



Influência da salinidade na condição de equilíbrio de hidratos de gás natural e no desempenho de inibidores cinéticos

Igor de Miranda Machado Caeiro

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof^ª. Carla Luciane Manske Camargo, D.Sc.

Ingrid Azevedo de Oliveira Young, D.Sc.

Iuri Soter Viana Segtovich, D.Sc.

Junho de 2022

INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE HIDRATOS DE GÁS NATURAL E NO DESEMPENHO DE INIBIDORES CINÉTICOS

Igor de Miranda Machado Caeiro

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Guilherme Calmon Mantovanelli Monteiro, Engenheiro Químico

Orientado por:

Prof^ª. Carla Luciane Manske Camargo, D.Sc.

Ingrid Azevedo de Oliveira Young, D.Sc.

Iuri Soter Viana Segtovich, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Junho de 2022

Caeiro, Igor de Miranda Machado.

Influência Da Salinidade Na Condição De Equilíbrio De Hidratos De Gás Natural E No Desempenho De Inibidores Cinéticos / Igor de Miranda Machado Caeiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

vi, 66 p.; il. (Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientadores: Carla Luciane Manske Camargo e Ingrid Azevedo de Oliveira Young e Iuri Soter Viana Segtovich

1. Hidratos. 2. Equilíbrio de fases. 3. Inibidores cinéticos. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Carla Luciane Manske Camargo; Ingrid Azevedo de Oliveira Young; Iuri Soter Viana Segtovich. I. Título.

Dedico este trabalho a minha querida
avó Odaléa (*in memoriam*), de todo o meu coração.

AGRADECIMENTOS

À minha família, por terem acreditado no meu potencial mesmo quando eu mesmo era incapaz de acreditar. Obrigado por sempre me incentivarem a seguir em frente e vibrarem com as minhas conquistas.

Aos meus amigos, por todos os momentos únicos que passamos juntos e pelo apoio incondicional nesta jornada dentro e fora da Universidade. Não teria chegado tão longe sem a sua companhia.

Aos meus colegas e orientadores de Iniciação Científica, por todo acolhimento e por me fazerem redescobrir o amor pela ciência.

Aos meus colegas de estágio e trabalho, por expandirem minha visão de mundo e serem peças fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Aos meus orientadores, por todo o trabalho que construímos juntos mesmo à distância. Agradeço por todo o tempo dedicado, pelo conhecimento que me foi passado e pelo companheirismo ao longo de todo o desenvolvimento do Projeto.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em Química Industrial.

INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE HIDRATOS DE GÁS NATURAL E NO DESEMPENHO DE INIBIDORES CINÉTICOS

Igor de Miranda Machado Caeiro

Junho, 2022

Orientadores: Prof^ª. Carla Luciane Manske Camargo, D.Sc.
Ingrid Azevedo de Oliveira Young, D.Sc.
Iuri Soter Viana Segtovich, D.Sc.

A formação de hidratos de gás natural é um dos maiores desafios enfrentados durante a exploração de óleo e gás *offshore* em águas profundas, devido às condições de baixas temperaturas e altas pressões. Os problemas com a formação de hidratos estão principalmente associados à perda de carga por obstrução das linhas de produção submarina e uma das formas mais usuais de prevenção de hidratos se dá pela adição de inibidores químicos. Com o início das operações em poços produtores no pré-sal, o aumento do total de sólidos dissolvidos na água de produção característica destes reservatórios altera as condições de formação de hidratos. Entender como o aumento da salinidade interfere na suscetibilidade do sistema para a ocorrência deste fenômeno e como pode afetar inibidores comerciais é interessante para desenvolver estratégias de garantia de escoamento em campos localizados em águas profundas e ultraprofundas. Neste trabalho, através de modelagem de equilíbrio do sistema líquido-gás-hidrato, foi possível verificar que o aumento da concentração de sais leva ao deslocamento da condição de formação de hidratos a menores temperaturas. Porém, mesmo em casos próximos à saturação, a atuação individual dos sais não seria suficiente para eliminar o risco de formação de hidratos e outros métodos preventivos são necessários para ação conjunta. Para os inibidores cinéticos, a presença de sais em baixas concentrações aumentou seu desempenho inibitório, mas altas concentrações de sais estão relacionadas com sua inativação por precipitação. Inibidores cinéticos compatíveis com altas salinidades ainda estão sendo pesquisados e desenvolvidos a nível de bancada, mas acredita-se que possa haver um valor ótimo (ou máximo) de salinidade que alie o benefício inibitório do sal em água sem que haja a inativação do inibidor cinético. Para maior compreensão destes fenômenos, são necessários mais dados experimentais de equilíbrio em concentrações mais elevadas de sal e uma investigação aprofundada do desempenho de inibidores cinéticos em diferentes concentrações de sais.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 8 |
| 1.1 OBJETIVOS..... | 9 |
| 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO..... | 9 |
| 2 REVISÃO TEÓRICA | 11 |
| 2.1 EQUILÍBRIO DE FASES | 11 |
| 2.2 HIDRATOS DE GÁS NATURAL..... | 15 |
| 2.3 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS | 18 |
| 2.4 INIBIDORES DE HIDRATO TERMODINÂMICOS (THI) | 22 |
| 2.5 INIBIDORES DE HIDRATO DE BAIXA DOSAGEM (LDHI) | 24 |
| 3 MODELAGEM DE EQUILÍBRIO EM AMBIENTES SALINOS | 27 |
| 3.1 TEORIA | 27 |
| 3.2 METODOLOGIA | 31 |
| 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 4 INIBIDORES CINÉTICOS DE BAIXA DOSAGEM EM AMBIENTES SALINOS. | 49 |
| 5 CONCLUSÃO E SUGESTÃO DE ESTUDOS POSTERIORES | 58 |
| 5.1 CONCLUSÕES | 58 |
| 5.2 SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES..... | 59 |
| REFERÊNCIAS..... | 60 |

1 INTRODUÇÃO

Os hidratos são estruturas formadas por um arranjo cristalino de moléculas de água que abrigam no interior de suas cavidades moléculas apolares de menor tamanho (AHMADI e BAHADORI, 2017). Um hidrato de gás natural contém tipicamente aprisionadas em suas cavidades moléculas de hidrocarbonetos leves, frequentemente metano. Ocasionalmente, poderá também conter moléculas de dióxido de carbono e ácido sulfídrico, dependendo da composição do gás presente. (KE e CHEN, 2019; SLOAN *et al.*, 2000). Para que um sistema esteja suscetível à formação de hidratos, é necessária uma combinação entre presença de água livre, composição da fase vapor ou gás, baixas temperaturas e altas pressões (KELLAND, 2014).

Em ambiente submarino, as temperaturas no leito do mar chegam até 4°C sob expressiva pressão hidrostática (DENNIEL, PERRIN e FELIX-HENRY, 2004). As condições podem ser ainda mais drásticas se for considerado ambiente em águas profundas (de 300 a 1500 metros de profundidade) e ultraprofundas (maior que 1500 metros de profundidade) (WALKER *et al.*, 2015), onde pode atingir até 600 bar de pressão dentro dos reservatórios (ZAPAROLLI, 2021), tornando-se também uma operação de maior custo pelo aumento da extensão das linhas de produção submarinas (WU, 2018; ZHANG *et al.*, 2021). Tal cenário de temperatura e pressão aliado com a corrente gasosa de hidrocarbonetos leves (gás natural) e água de produção naturalmente presente nos reservatórios de petróleo, gera preocupação acerca da formação de hidratos nas linhas de produção submersas (DEKA *et al.*, 2020). O risco de formação de hidratos em uma tubulação está relacionado principalmente à sua obstrução, levando à perda de produção e risco de acidentes (AREGBE, 2017; LIU *et al.*, 2019).

Como forma de mitigação destes riscos, foram desenvolvidos tratamentos físicos e químicos, tanto para a prevenção da formação de hidratos como para sua eventual dissolução. Como forma de tratamento físico, pode-se fazer isolamento térmico das tubulações, aquecimento de linhas ativo, despressurização e operações de desidratação da corrente de fluido. Como forma de tratamento químico, são injetados a nível de cabeça de poço inibidores de hidrato termodinâmicos (THI), cinéticos (KHI) ou antiaglomerantes (AA) (KELLAND, 2014). Em alguns casos específicos, a injeção também pode ser dada no fundo do poço (BAI e BAI, 2012)

Considerando o cenário do pré-sal e a crescente exploração de óleo em águas profundas, a garantia de escoamento enfrenta ainda muitos problemas relacionados com a alta

salinidade da água nestes reservatórios (DIAS, DREXLER e BALBINO, 2009). Esta condição pode trazer problemas relacionados à deposição de sais inorgânicos, à corrosão e causar mudanças significativas nas condições de formação de hidratos (KELLAND, 2014; WU, 2018). Portanto, um estudo aprofundado pode ajudar a entender os reais efeitos do aumento da salinidade nas condições de equilíbrio de hidratos, bem como possíveis interferências e incompatibilidades que possam surgir com os inibidores químicos frequentemente utilizados na indústria.

1.1 OBJETIVOS

No presente trabalho pretende-se mostrar como a salinidade da água produzida pode afetar a condição de equilíbrio termodinâmico da formação de hidratos, além de resumir e discutir efeitos sinérgicos e incompatibilidades com inibidores cinéticos de hidrato comerciais.

Como objetivos específicos, podem-se destacar:

- a) desenvolver uma rotina de cálculo, incluindo modelo termodinâmico e algoritmo de equilíbrio de fases, em linguagem Python para o estudo do comportamento termodinâmico de sistemas água-hidrato-gás, com as correções para a presença de sais na fase aquosa;
- b) construir curvas de equilíbrio para sistemas água-hidrato-gás em diferentes concentrações de sais e composições do gás;
- c) buscar informações na literatura publicadas nos últimos dez anos – entre 2012 e 2022 – que descrevam interferências da salinidade no desempenho de inibidores cinéticos de formação de hidratos, uma vez que ainda não há um modelo bem estabelecido para a previsão de comportamento cinético de crescimento de hidratos. Portanto, o subtema mencionado configura-se como um trabalho de revisão bibliográfica.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho foi dividido em mais quatro capítulos, a contar da introdução (Capítulo 1). No Capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica e fundamentação sobre os hidratos de gás natural, no subtema equilíbrio, abordando tópicos como sua morfologia e relevância de estudo, além de discorrer brevemente sobre cinética: mecanismos de nucleação e crescimento destes cristais. Os principais inibidores termodinâmicos e de baixa dosagem também são apresentados, com ênfase na sua relevância atual para a garantia de escoamento e condições operacionais ideais para seu uso em campo. O Capítulo 3 discorre sobre a metodologia empregada para os cálculos de equilíbrio termodinâmico de formação de hidratos, descrevendo os modelos empregados desde sua formulação inicial até as simplificações adotadas ao longo do estudo, além de incluir constantes, parâmetros e composições utilizados. Este capítulo também inclui a seção de discussão de resultados obtidos a partir do modelo de equilíbrio utilizado. A atuação dos inibidores cinéticos em ambientes salinos, por sua vez, é apresentada no Capítulo 4, discorrendo-se sobre os trabalhos recentes encontrados na literatura. Portanto, é um capítulo de sucinta revisão bibliográfica sobre o subtema "inibição cinética em ambientes salinos" e principais avanços nesta área. Por último, Capítulo 5 trata da conclusão do trabalho, destacando os pontos mais importantes observados e apresentando sugestões para estudos futuros.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 EQUILÍBRIO DE FASES

Para um sistema ser termodinamicamente descrito, relações termodinâmicas são utilizadas para descrever condições como temperatura, pressão e composição. Dentre estas relações, a energia de Gibbs (G) é chamada de função de geração pois, a partir dela, por operações algébricas, é possível derivar todas as outras propriedades termodinâmicas. Para um sistema monofásico fechado, o número total de mols em solução é constante e a energia de Gibbs é calculada pela Equação 2.1:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (2.1)$$

onde n é o número de moles total do sistema, V , P e S são o volume molar, pressão e entropia molar do sistema, respectivamente, e T é a temperatura.

Quando se passa a estudar um sistema monofásico aberto, é requerida a contabilização de possível entrada ou saída de matéria no sistema. A Equação 2.1 precisa ser modificada incluindo o termo de variação da composição. O formato da sua derivada total passa a ser a Equação 2.2:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (2.2)$$

onde n_i representa o número de mols de uma única espécie química, enquanto a quantidade de matéria das demais permanecem constantes (n_j). O terceiro termo é definido como o potencial químico da espécie i (μ_i) em solução monofásica, dada Equação 2.3.

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.3)$$

Assim, a Equação 2.2 pode ser reescrita unindo-se as equações 2.1 e 2.3, resultando na Equação 2.4:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.4)$$

Para sistemas multifásicos e fechados, há transferência de massa entre as diferentes fases presentes. Para cada uma das fases, é possível escrever uma equação de energia livre,

individualmente. Supondo um sistema bifásico composto pelas fases α e β , tem-se as Equações 2.5 e 2.6 respectivamente:

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (2.5)$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.6)$$

A variação total de energia livre do sistema é a soma da equação de cada uma das fases. Neste exemplo, se daria pela Equação 2.7:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.7)$$

Como T e P são iguais para as duas fases, o somatório entre termos $(nV)^\alpha dP$ e $(nV)^\beta dP$ resulta no volume total do sistema, $(nV)dP$, para qualquer dP igual ou diferente de zero. A soma entre os termos $(nS)^\alpha dT$ e $(nS)^\beta dT$ resulta na entropia total do sistema $(nS)dT$, pelo mesmo princípio.

A definição termodinâmica de equilíbrio exige que não haja nenhuma mudança e tendência para mudanças em escala macroscópica. Portanto, no equilíbrio, a Equação 2.7 torna-se nula por não haver variação da energia de Gibbs do sistema. Dado temperatura e pressão constantes ($dT = 0$ e $dP = 0$), ela é reduzida para apenas a soma dos potenciais químicos de cada uma das fases, conforme Equação 2.8.

$$d(nG) = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (2.8)$$

Como é um sistema fechado para a vizinhança, pelo princípio de conservação de massa, a variação de mols de uma espécie na fase α deverá corresponder a igual variação, porém de sentido contrário, na fase β , matematicamente descrita como a Equação 2.9:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (2.9)$$

Substituindo a Equação 2.9 na Equação 2.8, tem-se a Equação 2.10:

$$\frac{d(nG)}{dn_i^\alpha} = \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) = 0 \quad (2.10)$$

Tendo em vista a Equação 2.8, vê-se que a Equação 2.10 representa a derivada parcial da energia de Gibbs (nG) em relação à quantidade de mols da espécie i na fase α , que é um grau de liberdade do problema. Para que a igualdade da Equação 2.10 seja satisfeita, implica-se, então, a igualdade do potencial químico da espécie i nas duas fases presentes, conforme Equação 2.11.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.11)$$

Apesar da dedução ter partido de um exemplo bifásico, ela é válida também para sistemas multifásicos. Sua generalização, então, é escrita como a igualdade de potencial de cada uma das espécies químicas em todas as π fases que o constituem, como apresentado pela Equação 2.12.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.12)$$

Outra forma de escrever o potencial químico é através da função de energia de Gibbs descrita para uma substância pura i em estado de gás ideal, na sua forma integrada. Neste caso específico, dada como Equação 2.13:

$$G_i^{gi} \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln(P) \quad (2.13)$$

onde $\Gamma_i(T)$ é a constante de integração a temperatura constante e R é a constante universal dos gases ideais. Para se ter o seu equivalente em uma mistura de gases ideais, substitui-se o valor da pressão do sistema P pela pressão parcial do componente i , conforme Equação 2.14, em que y_i é a fração molar da respectiva espécie. Por agora se caracterizar como uma propriedade parcial, é equivalente ao potencial químico.

$$\mu_i = \bar{G}_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P) \quad (2.14)$$

O potencial químico, porém, apresenta um inconveniente em cálculos de equilíbrio. Por ser entendida como uma propriedade parcial da energia de Gibbs, ele é função da energia interna e entropia do sistema. Como não existem valores exatos para a energia interna de um sistema, também não há como estabelecer valores exatos para o potencial químico e, por consequência, utilizá-lo para cálculos de equilíbrio de fases. Neste cenário, o uso da fugacidade (f) é uma alternativa mais prática quando se trabalha com fluidos reais. Ela possui unidade de pressão e para uma espécie pura é definida como a Equação 2.15:

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln(f_i) \quad (2.15)$$

No caso de gás ideal, a fugacidade se iguala à pressão e retoma-se à Equação 2.13.

Apesar de não possuir valores exatos para a energia de Gibbs, é possível calcular a energia de Gibbs residual para caracterização do sistema fazendo-se a subtração entre as Equações 2.13 e 2.15, originando a Equação 2.16.

$$G^R = G_i - G_i^{gi} = RT \ln\left(\frac{f_i}{P}\right) \quad (2.16)$$

No caso de gás ideal, como a fugacidade se iguala à pressão, o valor da energia livre residual passa a ser zero, conforme esperado. A relação entre fugacidade de uma espécie e a pressão do sistema é definida como o coeficiente de fugacidade Φ_i , apresentado na Equação 2.17. O coeficiente de fugacidade, por sua vez, pode ser obtido através de equação de estados cúbicas.

$$\Phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (2.17)$$

Para o caso de soluções reais, a fugacidade pode também substituir o valor de pressão parcial $y_i P$ na Equação 2.14, representando, então, o seu valor para a espécie i em solução e não mais em estado puro. O equacionamento do potencial químico de uma espécie em solução real está apresentado pela Equação 2.18. As equações para energia de Gibbs residual e coeficiente de fugacidade também são modificadas para incluir o termo de pressão parcial, conforme Equações 2.19 e 2.20. Para diferenciar esse conjunto de equações daquelas para espécie pura (Equações 2.15, 2.16 e 2.17), é utilizada uma marcação com acento circunflexo na notação de fugacidade e coeficiente de fugacidade.

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln(\hat{f}_i) \quad (2.18)$$

$$G^R(y) = G_i(y) - G_i^{gi}(y) = RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{y_i P}\right) \quad (2.19)$$

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (2.20)$$

Como a temperatura é igual em todo o sistema no equilíbrio termodinâmico, a condição da igualdade dos potenciais químicos, conforme mostrada na Equação 2.12, pode ser reescrita como a igualdade das fugacidades de cada espécie em todas as fases presentes, como apresentado pela Equação 2.19.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (2.19)$$

As definições apresentadas nessa seção foram fundamentadas no texto de SMITH, VAN NESS e ABBOT (2016).

2.2 HIDRATOS DE GÁS NATURAL

Hidratos de gás natural são estruturas cristalinas formadas em condições de altas pressões e baixas temperaturas na presença hidrocarbonetos leves em fase gasosa (incluindo contaminantes como CO₂, N₂ e H₂S) e água livre. Naturalmente, podem estar presentes em regiões de *permafrost* (superfície do solo congelado de forma permanente) e em camadas de rochas sedimentares em águas profundas. Durante a exploração de petróleo, a formação de hidratos apresenta um grande risco de obstrução tanto nas linhas produtoras submarinas como nos gasodutos de exportação de gás natural após seu condicionamento. Atualmente, apesar do foco principal ainda ser a mitigação de hidratos na indústria de óleo e gás, estudos estão sendo desenvolvidos para a formação e manutenção deste sólido como ferramenta de dessalinização da água e transporte de gases combustíveis como H₂ e o próprio gás natural (NASIR, SULEMAN e ELSHEIKH, 2020).

