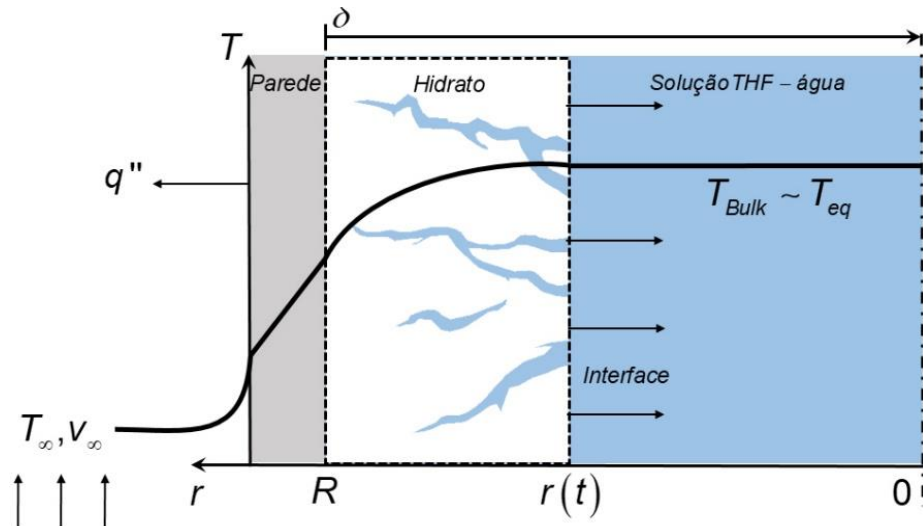


Figura 4.9 – Novo domínio do sistema após a formação de hidrato.

A Figura 4.10 representa esse contato da frente de hidrato com a sonda do termopar. A interface alcança o termopar T_4 , registrando uma queda na temperatura, enquanto os demais termopares submersos na fase líquida permanecem na temperatura de equilíbrio. Conforme a frente de hidrato alcança cada termopar, a temperatura decai, como mostrado na Figura 4.11.

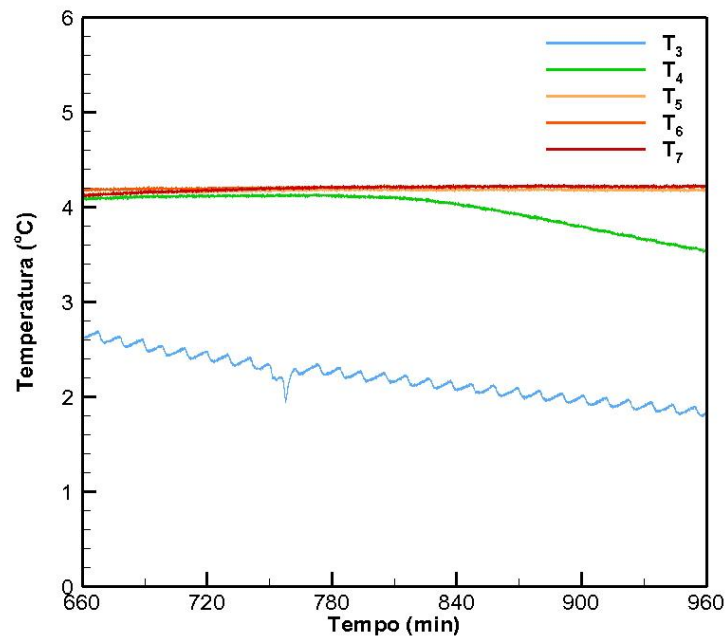


Figura 4.10 – Interface passando pelo termopar T_4 .

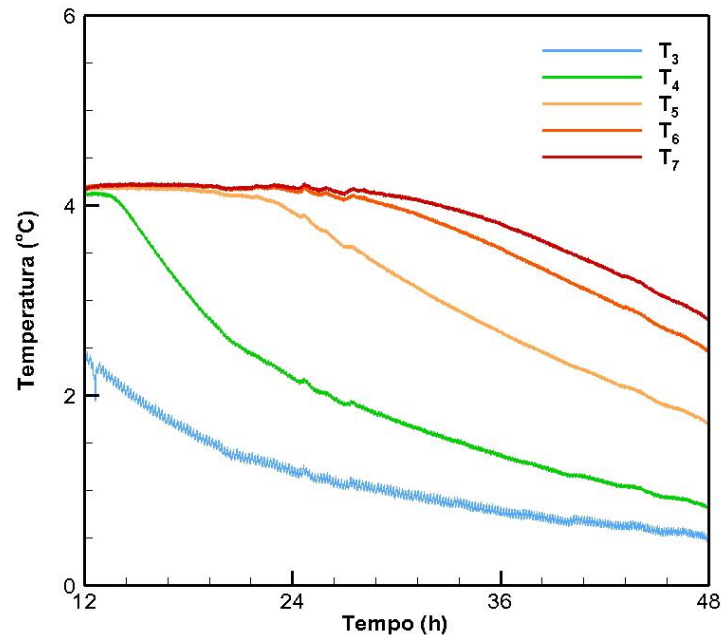


Figura 4.11 – Todos termopares em contato com a fase sólida.

Um dos objetivos dos termopares é auxiliar na detecção da taxa de crescimento do hidrato, porém, o crescimento ocorreu a partir da parede e do fundo da célula, gerando um efeito de borda. Com isso a interface hidrato-solução apresentou um formato parabólico com concavidade voltada para cima. Dessa forma a interface entra em contato com o termopar antes que a frente visível na superfície chegasse até a mesma posição radial.

Para analisar a diferença na velocidade de crescimento da camada de hidrato na altura dos sensores dos termopares (3,5 cm) e na superfície do líquido (7 cm), a Tabela 4.1 apresenta os tempos desde o início do experimento até a camada de hidrato entrar em contato com cada sensor e o tempo em que a camada da superfície alcançou a haste dos termopares.

Tabela 4.1 – Tempo de crescimento do hidrato desde o início do experimento até a camada atingir os termopares

| | Sensor | Superfície |
|----------------|----------|------------|
| T ₄ | 14h25min | 26h20min |
| T ₅ | 24h45min | 42h00min |
| T ₆ | 30h20min | 53h35min |
| T ₇ | 33h40min | 56h05min |

As imagens referentes aos tempos decorridos para a camada atingir cada sensor (Tabela 4.1) foram separadas e tratadas para obter a espessura da camada de hidrato visível na superfície. Assim pode-se comparar a diferença entre as espessuras visíveis e as submersas. Essas medidas estão reportadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Espessuras da camada de hidrato na altura do sensor e no nível da água.

| Tempo | Espessura da camada de hidrato | |
|----------|--------------------------------|------------|
| | Sensor | Superfície |
| 14h25min | T ₄ 17,5mm | 3,2mm |
| 24h45min | T ₅ 35,0mm | 10,9mm |
| 30h20min | T ₆ 52,5mm | 17,2mm |
| 33h40min | T ₇ 70,0mm | 21,4mm |

A partir dos dados de espessura da camada de hidrato na superfície do líquido e na altura do sensor do termopar apresentados na Tabela 4.2, uma série de ilustrações foram propostas para apresentar um possível comportamento de crescimento da camada de hidrato ao longo do tempo (Figura 4.12).

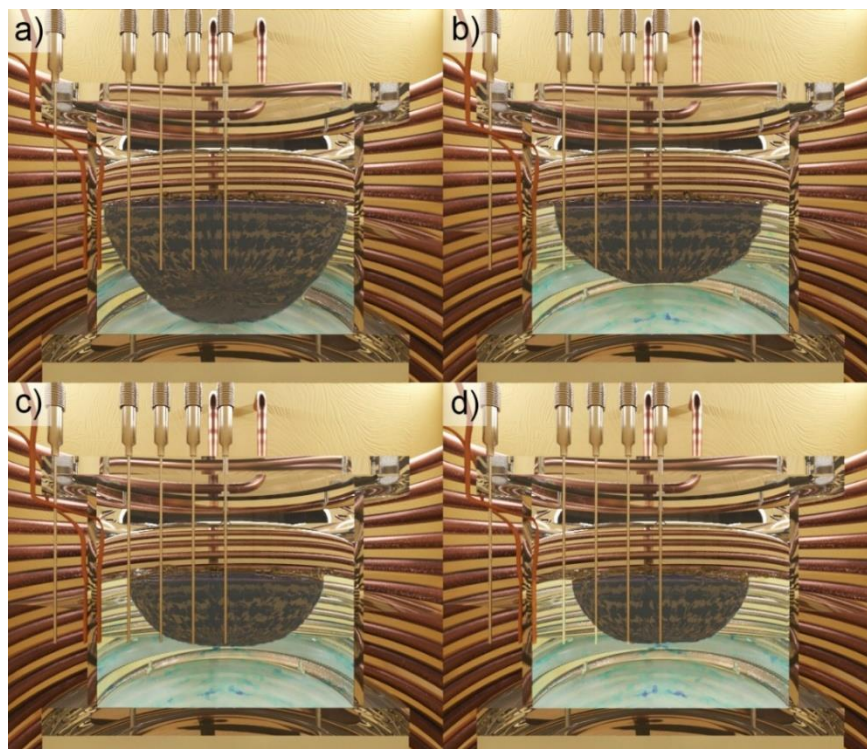


Figura 4.12 – Ilustração da interface de hidrato se deslocando ao longo do tempo: a) 14h25min, b) 24h45min, c) 30h20min e d) 33h40min após o início do experimento.

***Imagem meramente ilustrativa**

A Figura 4.12a representa o perfil da camada de hidrato após 14 horas e 25 minutos de experimento, momento em que o hidrato entra em contato com o termopar T_4 . Como o sensor está localizado a 17,5 mm da parede do cilindro, a camada de hidrato na altura dos sensores de temperatura ($h = 35$ mm) possui uma espessura de aproximadamente 17,5 mm e no nível do líquido ($H = 70$ mm) sua espessura é de 3,2 mm. O mesmo se aplica para as Figura 4.12(b, c e d), onde cada imagem representa o perfil da camada de hidrato para cada momento em que o hidrato entra em contato com o termopar. As imagens são apenas uma suposição para o formato da camada cristalina. Essas imagens foram criadas para facilitar a visualização do possível formato de crescimento do hidrato para o experimento em questão. Qualquer variação de volume ou concentração de solução, bem como diferentes subresfriamentos podem promover um padrão de crescimento diferente ao exposto na Figura 4.12.

A Figura 4.13 apresenta seis imagens capturadas ao longo do experimento. Cada imagem representa um período específico do crescimento.

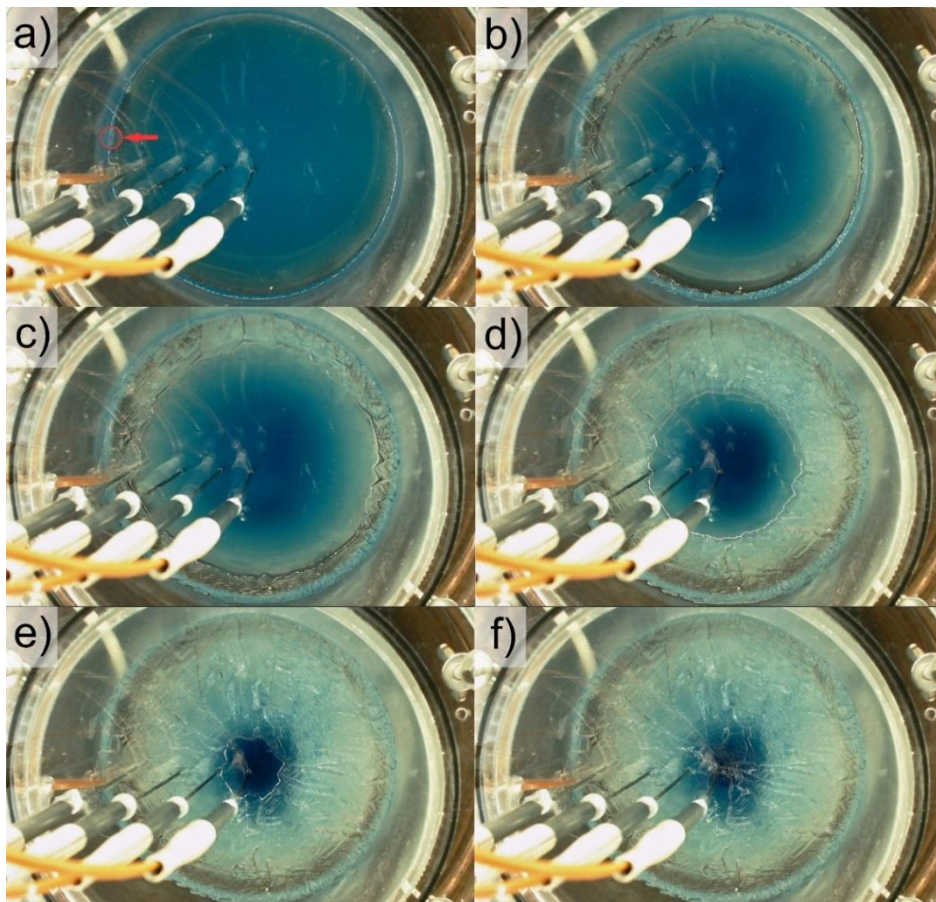


Figura 4.13 – Imagens do crescimento radial do hidrato: a) primeiro cristal visível, b) cristais preencheram toda a superfície, c) camada alcançou o termopar T_4 , d) camada em T_5 , e) camada em T_6 e f) camada atinge o centro do cilindro.

