



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na
Indústria do Petróleo e Gás Natural**



**Análise Cinética e Termodinâmica da
Formação de Hidrato de THF**

Ingrid Azevedo de Oliveira

Projeto de Final de Curso

Orientador(es)

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

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

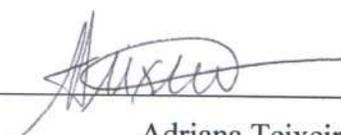
Agosto de 2015

ANÁLISE CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDRATO DE THF

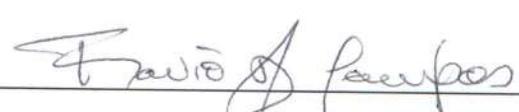
Ingrid Azevedo de Oliveira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e B combustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Engenharia de Petróleo.

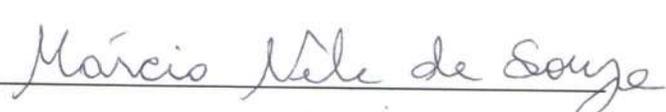
Aprovado por:



Adriana Teixeira, M.Sc.

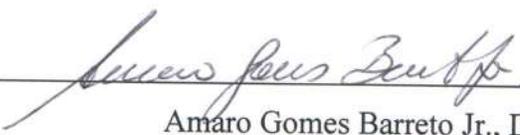


Flávio Barboza Campos, D.Sc.

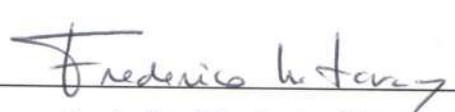


Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Orientado por:



Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.



Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2015

De Oliveira, Ingrid Azevedo.

Análise cinética e termodinâmica da formação de hidrato de THF/ Ingrid Azevedo de Oliveira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xcv, 95 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015. Orientador(es): Frederico Wanderley Tavares e Amaro Gomes Barreto Jr.

1. Termodinâmica. 2. Perfil cinético. 3. Hidrato de tetrahydrofurano. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Frederico Wanderley Tavares e Amaro Gomes Barreto Jr. I. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais por todo o amparo e por acreditarem
incontestavelmente em mim.

“O Planeta não precisa de mais pessoas bem-sucedidas. O planeta precisa desesperadamente de mais pacificadores, curadores, restauradores, contadores de histórias e amantes de todos os tipos.”

Dalai Lama

AGRADECIMENTOS

Toda minha gratidão a melhor companhia que tive durante esse trabalho, Deus.

Aos meus familiares que me apoiaram e motivaram em todos os momentos, sendo sempre a minha segurança.

Aos meus amigos por todas as orações e palavras de incentivo e por acreditarem sempre em mim.

Aos meus orientadores pelo suporte, compreensão e todo o amparo necessário na produção desse trabalho.

A todos que trabalham nos laboratórios ATOMS e NQTR da UFRJ pelo auxílio.

Aos meus amigos da Escola de Química pelo companheirismo.

Ao apoio da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Engenharia de Petróleo.

ANÁLISE CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDRATO DE THF

Ingrid Azevedo de Oliveira

Agosto, 2015

Orientadores: Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

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

Nome do Grau: Engenheira Química

Nome da Ênfase: Engenharia de Petróleo

RESUMO

Hidratos de gás natural ou de compostos orgânicos voláteis são sólidos cristalinos resultantes do aprisionamento dessas moléculas em cavidades formadas por moléculas de água devido à interações hidrofóbicas. O processo de formação de hidratos ocorre em condições de baixas temperaturas e pressões elevadas. Condições usualmente encontradas em dutos de processamento e transporte de óleo e gás *offshore*.

A formação dessas estruturas cristalinas em linhas de produção pode resultar nos *bloqueios*, principalmente durante as paradas inerentes a produção, tornando relevante o conhecimento desse mecanismo para a indústria de petróleo e gás. O processo de formação de hidratos ocorre em três etapas fundamentais: nucleação, crescimento e aglomeração/quebra.

Além dos métodos físicos tradicionais como aquecimento elétrico, outras propostas de inibição são aplicadas na indústria. A inibição termodinâmica da formação

de hidratos é feita através da adição de espécies químicas como etanol, metanol e monoetilenoglicol (MEG). Estes compostos alteram a solubilidade dos hidrocarbonetos em água e a atividade da água, alterando assim a curva de equilíbrio termodinâmico dos hidratos.