A estrutura do hidrato é similar ao gelo; porém, a presença das moléculas de hidrocarbonetos aprisionadas nas cavidades da estrutura do sólido confere ao hidrato maior estabilidade e arranjo estrutural diferenciado. No arranjo cristalino, as moléculas de água estão ligadas entre si por ligações de hidrogênio, enquanto a interação água-hidrocarboneto é dada por fracas interações intermoleculares de van der Waals. Mais comumente, os hidratos de gás natural podem ser da estrutura tipo I (*sI*), estrutura tipo II (*sII*) ou estrutura tipo H (*sH*), mas existem outras estruturas menos convencionais. O tipo de estrutura depende do tamanho da molécula-hóspede que se encontra confinada pelas moléculas de água, pois o tamanho e a quantidade de cavidades presentes são os fatores determinantes que as diferenciam.

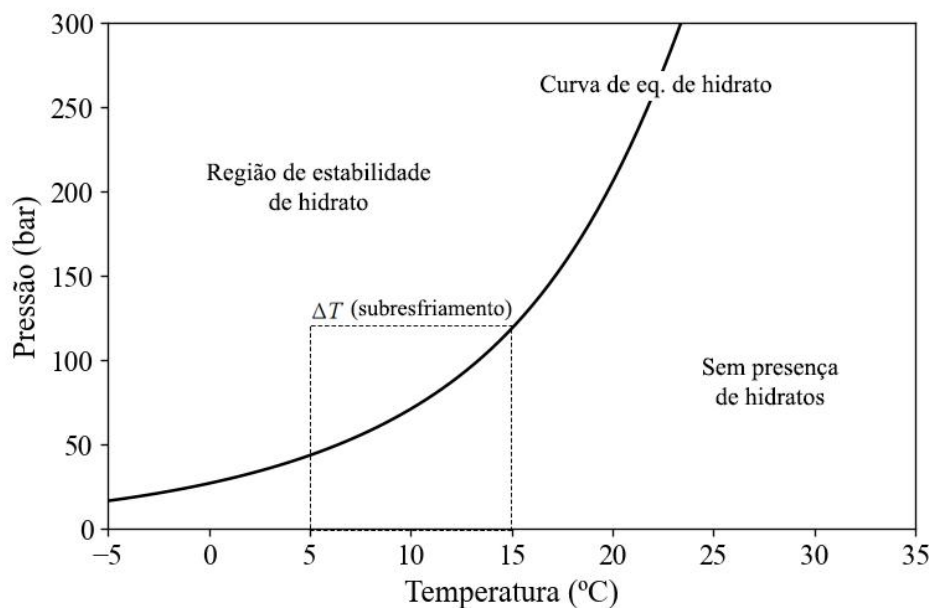
Para ser formada a estrutura *sI*, as moléculas deverão ter entre 4,2 e 6 Å de tamanho, corresponde ao tamanho do metano, etano, gás carbônico e gás sulfídrico. De 6 a 7 Å, correspondente a espécies como propano e iso-butano, a estrutura *sII* é favorecida. Acima disso, a um máximo de 9 Å, tem-se preferencialmente a formação da estrutura *sH*, caso estas moléculas maiores estejam acompanhadas de moléculas menores do grupo *sI*. Esta faixa de tamanho corresponde às moléculas de pentano e hexano, por exemplo. Como o gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves que vão desde o C1 até C4, o tipo de estrutura preferencialmente formada é do tipo *sII* (SLOAN e KOH, 2008).

A forma de representar as diferentes cavidades é a partir de um sistema de bases e potências. O número de arestas de uma face é representado pela base e o número de faces daquele tipo de polígono é representado como potência. Dessa forma, quando é dito que uma cavidade é do tipo 5^{12} , significa que ela possui 12 faces pentagonais (dodecaedro) em sua célula unitária (NASIR, SULEMAN e ELSHEIKH, 2020).

Cavidades do tipo 5^{12} possuem raio médio de 3,91 Å a 3,95 Å, contando com 20 moléculas de água e estão presentes nos três tipos estruturais de hidrato de gás natural. Os demais tipos serão exclusivos de cada tipo estrutural. As cavidades do tipo $5^{12}6^2$ possuem raio médio de 4,33 Å, são formadas a partir de 24 moléculas de água e tipicamente encontradas em estrutura *sI*. As cavidades do tipo $5^{12}6^4$ possuem raio médio de 4,73 Å, são formadas por 28 moléculas de água e tipicamente encontradas em estrutura *sII*. O tipo *sH* possui duas cavidades características: as cavidades do tipo $4^35^66^3$ e $5^{12}6^8$. Elas possuem raio médio de 4,04 Å e 5,79 Å e são formadas por 20 e 36 moléculas de água, respectivamente (NASIR, SULEMAN e ELSHEIKH, 2020).

Para fazer uma avaliação do risco de formação de hidrato em um sistema, é utilizado o diagrama de equilíbrio de fases entre água, gás e hidrato. O foco principal é analisar a etapa de transição da zona de água líquida + gás para o envelope hidrato + água + gás, exemplificado pela Figura 2.2.

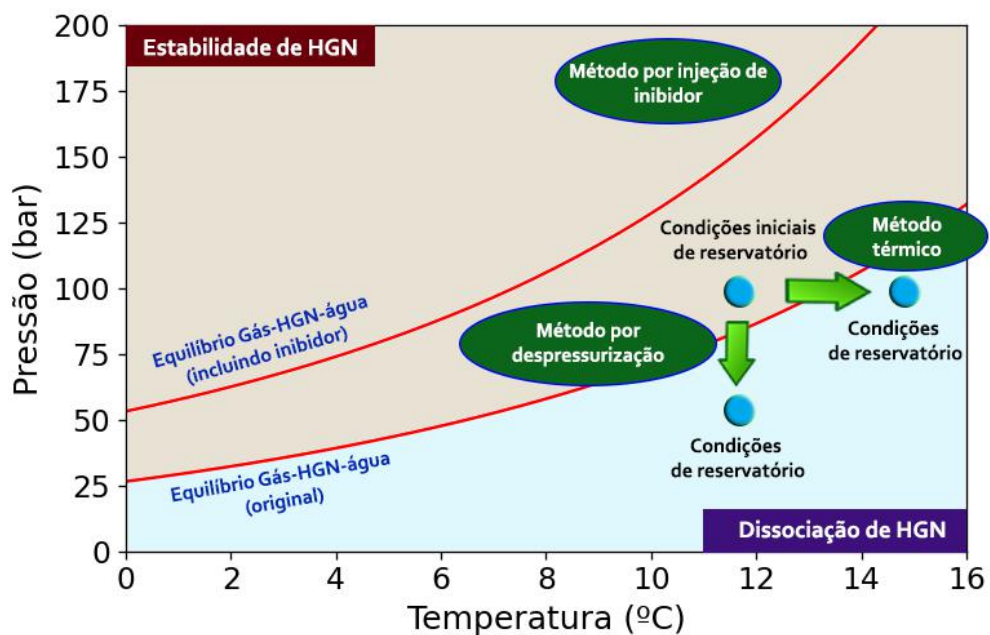
Figura 2.2 – Condições de pressão *versus* temperatura típicas para hidratos de gás natural.



Condições de temperatura e pressão localizadas à direita da curva de equilíbrio (também chamada de curva de dissociação de hidrato) configuram um sistema livre de hidratos. Valores à esquerda, por outro lado, indicam que o sistema está suscetível a formação de hidratos. Neste caso, medidas mitigatórias precisam ser adotadas para alterar o par temperatura-pressão de operação e/ou deslocar a própria curva de dissociação para valores de menores temperaturas (KELLAND, 2014).

A temperatura e pressão do sistema podem ser alteradas diminuindo a pressão de produção, isolando termicamente as linhas de escoamento submarinas para minimizar a perda de calor para a água do oceano e aquecendo-se as linhas com circulação de fluido quente. Porém, baixas pressões reduzem a produção de óleo e os tratamentos térmicos são custosos à medida que a extensão das linhas de produção aumenta. Por isso, a forma preferencial de mitigação do risco de formação de hidratos é a adição de inibidores químicos junto ao fluido de produção. Os inibidores podem ser do tipo termodinâmico ou de baixa dosagem (que atuam por princípios cinéticos ou antiaglomerantes) e detalhes sobre cada um deles serão abordados nas Seções 2.4 e 2.5, respectivamente (KELLAND, 2014). A Figura 2.3 exemplifica as mitigações citadas.

Figura 2.3 – Medidas mitigatórias via termodinâmica para prevenção de hidratos de gás natural.



Fonte: Adaptada de XU e LI (2015).

A adição de inibidores termodinâmicos desloca a curva de dissociação para valores de pressão maiores e temperaturas menores; o isolamento térmico ou aquecimento das linhas de escoamento migra o sistema para a região de dissociação de hidratos, à direita da curva de equilíbrio; a redução da pressão também ocasiona a migração do sistema para a região de dissociação, desta vez abaixo da curva de equilíbrio. Os inibidores de hidrato de baixa dosagem não interferem significativamente nas condições de equilíbrio e, portanto, não são apresentados neste diagrama.

2.3 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS

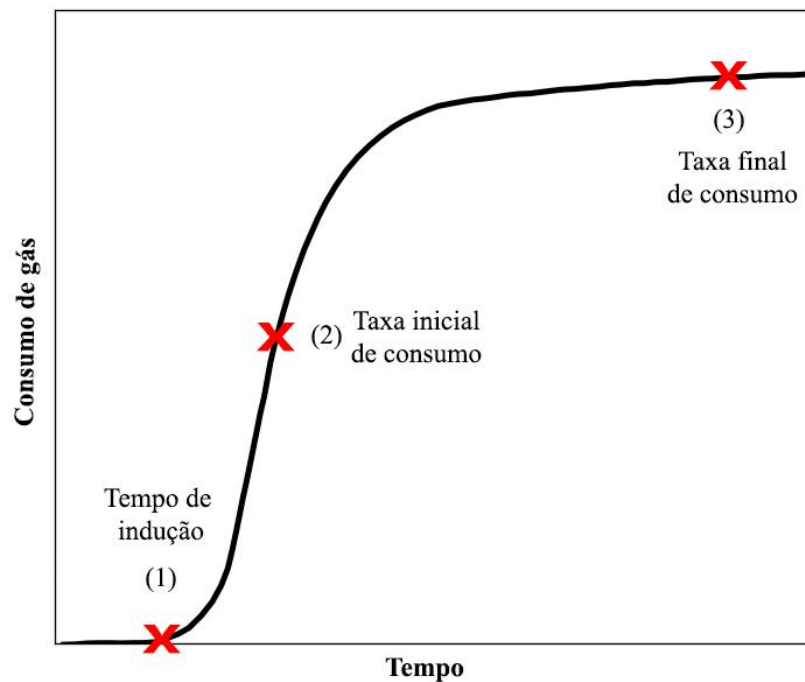
Semelhante ao que ocorre com outros tipos de cristais, o processo de formação de hidratos envolve uma etapa de nucleação e uma etapa de crescimento da semente de cristal formada. Dessa forma, os estudos cinéticos buscam responder em que momento os hidratos irão formar núcleos e, uma vez a semente formada, quão rapidamente os cristais irão crescer e dissociar. A etapa inicial de surgimento dos hidratos se dá na interface gás-água devido ao gradiente de concentração favorável na região interfacial. A nucleação no seio de líquido se dá em cenários com elevada taxa de agitação, pois a semente originada na interface se dispersa na fase aquosa (SLOAN e KOH, 2008).

A nucleação é uma etapa estocástica e microscópica, portanto difícil de ser analisada por métodos visuais em laboratório (LIM *et al.*, 2021). Usualmente, para estudos de nucleação, é adotada a medição do tempo de indução: o tempo decorrido entre a entrada do sistema na zona de formação de hidratos e a detecção macroscópica de hidrato formado (KELLAND, 2006). Uma metodologia comumente empregada é a percepção da formação de hidrato através do aumento da taxa de consumo de gás formador. Neste tipo de ensaio, utiliza-se um sistema em autoclave carregado com água, gás e, por vezes, fase líquida orgânica em pressão constante, mantida através da alimentação contínua de gás na célula de testes. Resfriando-se a célula até a temperatura de formação de hidratos, o tempo de indução é determinado no ponto onde é possível observar o consumo da fase gás.

O resultado típico obtido neste tipo de experimento é exemplificado pela Figura 2.4. Graficamente, o tempo de indução é contabilizado como o instante que se observa aumento do consumo da fase gás, assinalada como (1) na Figura 2.4. A taxa de crescimento é determinada

fazendo-se um paralelo com a taxa de consumo de gás. Quanto maior a taxa de consumo, maior é a taxa de crescimento dos cristais de hidrato. Nota-se que este crescimento é primeiramente acelerado conforme assinalado pelo ponto (2) e conforme tanto gás e água são consumidos na etapa de crescimento quanto aumenta-se a resistência à transferência de massa e calor, a taxa se reduz gradativamente até sua estabilização, conforme marcado pelo ponto (3) (YIN *et al.*, 2018).

Figura 2.4 – Exemplo de um gráfico de consumo de gás *versus* tempo.

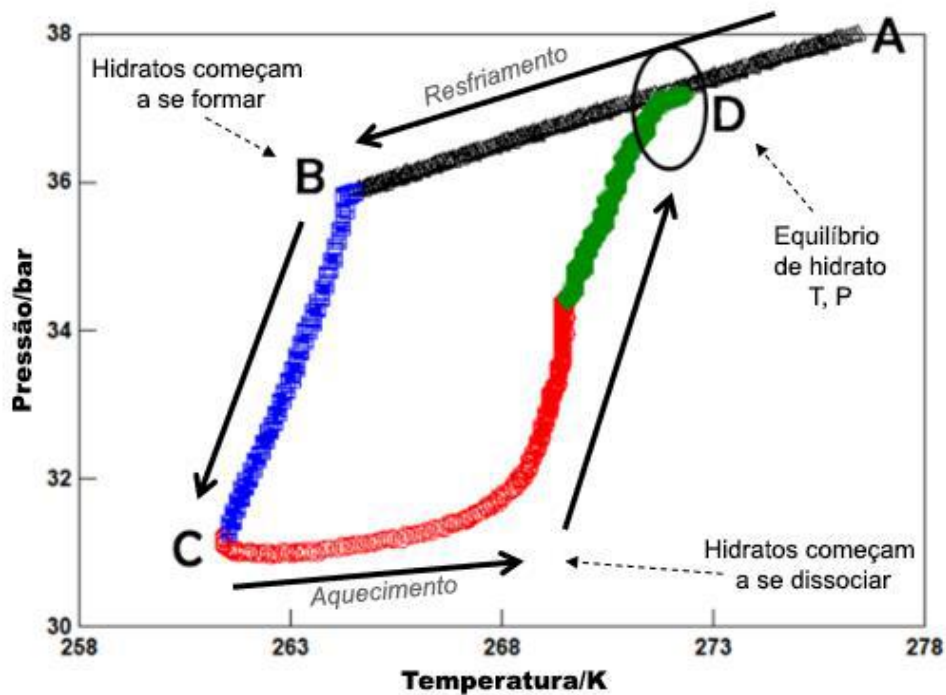


Outra forma de conseguir informações da formação de hidrato, como o subresfriamento do sistema e a condição de equilíbrio, é pelo teste em célula a volume constante com variação de temperatura (DE OLIVEIRA *et al.*, 2020). Neste tipo de teste, é possível observar as etapas de nucleação, crescimento e dissociação. A taxa de resfriamento deve ser baixa para que o sistema consiga entrar em equilíbrio termodinâmico para a aquisição dos dados. A mudança de pressão observada deve-se ao consumo de gás inicialmente presente na célula de testes, já que não há alimentação ou retirada nem de fase aquosa nem de fase gasosa.

Na Figura 2.5, há o exemplo deste teste para hidrato em presença de etanol. O segmento AD representa o resfriamento do sistema sem mudança de fases. O ponto D é a condição de equilíbrio de formação de hidratos, porém ao invés de observar uma queda de pressão evidenciando a geração de fase sólida, o sistema continua seguindo uma queda linear de pressão conforme a temperatura é reduzida. No ponto B, é observada uma variação brusca

de pressão, evidenciando a formação de hidratos. Ao segmento BC dá-se o nome de curva de formação de hidrato. Ao aquecer o sistema a partir do ponto C, a pressão eventualmente retorna a subir, devido à liberação do gás que antes estava aprisionado na rede cristalina da água, até retornar novamente ao ponto D. Ao segmento CD dá-se o nome de curva de dissociação de hidrato. Fazendo um paralelo com o ensaio à pressão constante, o segmento DB é o período de indução do sistema representado por (1) na Figura 2.4. A etapa de crescimento acelerado marcada por (2) é o segmento BC na Figura 2.5. O ensaio em pressão constante não é capaz de detectar o fenômeno de dissociação representado pelo segmento CD.

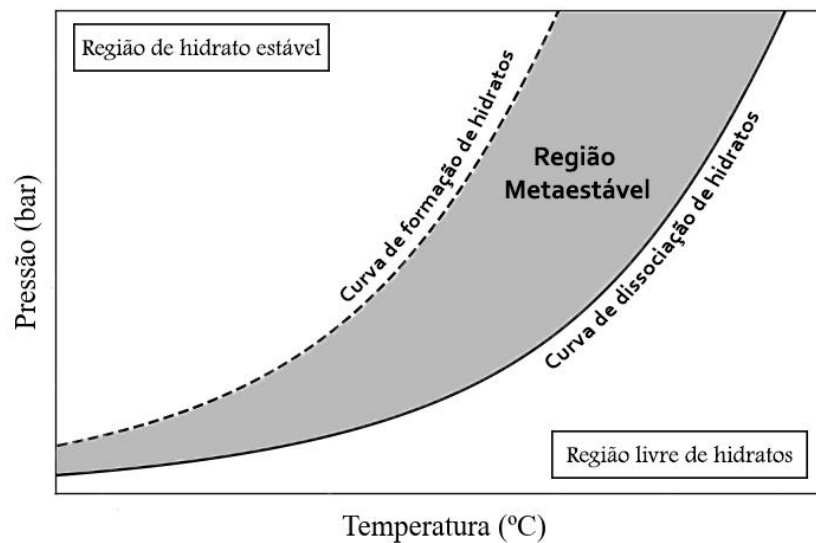
Figura 2.5 – Testes de temperatura e pressão variáveis a volume constante para determinação de propriedades cinéticas de hidrato gás natural em alta concentração de etanol.



Fonte: Adaptada de DE OLIVEIRA *et al.* (2020).