A Figura 4.13(a) indica o momento em que os cristais de hidrato ficaram visíveis na superfície da solução, indicado pelo círculo vermelho. A próxima imagem (b) mostra o momento em que os cristais já cobriram toda a superfície da lateral da célula. As medidas de espessura foram coletadas somente após a superfície estar completamente sobreposta pelo hidrato. As figuras seguintes (Figura 4.13c, d, e, f) correspondem ao momento em que a camada visível de hidrato alcançou cada termopar até chegar ao centro (T_7).

Note que o crescimento da camada de hidrato é radial, apresentando uma espessura da camada de hidrato muito semelhante em toda sua circunferência. Essa característica resultou na obtenção de uma taxa de crescimento radial média mais confiável.

A Figura 4.14 apresenta as temperaturas, juntamente com a espessura média da camada de hidrato ao longo do tempo total do experimento. A espessura foi obtida através da análise das imagens experimentais (conforme descrito na subseção 3.1.1).

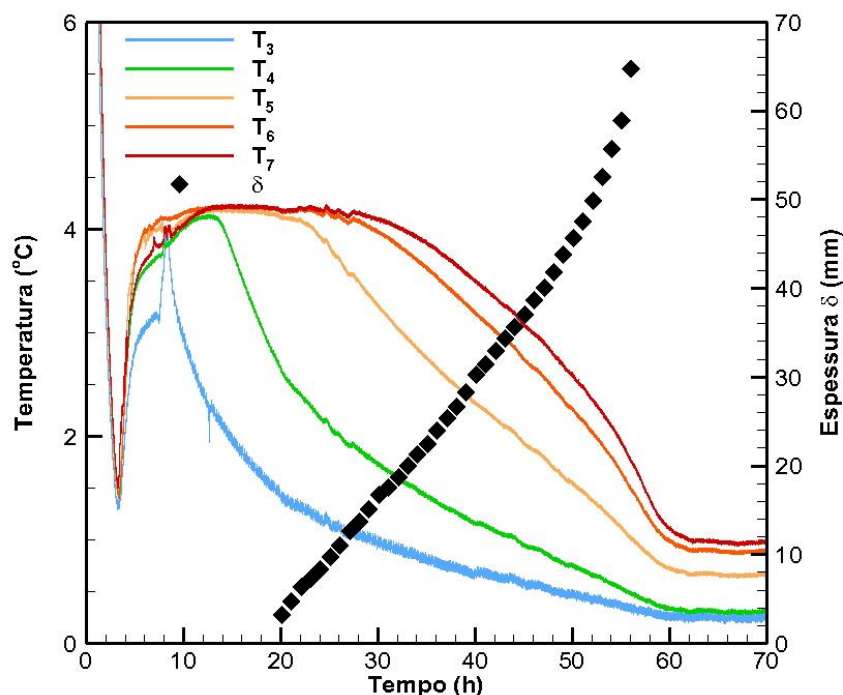


Figura 4.14 – Temperaturas e espessura da camada de hidrato ao longo do experimento.

Para obter a espessura de todos os experimentos apresentados neste trabalho, foi necessário ajustar 348 fotos, resultando na medição de 1976 espessuras da camada de hidrato. Além dos experimentos de formação de hidratos utilizando a proporção estequiométrica de THF na solução, decidiu-se também realizar experimentos com concentrações diferentes a estequiométrica. O objetivo destes

experimentos foi observar a característica de formação dos hidratos em sistemas não ideais.

Os resultados experimentais foram separados em duas subseções: solução estequiométrica e solução não estequiométrica.

4.2.1 Formação de Hidrato Utilizando Solução Estequiométrica

Os experimentos utilizando solução estequiométrica de THF-água tem como objetivo comparar as características de formação e crescimento dos cristais sobre a influência de diferentes taxas de subresfriamento.

Foram realizados duas séries de experimentos com soluções de THF e água com razão molar igual a 1:17. Para cada série foi preparada uma amostra de solução. Essa amostra foi adicionada a célula e utilizada para todos os experimentos da série. Utilizar a mesma solução durante uma série de experimentos garante que a sua composição permaneça inalterada, mantendo o subresfriamento como o parâmetro a ser analisado.

A Tabela 4.3 apresenta a massa das duas amostras utilizadas, ambas com a razão molar de THF e água igual a 1:17. A tabela apresenta também o número de experimentos (ordenados cronologicamente), o subresfriamento aplicado e o tempo transcorrido desde o início do experimento até a camada visível de hidrato alcançar o centro.

Tabela 4.3 – Dados experimentais para os experimentos utilizando uma amostra com fração estequiométrica entre THF e água

| Amostra | Massa da amostra | Exp. nº | ΔT (K) | Tempo para a conclusão do crescimento do hidrato |
|---------|------------------|---------|----------------|--|
| 1 | 1074,33g | 1 | 4,85 | 2 dias, 8 horas e 53 minutos |
| | | 2 | 6,90 | 1 dia, 9 horas e 35 minutos |
| | | 3 | 9,99 | 15 dias, 6 horas e 3 minutos |
| | | 4 | 13,07 | 2 dias, 16 horas e 45 minutos |
| | | 5 | 2,98 | 5 dias, 13 horas e 30 minutos |
| 2 | 1215,37g | 6 | 7,07 | 1 dia, 23 horas e 10 minutos |
| | | 7 | 2,99 | 5 dias, 17 horas e 19 minutos |
| | | 8 | 4,98 | 2 dias, 22 horas e 5 minutos |

Devido a longa duração dos experimentos, além da característica estocástica da nucleação do hidrato, alguns experimentos não foram completados devido a problemas de quedas de energia que desligavam os sistemas de aquisição de dados e outros foram simplesmente abortados após alguns dias sem registro de nucleação no interior da célula.

Os resultados dos experimentos expostos na Tabela 4.3 foram separadas em duas subseções: a subseção 4.2.1.1 apresenta os resultados dos experimentos utilizando a amostra 1 e a subseção 4.2.1.2 trata dos resultados obtidos utilizando a amostra 2.

4.2.1.1 Resultados para a Amostra 1

Esta subseção apresenta os resultados para uma amostra contendo 1074,33 gramas de solução THF-água com razão molar de 1:17. Os testes realizados com a amostra 1 submeteram a célula a diversas temperaturas (1,0°C; -1,0°C; -3,0°C; -6,0°C; -9,0°C).

O teste utilizando a temperatura do banho igual a -12,0°C foi concluído, mas o hidrato nucleou nas paredes e termopares, impossibilitando a quantificação do crescimento e seus resultados não foram adicionados ao trabalho.

A Tabela 4.4 apresenta os tempos desde o início do experimento até as amostras atingirem a metaestabilidade, o início da nucleação, instante em que o hidrato foi visível na superfície do líquido, o instante em que os cristais cobrem a circunferência da célula e o instante em que a camada atinge o centro (crescimento completo). Os dados da tabela estão ordenados pelo subresfriamento aplicado na célula, do menor para o maior.

Tabela 4.4 – Tempo decorrido para atingir cada etapa dos experimentos utilizando a amostra 1

| | Exp. nº. | ΔT (K) | Tempo desde a partir da partida do experimento até a | | | | |
|-----------|----------|----------------|--|-------------|---------------------------|-----------------------|----------------------|
| | | | Meta-estabilidade | Nucleação | Crescimento na superfície | Superfície preenchida | Crescimento completo |
| Amostra 1 | 5 | 2,98 | 53min | 4h10min | 01d00h25min | 01d17h00min | 05d13h30min |
| | 1 | 4,85 | 1h51min | 3h16min | 09h02min | 20h06min | 02d08h53min |
| | 2 | 6,90 | - | 1h48min | 03h13min | 11h46min | 01d09h35min |
| | 3 | 9,99 | 2h46min | 14d10h22min | 14d12h22min | 14d15h35min | 15d06h03min |
| | 4 | 13,07 | 28min | 2d01h44min | 02d01h55min | 02d04h50min | 02d16h45min |

Os dados apresentados na Tabela 4.4 mostram que a nucleação do hidrato não tem uma dependência direta com o subresfriamento. Como pode-se ver, o experimento que utilizou a menor temperatura de banho permaneceu na metaestabilidade por dez vezes mais tempo comparado ao experimento que utilizou a menor temperatura de subresfriamento para a mesma amostra. Esse fato mostra a característica estocástica da nucleação dos hidratos.

A Figura 4.15 apresenta a espessura da camada de hidrato ao longo do tempo para os experimentos realizados com a amostra 1. O tempo zero no gráfico representa o instante em que o primeiro cristal de hidrato foi observado na superfície da solução. Os dados de espessura representados nos gráficos foram obtidos através de leituras das imagens captadas durante o experimento.

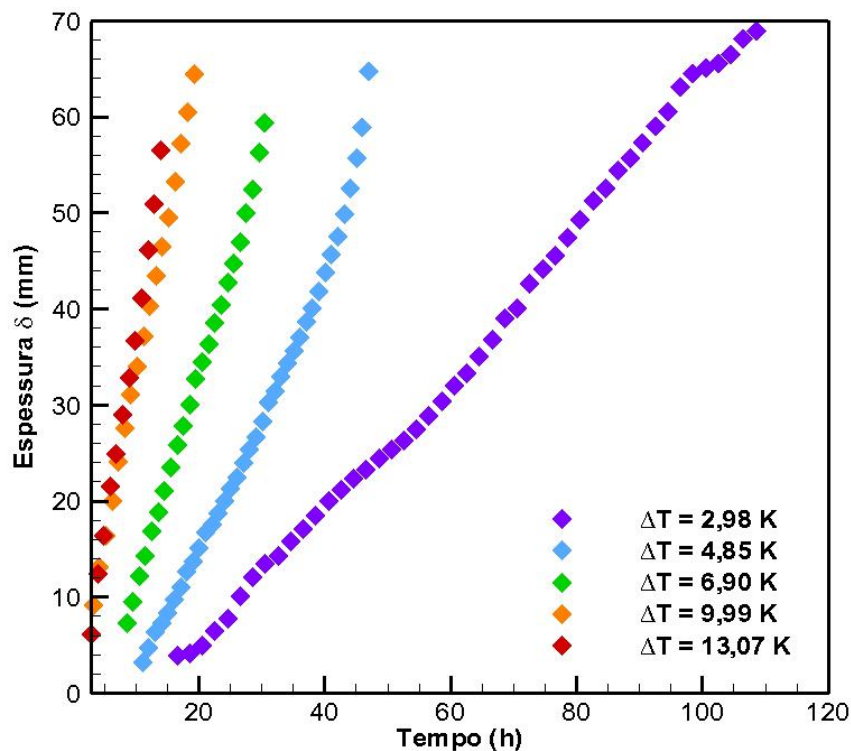


Figura 4.15 – Espessura da camada de hidrato vs. tempo para os experimentos da Amostra 1

O primeiro ponto de cada série corresponde ao instante em que a parede da célula é inteiramente coberta pelo hidrato. Em sequência, a medida da espessura é refeita a cada hora (com exceção do experimento com $\Delta T = 2,98$ K que a espessura foi lida a cada duas horas), até o momento em que a camada está próxima do centro e a leitura das espessuras se torna imprecisa.

O crescimento apresenta um comportamento linear, com uma taxa de crescimento dependente do seu subresfriamento. Quanto mais distante da temperatura de equilíbrio, maior é a sua taxa de crescimento. A Tabela 4.5 apresenta os tempos percorridos desde a nucleação até a visualização do primeiro cristal de hidrato na superfície (t_1), o tempo entre a visualização e o preenchimento da superfície da célula pela camada de hidrato (t_2), o tempo entre o preenchimento da superfície até o fechamento da camada de hidrato (t_3) e, por fim, a taxa de crescimento obtida através da linearização dos dados da espessura medida nas imagens experimentais.