Alternativamente, a inibição cinética tem apresentado potencial aplicação em casos específicos. A adição de um composto chamado *LDHI (Low Dosage Hydrate Inhibitor)*, que altera as propriedades da interface hidrato-água, modifica a dinâmica do processo de formação. Dentre os LDHI os compostos *KHI (Kinect Hydrates Inhibitor)*, atrasam a nucleação e/ou reduzem a taxa de crescimento. Enquanto os compostos antiaglomerantes (AA), surfactantes de baixo peso molecular, atuam na etapa de aglomeração.

Conhecidas as necessidades operacionais de garantia de escoamento nos poços de exploração de óleo e gás, esse trabalho tem o objetivo de analisar o comportamento de sistemas de formação de hidrato de THF a pressão atmosférica. Estuda-se aqui uma formulação termodinâmica e o monitoramento, em tempo real, da formação dos cristais de hidratos e/ou gelo em diferentes condições operacionais. Apresenta-se uma avaliação qualitativa das condições de equilíbrio, dinâmica e propriedades da formação de hidratos de THF em fase líquida.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Petroleum Engineering.

THERMODYNAMIC AND KINETIC OF THE HYDRATE FORMATION

Ingrid Azevedo de Oliveira

August, 2015

Supervisors: Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc

Nome do Grau: Chemical Engineer

Nome da Ênfase: Petroleum Engineering

ABSTRACT

Natural gas (or volatile organic compounds) hydrates are crystalline solids resulting from the caging of these molecules in cavities formed by water molecules due to hydrophobic interactions. The process of hydrates formation occurs under conditions of low temperatures and high pressures. Conditions are usually found in the oil and gas transportation and processing pipelines offshore.

The formation of these crystal structures on production lines may result in pluggings, especially during inherent production stoppages, making the knowledge of hydrate formation relevant for the oil and gas industry. The literature describes the hydrates formation in three fundamental steps: nucleation, growth and agglomeration / breakage.

In addition to the traditional physical methods such as electric heating, other inhibition processes are applied in industry. Thermodynamic inhibition of hydrate formation is done by the addition of chemical compounds like ethanol, methanol and monoethylene glycol (MEG). These compounds change hydrocarbon solubility in water and the water activity, changing the hydrate stability zone.

Alternatively, the kinetics inhibition has shown potential application in special cases. Through the use of LDHI (Low Dosage Hydrate Inhibitor), compounds that change water-hydrate interface properties, the dynamics of hydrate formation can be altered. The compounds namely KHI (Kinect Hydrates Inhibitor) delay nucleation and/or reduce growth rate. Antiagglomerants, surfactants of low molecular weight, act in the stage of agglomeration.

Known the operational requirements for flow assurance in the oil and gas pipeline, this work has the objective of analyzing the formation of THF hydrate at atmospheric pressure. We study a thermodynamic formulation and the experimental hydrate formation, through real-time monitoring, of crystals (either hydrate or ice) in different operational conditions. Analyses made it possible to evaluate qualitatively the conditions of equilibrium, dynamics and properties of the THF hydrate formation in liquid phase.