As curvas de dissociação e formação de hidratos não são coincidentes. A região compreendida entre elas é considerada uma região de formação metaestável de hidratos, consequente da metaestabilidade da água subresfriada. O mesmo fenômeno é observado para a transição entre água pura e gelo e sua representação no diagrama de equilíbrio de fases água-gás-hidrato é vista qualitativamente na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio para hidratos de gás natural considerando a faixa de metaestabilidade do sistema.



A condição de metaestabilidade indica que a formação de fase sólida pode ou não ocorrer, sendo improvável que ocorra de forma espontânea. Para desencadear o processo por completo, seria necessário adicionar uma semente de cristalização ao sistema. Em temperaturas abaixo do Ponto B na Figura 2.5, a formação de hidratos é espontânea devido ao aumento do grau de supersaturação da solução aquosa, resultando em uma maior força motriz para a formação dos cristais (SLOAN e KOH, 2008).

Apesar do fenômeno da metaestabilidade do sistema ser conhecido, a sua exata localização em um diagrama P-T para hidratos de gás natural não é possível de ser determinada. Por isso, para garantia de escoamento, parte dos autores considera que qualquer configuração do sistema à esquerda da curva de dissociação representa uma área de risco de formação de hidratos e, por isso, ela é também chamada de região de equilíbrio de hidratos (AL-EISA *et al.*, 2015). Neste trabalho, ambos os termos serão utilizados como sinônimos, seguindo este mesmo entendimento.

Os mecanismos específicos de nucleação e crescimento de cristais de hidrato ainda não foram elucidados completamente e há algumas teorias sobre como estes processos ocorrem. Acredita-se que o processo real possa ser descrito pela combinação destas teorias correlacionadas com dados experimentais e resultados de simulação molecular. Por enquanto, entende-se que a etapa de nucleação seja regida pela ordenação das moléculas de água no entorno das moléculas de gás natural, em uma pré-estrutura das futuras cavidades ou do próprio

crystal por completo. Estes aglomerados (*clusters*), após atingido certo raio crítico, dariam início à etapa de crescimento, que é dependente de fenômenos de transferência de massa. Para que os cristais possam crescer, é preciso que os aglomerados ainda em dispersão migrem para a superfície do hidrato formado, para que possam ser incorporados à estrutura sólida. Portanto, quanto mais fácil for a transferência de massa entre as fases gás e água, mais rapidamente os cristais de hidrato crescerão. (YIN *et al.*, 2018). Foi observado em estudos de laboratório que a estrutura dos hidratos é porosa, auxiliando neste quesito tanto para o transporte de gás formador quanto para moléculas de água que são desprendidas conforme os aglomerados são adsorvidos na superfície sólida (TAYLOR *et al.*, 2007).

2.4 INIBIDORES DE HIDRATO TERMODINÂMICOS (THI)

Os inibidores termodinâmicos de hidrato têm como função impedir que hidratos de gás natural sejam formados e são o tipo de inibidor mais empregado durante a exploração de óleo e gás. Eles são capazes de deslocar a curva de equilíbrio para condições de menores temperaturas ou maiores pressões, conforme visto na Figura 2.3. Seu mecanismo de ação se dá pela interação preferencial com as moléculas de água, impedindo-as de possivelmente formar uma estrutura cristalina. Este efeito, conhecido como o abaixamento do ponto de congelamento, ocorre também para a mudança de fase de água líquida para gelo. Em aspectos termodinâmicos, a adição de THIs reduz a atividade da água e o detalhamento deste efeito será aprofundado na Seção 3.1. As classes químicas comumente utilizadas como THIs são álcoois, glicóis e sais inorgânicos (SEMENOV *et al.*, 2021).

Dos álcoois, metanol é mais comumente empregado durante a exploração de petróleo, tanto para inibição quanto para a dissolução (ou “derretimento”) de hidratos que, porventura, possam ter obstruído as linhas de produção. Na América do Sul, o uso de etanol em substituição ao metanol é uma prática comum devido ao preço mais baixo e ampla disponibilidade por fermentação da cana-de-açúcar; porém, em determinadas concentrações forma-se azeótropo com a água, que apresenta menor potencial inibitório que o metanol (ANDERSON *et al.*, 2008).

Dos glicóis, monoetilenoglicol (MEG) é utilizado similarmente ao metanol, tendo a vantagem de poder ser regenerado. Trietilenoglicol (TEG) é principalmente utilizado para a desidratação do gás de exportação, também possuindo etapa de regeneração e recirculação. Os

glicóis como um todo costumam ter potencial inibitório inferior aos álcoois. Em um exemplo calculado por KELLAND (2014) a uma concentração de 10% em peso o deslocamento da temperatura de equilíbrio utilizando MEG, por exemplo, foi de 2,25°C, enquanto metanol e etanol apresentaram 4,2°C e 3,0°C de deslocamento, respectivamente.

Sais inorgânicos como cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl₂) e acetato de sódio (NaO₂CCH₃) são mais aplicados em fluidos de perfuração, por vezes acompanhado de glicóis. Apesar de serem o tipo de inibidor termodinâmico com a maior capacidade de abaixamento do ponto de fusão, não é possível empregá-los em concentrações altas por aumentarem a taxa de corrosão e poderem promover incrustações de carbonatos e sulfatos (MEHTA e KLUMP, 2005)

Para a previsão do deslocamento de equilíbrio causado pela adição de inibidores termodinâmicos, modelos PVT específicos para hidratos precisam ser utilizados. A forma mais simples que há atualmente para esta finalidade é utilizando-se *softwares* comerciais publicados por empresas privadas, órgãos de pesquisa e universidades. Suas rotinas de cálculo estão programadas para levar em consideração a interação da água com eletrólitos e inibidores orgânicos, mas em cenários de elevadas pressões, concentrações de inibidor e salinidade, podem apresentar significativa divergência. O método mais acurado continua sendo por experimentos em laboratório, através da elaboração da curva de dissociação a volume constante, conforme apresentado na Figura 2.5 (KELLAND, 2014).

Apesar de THIs serem produtos de baixo valor agregado, seu volume de aplicação é elevado. Sendo dosado em base mássica de água, dependendo das características da linha de produção, podem ser aplicados em concentrações de até 60% em peso (KE e CHEN, 2019).

Conforme a fração de água de um reservatório aumenta com o tempo de exploração, a inibição via termodinâmica torna-se cada vez mais dispendiosa. Além do custo de operação elevado (OPEX), há restrições logísticas para transporte e armazenagem deste inibidor e vazão máxima de injeção suportada pelas bombas injetoras e estrutura submarina. Para o caso do metanol, ainda há o agravante de ser um produto altamente tóxico e inflamável (KELLAND, 2014).

Portanto, em casos em que seja requerido volumes elevados de THI, seja pelo perfil termodinâmico do fluido de produção ou pela massa de água produzida, em regime contínuo,

este método de inibição química não é preferencial. Uma alternativa é o uso de inibidores de hidrato de baixa dosagem, que serão abordados na próxima seção.

2.5 INIBIDORES DE HIDRATO DE BAIXA DOSAGEM (LDHI)

Os inibidores de hidrato de baixa dosagem (LDHI – do inglês *low dosage hydrate inhibitor*) foram desenvolvidos na década de 1980 justamente motivados pelos altos custos envolvidos com os inibidores termodinâmicos (KELLAND, 2006). Este tipo de inibidor leva este nome por ser aplicado a uma faixa de concentração de 0,5% a 5,0% em peso baseado na massa de água produzida, comparado com dosagem típica de 20% a 40% dos THIs (KELLAND, 2014). Sua estratégia de uso não é evitar a formação de hidratos, mas retardar o seu crescimento ou evitar a sua aglomeração, responsável por causar obstruções das linhas de produção. Ao primeiro tipo citado, dá-se o nome de inibidor de hidrato cinético (KHI) e ao segundo, antiaglomerante (AA).

Inibidores cinéticos são formulados a partir de polímeros hidrossolúveis com objetivo de retardar as etapas de nucleação e/ou crescimento de hidratos (LIM *et al.*, 2021). Eles possuem uma parte polar, geralmente um grupamento amida, capaz de interagir com moléculas de água tanto livres quanto estruturais a partir de ligação hidrogênio (KELLAND, 2014). Da mesma forma que o processo de nucleação ainda é incerto, também não se tem definido o exato mecanismo de ação dos inibidores cinéticos. Há evidências que KHIs podem modificar a estrutura do hidrato e suas cavidades por interações hidrofóbicas que desordenam as moléculas de água ou pela sua adesão à superfície dos núcleos de hidrato e em cristais recém-formados (KOH, 2002). O uso de KHIs costuma não ser tão eficiente em graus de subresfriamento e pressões elevados, devido ao aumento da força motriz de nucleação de hidratos. No entanto, caso associado com THIs para diminuição do subresfriamento, se mostraram eficazes em pressões até 70 MPa (ZHANG *et al.*, 2020). Como esta classe de inibidores apenas atrasa a formação de hidratos, não é recomendado para inibição em casos de paradas longas de produção, sendo, neste caso, mais segura a inibição via rota termodinâmica.

A verificação do desempenho de um KHI para sua qualificação, visando o uso em campo, pode ser feita por testes em células agitadas, *flow-loops* e autoclaves considerando as condições de mínima temperatura e máxima pressão ao qual o sistema de produção está submetido. Dessa forma, garante-se uma dosagem eficiente mesmo no pior cenário possível.

Como as linhas de escoamento não operam dentro desta condição mais extrema por toda sua extensão, a proteção é garantida em todo o trecho incluso no envelope de formação de hidratos (KLOMP e MEHTA, 2007). Testes sem agitação também são feitos para simulação de paradas de produção (programadas ou não-programadas) (KELLAND, 2014). O objetivo destes experimentos é sempre determinar o tempo de indução fornecido pelo KHI testado. Outra forma de conduzir testes de desempenho é com agitação e resfriamento a taxas constantes para a obtenção da temperatura de aparecimento de hidrato (temperatura de *onset*). Este método é empregado geralmente visando a comparação entre um conjunto de KHIs e, quanto menor for a temperatura de *onset* observada, melhor é a *performance* do inibidor em questão (ARJMANDI, REN e TOHIDI, 2005).

Os antiaglomerantes são formulados a partir de compostos surfactantes, geralmente derivados de sais de amônio e fosfônio quaternários. Sua parte polar se liga à superfície dos cristais de hidrato, enquanto a porção hidrofóbica fica exteriorizada. Quanto mais moléculas de inibidor adsorvem ao hidrato, mais hidrofóbico ele se torna, até o momento em que ocorre sua solubilização na fase óleo. O fluido de produção torna-se uma lama (*slurry*) escoável pela dispersão destes pequenos cristais na fase oleosa. Devido a essa adesão superficial do inibidor, não é possível que os cristais se aglomerem em uma fase sólida contínua (HU e KOH, 2020).

Diferentemente dos KHIs, os AAs conseguem ter elevado desempenho mesmo em pressões elevadas e temperaturas muito baixas, o que sugere sua aplicação para produção em águas profundas. Além disso, minimizam a deposição de hidratos em paradas mais longas em relação aos inibidores cinéticos (KELLAND, 2014). Também há evidências que a presença de sais em fase aquosa aumente seu desempenho (AZARINEZHAD *et al.*, 2008). Sua limitação se dá com a fração de água dos reservatórios, delimitando-se a um máximo de 50%. Acima disto, o fluido torna-se viscoso demais para ser transportado (KELLAND, 2006). Uma consequência indesejável da aplicação de AAs é a possibilidade de formação de emulsões, podendo causar uma diminuição da qualidade da água produzida descartada da unidade de produção (WEBBER *et al.*, 2012).

A verificação de desempenho dos AAs usualmente é feita em testes de célula agitada carregada de mistura óleo, água e gás. No interior desta célula, há a livre movimentação de uma esfera metálica em seu interior, que passa de um lado para o outro durante a agitação. É necessário que a célula possua uma janela de observação para que seja possível fazer a observação visual durante todo o experimento. A avaliação visual busca identificar os

particulados de hidrato dispersos na fase oleosa. Sensores são colocados nas extremidades internas da célula e são acionados sempre que a esfera metálica os toca. Caso ocorra depósito de hidrato, além da verificação visual, os sensores não irão mais detectar a movimentação da esfera no interior da célula (KELLAND, 2014).

Uma das maiores desvantagens dos LDHIs é a sua baixa biodegradabilidade, que muitas vezes inviabiliza seu uso em regiões do mundo onde leis de proteção ambiental são mais rígidas. Estudos ainda estão sendo conduzidos para desenvolvimento de inibidores KHIs e AAs com maior biodegradabilidade (DEL VILLANO, KOMMEDAL e KELLAND, 2008; DELROISSE *et al.*, 2019)

3 MODELAGEM DE EQUILÍBRIO EM AMBIENTES SALINOS

3.1 TEORIA

Conforme já mencionado na Seção 2.1, a condição de equilíbrio clássica parte da igualdade dos potenciais químicos entre as fases do sistema, válida para todas as espécies presentes. Em outras palavras, a igualdade dos potenciais químicos também se estende pela igualdade de fugacidade para cada um dos componentes distribuídos em todas as fases do sistema, quando considerado o estado de não-idealidade.

Utilizando conceitos da termodinâmica estatística oriundos de observações cristalográficas, VAN DER WAALS e PLATTEEUW (1958) obtiveram uma condição de equilíbrio termodinâmico para clatratos condizente com estes fundamentos da termodinâmica clássica. Durante o desenvolvimento do modelo de equilíbrio, foram adotadas premissas como: as moléculas-hóspedes poderiam adsorver unicamente dentro das cavidades da matriz vazia; haveria apenas uma molécula por cavidade; a interação entre hóspedes adsorvidos é negligenciável e a energia potencial de um hóspede é dada de acordo com o potencial esférico simétrico de Lennard-Jones e Devonshire em função da sua distância ao centro da cavidade ocupada.

MEDEIROS *et al.* (2020) explicam em sua revisão como tais simplificações permitiram, entre outros fatores, separar o fenômeno de criação do arranjo cristalino do fenômeno de adsorção de moléculas hospedeiras na rede cristalina. Este arranjo cristalino com as cavidades desocupadas, puramente teórico, foi denominado de rede vazia ou *lattice* vazio (EL). A adsorção de moléculas segue fenômeno semelhante à adsorção de Langmuir, conforme mostrado em dados experimentais anteriores ao desenvolvimento do modelo termodinâmico.

Para a resolução do modelo de equilíbrio, van der Waals e Platteeuw propuseram uma simplificação de cálculo, partindo-se da rede cristalina vazia como um estado de referência, considerando a formação de hidrato como duas etapas distintas, conforme dito anteriormente. A condição raiz para que haja a formação de hidrato se resume a um equilíbrio de potencial químico entre a água em sua fase pura (PW) e o potencial químico da água na estrutura de hidrato (H), conforme a Equação 3.1.

$$\mu_w^H = \mu_w^{PW} \quad (3.1)$$

Partindo-se do pressuposto que a água se encontra no seu estado líquido (LW) e utilizando a estrutura hipotética de rede cristalina vazia como estado de referência, tanto para a fase hidrato quanto para fase aquosa, tem-se as Equações 3.2 e 3.3 respectivamente:

$$\Delta\mu_w^{H-EL} = \mu_w^H - \mu_w^{EL} \quad (3.2)$$

$$\Delta\mu_w^{EL-LW} = \mu_w^{EL} - \mu_w^{LW} \quad (3.3)$$

Então, chega-se à condição de equilíbrio de formação de hidratos dada pela Equação 3.4:

$$\Delta\mu^{H-EL} + \Delta\mu^{EL-LW} = 0 \quad (3.4)$$

O trabalho de VAN DER WAALS e PLATTEEUW (1958) é finalizado neste ponto. Para a resolução completa do cálculo de equilíbrio, é preciso especificar modelos que consigam descrever os parâmetros termodinâmicos deste *lattice* vazio.

PARRISH e PRAUSNITZ (1972) propuseram um algoritmo de cálculo de equilíbrio de hidratos tanto para componentes puros quanto para misturas. Neste trabalho, foram também estimados parâmetros característicos do estado de rede vazia, essenciais para a resolução do modelo. A diferença de potencial químico entre hidrato e rede cristalina vazia foi por eles definida como uma função da proporção de ocupação das cavidades do hidrato. Como já dito, o aprisionamento das moléculas-hóspedes dentro das cavidades é aproximadamente semelhante ao modelo de Langmuir de adsorção. Por isso, a fração de ocupação é função dependente da constante de Langmuir. A equação obtida pelos autores tem o formato apresentado pela Equação 3.5:

$$\mu_w^{H-EL} = RT \sum_m \nu_m \ln (1 - \sum_j \theta_{mj}) , \quad (3.5)$$

em que ν_m é o número de cavidades do tipo “m” (pequena ou grande) por molécula de água constituinte da rede cristalina e θ_{mj} representa a fração das cavidades do tipo “m” ocupadas pela molécula formadora de hidrato “l”. Esta fração é calculada de acordo com a Equação 3.6:

$$\theta_{ml} = \frac{C_{ml} f_l}{(1 + \sum_j C_{mj} f_j)} , \quad (3.6)$$

em que C_{ml} é a constante de Langmuir e f_l é a fugacidade do componente formador de hidrato “l”. A fugacidade pode ser calculada através de sua definição básica, conforme a Equação 3.7:

$$f_l = \Phi_l y_l P \quad (3.7)$$

Nesta equação, Φ_l é o coeficiente de fugacidade do componente formador de hidrato “l”, y_l sua fração molar na fase gás e P é a pressão do sistema.

A constante de Langmuir é dada em função das interações gás-água nas cavidades do hidrato. VAN DER WAALS e PLATTEEUW (1958) originalmente se basearam no potencial esférico simétrico de Lennard-Jones e Devonshire. Já PARRISH e PRAUSNITZ (1972), em suas deduções, utilizaram o potencial de Kihara de centro esférico. É importante salientar que, em ambos os trabalhos, o cristal de hidrato foi considerado como estrutura não-compressível e, portanto, o raio de sua cavidade permanece constante mesmo sob grandes incrementos de pressão.

Contudo, os últimos autores sugerem o uso de uma relação empírica para o cálculo da constante de Langmuir, sendo apontada como válida trabalhando-se numa faixa de 260 K a 300 K. Esta mesma aproximação foi utilizada no presente trabalho e é dada pela Equação 3.8:

$$C_{ml}(T) = (A_{ml}/T)\exp(B_{ml}/T), \quad (3.8)$$

em que A_{ml} e B_{ml} são constantes tabeladas no trabalho de referência para diferentes compostos e estruturas de hidrato.

A outra parte do modelo, referente à diferença de potencial entre a rede cristalina vazia e água pura, foi apresentado por SAITO, MARSHALL e KOBAYASHI (1964), que explora as derivadas naturais do potencial químico, em função da temperatura e pressão do sistema. A equação resultante encontrada pelo grupo é dada pela Equação 3.9:

$$\Delta\mu_w^{EL-LW} = RT\left(\frac{\Delta\mu_w^{EL-LW}|_{T_0,P_0}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_w^{EL-LW}|_{P_0}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w^{EL-LW}|_T}{RT} dP\right) \quad (3.9)$$

em que $\Delta\mu$, ΔH e ΔV correspondem aos valores de referência de diferença de potencial, entalpia e volume entre água pura (em estado líquido) e rede cristalina vazia, respectivamente. Os dados de referência são obtidos em condições de temperatura e pressão equivalentes a T_0 e P_0 .