Tabela 4.5 – Tempos entre cada etapa do crescimento da camada de hidrato e sua taxa de crescimento para a amostra 1.

| ΔT (K) | Exp. nº | t_1 | t_2 | t_3 | Taxa de crescimento |
|----------------|---------|----------|----------|----------|---------------------|
| 2,98 | 5 | 20h15min | 16h35min | 92h30min | 0,74 mm/h |
| 4,85 | 1 | 05h46min | 11h04min | 36h47min | 1,52 mm/h |
| 6,90 | 2 | 01h25min | 08h33min | 23h29min | 2,26 mm/h |
| 9,99 | 3 | 02h00min | 03h13min | 17h12min | 3,37 mm/h |
| 13,07 | 4 | 11min | 02h55min | 11h55min | 4,35 mm/h |

As figuras contendo os perfis de temperatura ao longo do experimento podem ser vistas no Apêndice B (tanto para a Amostra 1 quanto para a Amostra 2). Devido a semelhança nas características das curvas em relação a apresentada no início do capítulo, optou-se por apresentá-las separadamente, apenas comentando as pequenas variações apresentadas durante alguns experimentos.

4.2.1.2 Resultados para a Amostra 2

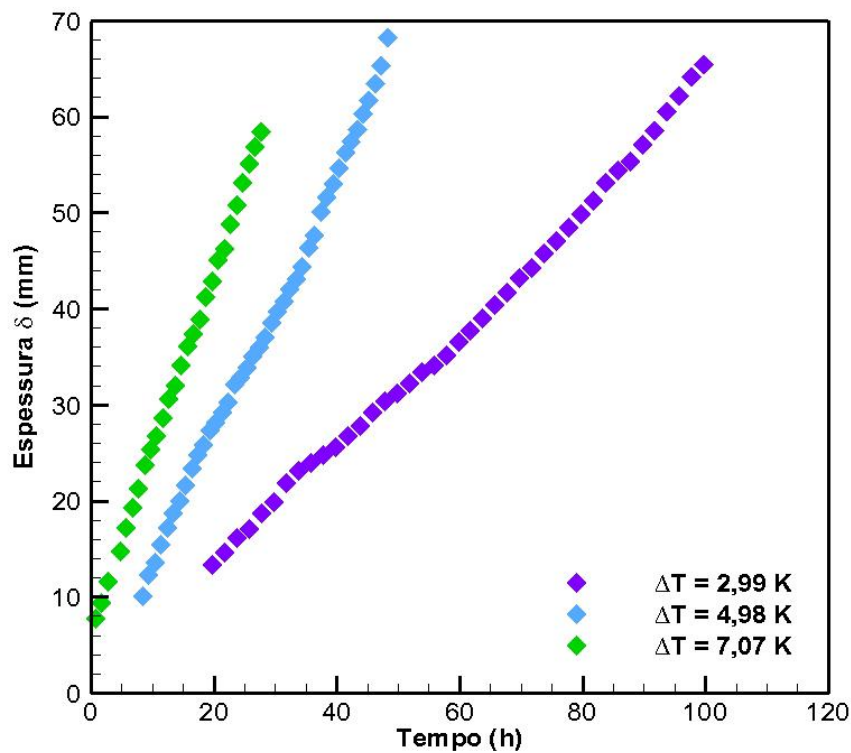
A amostra 2 foi preparada com uma maior massa de solução para que o seu volume de líquido alcançasse uma altura maior no interior da célula. Essa medida foi tomada para ser possível testar, paralelamente aos experimentos, a aquisição de sinais de ultrassom para detecção de hidratos.

A Tabela 4.6, assim como a Tabela 4.4, apresentam os tempos decorridos a partir do início do tempo até atingir as etapas citadas.

Tabela 4.6 – Tempo decorrido para atingir cada etapa dos experimentos utilizando a amostra 2

| ΔT (K) | Exp. nº | Tempo desde a partir da partida do experimento até atingir | | | | |
|----------------|---------|--|-----------|---------------------------|-----------------------|----------------------|
| | | Meta-estabilidade | Nucleação | Crescimento na superfície | Superfície preenchida | Crescimento completo |
| 2,99 | 7 | 1h45min | 7h04min | 17h34min | 01d13h19min | 05d17h19min |
| 4,98 | 8 | 1h15min | 18h25min | 22h30min | 01d06h50min | 02d22h05min |
| 7,07 | 6 | 1h10min | 16h50min | 19h15min | 19h55min | 01d23h10min |

A Figura 4.16 apresenta a espessura da camada de hidrato ao longo do tempo para os experimentos realizados com a Amostra 2. As medidas das espessuras tiveram início após a camada de hidrato cobrir por completo a superfície lateral da célula, enquanto o tempo zero representa o momento em que o primeiro cristal de hidrato pôde ser visto na superfície da amostra.

**Figura 4.16 – Espessura da camada de hidrato vs. tempo para os experimentos da Amostra 2**

A taxa de crescimento para os experimentos realizados com a Amostra 2 apresentaram uma tendência linear, assim como para a amostra 1 (Figura 4.15).

A Tabela 4.7 apresenta os tempos para o experimento atingir as etapas t_1 , t_2 e t_3 , e a taxa de crescimento para os três experimentos realizados com a Amostra 2.

Tabela 4.7 – Tempos entre cada etapa do crescimento da camada de hidrato e sua taxa de crescimento para a amostra 2.

| ΔT (K) | Exp. nº | t ₁ | t ₂ | t ₃ | Taxa de crescimento |
|----------------|---------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| 2,99 | 7 | 10h30min | 19h45min | 100h00min | 0,61 mm/h |
| 4,98 | 8 | 04h05min | 08h20min | 39h15min | 1,35 mm/h |
| 7,07 | 6 | 02h25min | 00h40min | 27h15min | 1,88 mm/h |

Ao comparar as taxas de crescimento das duas amostras, nota-se que a taxa de crescimento para os experimentos com a amostra 1 são mais elevadas. A fim de comparar a diferença da magnitude das taxas de crescimento, a Figura 4.17 apresenta os dados da taxa de crescimento versus o subresfriamento utilizado no experimento para ambas as amostras.

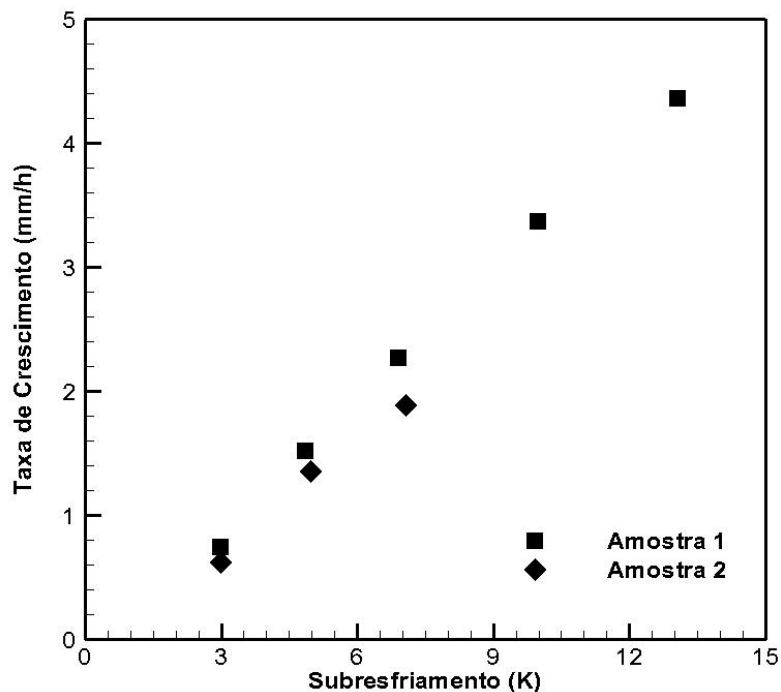


Figura 4.17 – Comparação entre as taxas de crescimento para a Amostra 1 e Amostra 2.

A partir da Figura 4.17 é possível observar que a taxa de crescimento radial do hidrato varia linearmente com o subresfriamento aplicado na solução de THF-água. Os pontos da Amostra 1 apresentam um desvio muito baixo da linearidade, com seu $R^2 = 0,9981$. A Amostra 2 apresentou um desvio um pouco maior que o da amostra anterior, porém seu $R^2 = 0,9881$, apresentando também um comportamento bem linear.

Essa diminuição da taxa em relação a Amostra 1 pode ter ocorrido por ter aumentado a quantidade de solução no interior do cilindro, mas a área de troca térmica da célula com o banho permaneceu a mesma, transformando a retirada de calor do sistema num fator limitante para o crescimento dos cristais de hidrato.

4.2.2 Formação de Hidrato Utilizando Solução Não Estequiométrica

Foram preparadas duas soluções contendo concentrações não estequiométricas. A primeira solução possuía uma concentração mássica de 30,29% e a segunda 14,49%. As concentrações foram definidas de acordo com dados experimentais na literatura (Delahaye et al., 2006).

A primeira solução possuía uma quantidade superior à estequiometria do hidrato, formando uma solução concentrada de THF. Pelo fato do THF ser um solvente, a solução atacou o material da célula, impossibilitando a conclusão do experimento. A solução foi descartada e a célula foi lavada, lixada e polida para dar continuidade aos outros experimentos.

A solução contendo THF em concentração inferior a estequiométrica foi preparada e adicionada a célula. Para essa solução foram realizados três testes com diferentes temperaturas de subresfriamento (2,98 K, 4,99 K e 7,03 K). Cada teste contou com o registro de dados da formação e dissociação do hidrato.

A Figura 4.18 apresenta um comportamento anômalo as demais curvas. Após o início da queda de temperatura dos termopares, o registro efetuado pelo termopar localizado no centro da célula registra um aumento da temperatura.

Ao analisar as imagens experimentais, é possível ver que a porção da camada de hidrato que está em contato com esse termopar parece estar oscilando sobre a linha de equilíbrio de formação de hidrato. Os cristais se dissociam e, em seguida, formam novamente. Assim o calor liberado pela formação de novos cristais elevou a temperatura local.

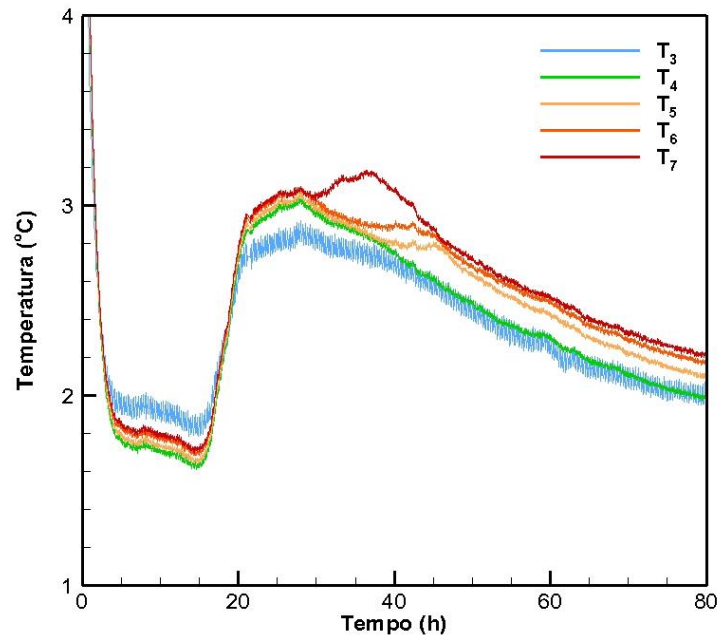


Figura 4.18 – Temperatura vs. Tempo para uma solução com déficit THF com $\Delta T = 2,98$ K.

Na Figura 4.19 é possível notar que as temperaturas registradas pelos termopares intermediários apresentam temperaturas superiores ao registrado pelos demais. Outro fato curioso é que as curvas de temperatura não atingem o máximo ao mesmo tempo. Ao analisar as imagens do experimento não foi possível notar nada de anormal durante o crescimento dos cristais, inclusive apresentou o padrão de crescimento mais próximo ao dos experimentos estequiométricos.