ÍNDICE

Introdução.....	1
Capítulo I – Hidratos: formação e interferência na garantia de escoamento.....	4
I.1 – Hidrato.....	4
I.1.1 – Características e estruturas.....	4
I.1.2 – Hidrato de THF.....	5
I.2 – Formação.....	6
I.2.1 – Aspectos dos mecanismos cinéticos de formação de hidratos.....	8
I.2.2 – Aspectos termodinâmicos.....	9
I.3 – Garantia de escoamento.	10
II.3.1 – Interferência da formação de hidratos em dutos.....	10
II.3.2 – Mecanismos de prevenção.....	11
Capítulo II – Monitoramento da formação de hidratos.....	13
II.1 – Técnicas de monitoramento.....	14
II.1.1–FBRM (<i>Focused Beam Reflectance Measurements</i>).....	15
II.1.2 – PVM (<i>Particle Vision Microscope</i>).....	17
II.1.3 – Master View.....	19
Capítulo III – Metodologia.....	22
III.1 – Avaliação das condições de equilíbrio termodinâmico.....	22
III.1.1 – Calculo de equilíbrio.....	22
III.1.1.1 – Calculo de <i>flash</i>	23
III.1.1.2 – Diagrama T-x do equilíbrio líquido-vapor.....	24
III.1.1.3 – Diagrama T-x do equilíbrio líquido-hidrato.....	24
III.1.2 – Modelo termodinâmico utilizado em cada fase.....	25
III.1.2.1 – Fase vapor.....	25
III.1.2.2 – Fase líquida.....	26
III.1.2.3 – Fase hidrato.....	27
III.2 – Avaliação cinética da formação de hidratos.....	30
III.2.1 – Materiais.....	30
III.2.2 – Aparato experimental.....	32
III.2.3 – Descrição do procedimento experimental.....	31
III.2.3.1 – Sistemas não emulsionados.....	32

III.2.3.2 – Sistema emulsionado de água em óleo.....	33
Capítulo IV- Resultados e discussões.....	33
IV.1 – Análise termodinâmica, curvas de equilíbrios a pressão constante.....	33
IV.1.1 – Equilíbrio líquido-vapor THF/água.....	34
IV.1.2 – Termodinâmica da formação de hidrato de THF.....	35
IV.2 – Análise do comportamento cinético da formação de hidratos.....	37
IV.2.2 – Sistema não emulsionado.....	37
IV.2.2.1 – Perfis dinâmicos de temperatura de sistemas sem fase óleo.....	37
IV.2.2.2 – Perfis dinâmicos de temperatura de sistemas contendo fase óleo.....	39
IV.2.3 – Formação de hidratos em emulsões de água em óleo.....	43
IV.2.3.1 – Perfil dinâmico de temperatura.....	45
IV.2.3.2 – Perfis dinâmicos de distribuição de tamanho de cordas (DTC).....	48
IV.2.3.3 – Formação de cristais: comparação entre técnicas de detecção.....	51
Capítulo V – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	52
V.1 – Conclusões da modelagem termodinâmica.....	52
V.2 – Conclusões da cinética de formação: medidas experimentais.....	53
Referências Bibliográficas.....	54
Apêndice A1 – Testes das técnicas com padrões de PMMA.....	60
Apêndice A2 – Replicas Experimentais.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas de hidratos. SLOAN <i>et al.</i> , 2008.....	5
Figura 2 - Mecânismo de formação de clatratos por variação de pressão e temperatura, SLOAN <i>et al.</i> (2008).	8
Figura 3 - Perfil típico de linha <i>offshore</i> e curva de formação de hidrato (Ballard, 2004).....	11
Figura 4 - Típica variação de temperatura e pressão em linha de produção <i>offshore</i> com região de formação de hidrato para diferentes teores de metanol. Sloan (2008).	12
Figura 5 - Sonda da técnica de retroespalhamento por feixe de laser focalizado (FBRM) e medição do tamanho de corda da partícula a partir da técnica de FBRM. Mettler Toledo (2006).	15
Figura 6 - Interface do Software iC-FBRM. (Ferreira, 2009).	16
Figura 7 - Sonda de captação de imagem microscópica de partículas (PVM). Mettler Toledo (2007).	17
Figura 8 - Interface do software Lasentec Particle Vision Microscope, PVM Technology®	18
Figura 9 – Interface do Software Lasentec PVM Stat Acquisition 6.0™	19
Figura 10 - Imagem ilustrativa do aparato para a técnica de análise de imagem. Silva <i>et al.</i> , 2013.	20
Figura 11 - Interface do software Master-view desenvolvido pelo NQTR (IQ-UFRJ).....	21
Figura 12 - Diagrama T-x do equilíbrio líquido-hidrato a 101,3 kPa (Strobel <i>et al.</i> , 2009). A curva sólida foi calculada pelo CSMGem (Sloan, 2008).	24
Figura 13 - Estrutura da mistura de mono e di rhaminolipid.	30
Figura 14 - Aparato experimental utilizado no NQTR (IQ-UFRJ). Do lado esquerdo da figura está o reator Easy Max e os equipamentos do FBRM e PVM. Ao lado direito evidencia-se o reator Easy Max com a webcam do Master View e as sondas do FBRM e PVM alocadas.	31
Figura 15 - Diagrama T-x do equilíbrio líquido-vapor de THF e água. Os pontos são dados experimentais de Gmehling e Onken (1977) e as curvas são calculadas.	34