Porém, todos os modelos apresentados até aqui usam como referência a água em seu estado puro. Para contabilizar a influência de espécies em solução em fase aquosa, é necessário fazer uma correção do seu potencial químico, a partir da variação da sua atividade, como também pontuado por PARRISH e PRAUSNITZ (1972). Desta forma, o cálculo da diferença de potencial ganha mais um termo, tornando-se igual à Equação 3.10. O termo de referência para água no potencial químico, à esquerda da igualdade, passa a ser LW^* para diferenciar a solução aquosa da água líquida pura, que havia sido apresentada na Equação 3.9.

$$\Delta\mu_w^{EL-LW*} = RT \left(\frac{\Delta\mu_w^{EL-LW}|_{T_0, P_0}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_w^{EL-LW}|_{P_0}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w^{EL-LW}|_T}{RT} dP - \ln(a_w) \right) \quad (3.10)$$

As duas integrais da Equação 3.10 possuem o exato mesmo formato que a equação de van't Hoff e o fator de Poynting, respectivamente. Portanto, podem ser substituídas pela forma integrada das duas equações mencionadas, resultando no formato final da equação de diferença de potencial entre água líquida e rede cristalina vazia conforme Equação 3.11:

$$\Delta\mu_w^{EL-LW*} = RT \left[\frac{\Delta\mu_w^{EL-PW}|_{T_0, P_0}}{RT_0} + \frac{\Delta H_{w_0}^{EL-PW} - T_0 \Delta C_p^{EL-PW}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p^{EL-PW}}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{\Delta V_w^{EL-PW}|_T}{RT} \times (P - P_0) - \ln(a_w) \right] \quad (3.11)$$

Nota-se que, para o caso da água pura, sua atividade é igual a um e retoma-se à equação 3.9, como esperado.

O problema está em justamente definir a atividade da água para soluções eletrolíticas, tarefa de considerável complexidade e baixa acurácia dependendo da faixa de estudo utilizada. É possível calculá-la a partir de modelagem *electrolyte non-random two-liquid* (eNRTL) para coeficiente de atividade conforme sugerido por KWATERSKI e HERRI (2014), por exemplo.

Neste contexto, HU, LEE e SUM (2017) propuseram uma relação empírica entre a fração molar de íons em solução e o grau de supressão de temperatura acarretado pela presença de sais, a fim de simplificar as predições de equilíbrio em ambientes salinos e melhorar sua acurácia. A correlação de Hu-Lee-Sum (HLS) oferece o cálculo da supressão de temperatura causada por espécies iônicas, em função da fração molar efetiva dos íons presentes na fase aquosa. Esta supressão é dada pela diferença entre as temperaturas de dissociação (ou equilíbrio) no cenário de formação de hidrato em água pura (T_{Fw}) e água salgada (T_{sal}), mantendo todos os demais parâmetros inalterados, conforme enunciado pela Equação 3.12:

$$\Delta T = T_{Fw} - T_{sal} \quad (3.12)$$

No caso de hidratos de estrutura sI com apenas uma espécie de sal em solução, a correlação HLS é descrita como a Equação 3.13:

$$\frac{\Delta T}{T_{Fw} T_{sal}} = \frac{-nR}{\Delta H_{diss}} \ln a_w = 9,377 \times 10^{-4} X - 2,670 \times 10^{-3} X^2 + 3,328 \times 10^{-2} X^3 \quad (3.13)$$

onde n é o número de hidratação, R é a constante universal de gases ideais, a_w é a atividade da água, ΔH_{diss} é a entalpia de dissociação de hidrato e X é a concentração efetiva de íons em

solução. Esta concentração é dada pela soma das contribuições individuais de cada espécie, é descrita como a Equação 3.14:

$$X = \sum_i |z_i| x_i \quad (3.14)$$

em que z_i é a carga do íon e x_i é a fração molar do íon em solução.

Considerando a mudança de estrutura de hidrato do arranjo *sI* para o *sII*, mantendo a restrição de apenas uma espécie de sal presente em solução, um fator de correção deve ser inserido para adequar as relações empíricas à mudança estrutural. O valor deste fator, representado por α na relação apresentada pela Equação 3.15, é obtido através de adequação dos dados teóricos aos experimentais por cálculo de minimização de erro entre os dois conjuntos de valores.

$$\left(\frac{\Delta T}{T_{Fw} T_{sal}} \right)_{II} = \alpha \times \left(\frac{\Delta T}{T_{Fw} T_{sal}} \right)_I \quad (3.15)$$

A temperatura de dissociação em presença de sal pode ser recuperada a partir da Equação 3.16:

$$T_{sal} = T_{Fw} \left[1 + \left(\frac{\Delta T}{T_{Fw} T_{sal}} \right)_{I \text{ ou } II} T_{Fw} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

Desta forma, a partir da temperatura de dissociação obtida nos cálculos de equilíbrio para sistemas com água pura, é possível prever o comportamento do equivalente sistema em solução salina, podendo ou não ser necessária a especificação de pontos experimentais, a depender da estrutura cristalina do hidrato formado.

3.2 METODOLOGIA

O primeiro passo para dar início aos cálculos de equilíbrio é calcular a fugacidade dos componentes em fase gasosa, visto que este é um parâmetro indispensável para a resolução da Equação 3.5. Por isso, de imediato, faz-se necessário definir a composição da fase gás.

Neste trabalho, diferentes composições gasosas foram estudadas, com o objetivo de tentar simular, simplificadamente, cenários possíveis de serem encontrados em operações reais na exploração de petróleo e gás natural. O algoritmo foi validado primeiramente para uma fase gasosa pura de metano e posteriormente estendido para misturas binárias entre metano-etano e metano-CO₂. Etano foi escolhido como componente secundário por ser a segunda espécie mais abundante na composição do gás natural. O sistema com CO₂ busca simular ambientes de exploração do pré-sal, que possuem teores elevados de gás carbônico (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2020; DA COSTA *et al.*, 2016). A Tabela 3.1 resume cada um dos cenários estudados nesta etapa de modelagem, listando a composição da fase gasosa, tipo de estrutura de hidrato formado, as faixas de salinidade e temperatura utilizadas e os dados experimentais de referência para validação dos resultados encontrados. A fração molar das misturas ficou limitada a dados experimentais pré-existentes em literatura. A salinidade foi simulada como concentração em peso de cloreto de sódio (NaCl) em água, em condições de baixa concentração até valores próximos de saturação.

Tabela 3.1 – Condições de teste para os quatro cenários analisados

| Cenário | Composição do gás [fração molar] | Estrutura | Salinidade [% NaCl] | Faixa de Temperatura [K] | Dados experimentais |
|---------|--|-----------|---------------------|--------------------------|--|
| 1 | CH ₄ : 1,000 | sI | 0 – 20% | 273 – 333 | (DU <i>et al.</i> , 2019 ; KOBAYASHI, 1951) |
| 2 | CH ₄ : 0,911 C ₂ H ₆ : 0,089 | sI ou sII | 0 – 3% | 273 – 330 | (MAEKAWA, 2001) |
| 3 | CH ₄ : 0,210 CO ₂ : 0,790 | sI | 0 – 3,5% | 240 – 333 | (ADISASMITO, FRANK e SLOAN JR, 1991; ZHENG <i>et al.</i> , 2020) |
| 4 | CH ₄ : 0,290 CO ₂ : 0,710 | sI | 0 – 5% | 240 – 333 | |

Embora metano e etano puros gerem hidratos de estrutura *sI*, a uma determinada faixa de concentração, temperatura e pressão, há evidências experimentais e cristalográficas que apontam uma mudança de estrutura cristalina para o tipo *sII* quando os dois formam uma mistura binária gasosa (SUBRAMANIAN *et al.*, 2000). Por isso, é necessário avaliar ambas as condições de formação para determinar qual modelo seria mais estável termodinamicamente. O modelo mais estável é aquele que apresenta menor pressão de dissociação, comparando-se a um mesmo patamar de temperatura. Para a mistura de gás carbônico e metano, não há nenhuma evidência de que haja o mesmo comportamento de transição estrutural, porém a análise é estendida também aos Cenários 3 e 4 de forma preventiva.

Para determinação do coeficiente de fugacidade, é requerido o uso de uma adequada equação de estado (EdE), visto que este é dependente do volume molar da espécie em questão e de constantes da própria equação de estado termodinâmico. A equação de estado de Peng-Robinson (PR) foi utilizada em todos os três cenários, aliada com regra de mistura simples especificamente para os Cenários 2, 3 e 4. Para substâncias puras, PR possui a seguinte apresentação de acordo com a Equação 3.17:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V + \sigma b)(V + \epsilon b)} \quad (3.17)$$

Manipulando-a algebricamente, pode-se chegar na sua forma polinomial em volume molar, conforme enunciado pela Equação 3.18:

$$V^3 + \left(b - \frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{a(T)}{P} - \frac{3b^2RT}{P}\right)V + \frac{RTb^2}{P} + b^3 - \frac{ab}{P} = 0 \quad (3.18)$$

Adicionando-se a regra de misturas à Equação de Estado, passa-se a ter parâmetros de mistura em substituição dos parâmetros puros *a* e *b*, além de apresentação ligeiramente diferente da anterior, transformando-se na Equação 3.19:

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V^2 + 2b_mV - b_m^2} \quad (3.19)$$

Por consequência, seu formato polinomial em volume se torna a Equação 3.20 a seguir:

$$V^3 + \left(b_m - \frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{a_m(T)}{P} - \frac{3b_m^2RT}{P}\right)V + \frac{RTb_m^2}{P} + b_m^3 \quad (3.20)$$

$$- \frac{b_m \times a_m(T)}{P} = 0$$

Abaixo, Tabela 3.2, estão listados todos os valores considerados para os parâmetros característicos das equações de estado utilizada, tanto para substâncias puras quanto para misturas binárias.

Tabela 3.2 – Parâmetros da Equação de Estado de Peng-Robinson utilizados

| Parâmetro | Expressão |
|-----------------|---|
| σ | $1 + \sqrt{2}$ |
| ϵ | $1 - \sqrt{2}$ |
| a | $0,45724 \times \frac{R^2T_c^2}{P_c} \times \alpha(T/T_c)$ |
| a_m | $\sum_{i=1} \sum_{j=1} y_i y_j a_{ij}$ |
| b | $0,07780 \times \frac{RT_c}{P_c}$ |
| b_m | $\sum_{i=1} y_i b_i$ |
| $\alpha(T/T_c)$ | $\left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T/T_c}\right)\right]^2$ |
| κ | $0,3764 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$ |
| a_{ij} | $\sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ |
| k_{ij} | $\begin{cases} i = j, & k_{ij} = 0 \\ i \neq j, & k_{ij} = 1 - \left(\frac{2 \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}}}{T_{c_i} + T_{c_j}} \right)^{\frac{z_{c_i} + z_{c_j}}{2}} \end{cases}$ |

Fonte: SMITH, VAN NESS E ABBOTT (2016); GAO *et al.* (1992).

No modelo de misturas, há a inserção de um parâmetro k_{ij} , específico para contabilizar o efeito da interação intermolecular entre as diferentes espécies. Existem diversos modelos para

cálculo de k_{ij} e neste trabalho foi adotada a relação fornecida por GAO *et al.* (1992). Entre moléculas iguais, a interação binária é nula. Entre duas moléculas distintas, este comportamento pode ser aproximado pela equação presente na Tabela 3.2. Quando as duas moléculas em estudo apresentam alta semelhança entre si, o valor do parâmetro de interação binária se aproxima de zero. A maior vantagem da correlação aqui apresentada é a sua independência aos valores de temperatura e pressão do sistema, sendo unicamente dependentes dos parâmetros críticos de cada substância individualmente.

Como apresentado na Tabela 3.2 e pela Equação 3.18, para determinar os coeficientes da EdE, é necessário informar a temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), fator de compressibilidade crítico (Z_c) e fator acêntrico de Ptizer (ω) de cada uma das espécies químicas que estão presentes na fase gasosa. Estes dados estão resumidos na Tabela 3.3 para metano, etano e gás carbônico.

Tabela 3.3 – Parâmetros críticos para metano, etano e CO₂

| Espécie | Temperatura Crítica (T_c) [K] | Pressão Crítica (P_c) [Pa] | Fator de compressibilidade crítico (Z_c) | Fator acêntrico (ω) |
|--|---|--|--|--|
| Metano (CH ₄) | 109,6 | 45,99 x 10 ⁵ | 0,286 | 0,012 |
| Etano (C ₂ H ₆) | 305,3 | 48,72 x 10 ⁵ | 0,279 | 0,100 |
| Gás carbônico (CO ₂) | 304,2 | 73,85 x 10 ⁵ | 0,274 | 0,224 |

Fonte: SMITH, VAN NESS e ABBOTT (2016).

Por se tratar de um polinômio do 3º grau, a resolução das Equações 3.18 e 3.20 retorna 3 raízes, que podem ser nulas, imaginárias ou reais. A solução correta que retorna o volume molar de gás da substância pura ou da mistura é o valor real de maior magnitude e superior ao mínimo volume molecular dado por b ou b_m (conforme calculados de acordo com a Tabela 3.2). Ou seja, é a maior das três raízes que possui significado físico. Uma vez calculado o volume molar da fase gás, é possível seguir para o cálculo da fugacidade da fase gasosa.

O coeficiente de fugacidade é calculado a partir das Equações 3.18, 3.19 e 3.20 descritas abaixo, para um sistema de n componentes:

$$\ln(\Phi_i) = \frac{b_i}{b_m} \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(V - b_m)}{RT} \right) - \frac{a_m}{RT} \xi \times \left(\frac{2}{a_m} \frac{\partial(na)}{\partial n_i} - \frac{b_i}{b_m} \right) \quad (3.18)$$

$$\xi = \frac{1}{b_m(\varepsilon - \sigma)} \times \ln \left(\frac{V + \varepsilon b_m}{V + \sigma b_m} \right) \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial(na)}{\partial n_i} = \sqrt{a_i} \times \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [x_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij})] \quad (3.20)$$

Todos os termos utilizados das equações acima são os mesmos já apresentados na Tabela 3.2. Portanto, a substituição o volume molar de gás diretamente na Equação 3.17 e 3.18 para posterior uso na Equação 3.7 permite o cálculo da fugacidade de cada componente nas condições de temperatura e pressão especificadas.

O próximo passo é o cálculo das diferenças de potencial químico da água líquida e do hidrato em relação à estrutura hipotética da rede cristalina vazia. As constantes da Equação 3.8 são dependentes da espécie química e estrutura do hidrato formado e estão resumidas nas Tabelas 3.4 e 3.5. Já os parâmetros da Equação 3.11 são dependentes apenas da característica estrutural e seus valores estão resumidos na Tabela 3.6.

Tabela 3.4: Constantes utilizadas para cálculo de diferença de potencial entre hidrato e *lattice* vazio de estrutura *sI* (Equações 3.5 a 3.8)

| Espécie | Estrutura <i>sI</i> | | | |
|--|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|
| | Cavidade Grande | | Cavidade Pequena | |
| | A_{ml} [x 10 ⁻⁸ K/Pa] | B_{ml} [K] | A_{ml} [x 10 ⁻⁸ K/Pa] | B_{ml} [K] |
| Metano (CH ₄) | 23,35 | 2653 | 0,7228 | 3187 |
| Etano (C ₂ H ₆) | 3,039 | 3861 | 0,0 | 0,0 |
| Gás carbônico (CO ₂) | 42,46 | 2813 | 0,2474 | 3410 |

Fonte: MUNCK, SKJOLD-JORGENSEN e RASMUSSEN (1988)

Tabela 3.5: Constantes utilizadas para cálculo de diferença de potencial entre hidrato e *lattice* vazio de estrutura *sII* (Equações 3.5 a 3.8)

| Espécie | Estrutura <i>sII</i> | | | |
|--|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|
| | Cavidade Grande | | Cavidade Pequena | |
| | A_{ml} [x 10 ⁻⁸ K/Pa] | B_{ml} [K] | A_{ml} [x 10 ⁻⁸ K/Pa] | B_{ml} [K] |
| Metano (CH ₄) | 100 | 1916 | 0,2207 | 3453 |
| Etano (C ₂ H ₆) | 240 | 2967 | 0,0 | 0,0 |
| Gás carbônico (CO ₂) | 851,0 | 2025 | 0,0845 | 3615 |

Fonte: MUNCK, SKJOLD-JORGENSEN e RASMUSSEN (1988)

Para o caso da variação das propriedades termodinâmicas entre água líquida e rede cristalina vazia, os estados de referência são dados a temperatura inicial (T_0) de 273,15 K e pressão inicial (P_0) de 0,00 Pa, conforme apresentado por MUNCK, SKJOLD-JORGENSEN e RASMUSSEN (1988).

Tabela 3.6: Parâmetros utilizados para cálculo de diferença de potencial entre *lattice* vazio e água líquida (Equação 3.11)

| Parâmetro | Estrutura <i>sI</i> | Estrutura <i>sII</i> |
|--------------------------|--|--|
| $\Delta\mu_w^{EL-LW}$ | 1264 J/mol | 883 J/mol |
| $\Delta h_{w_0}^{EL-LW}$ | -4858 J/mol | -5201 J/mol |
| Δv_w^{EL-LW} | 4,6 x 10 ⁻⁶ m ³ /mol | 5,0 x 10 ⁻⁶ m ³ /mol |
| ΔC_p^{EL-LW} | 39,16 J/mol.K | 39,16 J/mol.K |

Fonte: MUNCK, SKJOLD-JORGENSEN e RASMUSSEN (1988)

Tendo as equações de diferença de potencial devidamente parametrizadas, temperatura e composição da fase gás são especificadas como variáveis de entrada para a obtenção do valor de pressão, em Pa, que satisfaça a condição da Equação 3.4. O par temperatura-pressão encontrado pertence à curva de dissociação de hidrato e, portanto, são chamadas de temperatura e pressão de dissociação (ou de equilíbrio) para o caso da fase aquosa pura.

Para o caso de solução aquosa contendo sais, é feita a correção de temperatura de acordo com a correlação HLS apresentada pelas Equação 3.16. A pressão de dissociação é mantida a mesma que no caso da água pura. Portanto, o efeito gráfico da correlação é o

deslocamento da curva de dissociação para a esquerda. Como mostrado na Tabela 3.1, a faixa de salinidade analisada foi de 0% (água pura) até valor máximo de 20%, referente à quase saturação completa. Os valores específicos utilizados foram de 3%, 5%, 10% e 20% em peso de NaCl.