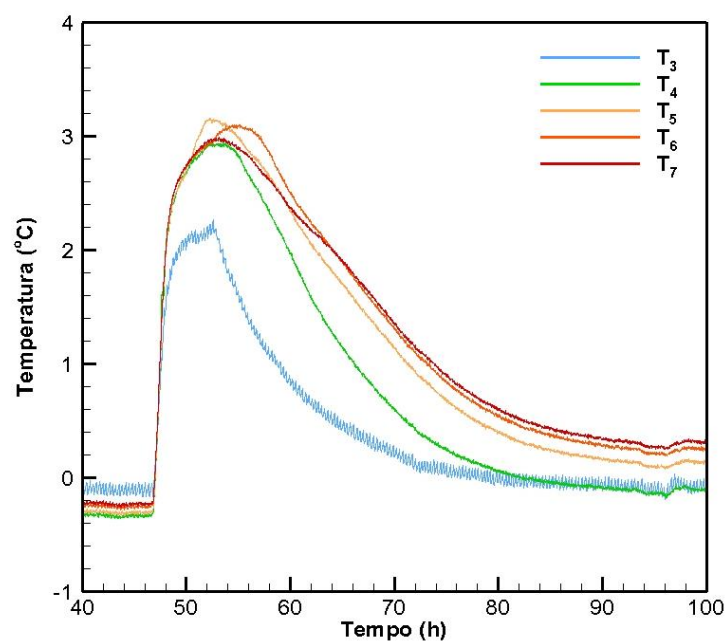


Figura 4.19 – Temperatura vs. Tempo para uma solução com déficit THF com $\Delta T = 4,99$ K.

A Figura 4.20 apresenta os dados obtidos durante um experimento com maior subresfriamento, $\Delta T = 7,03$ K. Após um tempo de experimento, alguns termopares registraram temperaturas inferiores a temperatura de equilíbrio hidrato-gelo-vapor, (dados do equilíbrio podem ser vistos na Tabela 2.3 e na Figura 2.16, pag. 52). Sendo assim, há a possibilidade de cristais de gelo terem se formado após a temperatura local alcançar $-1,15^{\circ}\text{C}$.

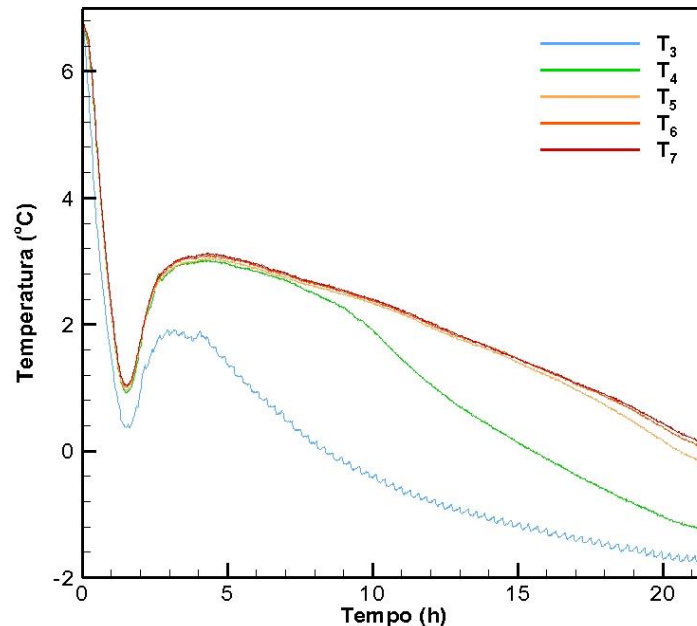


Figura 4.20 – Temperatura vs. Tempo para uma solução com déficit THF com $\Delta T = 7,03$ K.

Porém ao analisar as curvas de temperatura, não é possível ver picos de aquecimento, o que indicaria grandes formações de gelo.

4.3 COMPARATIVO ENTRE A FORMAÇÃO DE HIDRATO E GELO

Alguns dos experimentos conduzidos durante a aquisição de dados para este trabalho atingiram temperaturas inferiores a $0,0^{\circ}\text{C}$, ou seja, temperatura de solidificação da água. Esse fato levantou a questão da possibilidade de formação de gelo dentro da célula experimental. Surgiu então uma dúvida com relação ao que está se formando dentro da célula.

A célula foi equipada com cinco termopares em seu interior, possibilitando o conhecimento das condições de formação do sólido e sua variação de temperatura ao longo de todo o experimento. A Figura 4.21 apresenta as temperaturas experimentais para a formação de (a) gelo e (b) hidrato de THF em solução estequiométrica.

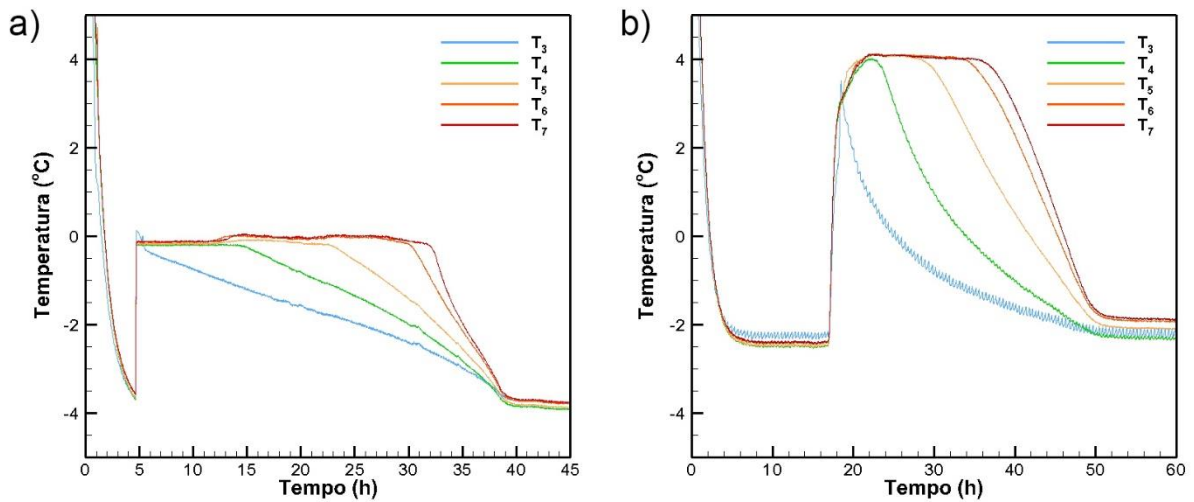


Figura 4.21 – Temperatura vs. Tempo para os experimentos de (a) gelo e (b) hidrato.

Através de uma análise comparativa entre os gráficos apresentados na Figura 4.21 é possível ver que em ambos os experimentos a fase líquida entra numa fase metaestável e sua temperatura permanece caindo até o início da nucleação dos cristais, onde pode-se notar a elevação da temperatura do líquido até a temperatura de equilíbrio de formação. À pressão atmosférica, a temperatura de equilíbrio para a formação de gelo é de 0,0°C, e, segundo Sloan e Koh (2007), a temperatura de equilíbrio de formação de hidrato de THF para o equilíbrio líquido-hidrato-vapor utilizando uma solução estequiométrica, a pressão ambiente, é de 4,4°C.

No experimento de formação de gelo (Figura 4.21a) a temperatura de equilíbrio é atingida quase que instantaneamente, enquanto na formação de hidrato (Figura 4.21b) a temperatura se eleva gradualmente até atingir uma temperatura de equilíbrio. Durante o crescimento dos cristais, a temperatura das soluções permanece em sua temperatura de equilíbrio. Como em todos os experimentos de formação de hidratos a temperatura da solução permaneceu condizente à temperatura de equilíbrio líquido-hidrato-vapor reportada na literatura, pode-se afirmar que os cristais formados durante o experimento são hidratos.

Com o decorrer do crescimento, o hidrato começa a resfriar devido a transferência de calor. Em experimentos com maiores subresfriamentos, o hidrato pode atingir temperaturas inferiores a 271,97 K, temperatura na qual soluções contendo uma concentração inferior a estequiométrica, 3 entram na região de equilíbrio hidrato-gelo-vapor (Delahaye et al., 2006). Parte da solução permanece

líquida nos poros da estrutura do hidrato. Caso o líquido contido nesses poros possua uma quantidade de água não convertida, superior a razão de 17 mols para 1 mol de THF, a formação de cristais de gelo poderá ocorrer.

Desta forma, a única maneira de ter formado gelo durante os experimentos conduzidos com soluções estequiométricas seria por conta da perda de massa de THF por evaporação durante o preparo da mistura. Porém, foram tomados os devidos cuidados para e pode-se afirmar que a quantidade evaporada foi mínima e não foi suficiente para influenciar as taxas de crescimento da camada de hidrato.

4.4 INFLUÊNCIA DO SUBRESFRIAMENTO

A força motriz utilizada para a formação de hidratos em nossos experimentos foi o subresfriamento. Assim parece sensato concluir que aplicando temperaturas mais baixas resultaria numa nucleação mais rápida, porém, não é isso que se observou. Isso ocorre devido ao fato de que a formação de hidrato é um fenômeno estocástico, podendo permanecer numa condição de metaestabilidade por um longo período de tempo.

A Figura 4.22 apresenta a temperatura ao longo do tempo para um experimento de formação de hidratos utilizando uma solução estequiométrica. O objetivo desse experimento foi a formação de cristais com a temperatura do banho ajustada em 2°C. Sob essas condições a temperatura da amostra permaneceu a $T_7 \approx 3^\circ\text{C}$ por 5 dias sem a detecção de nucleação no interior da célula. A temperatura do banho foi então reduzida para 1°C, onde permaneceu por mais 3 dias sem apresentar formação. Após repetidas reduções de temperatura, o banho foi programado para a temperatura de -6°C (após 14 dias, 5 horas e 17 minutos transcorridos). Aproximadamente 5 horas após a redução da temperatura do banho, finalmente a nucleação teve início.

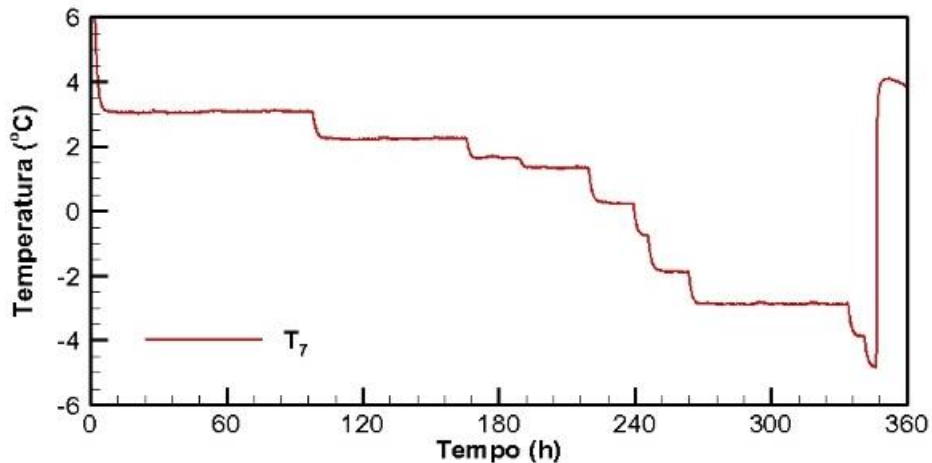


Figura 4.22 – Histórico das temperaturas no bulk no experimento nº3.

O experimento realizado após o recém citado também permaneceu por um longo período de tempo na região metaestável antes de seu crescimento. O experimento nº4 permaneceu pouco mais de 2 dias sob um subresfriamento de 13,07°C até que a temperatura no interior da célula começou a se elevar devido a nucleação.

Não apenas esses experimentos apresentaram um longo período de permanência na região metaestável, mas diversos outros também permaneceram por dias expostos a condições favoráveis a formação de hidrato, porém, a cristalização não ocorreu e o experimento foi abortado.

Uma forma de evitar o longo tempo de espera para o início da nucleação é utilizar o efeito memória. Para que ocorra esse efeito é necessário dissociar o hidrato em temperatura moderada, pouco acima da temperatura de equilíbrio (Sloan e Koh, 2007). A hipótese é que as moléculas permaneçam na solução de forma residual, consistindo em estruturas parciais das gaiolas de hidrato, deste modo, sua nucleação se tornaria mais fácil.

Poucos estudos a nível molecular foram efetuados para a investigação do efeito memória, todavia, este efeito é utilizado pelos experimentalistas para diminuir o tempo de metaestabilidade da mistura. Iida et al. (2001), citado na revisão bibliográfica, utilizou o efeito memória em seus experimentos. Ao iniciar um experimento, a equipe aplicava uma temperatura de -8,0°C para acelerar a formação. Uma vez formado, o hidrato era dissociado e seus equipamentos eram ajustados nos parâmetros desejados.

O efeito memória foi testado em alguns experimentos deste trabalho e mostrou ser eficaz na redução do tempo de espera até a nucleação. Para que o efeito memória fosse observado na bancada utilizada, a temperatura do banho durante a dissociação deveria permanecer entre 6,0°C a 7,0°C.

Outras alternativas foram testadas para se obter o efeito memória, elevando-se a temperatura do banho até aproximadamente 20,0°C para dissociar o hidrato. Após sua dissociação completa, a temperatura do banho foi reduzida e mantida a 8,0°C até o início do próximo experimento. Porém essa metodologia não foi comprovadamente eficaz, pois não apresentou redução significativa de tempo de espera para a nucleação.