Figura 16 - Diagrama T-x do equilíbrio líquido-hidrato de THF e água. ...	36
Figura 17 - Perfis de temperatura para sistemas de gelo e hidrato de THF a 500 rpm.....	38
Figura 18 - Imagem da formação de gelo.	38
Figura 19 - Imagem da formação de hidrato de THF.	39
Figura 20 - Perfil de temperatura da formação de hidrato de THF em um sistema com água e isooctano a 300 rpm.	40
Figura 21 - Perfis de temperatura da formação de gelo e hidrato de THF em sistemas com isooctano e água variando a rotação inicial de 200 rpm para 500 rpm.	41
Figura 22 - Perfis de temperatura da formação de gelo e hidrato de THF em sistema com água e n-heptano, 500 rpm.....	42
Figura 23 - Imagem da formação de hidrato de THF em sistema de água e n-heptano.	43
Figura 24 - Imagens da emulsão de água em óleo na presença de THF.	44
Figura 25 - Imagens da emulsão de água em óleo sem THF.....	44
Figura 26 - Perfil de temperatura da formação de hidrato de THF do sistema emulsionado com marcações dos instantes descritos.....	45
Figura 27 - Imagens do sistema de formação de hidrato de THF em emulsão de água em óleo nos instantes descritos.	46
Figura 28 - Perfil de temperatura da formação gelo do sistema emulsionado.	47
Figura 29 - Imagens após formação de gelo no sistema emulsionado.....	47
Figura 30 – Perfis de quatro faixas de DTC da formação de hidrato de THF no sistema emulsionado a 500 rpm.	48
Figura 31 - Perfis de na faixa de 15-50 μm de DTC da formação de hidrato de THF e gelo no sistema emulsionado a 500 rpm.....	49
Figura 32 - Perfis na faixa de 50-150 μm de DTC da formação de hidrato de THF e gelo no sistema emulsionado a 500 rpm.	50
Figura 33 - Acompanhamento dos perfis de temperatura, RGB e DTC média no tempo da formação de hidrato de THF no sistema emulsionado.	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros adimensionais binários do modelo NRTL. Bolas <i>et al.</i>, 2009.....	29
Tabela 2 - Parâmetros do Potencial de Kihara. Yoon, 2012.....	31

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
A_p	Parâmetro atrativo para equação de estado cúbica	MLT^{-2}
\hat{A}_i	Parâmetro atrativo parcial molar	MLT^{-2}
A	Primeiro coeficiente adimensional de temperatura do modelo NRTL	-
a	Atividade	-
a_m	Diâmetro molecular de Kihara	-
B_p	Parâmetro de co-volume para equação de estado cúbica	L^3
\hat{B}_i	Parâmetro de co-volume parcial molar	L^3
B	Segundo coeficiente adimensional de temperatura do modelo NRTL	-
C	Terceiro coeficiente adimensional de temperatura do modelo NRTL	-
CL	Constante de Langmuir	$M^{-1}LT^2$
c_1	Primeiro coeficiente característico da equação de estado cúbica para substância pura	-
c_2	Segundo coeficiente característico da equação de estado cúbica para substância pura	-
f	Fugacidade	$ML^{-1}T^{-2}$
G	Energia livre de Gibbs em excesso, adimensional	-
h	Entalpia molar	$ML^2T^2N^{-1}$
K	Coefficiente de distribuição	-
k	Constante de Boltzmann	$ML^2T^2\theta^{-1}$

F	Número de fases	-
n	Número de mols de um componente	-
n_c	Número de componentes	-
P	Pressão	$ML^{-1}T^{-2}$
R	Constante universal dos gases	$ML^2T^{-2}\theta^{-1}N^{-1}$
R_{cell}	Raio da cavidade	L
T	Temperatura	θ
V	Volume	L^3
v	Volume molar	L^3N^{-1}
x	Fração molar de cada componente nas fases líquida ou hidrato	-
y	Fração molar de cada componente na fase vapor	-
z	Número de coordenação da cavidade	-