Por fim, o desvio dos dados teóricos em relação aos dados experimentais de referência é contabilizado pelo Desvio Médio Absoluto (*Average Absolute Deviation – AAD*). Para o caso da água pura (*fresh water – Fw*), o desvio é calculado em relação à pressão de dissociação, dada uma mesma temperatura, de acordo com a Equação 3.21. Já para os casos em presença de salmoura (*Sal*), ele é pautado na diferença entre as temperaturas de dissociação, dada a especificação da pressão, conforme Equação 3.22. Em um experimento de “*n*” pontos, *AAD* é dado por:

$$AAD_{Fw} = \frac{\sum_{i=1}^n |P_{teórica,i} - P_{exp,i}|}{n} \quad (3.21)$$

$$AAD_{Sal} = \frac{\sum_{i=1}^n |T_{teórica,i} - T_{exp,i}|}{n} \quad (3.22)$$

Para melhor comparação dos resultados de diferentes cenários, o desvio absoluto médio pode ser expresso em forma percentual em relação ao valor experimental. Neste caso, o percentual de desvio é calculado pelas Equações 3.23 e 3.24:

$$\% AAD_{Fw} = \frac{100\%}{n} \times \sum_{i=1}^n \frac{|P_{teórica,i} - P_{exp,i}|}{P_{teórica,i}} \quad (3.23)$$

$$\% AAD_{Sal} = \frac{100\%}{n} \times \sum_{i=1}^n \frac{|T_{teórica,i} - T_{exp,i}|}{T_{teórica,i}} \quad (3.24)$$

Toda a rotina computacional de cálculo apresentada nesta seção foi implementada em linguagem Python, obtendo tanto o conjunto de dados teóricos como também resultados gráficos da elaboração da curva de equilíbrio de hidratos para os 4 cenários em estudo.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de dissociações obtidas para o caso de metano puro a diferentes salinidades estão ilustradas nas Figuras 3.1 e 3.2. Para fins de melhor interpretação das figuras, foram

separados os cenários de baixa salinidade (3% e 5% em NaCl) e alta salinidade (10% e 20% em NaCl), sempre comparado ao referencial do modelo em água pura.

Figura 3.1 – Curvas calculadas (Calc) e experimentais (Exp) de dissociação de hidrato de metano em baixa salinidade (NaCl). Dados experimentais de Du *et al.*, 2019.

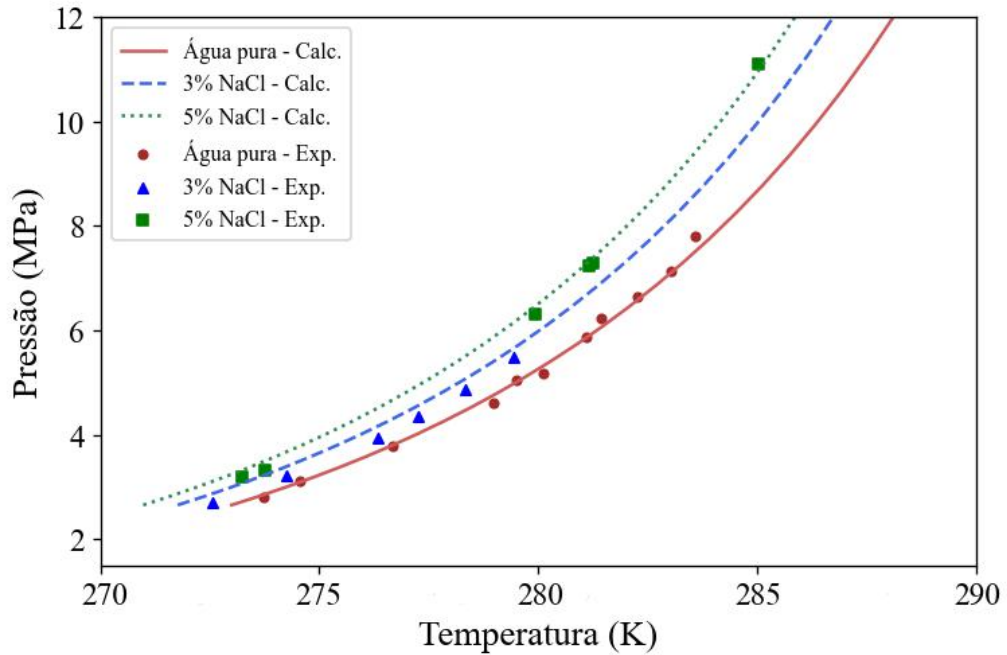
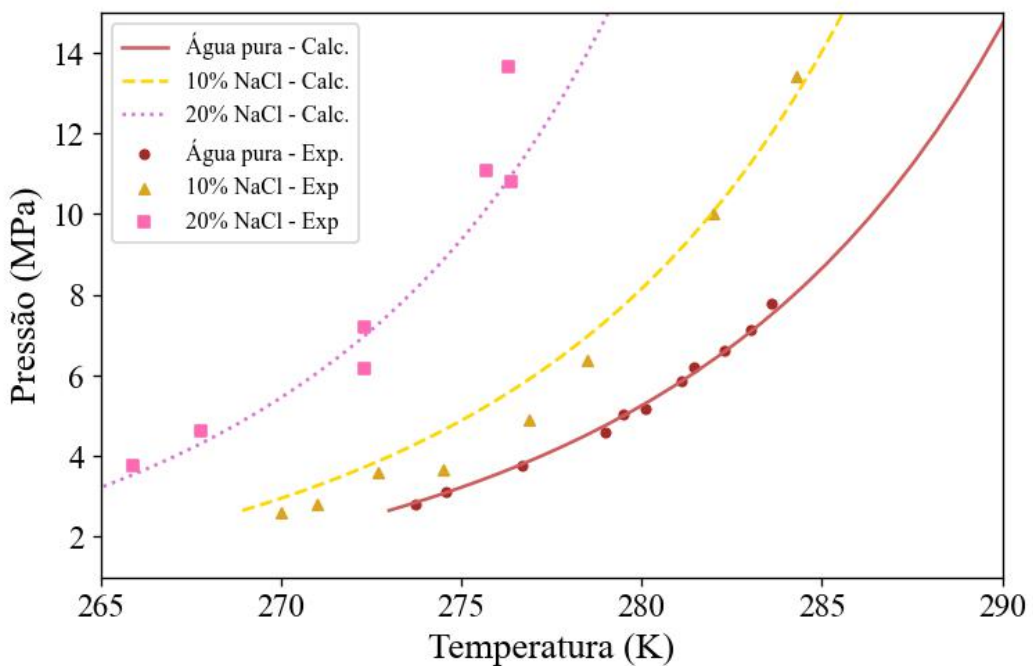


Figura 3.2 - Curvas calculadas (Calc) e experimentais (Exp) de dissociação de hidrato de metano em alta salinidade (NaCl). Dados experimentais de Du *et al.*, 2019 (água pura) e de Kobayashi, 1951 (na presença de NaCl)



Os desvios observados em relação aos dados experimentais para o Cenário 1 estão resumidos na Tabela 3.7. Como é possível observar, os valores de salinidade obtidos possuem forte concordância com os dados experimentais. Portanto, o algoritmo proposto mostrou ser uma ferramenta útil para prever comportamento de sistemas de hidrato de metano puro, mesmo em concentrações de sais próximas à saturação.

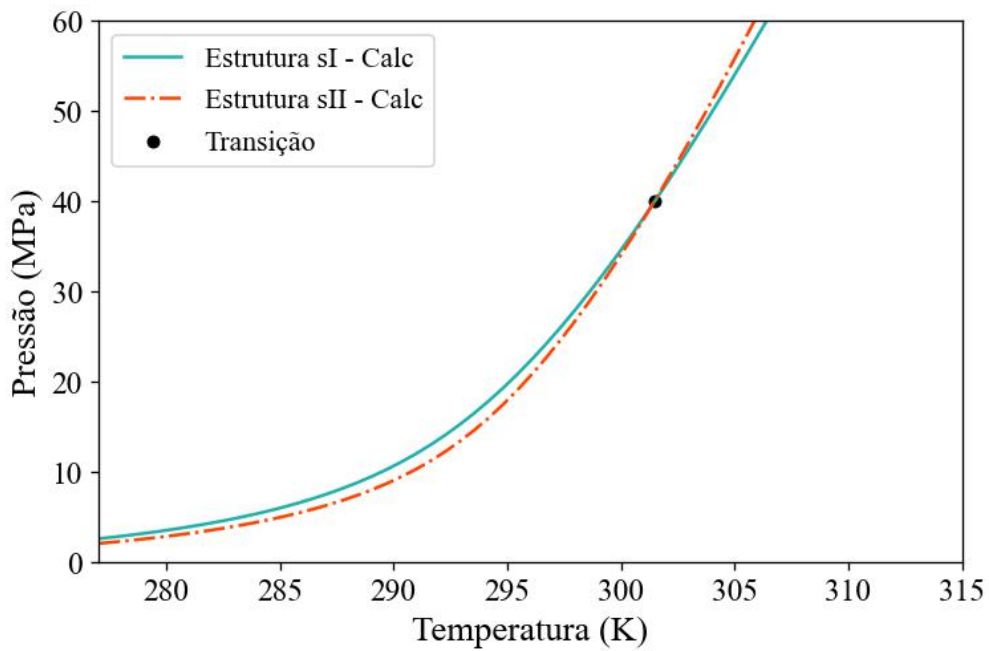
Tabela 3.7 – Desvio médio dos resultados do modelo em relação aos dados experimentais da literatura para hidrato de metano

| Composição do gás | Salinidade [% NaCl] | Faixa de temperatura [K] | Valor AAD | % AAD | Referência para os dados experimentais |
|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|--------------|---|
| CH ₄ | 0% | 273 – 283 | 0,09 MPa | 1,5% | (DU <i>et al.</i> , 2019) |
| CH ₄ | 3% | 273 – 279 | 0,47 K | 0,7% | (DU <i>et al.</i> , 2019) |
| CH ₄ | 5% | 273 – 288 | 0,29 K | 0,1% | (DU <i>et al.</i> , 2019) |
| CH ₄ | 10% | 270 – 284 | 1,13 K | 0,4% | (KOBAYASHI, 1951) |
| CH ₄ | 20% | 266 – 276 | 0,80 K | 0,3% | (KOBAYASHI, 1951) |

Para o sistema contendo uma mistura binária entre metano e etano (91,1% e 8,9% em base molar, respectivamente), o estudo da estabilidade entre estruturas *sI* e *sII* resultou na Figura 3.3. Graficamente, constata-se mudança estrutural a partir de 301,5 K. Em temperaturas menores, a estrutura *sII* é o estado mais estável por apresentar menores pressões de dissociação, comparando-se ao modelo de estrutura *sI*. Acima da temperatura de transição, a estrutura *sI* passa a ser mais estável.

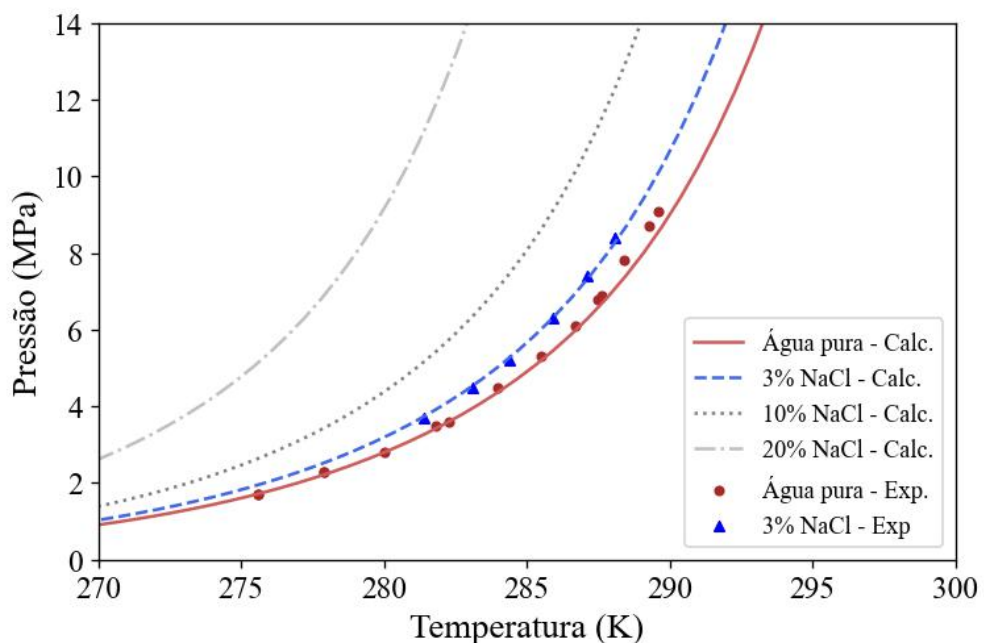
O comportamento observado é condizente com o encontrado em literatura para informações cristalográficas de hidrato de metano e etano a concentrações acima de 70% em metano. SUBRAMANIAN *et al.* (2000) expõem em seu trabalho evidências do arranjo estrutural em *sII* na faixa entre 72% e 92% em metano, pautadas em análises espectroscópicas Raman e RMN-C¹³ de hidratos gerados à temperatura de 274,3 K.

Figura 3.3 – Curvas de dissociação de hidrato de metano (91,1%) e etano (8,9%) para estruturas *sI* e *sII* em água pura.



Como os dados experimentais de referência foram obtidos em faixa de temperatura de 275 K a 288 K, nos cálculos e comparações seguintes foi utilizada somente a estrutura *sII* para referencial teórico do modelo. As curvas de equilíbrio geradas para especificamente estrutura *sII* entre mistura binária de metano e etano estão contidas na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Curvas calculadas (Calc) e experimentais (Exp) de dissociação de hidrato de metano (91,1%) e etano (8,9%) a diferentes salinidades (NaCl), utilizando estrutura *sII*. Dados experimentais de Maekawa, 2001.



Lembrando do que foi apresentado pela Equação 3.15, para a obtenção das curvas de equilíbrio na presença de sais considerando estrutura *sII*, é necessário aplicar um fator de correção à correlação HLS original, visto que ela foi primeiramente desenvolvida a partir de um modelo de hidrato *sI*. Este fator de correção, denominado pelos próprios autores como parâmetro alfa, é obtido pela minimização de erro entre os dados experimentais e calculados e sua fórmula é dada conforme Equação 3.25.

$$E(\alpha) = \sum_{n=1}^N (T_{calc}(\alpha) - T_{exp})^2 \quad (3.25)$$

Dessa forma, pode-se dizer que o valor de alfa será aquele que minimiza a divergência entre o experimental e o estimado por cálculos a partir de um modelo *sI*. No presente trabalho, o valor encontrado para o parâmetro alfa foi igual a 0,91. Comparado ao valor previsto no próprio exemplo exposto da metodologia HLS pelos autores, para um sistema de 75% metano e 25% etano, era dado um valor de alfa de 0,93 (HU, LEE e SUM, 2018). Considerando que a composição utilizada para a elaboração das curvas de equilíbrio foi de 90% em metano, era esperado que não fossem encontrados fatores de correção exatamente iguais, porém suficientemente próximos. A diferença de 0,02 encontrada entre os fatores corresponde a aproximadamente 2% do valor de referência. Tendo em conta a variação do percentual composicional da mistura, pode-se dizer que o valor de alfa encontrado é condizente com o valor de referência pelos autores da correlação.

Os desvios observados em relação aos dados experimentais para o Cenário 2 estão resumidos na Tabela 3.8. Embora o modelo utilizando água pura tenha mostrado percentual de desvio próximo de 3%, os dados à salinidade em 3% de NaCl mostraram alta concordância, com apenas 0,03% de desvio médio. Como os dados neste caso são obtidos justamente pela minimização de erro entre teórico e experimental, tal precisão já era esperada.

Não foi possível encontrar dados de formação de hidratos de metano-etano em salinidades maiores que 3% nas bases de dados consultadas. Apenas para fins de ilustração, foi extrapolado o cenário no caso salinidades iguais a 10% e 20%, representadas por linhas pontilhadas na Figura 3.4. Porém, caso sejam adquiridos dados experimentais nestas condições, espera-se ter um desvio absoluto maior do que o observado para o caso de 3% ao se comparar com ambas as extrapolações. Isto se deve ao fato de ser utilizado o parâmetro de correção alfa encontrado para salinidade de 3% mesmo para estes valores de salinidade mais alta.

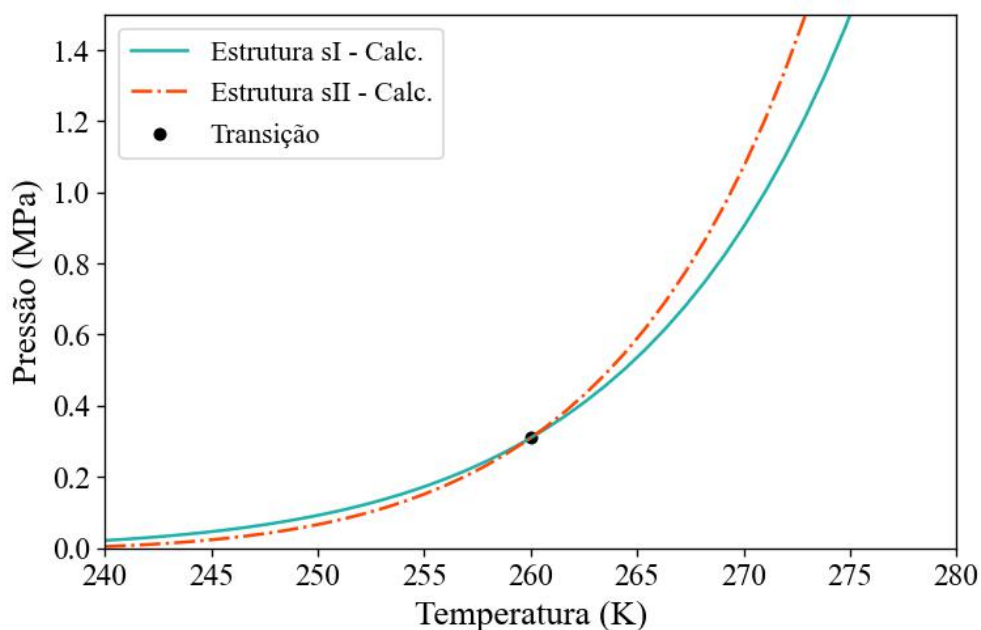
Portanto, para uma correta predição a salinidades de 10% e 20%, é necessário primeiramente o levantamento destes pontos experimentais para elaboração da correlação HLS específica para estes casos.