Independentemente do tempo em que a solução permaneceu na zona de metaestabilidade, a influência do subresfriamento pode ser observada no tempo necessário para a temperatura da amostra se elevar até a temperatura de equilíbrio. A Figura 4.23 apresenta as temperaturas da amostra ao longo do tempo do experimento. O tempo zero indica o momento em que a temperatura no interior da célula começa a se elevar, indicando o início da formação dos cristais. Por ser um processo exotérmico, a formação de hidrato gera calor, elevando a temperatura da mistura de THF e água. Esse comportamento aponta uma grande dependência do subresfriamento na taxa de formação de hidrato, uma vez que a temperatura do banho foi o único parâmetro alterado nos testes apresentados nesta comparação.

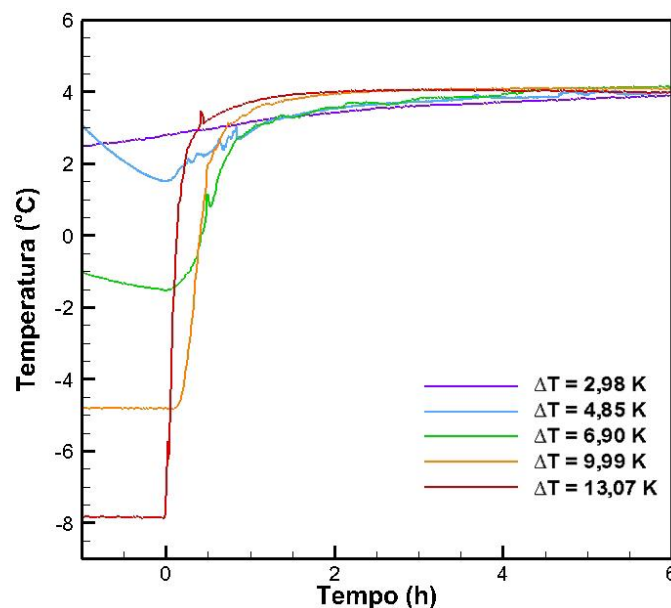


Figura 4.23 – Elevação da temperatura no bulk

Outro fator influenciado pelo subresfriamento aplicado na solução é o padrão de nucleação e crescimento dos cristais de hidrato, impactando na estrutura da camada de hidrato formada no interior da célula. As influências ocasionadas pelo subresfriamento na estrutura cristalina estão descritas na subseção 4.4.1.

4.4.1 Estrutura Cristalina da Camada de Hidrato

Durante os experimentos executados para este trabalho foi possível observar macroscopicamente uma variação nos padrões de crescimento dos cristais de acordo com a temperatura utilizada para resfriar a célula experimental.

Os padrões de formação em reações químicas estão presentes em toda a natureza, e o acoplamento entre oscilações e auto-organização em condições de não equilíbrio dá origem a uma diversidade de padrões espaciais complexos (Srivastava et al., 2016). É sabido que a morfologia dos cristais depende da correlação entre a força motriz da cristalização e da difusão de átomos, íons, moléculas ou calor. As variações desses parâmetros experimentais podem mudar a forma dos cristais de poliedros para diversas formas dendríticas através de formas esqueléticas (Oaki e Hiroaki, 2003).

A Figura 4.24 apresenta de forma simplificada a evolução da morfologia dos cristais sob um aumento da força motriz aplicada durante o processo de formação.

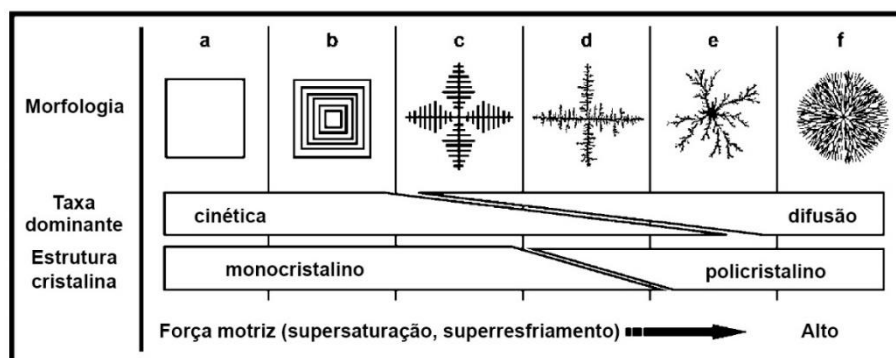


Figura 4.24 – Modelo esquemático da evolução morfológica dos cristais com o aumento da força motriz.

Fonte: Oaki e Hiroaki (2003) – Adaptado.

A Figura 4.24(a) representa um poliedro específico formado através de uma reação cineticamente controlada, próximo a condição de equilíbrio. Com o aumento

da força motriz a morfologia do cristal passa para um formato esquelético (b). Em regiões distantes do equilíbrio a formação dos cristais passa a ser dendrítica e fractal (Figura 4.24c, d, e, f).

Para os experimentos utilizando-se uma amostra com solução de THF e água em proporção estequiométrica, a força motriz dominante no processo de cristalização foi o subresfriamento, pois a difusão de massa no interior do líquido pode ser desprezada. Todavia durante os experimentos contendo uma quantidade diferente da estequiométrica, a saturação da componente água na amostra está em excesso, resultando na difusão das moléculas de THF até a superfície cristalina. Assim a supersaturação e o subresfriamento atuam na morfologia dos cristais formados.

Ao registrar o crescimento dos cristais para soluções estequiométricas e não-estequiométricas (falta de THF), foi possível comparar macroscopicamente a diferença na morfologia da camada de hidrato formada. A Figura 4.25 apresenta duas imagens capturadas durante os experimentos com (a) uma proporção de THF-água de 1:17 e (b) para uma solução com proporção de THF-água de 1:23,62. Enquanto os experimentos realizados com uma solução estequiométrica apresentaram uma superfície mais facetada, as soluções com falta de THF apresentaram uma superfície mais lisa, como se os cristais estivessem crescendo em formato de lâminas na superfície do líquido. Essas lâminas cresceram mais rapidamente na superfície do líquido, enquanto o crescimento no interior foi mais lento, como pode ser percebido pela diferença de coloração ao longo do raio.

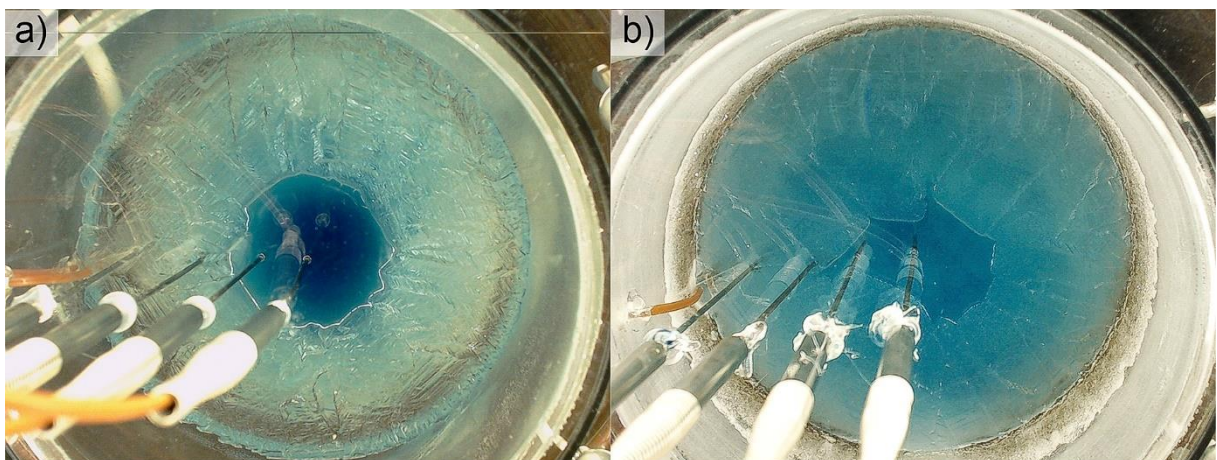


Figura 4.25 – Comparação entre o crescimento dos cristais sob um subresfriamento de $T = -1,0\text{oC}$ numa solução (a) estequiométrica e (b) não estequiométrica.

Comparando o crescimento de uma mesma solução estequiométrica com diferentes temperaturas de subresfriamento notou-se que os cristais submetidos a uma menor temperatura apresentaram um crescimento mais irregular, como pode ser visto na Figura 4.26. As duas imagens (Figura 4.26a, b) utilizaram a mesma amostra de solução estequiométrica sendo que (a) permaneceu submerso em um banho com temperatura média de $T_{\text{banho}} = -1,0^{\circ}\text{C}$ e o experimento apresentado em (b) foi submetido a um banho de $T_{\text{banho}} = -5,0^{\circ}\text{C}$. Os cristais de hidratos são translúcidos, então as partes em azul representam a solução líquida. Na Figura 4.26(a) é possível notar que os cristais cresceram mais uniformemente. Sua região central possui uma maior porosidade, enquanto a lateral é praticamente transparente. A porção na região inferior da célula apresenta diversas linhas azuis, em sua maioria retas. Já a Figura 4.26(b) apresenta uma região com grande porosidade, não só no centro da célula, mas também se estendendo do centro até a lateral inferior do volume. Uma grande diferença também pode ser notada nos pequenos veios entre os cristais, apresentados em maior número comparado ao experimento sob menor subresfriamento, além de um padrão mais caótico.

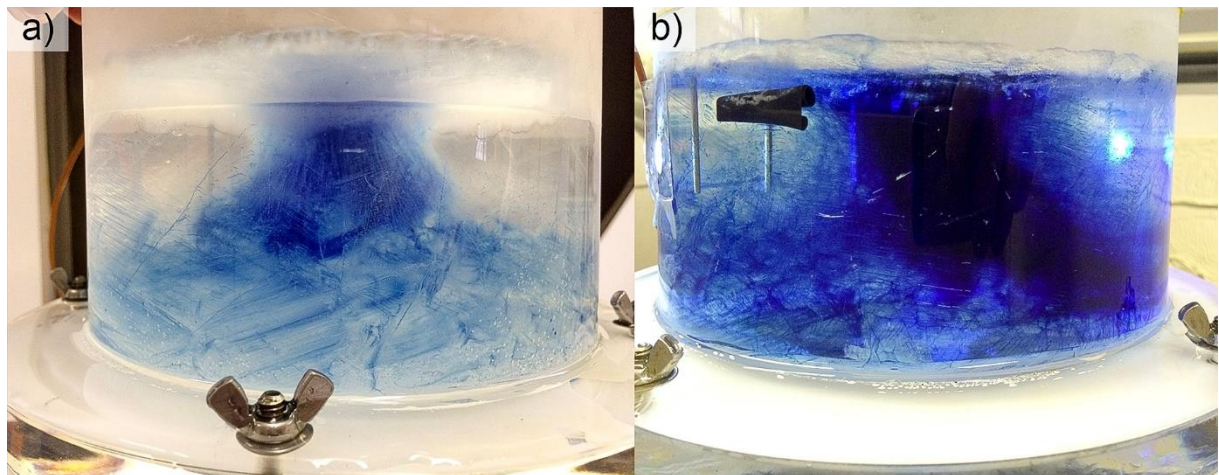


Figura 4.26 – imagem externa da célula de testes após a conclusão do experimento: (a) banho térmico a $T = -1,0^{\circ}\text{C}$, (b) banho térmico a $T = -5,0^{\circ}\text{C}$

Ao observar a Figura 4.26 com as duas imagens lado-a-lado, fica clara a influência da temperatura na estruturação da camada de hidrato. Com o deslocamento das condições de equilíbrio, a estrutura se torna mais porosa e seu crescimento é mais rápido. Ao longo do tempo a solução que se encontra nos poros tende a se cristalizar, deixando a estrutura menos porosa. A Figura 4.27 foi registrada cinco dias

após a camada de hidrato atingir o centro. Com o decorrer do tempo, os poros foram se convertendo em hidrato, diminuindo a porosidade da estrutura. Consequentemente o corante, que não se solidifica na mesma estrutura que o hidrato, foi expulso da massa cristalina, permanecendo na superfície do sólido.



Figura 4.27 – Formação de hidrato com subresfriamento de aproximadamente 10,0 K.

5 CONCLUSÕES

Esta dissertação foi proposta com o intuito de estudar o crescimento de hidrato de tetrahidrofurano (THF) na parede lateral de uma célula cilíndrica estática no interior de um ambiente termicamente controlado. Para se cumprir esse objetivo, uma bancada experimental foi construída de tal maneira que possibilitasse a observação do crescimento radial do hidrato através de uma câmera instalada sobre o cilindro. Além dos registros de imagens ao decorrer do experimento, sete termopares foram distribuídos no interior e exterior da célula possibilitando a visualização das temperaturas em diversos pontos da célula e do banho térmico. Através do tratamento dos dados obtidos foi possível obter a taxa de crescimento radial do hidrato de THF em função do tempo e do subresfriamento.