LETRAS GREGAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
α	Parâmetro adimensional de não-aleatoriedade do modelo NRTL	-
γ	Coefficiente de atividade	-
ε	Potencial mínimo de Kihara	ML^2T^{-2}
μ	Potencial químico em base molar	$ML^2T^{-2}N^{-1}$
ν	Razão das cavidades por molécula de água	-
σ	Parâmetro intermolecular de Kihara	L
ϕ	Coefficiente de fugacidade	-
Δ	Diferença de propriedades entre dois estados	-

SOBRESCRITOS

Símbolo

EL

GIP

H

L

PL

PW

V

0

Descrição

Estrutura do hidrato não ocupada

Gás ideal puro

Hidrato

Fase Líquida

Líquido puro

Água pura

Fase Vapor

Índice de referência

SUBSCRITOS

Símbolo

i

j

0

THF

sat

w

Descrição

Índice dos componentes

Índice das fases

Índice de referência

Tetrahidrofurano

Ponto de saturação

Água

Introdução

Hidratos de gás natural ou de compostos orgânicos voláteis são sólidos cristalinos formados pelo aprisionamento das moléculas que compõem o gás natural ou dos compostos orgânicos nas cavidades resultantes das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água do meio (interações hidrofóbicas). Ou seja, são estruturas que aprisionam moléculas apolares leves, conhecidas como clatratos. Essas estruturas se diferenciam tanto pelos seus arranjos com diferentes quantidades de moléculas de água em torno do hóspede, quanto pela quantidade de faces pentagonais e hexagonais, formando assim cavidades pequenas e grandes.

Estruturas de hidratos foram formadas e observadas pela primeira vez por Humphrey Davy em 1810, porém não havia relevância para os seus estudos até esses serem úteis à indústria. No início da década de 1930 Hammerschmidt descobriu que hidratos de gás natural eram os responsáveis pelas ocorrências de *plugging* nas linhas de gás natural. Desde então, diversos estudos experimentais e teóricos tentam avaliar as condições de pressão, temperatura e composição que resultam na formação, dissociação e inibição de hidratos.

O processo de formação de hidratos ocorre em condições de baixas temperaturas e pressões variadas; hidratos de gás natural são formados a pressões elevadas (0.1 MPa a 800 MPa), enquanto hidratos de compostos orgânicos leves geralmente são formados a pressão atmosférica. O tetrahidrofurano (THF), éter cíclico de completa miscibilidade aquosa, forma hidrato de estrutura sII a uma composição de 1:17 molar ou 19% em peso. Esse hidrato se forma a 4,4°C (277,55 K) a pressão atmosférica, o que o torna vantajoso como modelo para estudo de formação de hidratos, já que hidratos de gás natural normalmente se formam a elevadas pressões devido as moléculas do gás serem pouco solúveis em água.

As condições de formação de hidratos de gás natural são usualmente encontradas em dutos de escoamento de óleo e gás produzidos em unidades de extração de petróleo em águas profundas. A formação do hidrato de gás natural nessas unidades resulta, em muitos casos, nos *pluggings*, quando uma grande quantidade é formada e ocorre incrustação de hidratos nos dutos podendo levar a perda do poço.

Por essa razão, entre outras, a compreensão do mecanismo de formação e crescimento desse sólido cristalino vem sendo enfoque de muitos estudos (Devarakonda *et al.*, 1999), assim como a modelagem dos mesmos a fim de prever as condições de formação.

O processo de formação do hidrato é descrito por basicamente três etapas principais. A etapa de nucleação, na qual, após atingir as condições iniciais de pressão e temperatura da região de formação de hidrato, processo de indução causado pela solubilização do gás na fase aquosa e retardado por transferência de massa, as moléculas de água sofrem rearranjo (efeito hidrofóbico) e enclausuram o hospedeiro. Subseqüente, há o surgimento dos primeiros cristais de hidrato no meio (transferência de massa das substâncias nas suas fases fluidas para a fase sólida). A etapa de crescimento que ocorre pela formação preferencial sobre os cristais já formados e a etapa de aglomeração/quebra de partículas cristalinas já existentes no meio. Vale ressaltar que as etapas descritas ocorrem simultaneamente, dado que a barreira energética para a formação do primeiro cristal foi vencida.