Tabela 3.8 – Desvio médio em relação aos dados de literatura para modelagem de hidrato de metano-etano

| Composição do gás | Salinidade [% NaCl] | Faixa de temperatura [K] | Valor AAD | % AAD | Referência para os dados experimentais |
|---|---------------------|--------------------------|-----------|-------|--|
| CH ₄ + C ₂ H ₆ | 0% | 276 – 290 | 0,18 MPa | 2,9% | (MAEKAWA, 2001) |
| CH ₄ + C ₂ H ₆ | 3% | 281 – 288 | 0,08 K | 0,03% | (MAEKAWA, 2001) |

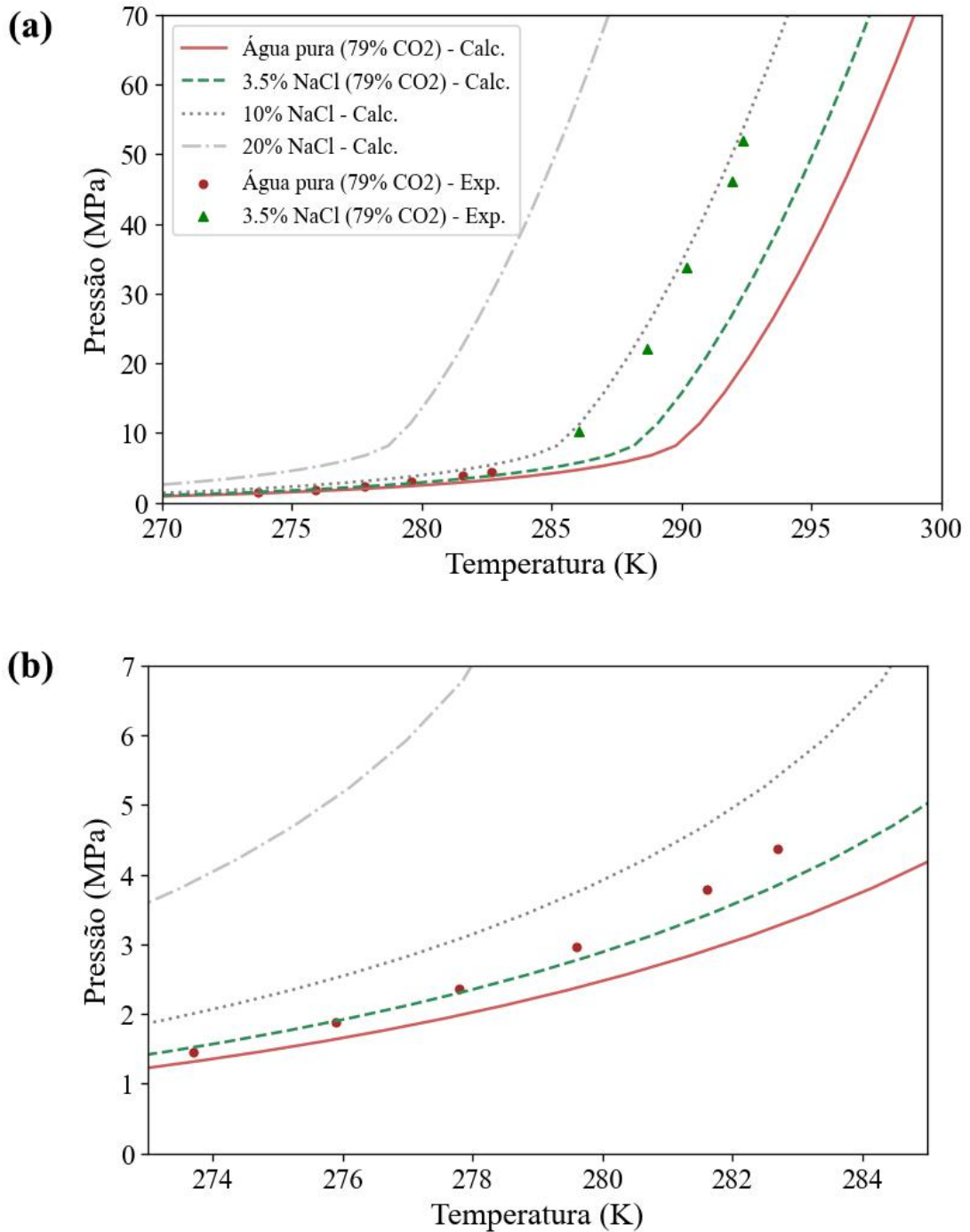
A análise da estabilidade estrutural de hidrato também foi estendida aos Cenários 3 e 4, referindo-se aos casos de estudo de hidratos de CO₂, presente na Figura 3.6. Utilizando os modelos propostos para ambas as estruturas, observou-se mudança estrutural a partir de 260 K. Acima deste valor, a estrutura *sI* passa a ser a conformação mais estável. Abaixo deste ponto, o arranjo é regido pela estrutura *sII*, apesar da pouca diferença entre as duas curvas de equilíbrio. Como os estudos e dados experimentais foram conduzidos a temperaturas acima dos 260 K, para o prosseguimento da modelagem foi considerado apenas o cenário de estrutura *sI*.

Figura 3.5 – Curvas de dissociação de hidrato de CO₂ (79%) e metano (21%) para estruturas *sI* e *sII* em água pura.



Os resultados obtidos, utilizando a referida modelagem, se encontram nas Figuras 3.7 e 3.8. Os erros absolutos e percentuais comparando-se os valores teóricos com os experimentais estão resumidos na Tabela 3.9.

Figura 3.6 - Curvas de dissociação de hidrato de gás carbônico com 21% de teor de metano na janela de temperatura de (a) 270 K a 300 K e (b) 273 K a 285 K, para melhor observação dos dados na ausência de sal (NaCl).



Semelhante ao discutido ao Cenário 2, as simulações com hidratos de CO₂ não puderam ser comparadas com dados experimentais para maiores valores de salinidade (10% e 20%). Mesmo assim, foram feitos cálculos para demonstração do deslocamento da condição de equilíbrio conforme aumento da concentração de sais em fase aquosa.

Figura 3.7 - Curvas de dissociação de hidrato de gás carbônico com 29% de teor de metano na janela de temperatura de (a) 270 K a 300 K e (b) 273 K a 285 K, para melhor observação dos dados na ausência de sal (NaCl).

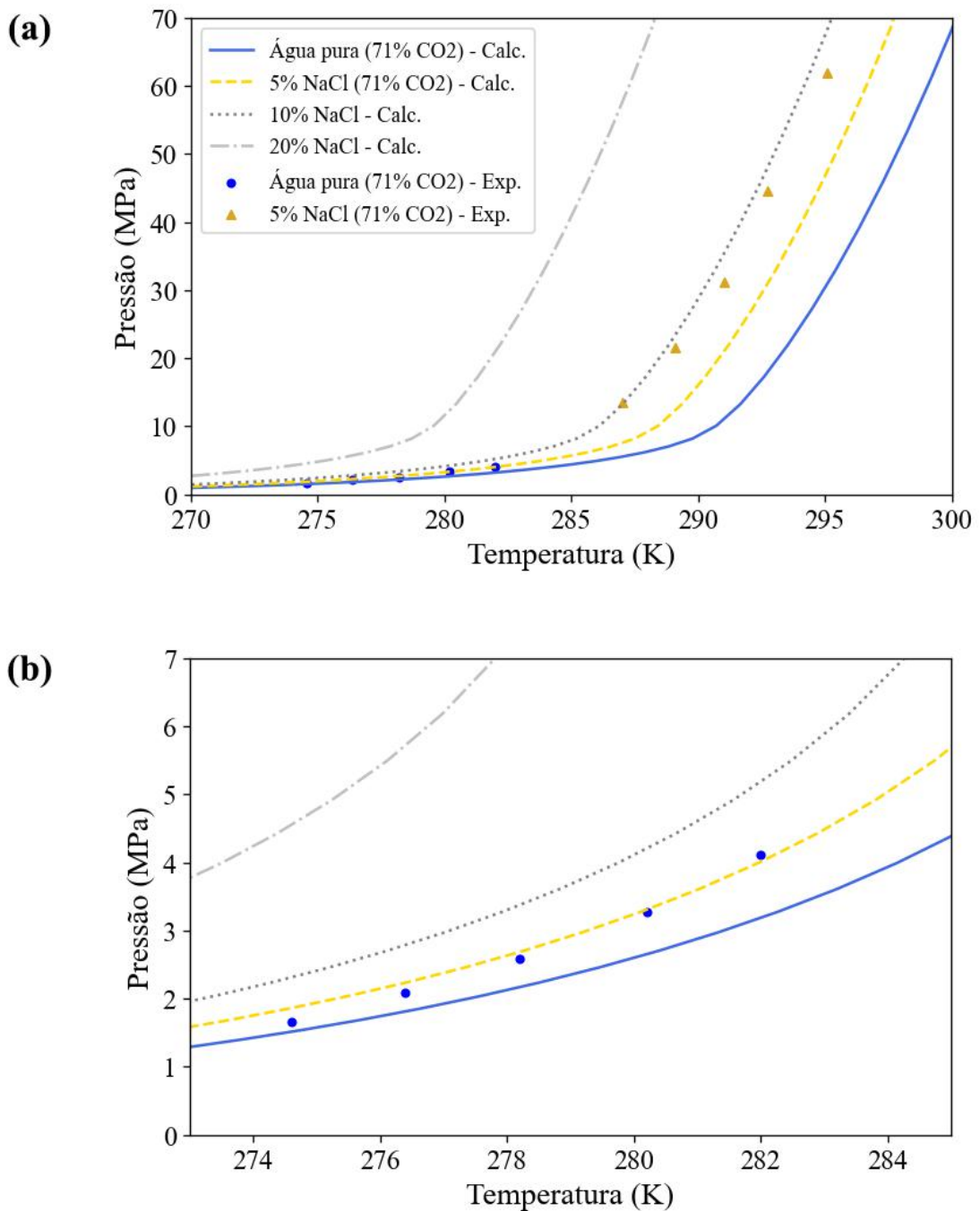


Tabela 3.9 – Desvio médio em relação aos dados de literatura para modelagem de hidrato de CO₂-metano

| Composição do gás | Salinidade [% NaCl] | Faixa de temperatura [K] | Valor AAD | % AAD | Referência para os dados experimentais |
|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|--------------|---|
| 79% CO ₂ + CH ₄ | 0% | 274 – 283 | 0,56 MPa | 17,9% | (ADISASMITO, FRANK e SLOAN JR, 1991) |
| 79% CO ₂ + CH ₄ | 3,5% | 286 – 292 | 2,73 K | 0,94% | (ZHENG <i>et al.</i> , 2020) |
| 71% CO ₂ + CH ₄ | 0% | 275 – 282 | 0,48 MPa | 16,0% | (ADISASMITO, FRANK e SLOAN JR, 1991) |
| 71% CO ₂ + CH ₄ | 5% | 287 – 295 | 1,99 K | 0,68% | (ZHENG <i>et al.</i> , 2020) |

Para a modelagem de hidratos de CO₂, é possível notar uma maior discrepância entre as condições de equilíbrio propostas pelo algoritmo desenvolvido e dados experimentais, em todos os cenários abordados de concentração e salinidade, conforme exposto na Tabela 3.9, se comparado ao perfil apresentado anteriormente pelos hidratos de metano puro e metano-etano. Apesar do maior desvio, o perfil de dispersão dos pontos segue a mesma tendência da curva de dissociação encontrada.

Conforme apresentado na Tabela 3.9, o erro relacionado à modelagem com água pura mostrou 17,9% e 16,0% de desvio em relação aos dados experimentais. A falha do algoritmo em prever o comportamento de hidrato majoritariamente composto por gás carbônico está relacionada com as premissas adotadas pelo método. Primeiro, o modelo de equilíbrio utilizado supõe que a composição das fases aquosa e gasosa se mantém constante apesar das variações de temperatura e pressão do sistema. Para hidrocarbonetos, como metano e etano considerados nos Cenários 1 e 2, sua solubilidade em água pode ser desprezada mesmo a altas pressões por serem compostos muito apolares. Contudo, CO₂ possui relativa solubilidade em água, fazendo com que parte do gás carbônico em fase gás migre para a fase aquosa ao incremento de pressão. O CO₂ solubilizado pode ionizar em água, alterando as condições de equilíbrio do sistema. Este é o cenário mais crível, visto que os dados experimentais estão todos deslocados para pontos de menor temperatura que o previsto em uma mesma tendência que o resultado da modelagem de equilíbrio. A presença destes íons deveria ser contabilizada no cálculo da carga efetiva (X) da

correlação HLS, porém a rotina de cálculo foi programada para considerar apenas as espécies Na^+ e Cl^- em fase aquosa.

A validade da correlação HLS, acoplada ao cálculo de equilíbrio para água pura, foi discutido individualmente para cada um dos cenários. Como discussão complementar, compara-se a previsão do presente trabalho, em termos de desvio médio absoluto, com os casos de referência apresentados nos artigos de desenvolvimento da própria metodologia Hu-Lee-Sum. A comparação pode ser vista na Tabela 3.10.

Comparando-se ao trabalho de HU, LEE e SUM (2018), o desvio absoluto médio encontrado foi, na maioria dos casos, de 2 a 10 vezes maior que o inicialmente informado pelos autores. Exceções foram os casos de hidrato de metano a 3% de salinidade e da mistura binária metano-etano na faixa de 3 a 5% de salinidade, que apresentaram desvios ainda menores do que o estudo original. O maior desvio, tanto em termos absolutos quanto em comparação aos artigos de referência, mais uma vez esteve relacionado ao caso da modelagem de CO_2 .

Tabela 3.10. Comparação dos desvios médios absolutos de acordo com o relatado no trabalho de referência de desenvolvimento da correlação HLS.

| Composição do gás | Salinidade [% NaCl] | AAD de referência [K] | AAD deste trabalho [K] |
|---|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| CH ₄ | 3% - 3,5% | 0,5 | 0,47 |
| CH ₄ | 5% - 5,44% | 0,1 | 0,29 |
| CH ₄ | 10% | 0,1 | 1,13 |
| CH ₄ | 20% | 0,3 | 0,8 |
| CH ₄ + C ₂ H ₆ | 3% - 5% | 0,2 | 0,08 |
| CO ₂ | 3,5% | 0,2 | 2,73 |
| CO ₂ | 5% | 0,3 | 1,99 |
| | | 0,6 | |

Fonte: HU, LEE e SUM (2017); HU, LEE e SUM (2018).

A explicação para tal comportamento estatístico está relacionada com o tipo de temperatura de dissociação de referência (T_{Fw}) utilizada nas Equações 3.13 e 3.16. Ao passo que o presente trabalho utilizou como base a temperatura obtida da modelagem de equilíbrio assumindo atividade da água igual a 1, o trabalho original utilizava metodologia com correção da atividade da água, contabilizando o efeito da solubilidade de CO_2 em água (HU, LEE e SUM,

2017). Portanto, no caso da modelagem aqui desenvolvida, há uma propagação de erros, o que resulta em um erro final maior do que a referência.

É importante mencionar, também, que o trabalho original, para o caso do CO₂ em contato com solução de NaCl, relata apenas os desvios considerando hidratos puros de gás carbônico. Na modelagem feita neste trabalho, foi utilizada mistura entre CO₂ e metano, em faixa de 70 a 79% de gás carbônico. A mudança de pureza em termos de CO₂ possivelmente também interfere numa validade de comparação direta entre os dois conjuntos de erros.

Apesar do desvio absoluto do modelo ser maior do que o esperado pela proposição original da correlação HLS, o erro em termos percentuais se encontra abaixo dos 1% em comparação ao valor experimental, mesmo no pior cenário de concordância dos hidratos de CO₂. Por isso, é um indicativo que a correlação HLS é capaz de reproduzir com bastante acurácia tanto casos de formação de hidratos *sI* quanto *sII*, conforme defendido pelos autores nos trabalhos originais (HU, LEE e SUM, 2017; HU, LEE e SUM, 2018).

Para todos os cenários analisados, é evidente o deslocamento da condição de equilíbrio para menores temperaturas conforme sais são adicionados ao sistema. Quanto maior a concentração de sal, maior a inibição do sistema em termos de formação de hidrato. De acordo com o apresentado na Seção 2.4, este comportamento é exatamente o mesmo previsto pela literatura e, portanto, os resultados condizem com a referência teórica em que foram baseados (KELLAND, 2014).

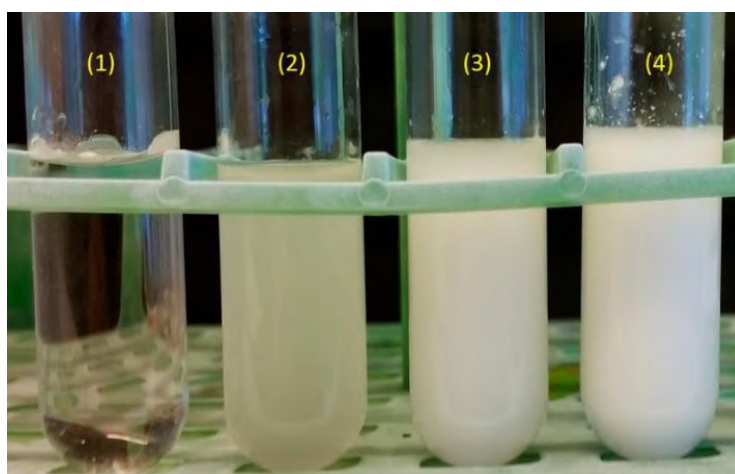
Considerando que a exploração em ambiente submarino pode utilizar pressões de operação próximas a 20 MPa (3000 psi) ou até mesmo 35 MPa (5000 psi) (BAI e BAI, 2012), a salinidade da água de produção por si só ainda não seria suficiente para completa inibição de hidratos a 4°C, mesmo no cenário próximo de saturação. Estratégias como adição de outros inibidores, isolamento térmico ou aquecimento da linha de produção ainda se fariam necessários. Contudo, como a temperatura operacional estaria em um grau de subresfriamento menor, os custos dessas medidas preventivas seriam menores também. Quanto menor é o desvio em relação à condição de equilíbrio, menos recursos precisam ser gastos para corrigir o valor de temperatura de volta à zona segura de produção. Portanto, do ponto de vista do risco de formação de hidratos, o aumento da salinidade da água de produção é um fator aliado para sua prevenção.

4 INIBIDORES CINÉTICOS DE BAIXA DOSAGEM EM AMBIENTES SALINOS

Conforme exposto por KELLAND (2014), inibidores cinéticos (KHI) possuem maior desempenho quando utilizados em sistemas a grau de subresfriamento de até 10°C e por isso não seriam adequados para serem utilizados em ambientes de águas profundas sozinhos. Por isso, é comum que sejam feitas associações entre inibidores cinéticos e termodinâmicos, com o objetivo de reduzir o grau de subresfriamento, aumentando o desempenho do KHI. Como visto na Seção 2.4, um dos possíveis inibidores termodinâmicos que podem ser utilizados são os sais inorgânicos.

Porém, uma vez que os KHIs são polímeros termosensíveis e hidrossolúveis, o aumento da salinidade pode também ser prejudicial para o seu desempenho. Estes polímeros apresentam propriedades de transição de fases específicas, como o ponto de névoa e ponto de deposição, indicadores da perda de solubilidade do polímero em água ocasionada pelo aumento de temperatura (KELLAND, 2014). O ponto de névoa (T_{cl}) é a temperatura de surgimento de turvação da fase aquosa, causada pelo início da separação polímero-água, enquanto na temperatura de ponto de deposição (T_{dp}) se observa, de fato, a separação em duas fases distintas. A Figura 4.1 ilustra estes diferentes pontos de solubilidade.