A condição de crescimento do hidrato de THF a partir da parede interna de um cilindro estático, sem agitação, ainda não havia sido reportada na literatura até o conhecimento do autor. O estudo de trabalhos de formação de hidrato, principalmente os que utilizaram THF, assim como testes preliminares foram decisivos para a execução deste trabalho.

Para obter a taxa de crescimento do hidrato foram realizados experimentos com amostras de THF-água em sua concentração estequiométrica (1:17). Desta forma, a solução de THF-água e o hidrato possuem a mesma composição, possibilitando a análise do fenômeno em termos de transferência de calor. Os experimentos utilizaram diferentes taxas de subresfriamento para analisar os efeitos da temperatura na taxa de crescimento da camada de hidrato e observar diferenças na morfologia da estrutura cristalina do hidrato.

A taxa de crescimento da camada de hidrato apresentou uma tendência linear ao longo do tempo para todos os experimentos, e como é de se esperar, esta taxa aumenta conforme a temperatura utilizada no resfriamento se distancia da temperatura de equilíbrio de formação do hidrato. Ou seja, quanto maior for o subresfriamento, maior será a taxa de crescimento.

A presença dos termopares em diferentes posições ao longo do raio da célula possibilitou acompanhar as temperaturas do banho térmico, da superfície interna e externa da parede, de diferentes posições no raio da célula até o seu centro. A partir dessas temperaturas foi possível observar que a interface cristalina se desloca com

uma temperatura próxima do equilíbrio de formação do hidrato. Assim pode-se afirmar que os cristais são, de fato, hidratos.

Diferentemente da taxa de crescimento, o tempo de indução do hidrato não pode ser atribuído a temperatura de subresfriamento. A formação do hidrato é um processo estocástico, mesmo nas condições termodinâmicas favoráveis à formação, a nucleação pode não ocorrer. Esse fato foi observado durante o experimento e seus efeitos podem ser minimizados utilizando o efeito memória.

Conforme descrito na literatura, a porosidade do hidrato varia através do raio e é dependente da temperatura. A adição de corante na solução de THF-água permitiu visualizar a variação da porosidade através do raio da camada de hidrato, também foi possível notar uma maior porosidade nos experimentos expostos a um resfriamento mais intenso. Além da porosidade, notou-se que em temperaturas mais baixas os cristais crescem de maneira mais desordenada.

Foram realizados ainda uma pequena série de experimentos utilizando uma solução com concentração de THF inferior à estequiométrica. Esses testes foram realizados para avaliar a morfologia e o crescimento do hidrato ao longo do raio sob influência da difusão mássica do THF na solução. Além das visíveis diferenças na estrutura da camada, foi possível observar a dependência da concentração de THF na temperatura de equilíbrio de formação. Conforme o THF era retido nas estruturas, a sua concentração na solução era reduzida, reduzindo a temperatura de equilíbrio.

Com base nas análises realizadas neste trabalho, tanto na sua área de crescimento anular de uma camada de hidrato quanto na sua morfologia e propriedades físico-químicas, algumas sugestões para trabalhos futuros foram listadas.

Para o estudo do crescimento da camada de hidrato, o projeto de um novo cilindro de testes, com menor raio e maior altura, poderia diminuir os efeitos de borda que se mostraram bem evidentes durante o experimento. Para o novo projeto será necessário aprimorar também as condições de troca térmica do sistema. Utilizar um banho com pouca variação térmica e isolar as bordas com uma melhor eficiência pode gerar resultados mais precisos e confiáveis.

Analisar as propriedades da solução estequiométrica de THF-água na região metaestável, principalmente o comportamento da densidade em função da temperatura, dados escassos na literatura.

REFERÊNCIAS

ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal-Producao_Petroleo_Gas_Natural/Boletim-Producao_abril-2017.pdf>. Acesso em 24 mar. 2017

BBC BRASIL. Disponível em: <<http://www.bbc.com/portuguese/geral-40029080>>. Acesso em 29 mar. 2017.

BEJAN, A., DE JESUS ZERBINI, E. J. G., SIMÕES, R. S. E. **Transferência de calor**. Edgard Blucher, 1996.

BERNAL, J. D.; FOWLER, R. H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 1, n. 8, p. 515-548, 1933.

BOLLAVARAM, P. et al. Growth kinetics of single crystal sII hydrates: Elimination of mass and heat transfer effects. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 912, n. 1, p. 533-543, 2000.

BOSTELMANN, P., Instrumentação ultrassônica para caracterização do processo de formação de hidrato. 2016. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 140p.

BOXALL, John. Hydrate plug formation from < 50% water content water-in-oil emulsions. **Dissertation Abstracts International**, v. 71, n. 06, 2009.

CARROLL, John. **Natural gas hydrates: a guide for engineers**. Gulf Professional Publishing, 2014.

COLEMAN, H., STEELE, W. **Experimentation, validation, and uncertainty analysis for engineers**. 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2009.

COOLEY, C. et al. Hydrate prevention and methanol distribution on Canyon Express. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2003.

DAVY, Humphry. The Bakerian Lecture: On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 101, p. 1-35, 1811.

DELAHAYE, Anthony et al. Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 1, p. 391-397, 2006.

DELLECASE, E., VOLK, M., 2009. Hydrate formation in the University of Tulsa flowloop, seminar at Colorado School of Mines, February 2.

DEVARAKONDA, Surya; GROYSMAN, Alexander; MYERSON, Allan S. THF–water hydrate crystallization: an experimental investigation. **Journal of Crystal Growth**, v. 204, n. 4, p. 525-538, 1999.

DHOLABHAI, P. D. et al. Evaluation of gas hydrate formation and deposition in condensate pipelines: pilot plant studies. **SPE production & Facilities**, v. 8, n. 03, p. 185-190, 1993.

DI LORENZO, Mauricio et al. Hydrate formation in gas-dominant systems using a single-pass flowloop. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 5, p. 3043-3052, 2014.

DI LORENZO, Mauricio et al. Underinhibited hydrate formation and transport investigated using a single-pass gas-dominant flowloop. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 11, p. 7274-7284, 2014.

ESTANGA, D. et al. Natural Gas Hydrate Deposition in Liquid Systems. In: **Proceedings of the Presented at the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8), Beijing, China**. 2014.

FREER, Erik M. Methane hydrate formation kinetics. **Chemical Engineering. Golden, Colorado School of Mines. Masters**, 2000.

FREER, Erik M.; SELIM, M. Sami; SLOAN, E. Dendy. Methane hydrate film growth kinetics. **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, n. 1, p. 65-75, 2001.

GANS, L.H.A., **Modelo de predição para o crescimento de hidratos em paredes de tubulações**, 2016, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 140p.

GUM, ISO. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, (1995), with Supplement 1, Evaluation of measurement data, JCGM 101: 2008. **Organization for Standardization, Geneva, Switzerland**, 2008.

HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 851-855, 1934.

HATTON, G. J.; KRUKA, V. R. Hydrate blockage formation-Analysis of Werner Bolley field test data. **DeepStar CTR**, p. 5209-1, 2002.

KAVIANY, Massoud. **Principles of Heat Transfer in Porous Media**. Springer US, 1995.

KELLAND, Malcolm A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 825-847, 2006.

KOH, C. A., SLOAN, E. D., SUM, A. K., & WU, D. T. Fundamentals and applications of gas hydrates. 2011.

IEA. Disponível em: < <https://www.iea.org/countries/non-membercountries/brazil>>. Acesso em: 24 mar. 2017.

IIDA, Tomoyuki et al. Formation and dissociation of clathrate hydrate in stoichiometric tetrahydrofuran–water mixture subjected to one-dimensional cooling or heating. **Chemical engineering science**, v. 56, n. 16, p. 4747-4758, 2001.

LACHANCE, Jason W. et al. Formation of hydrate slurries in a once-through operation. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4059-4066, 2012.

LARSEN, R. **Clathrate hydrate single crystals: growth and inhibition**. D. Ing. 1997. Tese de Doutorado. thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway Google Scholar.

LARSEN, Roar; KNIGHT, Charles A.; SLOAN, E. Dendy. Clathrate hydrate growth and inhibition. **Fluid Phase Equilibria**, v. 150, p. 353-360, 1998.

LINGELEM, M. N.; MAJEED, A. I.; STANGE, E. Industrial experience in evaluation of hydrate formation, inhibition, and dissociation in pipeline design and operation. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 715, n. 1, p. 75-93, 1994.

LORIMER, S., 2009. MEG for Hydrate and Ice Control: Ormen Lange Experience SPE Advanced Technology Workshop, January 18–20, Doha, Qatar.

LUND, A., LARSEN, R., HJARBO, K. W., WOLDEN, M., HØILAND, S., SKJETNE, T., & STRAUME, E. O. (2010). Cold Flow – towards a fundamental understanding. *Proceedings of the 21st International Oil Field Chemistry Symposium*. Geilo, Norway.

MACINTOSH, N. Flow Assurance Still Leading Concern Among Producers. sl: Offshore. 2000.

MAKOGON, Taras Y. et al. Melt growth of tetrahydrofuran clathrate hydrate and its inhibition: method and first results. **Journal of Crystal Growth**, v. 179, n. 1-2, p. 258-262, 1997.

MAO, Wendy L. et al. Hydrogen clusters in clathrate hydrate. **Science**, v. 297, n. 5590, p. 2247-2249, 2002.

MATTHEWS, Patrick N. et al. Flow loop experiments determine hydrate plugging tendencies in the field. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 912, n. 1, p. 330-338, 2000.

MEHTA, A. P.; KLOMP, U. C. An industry perspective on the state of the art of hydrates management. **paper**, v. 4001, p. 13-16, 2005.

MOCHIZUKI, Y.; MORI, Y.H. **Numerical simulation of transient heat and mass transfer controlling the growth of a hydrate film**. Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 912, pp. 642-650, 2000.

MOCHIZUKI, Takaaki; MORI, Yasuhiko H. Clathrate-hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries—numerical heat-transfer study. **Journal of crystal growth**, v. 290, n. 2, p. 642-652, 2006.

MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.

MORI, Yasuhiko H.; MOCHIZUKI, Takaaki. Mass transport across clathrate hydrate films—a capillary permeation model. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 20, p. 3613-3616, 1997.

MORI, Yasuhiko H. Estimating the thickness of hydrate films from their lateral growth rates: application of a simplified heat transfer model. **Journal of Crystal Growth**, v. 223, n. 1, p. 206-212, 2001.

MUHLSTEDT, G.; GANS, L. H. A. ; MACHADO, A. V. L. ; BORTOLOTTI, A. B. ; SANTOS, P. H. D. ; MORALES, R. E. M. . Modelo de predição para o crescimento de hidratos de THF em paredes de tubulações. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2016, Fortaleza. Anais CONEM 2016, 2016.

NICHOLAS, Joseph W. **Hydrate deposition in water saturated liquid condensate pipelines**. 2008.

NICHOLAS, Joseph W. et al. Assessing the feasibility of hydrate deposition on pipeline walls—Adhesion force measurements of clathrate hydrate particles on carbon steel. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 2, p. 322-328, 2009.a

NICHOLAS, Joseph W. et al. Measuring hydrate/ice deposition in a flow loop from dissolved water in live liquid condensate. **AIChE Journal**, v. 55, n. 7, p. 1882-1888, 2009.b

NICHOLAS, Joseph W.; KOH, Carolyn A.; SLOAN, E. Dendy. A preliminary approach to modeling gas hydrate/ice deposition from dissolved water in a liquid condensate system. **AIChE journal**, v. 55, n. 7, p. 1889-1897, 2009.c

NOTZ, P. K. Discussion of the Paper “The Study of Separation of Nitrogen from Methane by Hydrate Formation Using a Novel Apparatus”. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 715, n. 1, p. 425-429, 1994.

OAKI, Yuya; IMAI, Hiroaki. Experimental demonstration for the morphological evolution of crystals grown in gel media. **Crystal growth & design**, v. 3, n. 5, p. 711-716, 2003.

ÖZİŞİK, M. Necati et al. **Heat conduction**. John Wiley & Sons, 1993.

PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>.

Acesso em: 23 mar. 2017

PINDER, K. L. A kinetic study of the formation of the tetrahydrofuran gas hydrate. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 43, n. 5, p. 271-274, 1965.

RAO, Ishan et al. Gas hydrate deposition on a cold surface in water-saturated gas systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 18, p. 6262-6269, 2013.