Figura 4.1 – Tubos de ensaio contendo 0,5% peso de polímero em água deionizada demonstrando diferentes condições de solubilização. (1) Polímero totalmente solubilizado e transparente; (2) Solução opaca; (3) Solução “enevoada”, acima do T_{cl} , mas abaixo do ponto do T_{dp} ; (4) Polímero precipitado acima do T_{dp} .



Fonte: KELLAND (2020a)

A alta concentração de sais na água diminui a solubilidade do polímero e pode ocasionar efeito de *salting out* do inibidor, provocando sua precipitação. A consequência direta

do aumento da salinidade é a diminuição dos seus pontos de névoa e deposição, simbolizando uma facilidade maior do polímero em precipitar. Os inibidores cinéticos somente possuem efeito enquanto solubilizados em água e, por isso, entende-se que a operação do sistema acima do ponto de névoa do KHI ocasionaria sua inativação. Apesar da temperatura no leito do mar ser próxima a 4°C, os inibidores de hidrato são adicionados a nível de cabeça de poço, onde a temperatura do fluido de produção é maior (KELLAND, 2020). Portanto, dependendo do ponto de deposição do KHI, sua precipitação torna-se uma ameaça real neste cenário.

Variando-se o tipo de grupamento amida característico desta classe de inibidores, é possível construir uma formulação de produtos com ponto de névoa maior e, conseqüentemente, compatíveis com teores de sais e sólidos dissolvidos maiores. Estes grupos podem ser maleamidas (ZHANG *et al.*, 2021), *N*-óxidos de amina (ZHANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2021) ou lactamas (SINGH e SURI, 2021), por exemplo.

A Tabela 4.1 reúne os principais resultados encontrados. Nela, estão listados inibidores destacados pelos respectivos autores como polímeros compatíveis de serem utilizados em salinidades altas, tendo como parâmetro decisório seu ponto de névoa. Para alguns destes inibidores, o ensaio de ponto de névoa foi de fato realizado em concentração de NaCl a 15%. Para outros, a conclusão foi deduzida a partir do elevado ponto de névoa em água pura.

Tabela 4.1 – Exemplo de inibidores com ponto de névoa elevado, adequados para aplicação em cenários de elevada salinidade.

(continua)

| Polímero | Nomenclatura | Ponto de névoa [°C] | Salinidade [% NaCl] | Referência |
|---------------------------------------|--|---------------------|---------------------|-------------------------|
| 60% cHex 40% DBAPA-2 (VA:MA) | 60% Ciclo-Hexylamina + 40% 3-Dibutilamino-1-propilamina | 65 | 15% | (ZHANG e KELLAND, 2021) |
| 60% cPe 40% DBAPA-2 (VA:MA) | 60% Ciclopentilamina + 40% 3-Dibutilamino-1-propilamina | 45 | 15% | (ZHANG e KELLAND, 2021) |

Tabela 4.1 – Exemplo de inibidores com ponto de névoa elevado, adequados para aplicação em cenários de elevada salinidade.

(conclusão)

| Polímero | Nomenclatura | Ponto de névoa [°C] | Salinidade [% NaCl] | Referência |
|---------------------------|--|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| PPiGAO ₂₀ | Poli(<i>N</i> -óxido de piperidina glicidil amina) | > 95 | 15% | (ZHANG <i>et al.</i> , 2020) |
| EGBE-PPiGAO ₁₀ | Éter monobutílico de etilenoglicol - Poli(<i>N</i> -óxido de piperidina glicidil amina) | > 95 | 15% | (ZHANG <i>et al.</i> , 2021) |
| EGBE-PAzGAO ₁₄ | Éter monobutílico de etilenoglicol – Poli(<i>N</i> -óxido de azepano glicidil amina) | > 95 | 15% | (ZHANG <i>et al.</i> , 2021) |
| PMeGA _m | Poli(metilglioxilamida) | > 95 | 0% | (REE <i>et al.</i> , 2019) |
| PPyGA _m -I | Poli(pirrolidinil glioxilamida) | 79 | 0% | (REE <i>et al.</i> , 2019) |
| PVP | Poli(vinilpirrolidona) | > 100 | 0% | (SINGH e SURI, 2021) |
| P3M2P | Poli (3-metileno-2-pirrolidona) | > 85 | 0% | (SINGH e SURI, 2021) |

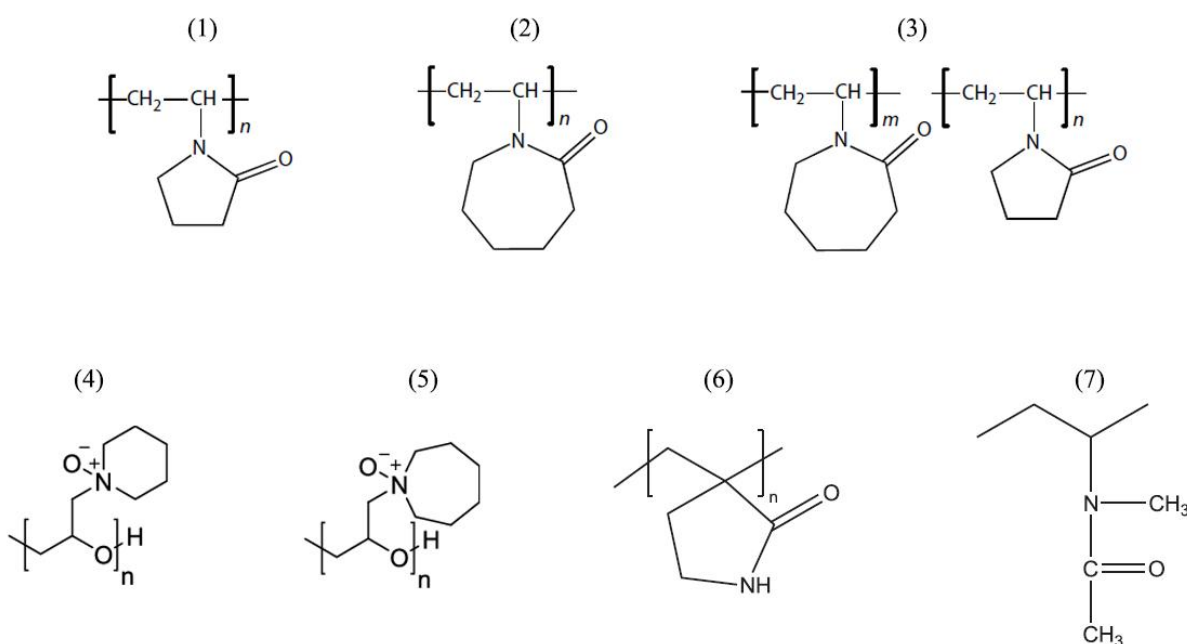
Daqueles avaliados em água pura, os pontos de névoa se situaram desde 79°C até mais de 100°C. Os inibidores avaliados em 15% NaCl apresentaram ponto de névoa entre 45°C até mais de 95°C. Para fins de comparação, o polivinilcaprolactama (PVCap), um dos inibidores cinéticos mais populares, possui ponto de névoa de entre 30°C e 35°C em água pura, dependendo do fornecedor (KELLAND, 2020). Significa que os inibidores cinéticos julgados pelos respectivos autores como adequados para uso em fluidos de alta salinidade possuem ponto

de névoa acima do PVCap em água pura, mesmo na presença de 15% em NaCl. A diferença de temperatura pode variar desde 10°C para até 70°C acima do inibidor comercial padrão.

Além disso, também é possível aumentar o ponto de névoa e deposição de um KHI incorporando monômeros hidrofílicos em sua estrutura, que também levarão ao aumento de solubilidade (KELLAND, 2020). Como exemplo, há patentes registradas com a junção de monômeros *N*-metil-*N*-vinil acetamida e *N*-vinilpirrolidona ao monômero *N*-vinilcaprolactama, compondo os copolímeros VIMA:VCap e VP:VCap respectivamente, ambos em proporção 1:1, resultando em inibidores cinéticos com ponto de névoa entre 60°C e 80°C (COLLE, OELFKE e KELLAND, 1999; MUSA *et al.*, 2012).

Para fins de ilustração, as estruturas moleculares para alguns dos inibidores apresentados na Tabela 4.1 e no parágrafo anterior são apresentadas na Figura 4.2. Nota-se que todos obedecem ao arranjo estrutural mencionado na Seção 2.5, contendo uma seção polar a base de amidas e aminas que podem realizar ligação hidrogênio com a estrutura de hidrato em formação, inibindo a etapa de nucleação e/ou crescimento de hidrato.

Figura 4.2 - Estruturas dos inibidores (1) polivinilpirrolidona (PVP), (2) polivinilcaprolactama (PVCap), (3) copolímero vinilpirrolidona/vinilcaprolactama (VP:VCap), (4) PPIGAO, (5) PAzGAO, (6) poli(3-metileno-2-pirrolidona) (P3M2P) e (7) monômero *N*-metil-*N*-vinil acetamida (VINA)



Fonte: KELLAND (2014) ; ZHANG *et al.* (2021) ; SINGH e SURI (2021).

No entanto, a formulação de copolímeros pode apresentar efeito indesejável de perda de poder inibitório comparado às versões homopoliméricas dos inibidores. Uma outra forma de contornar este problema é através da incorporação de aditivos que aumentem a solubilidade do inibidor em água ao invés de alterar sua estrutura polimérica matricial. Neste caso, frequentemente são utilizados líquidos iônicos, surfactantes, desnaturantes, dispersantes poliméricos e até mesmo inibidores termodinâmicos como metanol e monoetilenoglicol (MEG) (KELLAND, 2020). Dentre estes, os líquidos iônicos (LI) detêm grande destaque, sendo praticamente essenciais nas formulações mais recentes de KHIs (MAGNUSSON e KELLAND, 2014) e majoritariamente compostos por sais de amônio e fosfônio quaternários (KE e CHEN, 2019), além de sais de guanidina e imidazol (KELLAND e NJAU, 2020). Não só os LIs aumentam a solubilidade dos KHIs, como também possuem própria ação inibitória cinética e termodinâmica (NASIR, SULEMAN e ELSHEIKH, 2020), resultando em um efeito global de performance dos inibidores cinéticos, mensurado pelo aumento do tempo de indução em ensaios de laboratório (SINGH e SURI, 2021). Entretanto, para apresentarem efeitos consideráveis de aumento do ponto de névoa, estes solventes precisam ser adicionados em altas concentrações, encarecendo o produto final a ponto de desencorajar sua comercialização (KELLAND e NJAU, 2020).

Embora não tenham sido encontrados resultados sobre o ponto de névoa de PVP com adição de sais, ZHAO *et al.* (2015) consideram que este inibidor não apresenta risco de precipitação em águas de alta salinidade, dado que seu ponto de névoa é naturalmente elevado (como também exposto na Tabela 4.1). Neste mesmo trabalho, a sinergia entre NaCl e PVP é explorada, adicionando-se sal a concentração de 10% e PVP entre 0,5% e 2,0% em uma célula de testes com gás natural sintético e fluido de perfuração em base água. Foi observado um aumento na inibição em todos os testes realizados. Usando condições de 2°C e 10 MPa (equivalente a 1000 m de profundidade), o tempo de indução encontrado pelos autores foi de 1000 min. Aumentado a pressão do sistema para 30 MPa na mesma temperatura (equivalente a 3000 metros de profundidade), o tempo de indução foi de 600 minutos. O grupo concluiu que há uma evidente sinergia entre NaCl e PVP, principalmente usando-se concentração de inibidor em 1,5% e que esta combinação poderia ser utilizada em ambientes de águas profundas, ao menos como aditivo para fluidos de perfuração (ZHAO *et al.*, 2015).

Muitos autores se mostraram preocupados em entender o comportamento de KHIs a valores baixos de salinidade, próximo ao valor da água do mar de 3,5%. DARABOINA, MALMOS e VON SOLMS (2013), por exemplo, testaram a compatibilidade entre o inibidor

Luvicap EG ® comercializado pela BASF (baseado em PVCap) com 3,5% NaCl em água. De forma semelhante ao encontrado por ZHAO *et al.*, (2015) foi observado aumento da capacidade inibitória do KHI: a temperatura de aparecimento de hidratos (temperatura de *onset*) foi reduzida de 6°C para 4,5°C e o tempo de indução aumentou de 40 min para 126 min (DARABOINA, MALMOS e VON SOLMS, 2013). Ambos PVP e PVCap foram testados também a 3,5% de NaCl por SHARIFI, HATZIKIRIAKOS e ENGLEZOS (2014), para sistemas gás-água e gás-água-heptano em células pressurizadas a 8,0 MPa. Nos dois cenários de teste, ambos inibidores aumentaram o tempo de indução em relação ao controle: o aumento foi de aproximadamente 1,6 vezes para PVCap (114,5 min) e 2 vezes para o PVP (134,4 min). Porém, não foi feita comparação entre sistemas contendo água pura para melhor avaliação do impacto de sais em seus desempenhos. Neste trabalho em questão, a condição de controle já utilizava a solução salina a 3,5% de NaCl.

Uma outra classe de inibidor cinético que vem ganhando bastante interesse são as proteínas anticongelantes (AFP – do inglês *anti-freeze protein*). Na verdade, os KHIs comerciais foram primeiramente desenvolvidos tendo como base as AFPs naturalmente encontrada em certas plantas, insetos, peixes e microorganismos que habitam regiões cujas temperaturas estão abaixo do 0°C (WALKER *et al.*, 2015). A toxicidade da maioria dos polímeros hidrossolúveis utilizados como inibidores cinéticos é entrave para sua aplicação em campo em diversas regiões do mundo, incluindo o Mar do Norte, onde é requerido um mínimo de 20% de biodegradabilidade para aprovação de uso *offshore* (REE *et al.*, 2019). As proteínas anticongelantes surgem, neste cenário, como uma alternativa mais amigável do ponto de vista ambiental.

No entanto, proteínas podem desnaturar (perda de sua conformação tridimensional) em concentrações altas de sal (SINHA e KHARE, 2014). Além disso, elas também sofrem o mesmo efeito de *salting out* citado no caso dos polímeros hidrossolúveis (NELSON e COX, 2014). Tanto a desnaturação quanto a precipitação de proteínas levariam à perda de função inibitória das AFPs. WALKER *et al.*, 2015 analisaram o desempenho de dois tipos de proteína anticongelantes originadas do peixe linguado de inverno (*Pleuronectes americanus*) — AFP I e AFP III — em solução de 3,5% NaCl, equivalente à salinidade do mar, comparando seu desempenho inibitório com os KHIs comerciais PVP e PVCap. Nos ensaios realizados, AFP III apresentou resultados muito semelhantes ao PVCap, enquanto a AFP I apresentou desempenho inferior aos demais. A mesma conclusão foi encontrada por SHARIFI *et al.* (2014b) em relação às proteínas AFP I e AFP III em condições semelhantes à exploração de petróleo *offshore*, na

presença de salmoura entre 2% e 5% NaCl. No trabalho em questão, ambas as proteínas apresentaram poder inibitório competitivos aos KHIs comerciais, porém a performance da AFP III foi superior tanto no aumento do tempo de indução quanto crescimento dos cristais de hidrato. De fato, o aumento da salinidade aumentou o desempenho da AFP III. Nenhuma das proteínas perdeu sua estrutura conformacional nas concentrações de sal testadas. O aumento da inibição de hidratos pela AFP III a 3,5% de NaCl na também foi observado pelo mesmo grupo em outra etapa de ensaios, fazendo-se testes com de n-heptano além da fase aquosa (SHARIFI *et al.*, 2014c).

Estudos mais recentes conduzidos por MU e VON SOLMS (2020) mostraram que um tipo de AFP extraída de besouros de chifres longos (*Rhagium mordax*) apresentou uma maior capacidade de inibição de hidratos de gás natural nas três condições testadas comparado ao PVP: gás sintético com água pura, gás sintético com solução aquosa de 3,5% NaCl e gás sintético com solução aquosa de 3,5% mais 15% de óleo cru oriundo do Mar do Norte. A adição de sal no sistema, na presença de 2250 ppm do inibidor mSA-RmAFP1, reduziu a temperatura de aparecimento de hidratos de 12,7°C (água pura com inibidor) para 10,3°C. A queda foi ainda maior no teste realizado na presença de fase oleosa, resultando na supressão do aparecimento dos cristais até 8,5°C. Todos os testes foram conduzidos a uma pressão inicial de 100 bar, equivalentes a 10 MPa.

Apesar das pesquisas apresentadas não citarem o ponto de névoa das proteínas anticongelantes, os ensaios a valores de salinidade pequenas para AFPs até então mostram-se promissores. Lembrando da ocorrência do fenômeno de *salting in* observado para proteínas em geral (em pequenas concentrações de sais inorgânicos, a solubilidade destas macromoléculas em água aumenta (DUONG-LY e GABELLI, 2014)), as AFPs possuem indícios de se tornarem uma alternativa plausível e ambientalmente amigável para aplicações de baixo teor de salinidade. Isto, é claro, caso ela se mantenha estável na faixa de temperatura de trabalho requerida do sistema, além de depender dos avanços da sua obtenção pela rota da engenharia genética para viabilizar sua aplicação em escala industrial (WALKER *et al.*, 2015).

Tanto para inibidores cinéticos sintéticos quanto naturais, NaCl a pequenas concentrações apresentou interação sinérgica com os KHIs. Ocorre que, como sais inorgânicos também são inibidores termodinâmicos, eles deslocam a condição de equilíbrio de hidratos para menores temperaturas, o que reduz o grau de subresfriamento do sistema. Um nível de subresfriamento menor resulta em maior desempenho dos inibidores cinéticos, conforme

apresentado na Seção 2.5. Por este motivo, não é incomum que se encontre THIs presentes nas formulações de inibidores comerciais.

Porém, para concentrações elevadas de sais em água, o risco de inativação do inibidor é alto, seja por precipitação ou por perda de sua estrutura ativa. Nestes cenários, deve-se adotar uma seleção bastante criteriosa do inibidor, observando principalmente a temperatura de névoa e deposição dos polímeros a serem testados. Caso o inibidor se mantenha solubilizado mesmo em condições mais severas de salinidade e temperatura, a expectativa é que sua *performance* seja ainda maior que a observada a 3,5% de NaCl, justamente pela influência termodinâmica que o sal exerce sobre o equilíbrio água-gás-hidrato.

Não foram encontrados testes de desempenho para concentrações de sal acima do padrão água pura *versus* água salina que buscassem comprovar este ponto. Porém, o estudo preliminar feito por SHARIFI *et al.* (2014b) comparando os resultados obtidos a 3,5% e 2% de NaCl para a AFP III, corrobora com a suposição do aumento de poder inibitório conforme aumenta-se a salinidade, mesmo sendo um incremento de concentração pequeno. O trabalho publicado por ZHAO *et al.* (2015) utilizando 10% de NaCl também contribui para esta teoria: em 10 MPa, foi relatado tempo de indução superior a 1000 minutos, ao passo que para demais ensaios feitos a 3,5% este valor se situou na faixa dos 100 minutos em pressões ainda menores. Como as condições de testes não eram exatamente as mesmas entre diferentes autores, não é possível contabilizar o aumento de aproximadamente 10 vezes do tempo de indução somente pela maior concentração de sais, mas é certamente um resultado promissor.