SHAGAPOV, V. S; URAZOV, R. R. The characteristics of a gas pipeline in the presence of hydrate deposits. **High Temperature**, v. 42, n. 3, p. 463-470, 2004.

SLOAN JR, E. Dendy. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. **Nature**, v. 426, n. 6964, p. 353, 2003.

SLOAN JR, E. Dendy; KOH, Carolyn. **Clathrate hydrates of natural gases**. CRC press, 2008.

SLOAN, E. Dendy. **Natural gas hydrates in flow assurance**. Gulf Professional Publishing, 2011.

SRIVASTAVA, Rohit; YADAV, Narendra; CHATTOPADHYAY, Jayeeta. **Growth and Form of Self-organized Branched Crystal Pattern in Nonlinear Chemical System**. Springer, 2016.

STRAUME, Erlend O. **STUDY OF GAS HYDRATE FORMATION AND WALL DEPOSITION UNDER MULTIPHASE FLOW CONDITIONS**, 2017, PhD Thesis – Postgraduate Program in Mechanical and Materials Engineering, Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 232p.

SUM, A.K. **Gas Hydrates in Flow Assurance Workshop**, UTFPR, 18-19 de maio, 2015.

TALLEY, L. D., TURNER, D., & PRIEDEMAN, D. J. (2007, February 22). *U.S. Patent No. 2009/0078406 A1*.

TAYLOR, Craig J. et al. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 23, p. 6524-6533, 2007.

UCHIDA, Tsutomu et al. Microscopic observations of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide. **Journal of Crystal Growth**, v. 204, n. 3, p. 348-356, 1999.

WILSON, P. W.; LESTER, Daniel; 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.

APÊNDICE A. AVALIAÇÃO DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS

Ao relatar o resultado de medição de uma grandeza física deve-se sempre apresentar alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, possibilitando a avaliação de sua confiabilidade. Sem essa indicação, os resultados medidos não poderão ser comparados adequadamente. Dessa forma é necessário que exista um procedimento simples, de fácil aplicação, para caracterizar a qualidade de um resultado de medição, isto é, para avaliar e expressar sua incerteza (GUM, 2008).

A incerteza de medição, $U_k(y)$, é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos ao real do mensurando, conforme mostra a Eq. (8).

$$y = y \pm U_k(y) \quad (8)$$

O resultado de uma medição, após correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos, é ainda e tão somente uma estimativa do valor do mensurando oriunda da incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e da correção para efeitos sistemáticos (INMETRO, 2003).

Os erros sistemáticos e aleatórios não podem ser descartados, porém, seu impacto pode ser minimizado. Se um erro sistemático se origina de um efeito conhecido de uma grandeza de influência em um resultado de medição, denominado como efeito sistemático, o efeito pode ser quantificado e, caso seja significativo em relação a precisão esperada, um fator de correção pode ser aplicado para minimizar o efeito deste erro. Após essa correção, supõe-se que a esperança ou valor esperado do erro provocado pelo efeito sistemático tenda a zero (Coleman e Steele, 2009).

As incertezas de medição podem ser avaliadas de duas maneiras distintas: avaliação do Tipo A e Tipo B. Ambos tipos de avaliação são baseados em distribuições de probabilidade e os componentes de incerteza resultantes de cada tipo são quantificados por variâncias ou desvios-padrão (GUM, 2008).

A avaliação do Tipo A é baseada na análise estatística de séries de observações e as fontes de incertezas são associadas às variações do mensurado ao longo de um determinado tempo de medição. A avaliação do Tipo B baseia-se em

outros meios que não a análise estatística de séries de observações, direcionando-a as fontes de incerteza associadas aos instrumentos de medição (GUM, 2008).

As incertezas nas medições das espessuras das camadas de hidrato utilizaram a avaliação do Tipo A.

Na maioria dos casos, a melhor estimativa possível do valor esperado de uma grandeza q que varia aleatoriamente e para a qual n observações independentes q_k foram obtidas sob mesmas condições de medição, \bar{q} é a média aritmética ou média q nas n observações:

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad (9)$$

As observações individuais q_k diferem em valor por causa de variações aleatórias nas grandezas de influência, ou efeitos aleatórios. A variância experimental das observações, que estima a variância σ^2 da distribuição de probabilidade de q , é dada por

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 \quad (10)$$

Esta estimativa da variância e sua raiz quadrada positiva $s(q_k)$, denominada desvio-padrão experimental, caracterizam a variabilidade dos valores q_k observados ou, mais especificamente, sua dispersão em torno de sua média \bar{q} .

A melhor estimativa de $\sigma^2(\bar{q}) = \sigma^2/n$, a variância da média, é dada por

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} \quad (11)$$

A variância experimental da média $s^2(\bar{q})$ e o desvio-padrão experimental da média $s(\bar{q})$, igual à raiz quadrada positiva de $s^2(\bar{q})$, quantificam quão bem \bar{q} estima a esperança μ_q de q , e qualquer um deles pode ser usado como uma medida da incerteza \bar{q} .

Para uma medição bem caracterizada sob controle estatístico, uma estimativa combinada ou agrupada de variância s_p^2 (ou um desvio-padrão experimental agrupado s_p) que caracteriza a medição pode estar disponível.

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^N v_i s_i^2}{\sum_{i=1}^N v_i} \quad (12)$$

onde s_i^2 é a variância experimental da i -ésima série de n_i observações repetidas independentes (Equação (10)) e tem número de graus de liberdade $v_i = n_i - 1$ (GUM, 2008).

Dessa forma, foram calculadas as incertezas-padrão para todos os experimentais de espessura e então a incerteza-padrão experimental agrupada para cada experimento.

Tabela A.1 – Incerteza-padrão experimental agrupada

| Amostra | Massa da amostra | Exp. nº | ΔT (K) | Incerteza-padrão experimental agrupada |
|---------|------------------|---------|----------------|--|
| 1 | 1074,33g | 1 | 4,85 | 0,68mm |
| | | 2 | 6,90 | 1,31mm |
| | | 3 | 9,99 | 1,19mm |
| | | 4 | 13,07 | 0,94mm |
| | | 5 | 2,98 | 1,24mm |
| 2 | 1215,37g | 6 | 7,07 | 1,59mm |
| | | 7 | 2,99 | 1,12mm |
| | | 8 | 4,98 | 1,60mm |

Os termopares utilizados nos experimentos foram calibrados a partir da comparação dos resultados obtidos por um termômetro de referência. O termômetro de referência possui um certificado de calibração para as temperaturas de (-12,00°C, 2,00°C e 15,00°C).

Para executar a calibração dos termopares um recipiente foi preparado e exposto a condições similares as condições experimentais, desta forma as incertezas oriundas de condições de difícil controle, como temperatura ambiente, fossem minimizadas.

Com os termopares devidamente posicionados na bancada experimental, a temperatura do banho foi ajustada para o valor desejado. Após o sistema atingir a temperatura desejada, a coleta dos dados de temperatura teve início somente após o sistema estar estável por 10 minutos. A aquisição de dados dos termopares durou 2 minutos, coletando um total de 50 pontos de temperatura para cada termopar. Durante o início, meio e fim desse tempo, foi anotado a temperatura do termômetro de referência.

Os valores fornecidos pela ficha de calibração do termômetro de referência foram utilizados para plotar um gráfico de dispersão. Através de uma regressão linear foi obtido uma equação para a correção dos valores obtidos durante a leitura do termômetro de mercúrio.

A temperatura real obtida através da correção do valor obtido pelo termômetro de referência foi comparada com a média das temperaturas recordadas pelos termopares, obtendo o valor de leitura corrigido. Com os valores de temperatura média e de leitura corrigida foram traçados os gráficos de calibração para cada termopar, gerando as curvas de calibração utilizadas para a correção das temperaturas registradas por cada termopar.

A tabela com as curvas de calibração e suas incertezas foram apresentadas na subseção 3.1.3.

APÊNDICE B. RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS EXECUTADOS COM UMA SOLUÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA

Este apêndice apresenta os gráficos com os perfis de temperatura dos sete termopares durante o tempo experimental. Assim como no capítulo dos resultados, as figuras estão separadas de acordo com a amostra utilizada.

B.1 RESULTADOS PARA A AMOSTRA 1

Os gráficos com o registro da temperatura de cada termopar ao longo de todo o experimento podem ser visualizados a seguir. As figuras estão dispostas em ordem crescente de subresfriamento, mesma sequência apresentada na Tabela 4.4.

A Figura B.1 apresenta as temperaturas obtidas durante o experimento com um subresfriamento de 2,98 K, muito semelhante à Figura B.2, utilizada como referência para explicar os fenômenos envolvidos durante o experimento.

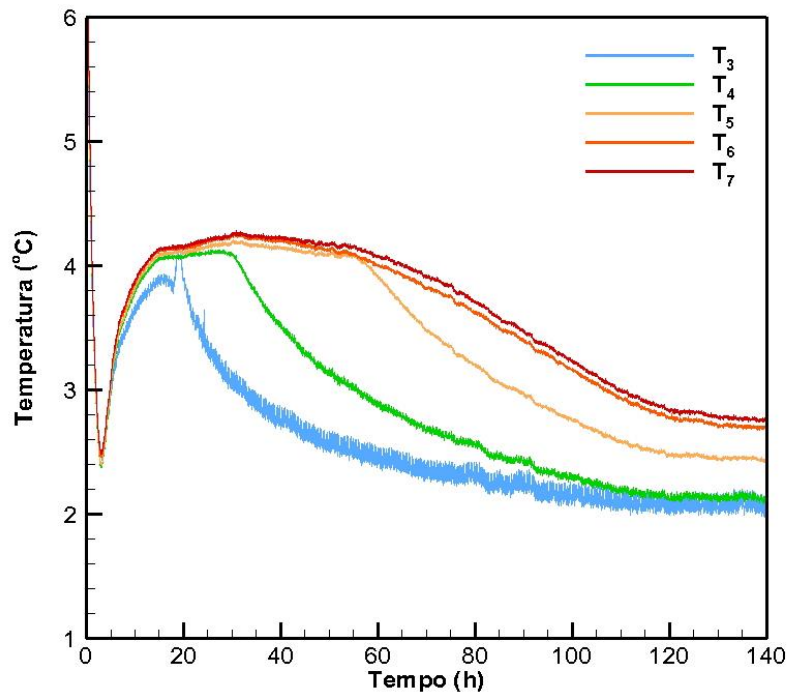


Figura B.1 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 2,98$ K

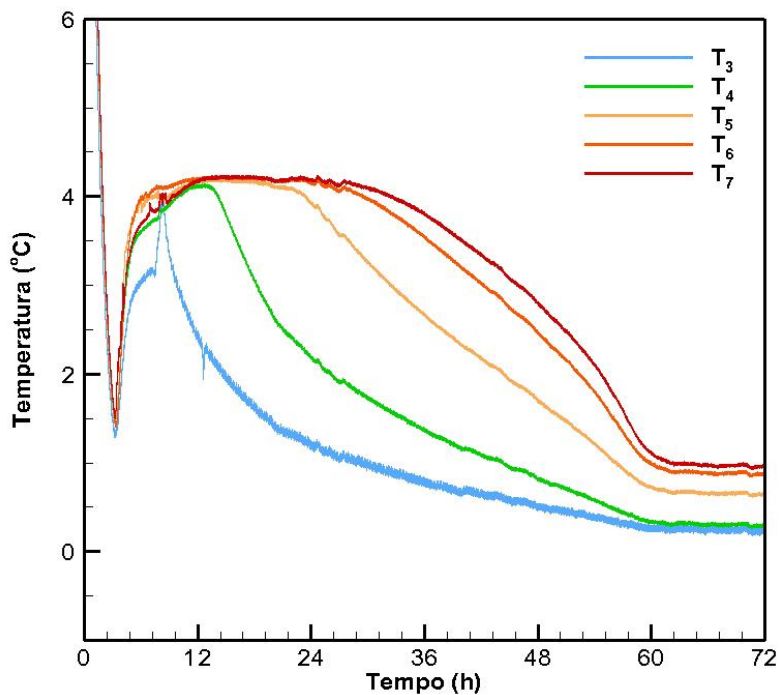


Figura B.2 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 4,85$ K

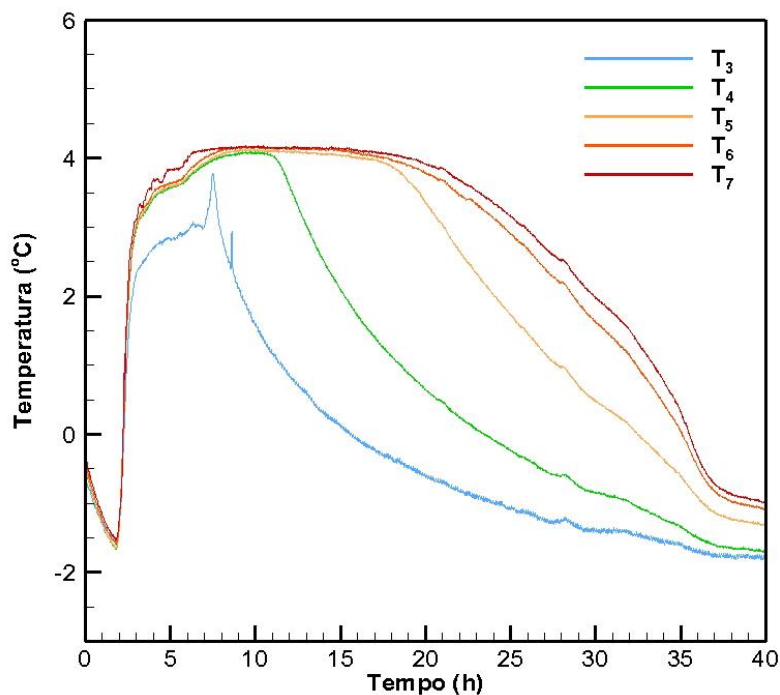


Figura B.3 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 6,90$ K

A Figura B.3 apresenta uma pequena elevação nas temperaturas de todos os termopares. Como é possível ver, a temperatura média do banho também registrou um aumento. Assim pode-se concluir que essa elevação na temperatura interna do experimento foi causada por uma falha no controle de temperatura do banho.