Sabendo da existência do efeito benéfico de NaCl em concentrações menores na capacidade inibitória de KHIs e risco de inativação destes em concentrações elevadas, é plausível pensar que haveria um teor de salinidade ótimo a depender do tipo estrutural do inibidor cinético. Como explorado nos parágrafos iniciais deste capítulo, diferentes configurações de amidas resultarão em pontos de névoa distintos. O valor ideal de salinidade de um sistema, para aplicação de KHIs, seria o valor máximo de salinidade possível de ser atingido sem resultar na precipitação por *salting-out* do inibidor. Em termos operacionais, significaria que é possível aumentar a concentração de sais até um valor de ponto de névoa imediatamente inferior ao máximo de temperatura de operação do sistema submarino, sendo este normalmente a temperatura do fluido quente vindo do reservatório de petróleo (KELLAND, 2020; KELLAND e NJAU, 2020). Este limite seria, então, variável de caso a caso. Desta

maneira, é possível usufruir da sinergia resultante da inibição termodinâmica dos sais inorgânicos sem que haja comprometimento da solubilidade do inibidor em fase aquosa.

É importante considerar que, embora o surgimento dos cristais tenha sido de fato retardadoa pelos inibidores cinéticos com e sem adição de sais, a etapa de crescimento dos cristais foi acelerada em testes tanto com KHIs sintéticos quanto biológicos, com exceção dos experimentos realizados em presença de fase líquida de hidrocarbonetos (n-heptano ou óleo cru). Ainda não há uma explicação comprovada do porquê a fase óleo retarda as etapas de nucleação e crescimento de hidratos ou o motivo pelo qual os inibidores cinéticos causam crescimento catastrófico destes cristais, embora a nucleação seja controlada. Alguns autores acreditam que o gás se solubilizaria no óleo, principalmente a altas pressões, alterando a composição da fase gás e, por consequência, alterando o equilíbrio químico para valores de dissociação em menores temperaturas (MU e VON SOLMS, 2020). Para a segunda observação, há teorias de que a interação dos inibidores cinéticos com o cristal recém-formado origine uma estrutura mais porosa, facilitando a migração da água para a superfície do cristal em contato com a fase gás e ocasionando um crescimento acelerado. De todo modo, a adição de sal ao sistema não alterou estes comportamentos e, para uma eventual aplicação em campo, é um ponto que definitivamente pode pesar negativamente em sistemas gás-dominantes (DARABOINA, MALMOS e VON SOLMS, 2013; SHARIFI *et al.*, 2014a, 2014b, 2014c; SHARIFI, HATZIKIRIAKOS e ENGLEZOS, 2014).

Pelos motivos acima comentados, inibidores cinéticos possuem potencial de aplicação em operações contínuas de exploração de reservatórios de óleo mesmo em salinidades elevadas, desde que sejam formulados com grupamentos funcionais, monômeros ou aditivos que consigam garantir sua solubilidade em água quando exposto à alta temperatura de injeção encontrada na cabeça dos poços produtores.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÃO DE ESTUDOS POSTERIORES

5.1 CONCLUSÕES

A influência da salinidade na água na formação e inibição de hidratos de gás natural durante a produção de óleo e gás foi abordada por dois vieses: o seu impacto no equilíbrio termodinâmico do sistema e perturbações/sinergias na atuação de inibidores de hidrato de baixa dosagem do tipo cinético.

Através da modelagem de equilíbrio utilizando quatro composições distintas de mistura gasosa, o acréscimo de sais inorgânicos ao sistema, representado pela concentração de NaCl em fase aquosa, deslocou a condição de formação de hidratos para menores temperaturas, representando efeito inibitório. Tal influência é de comum acordo com a literatura e explicada pela afinidade maior das moléculas de água se ligarem aos íons de sódio e cloreto por ligações iônicas, ao invés de realizarem ligação hidrogênio entre si para a formação da rede cristalina. Trata-se de um mecanismo semelhante ao abaixamento do ponto de fusão (ou congelamento) também observado para o gelo puro. A exceção de alguns casos de hidratos CO₂-metano, devido às particularidades relacionadas com o comportamento do CO₂ nas condições avaliadas, o modelo de equilíbrio utilizado neste trabalho foi capaz de prever a dissociação de hidratos de gás natural com e sem adição de sais. No entanto, não foi possível comparar as condições de equilíbrio em concentrações mais elevadas de NaCl para a maioria dos casos, pois apenas dados para metano puro estavam disponíveis para consulta. Ficando clara a necessidade da obtenção de mais dados experimentais nestas condições para melhor descrição dos modelos.

Os inibidores cinéticos, tanto sintéticos (polímeros hidrossolúveis baseados em amidas) quanto os naturais (representados pelas proteínas anticongelantes), apresentam maior desempenho, em geral, quando sais estão presentes em baixas concentrações. Ao se elevar a salinidade, há a possibilidade de inativação dos inibidores pelo fenômeno de *salting out*, causando sua precipitação da fase aquosa. Para evitar este problema, esforços estão sendo realizados para modificar a estrutura das amidas que compõe a maioria dessa classe de inibidores, visando aumentar sua solubilidade em água, mensurada experimentalmente através do seu ponto de névoa e de deposição. Dentre os grupos funcionais estudados, grande atenção é dada a derivados de *N*-óxidos de amina e pirrolidonas. Outras mudanças na formulação do

produto também estão sendo estudadas para este fim, como a adição de líquidos iônicos de sais de fosfônio e amônio quaternários. Por fim, acredita-se que deva existir um valor de salinidade ótimo para aplicação de cada inibidor cinético e para cada cenário específico de aplicação em campo, capaz de maximizar o potencial sinérgico sem causar sua inativação, porém foram encontrados poucos trabalhos que estudassem este tópico em específico.

5.2 SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

Sugestões para estudos futuros, conforme adiantado em parágrafos anteriores, incluem:

- a) obtenção de dados experimentais de equilíbrio de sistemas binários metano-etano e metano-CO₂, principalmente para concentrações de NaCl próximas da saturação;
- b) o aprimoramento dos modelos de equilíbrio utilizados, considerando fatores como a solubilidade da fase gás em água e liquefação e ionização de CO₂;
- c) teste de inibidores cinéticos com alto ponto de névoa variando-se a concentração de sal em solução para obtenção de valor ótimo/máximo de salinidade que podem ser aplicados;
- d) extensão deste mesmo estudo para inibidores de baixa dosagem do tipo antiaglomerantes, visto que são compatíveis em condições de exploração em águas profundas, conforme abordado na Seção 2.5.

REFERÊNCIAS

ADISASMITO, S.; FRANK, R. J.; SLOAN JR, E. D. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures. **J. Chem. Eng**, v.36, p. 68–71, 1991.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, A. **Estudo sobre o Aproveitamento do Gás Natural do Pré-Sal**, mar. 2020.

AHMADI, M. A.; BAHADORI, A. Gas Hydrates. In: **Fluid Phase Behavior for Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs**. Elsevier Inc., 2017. p. 405–444.

AL-EISA, R. M. et al. Kinetic Hydrate Inhibitors for Natural Gas Fields: Rational Design and Experimental Development. **Saude Aramco Journal of Technology**, 2015.

ANDERSON, R. et al. **Binary ethanol–methane clathrate hydrate formation in the system CH₄-C₂H₅OH–H₂O: Experimental data and thermodynamic modelling**. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH). **Anais...**Vancouver: jul. 2008

AREGBE, A. G. Gas Hydrate—Properties, Formation and Benefits. **Open Journal of Yangtze Oil and Gas**, v. 02, n. 01, p. 27–44, 2017.

ARJMANDI, M.; REN, S. R.; TOHIDI, B. **Anti-agglomerant and synergism effect of quaternary ammonium zwitterions**. 5th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 5). **Anais...**Trondheim: jun. 2005.

AZARINEZHAD, R. et al. **HYDRAFLOW: A Multiphase Cold Flow Technology for Offshore Flow Assurance Challenges**. 2008 Offshore Technology Conference. **Anais...**Houston: 5 maio 2008. . Acesso em: 28 maio. 2022.

BAI, Y.; BAI, Q. **Subsea Engineering Handbook**. 1. ed. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2012.

COLLE, K. S.; OELFKE, R. H.; KELLAND, M. A. **Method for Inhibiting Hydrate Formation**. Estados Unidos, 23 fev. 1999.

DA COSTA, I. V. L. et al. Geo.: Gas production in offshore reservoirs in Brazil's pre-salt region. **Green Energy and Technology**, p. 617–629, 2016.

DARABOINA, N.; MALMOS, C.; VON SOLMS, N. Synergistic kinetic inhibition of natural gas hydrate formation. **Fuel**, v. 108, p. 749–757, 2013.

DE OLIVEIRA, I. A. et al. Phase Equilibria Data and Thermodynamic Analysis for Liquid-Hydrate-Vapor (LHV) with High Ethanol Concentrations. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 65, n. 2, p. 349–359, 13 fev. 2020.

DEKA, B. et al. **Quantum Dots: Low-Dosage Hydrate Inhibitors for Deep Water Flow Assurance**. Offshore Technology Conference. **Anais...Houston**: maio 2020.

DEL VILLANO, L.; KOMMEDAL, R.; KELLAND, M. A. Class of kinetic hydrate inhibitors with good biodegradability. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 5, p. 3143–3149, set. 2008.

DELROISSE, H. et al. **Evaluation of the Performance of a New Biodegradable AA-LDHI in Cyclopentane Hydrate and CH₄/C₃H₈ Gas Hydrate Systems**. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. **Anais...Manama**: 15 mar. 2019.

DENNIEL, S.; PERRIN, J.; FELIX-HENRY, A. **Review of Flow Assurance Solutions for Deepwater Fields**. Offshore Technology Conference. **Anais...Houston**: maio 2004.

DIAS, N. P.; DREXLER, S.; BALBINO, T. A. **Efeito da salinidade da água de formação nas interações fluido-fluido para aplicações em EOR no cenário do pré-sal brasileiro**. 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. **Anais...2009**.

DU, J. et al. Experiments and prediction of phase equilibrium conditions for methane hydrate formation in the NaCl, CaCl₂, MgCl₂ electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 479, p. 1–8, 15 jan. 2019.

DUONG-LY, K. C.; GABELLI, S. B. Salting out of proteins using ammonium sulfate precipitation. In: **Methods in Enzymology**. Academic Press Inc., 2014. v. 541p. 85–94.

GAO, G. et al. A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of Peng-Robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 74, p. 85–93, 1992.

HU, S.; KOH, C. A. CH₄/C₂H₆ gas hydrate interparticle interactions in the presence of anti-agglomerants and salinity. **Fuel**, v. 269, 1 jun. 2020.

HU, Y.; LEE, B. R.; SUM, A. K. Universal correlation for gas hydrates suppression temperature of inhibited systems: I. Single salts. **AIChE Journal**, v. 63, n. 11, p. 5111–5124, 1 nov. 2017.

HU, Y.; LEE, B. R.; SUM, A. K. Universal correlation for gas hydrates suppression temperature of inhibited systems: II. Mixed salts and structure type. **AIChE Journal**, v. 64, n. 6, p. 2240–2250, 1 jun. 2018.

KE, W.; CHEN, D. A short review on natural gas hydrate, kinetic hydrate inhibitors and inhibitor synergists. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Chemical Industry Press, 1 set. 2019.

KELLAND, M. A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 825–847, maio 2006.

KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. 2^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.

KELLAND, M. A. Additives for Kinetic Hydrate Inhibitor Formulations to Avoid Polymer Fouling at High Injection Temperatures: Part 1. A Review of Possible Methods. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 3, p. 2643–2653, 19 mar. 2020.

KELLAND, M. A.; NJAU, J. S. Additives for Kinetic Hydrate Inhibitor Formulations to Avoid Polymer Fouling at High Injection Temperatures: Part 2 - Experimental Studies with Denaturants, Osmolytes, Ionic Liquids, and Surfactants. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 4, p. 4544–4553, 16 abr. 2020.

KLOMP, U. C.; MEHTA, A. P. **Validation of Kinetic Inhibitors for Sour Gas Fields**. IPTC 2007: International Petroleum Technology Conference. **Anais...**European Association of Geoscientists & Engineers, 4 dez. 2007.

KOBAYASHI; R. Gas hydrate formation with brine and ethanol solutions. **Proc. 30th Ann. Convention Natural Gasoline Assoc. Amer**, p. 27–31, 1951.

KOH, C. A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. **Chemical Society Reviews**, v. 31, n. 3, p. 157–167, 2002.

KWATERSKI, M.; HERRI, J.-M. Modelling of gas clathrate hydrate equilibria using the electrolyte non-random two-liquid (eNRTL) model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 371, p. 22–40, 2014.

LIM, V. W. S. et al. The delay of gas hydrate formation by kinetic inhibitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 411, 1 maio 2021.

LIU, W. et al. Research on flow assurance of deepwater submarine natural gas pipelines: Hydrate prediction and prevention. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 61, p. 130–146, 1 set. 2019.

MAEKAWA, T. Equilibrium conditions for gas hydrates of methane and ethane mixtures in pure water and sodium chloride solution. **Geochemical Journal**, v. 35, p. 59, 2001.

MAGNUSSON, C. D.; KELLAND, M. A. Study on the synergistic properties of quaternary phosphonium bromide salts with N-vinylcaprolactam based kinetic hydrate inhibitor polymers. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 11, p. 6803–6810, 20 nov. 2014.

MEHTA, A. P.; KLOMP, U. C. **An industry perspective on the state of the art of hydrates management**. 5th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 5). **Anais...**Trondheim: jun. 2005.

MU, L.; VON SOLMS, N. Inhibition of natural gas hydrate in the system containing salts and crude oil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 188, 1 maio 2020.

MUNCK, J.; SKJOLD-JORGENSEN, S.; RASMUSSEN, P. Computations of the formation of gas hydrates. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 10, p. 2661–2612, 1988.

MUSA, O. et al. **Non-homopolymers Exhibiting Gas Hydrate, Salt Tolerance and High Cloud Point**, 26 abr. 2012.

NASIR, Q.; SULEMAN, H.; ELSHEIKH, Y. A. A review on the role and impact of various additives as promoters/ inhibitors for gas hydrate formation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 76, 18 fev. 2020.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6. ed. São Paulo: Artmed, 2014.

PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop**, v. 11, n. 1, p. 26–35, 1972.

REE, L. H. S. et al. Systematic Study of Polyglyoxylamides as Powerful, High-Cloud-Point Kinetic Hydrate Inhibitors. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 3, p. 2067–2075, 21 mar. 2019.

SAITO, S.; MARSHALL, D. R.; KOBAYASHI, R. Hydrates at High Pressures: Part II. Application of Statistical Mechanics to the Study of the Hydrates of Methane, Argon, and Nitrogen. **A.I.Ch.E Journal**, p. 734–740, set. 1964.

SEMENOV, A. P. et al. The pursuit of a more powerful thermodynamic hydrate inhibitor than methanol. Dimethyl sulfoxide as a case study. **Chemical Engineering Journal**, v. 423, 1 nov. 2021.

SHARIFI, H. et al. Kinetic inhibition of natural gas hydrates in saline solutions and heptane. **Fuel**, v. 117, n. PART A, p. 109–117, 2014a.

SHARIFI, H. et al. Insights into the behavior of biological clathrate hydrate inhibitors in aqueous saline solutions. **Crystal Growth and Design**, v. 14, n. 6, p. 2923–2930, 4 jun. 2014b.

SHARIFI, H. et al. **Evaluation of kinetic hydrate inhibitors in saline solutions and n-heptane**. 8th International Conference on Gas Hydrates. **Anais...**Beijing: jul. 2014c.

SHARIFI, H.; HATZIKIRIAKOS, S. G.; ENGLEZOS, P. Rheological evaluation of kinetic hydrate inhibitors in NaCl/n-heptane solutions. **AIChE Journal**, v. 60, n. 7, p. 2654–2659, 2014.

SINGH, A.; SURI, A. Review of Kinetic Hydrate Inhibitors Based on Cyclic Amides and Effect of Various Synergists. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 19, p. 15301–15338, 7 out. 2021.

SINHA, R.; KHARE, S. K. Protective role of salt in catalysis and maintaining structure of halophilic proteins against denaturation. **Frontiers in Microbiology**, v. 5, n. 165, 9 abr. 2014.

SLOAN, E. D. et al. Structural transitions in methane + ethane gas hydrates Part I: upper transition point and applications. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5763–5771, 2000.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3ª Ed ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2016.

SUBRAMANIAN, S. et al. Evidence of structure II hydrate formation from methane-ethane mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 1981–1999, 2000.

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

VAN DER WAALS, J. H.; PLATTEEUW, J. C. CLATHRATE SOLUTIONS. In: PRIGOGINE, I. (Ed.). **Advance in Chemical Physics**. Amsterdam: John Wiley & Sons, Inc, 1958. v. 2p. 1–57.

WALKER, V. K. et al. Antifreeze proteins as gas hydrate inhibitors. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 93, n. 8, p. 839–849, 3 fev. 2015.

WEBBER, P. et al. **Continuous Anti-Agglomerant LDHI Application For Deepwater Subsea Tieback: A Study on Water Quality and Low Water Cut Scenarios**. Offshore Technology Conference. **Anais...**Houston: maio 2012.

WU, X. A Special Focus on Formation Damage in Offshore and Deepwater Reservoirs. In: **Formation Damage during Improved Oil Recovery: Fundamentals and Applications**. Elsevier, 2018. p. 417–446.

XU, C. G.; LI, X. SEN. Research progress on methane production from natural gas hydrates. **RSC Advances**, v. 5, n. 67, p. 54672–54699, 2015.

YIN, Z. et al. **A review of gas hydrate growth kinetic models** **Chemical Engineering Journal** Elsevier B.V., 15 jun. 2018.

ZAPAROLLI, D. Produção mais eficaz no pré-sal: Nova técnica poderá facilitar o escoamento de petróleo e gás natural dos poços de petróleo para as plataformas. **Revista Pesquisa FAPESP**, p. 78–79, maio 2021.

ZHANG, Q. et al. Amine N-Oxide Kinetic Hydrate Inhibitor Polymers for High-Salinity Applications. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 5, p. 6298–6305, 21 maio 2020.

ZHANG, Q. et al. N-Oxide Polyethers as Kinetic Hydrate Inhibitors: Side Chain Ring Size Makes the Difference. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 5, p. 4067–4074, 4 mar. 2021.

ZHANG, Q.; KELLAND, M. A. A new investigation of polymaleamides as kinetic hydrate inhibitors – Improved performance and compatibility with high salinity brines. **Chemical Engineering Science**, v. 241, 21 set. 2021.

ZHAO, X. et al. Synergism of thermodynamic hydrate inhibitors on the performance of poly (vinyl pyrrolidone) in deepwater drilling fluid. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 23, p. 47–54, 1 mar. 2015.

ZHENG, R. et al. Phase behavior of high-pressure CH₄-CO₂ hydrates in NaCl solutions. **Fuel**, v. 280, 15 nov. 2020.