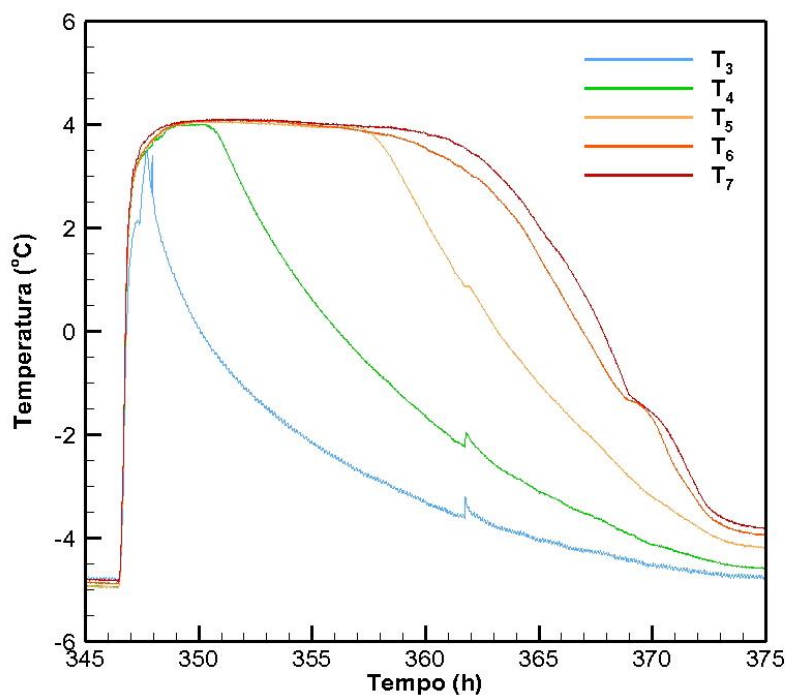


Figura B.4 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 9,99$ K

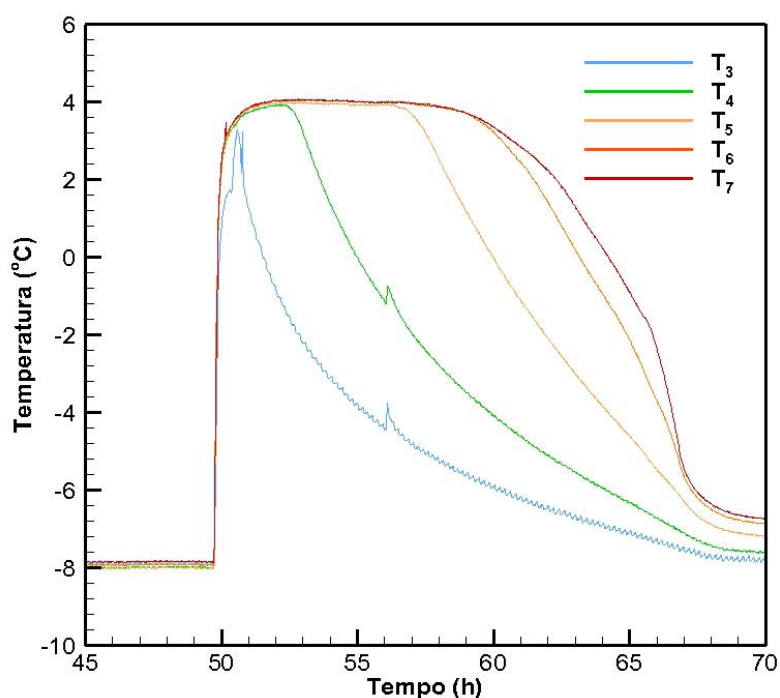


Figura B.5 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 1 com $\Delta T = 13,07$ K

Na Figura B.4 e na Figura B.5 é possível ver uma elevação de temperatura mais localizada, onde apenas alguns termopares registraram um aumento de temperatura. Esses aumentos podem ter sido causados por uma nucleação de hidratos a partir da solução remanescente nos poros das camadas de hidrato. Durante

alguns testes, principalmente os testes expostos a uma maior taxa de subresfriamento, algumas regiões das células permaneciam mais porosas que o resto da camada de hidrato, tornando suscetível a formação de uma quantidade suficiente para aquecer a região vizinha. Porém não podemos descartar que esse aquecimento foi causado pela cristalização de água não convertida no sistema. A formação de cristais de gelo dentro do sistema não causaria um erro significativo na taxa de crescimento do hidrato, uma vez que a interface de crescimento permanece na temperatura de equilíbrio de formação de hidrato, e esta frente que foi utilizada para determinar a taxa de crescimento, além de que se houver formação de gelo, sua quantidade seria muito pequena em comparação a quantidade de hidrato formado.

B.2 RESULTADOS PARA A AMOSTRA 2

Ao observar o comportamento das temperaturas do experimento utilizando um $\Delta T = 2,99$ K (Figura B.6), nota-se que a temperatura registrada pelo termopar localizado no centro do cilindro (T_7) inicia uma queda antes mesmo da camada de hidrato alcançar o termopar T_5 . Este comportamento anormal pode ter ocorrido pelo fato de que alguns cristais com formato piramidal crescem perpendiculares ao fundo da célula, podendo assim, atingir primeiramente um sensor qualquer, que neste caso foi o termopar T_7 .

Tanto a Figura B.7 quanto a Figura B.8 apresentam o comportamento esperado em seus perfis de temperatura. Ambos permaneceram por algumas horas na zona metaestável, tiveram a elevação de temperatura após a nucleação, o termopar na parede interna registrou picos de temperatura e dentre todos os gráficos, foram o que apresentaram a visualização mais clara dos momentos em que a camada de hidrato atinge cada termopar.

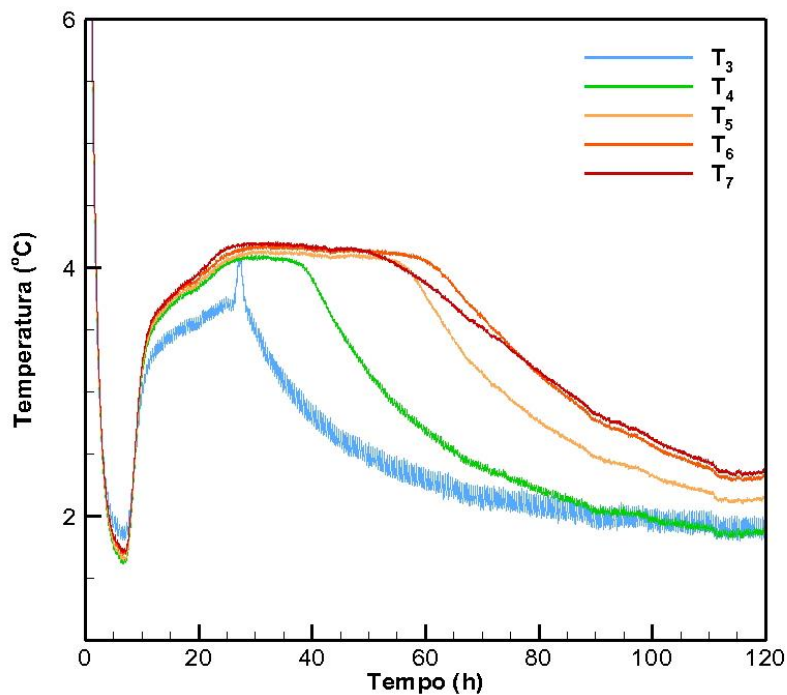


Figura B.6 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 2 com $\Delta T = 2,99$ K

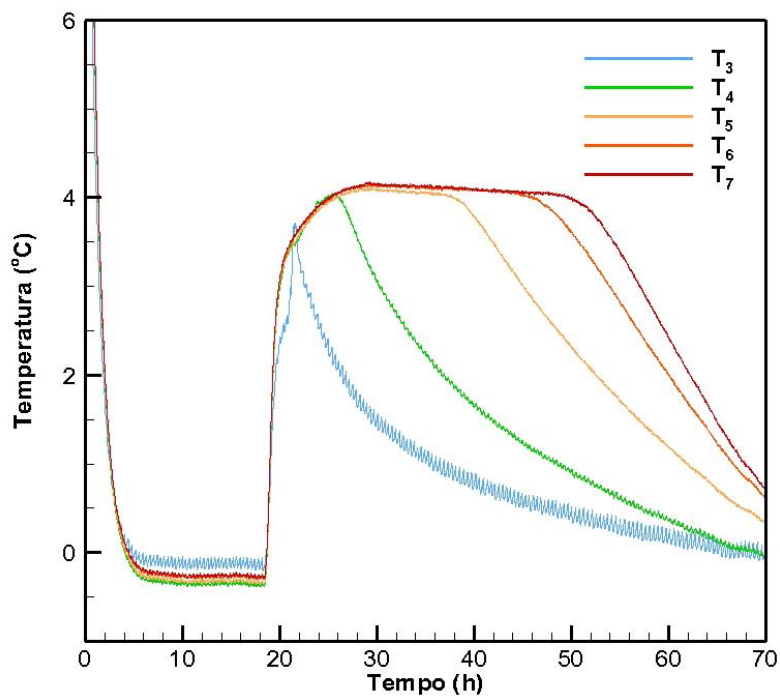


Figura B.7 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 2 com $\Delta T = 4,98$ K

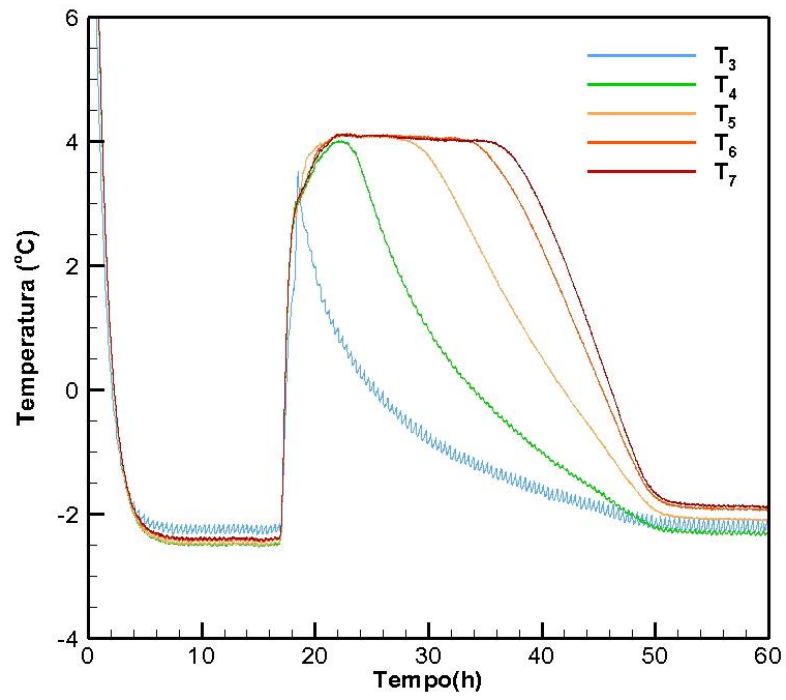


Figura B.8 – Temperatura vs. Tempo para a amostra 2 com $\Delta T = 7,07$ K