Além dos métodos físicos tradicionais, como isolamento e aquecimento elétrico das linhas de produção, a inibição termodinâmica da formação de hidratos passou a ser amplamente estudada e é de grande interesse para a indústria do petróleo. Esta inibição é feita pela alteração da atividade da água e da solubilidade de hidrocarbonetos em água, adicionando-se espécies químicas como etanol, metanol e monoetileno glicol (MEG). Esses compostos químicos atuam deslocando a atividade da água e a curva de solubilidade dos hidrocarbonetos leves, alterando as condições de pressão e temperatura para a formação de hidratos. Isso ocorre pela modificação das interações hidrofóbicas, pois a reorganização das moléculas de água é facilitada na presença de orgânicos polares, como etanol, metanol e MEG que realizam ligações de hidrogênio com as mesmas e, conseqüentemente, estabilizam-se em solução. Na presença de orgânicos apolares, que são hidrofóbicos, as moléculas de água tendem a se rearranjar para que as ligações de hidrogênio sejam realizadas apenas entre as próprias moléculas de água, facilitando a formação das gaiolas e, subseqüentemente, dos hidratos. O uso dessa estratégia demanda a injeção de inibidores em grandes volumes, o que torna a produção em alguns casos inviável, pelo encarecimento do processo de produção de óleo e gás.

Alternativamente, a inibição cinética tem apresentado grande potencial de aplicação, por meio do uso de *low dosage hydrate inhibitors (LDHI)*, ou seja, inibidores de baixa dosagem. Neste caso, são usados compostos poliméricos que interferem nas propriedades interfaciais hidrato-água. Estes compostos alteram as cinéticas correspondentes aos mecanismos de nucleação, crescimento e aglomeração, provocando aumento do tempo de indução, i.e., tempo transcorrido desde o instante no qual o sistema alcança a condição de supersaturação (não-equilíbrio) até a detecção da presença

de cristais. Uma classe de *LDHI* corresponde aos *Kinetic hydrate inhibitors (KHI)*, inibidores cinéticos de hidrato, que são eficazes em concentrações de 0,5 - 2% (em peso) e atuam atrasando a nucleação e/ou reduzindo a taxa de crescimento (Koh *et al.*, 2002). Embora a quantidade de inibidor necessária seja consideravelmente menor, comparado à inibição termodinâmica, ainda são raras as aplicações industriais (York *et al.*, 2008).

Outra classe de *LDHI* são os antiaglomerantes (AA), surfactantes de baixo peso molecular que não atuam na cinética de nucleação e/ou crescimento, mas no mecanismo de aglomeração permitindo o transporte de hidratos como suspensões (Li *et al.*, 2010). Eles não são reportados como inibidores cinéticos na literatura, porém são eficazes como inibidores de *pluggings* em condições de escoamento de fluidos subresfriados.

Técnicas de medida de distribuição de tamanhos de partículas foram usadas (Delahaye *et al.*, 2010) para o monitoramento da formação de hidratos, a fim de estudar a cinética do processo. O objetivo dessas análises foi quantificar a cinética de crescimento das partículas, inicialmente através da distribuição do tamanho de cordas (DTC), com o intuito de calcular as taxas de crescimento de cristais de hidrato (Delahaye *et al.*, 2010). A técnica de DTC, além de avaliar a eficiência de inibidores, pode ser utilizada juntamente com um dispositivo de observação microscópica em tempo real (Boxall *et al.*, 2008). Essas técnicas de análise de tamanho de partículas medem informações de sistemas de emulsões água em óleo. Neste caso, os inibidores de AA são importantes e a formação dos cristais ocorre dentro das gotículas de água (York e Firoozabadi, 2009).

Visando contribuir para o entendimento/monitoramento da formação de hidratos em condições de óleo dominante, que são relacionadas às necessidades operacionais de garantia de escoamento na exploração de petróleo e gás, pretende-se, nesse trabalho, estudar a formação de hidrato de THF em água a pressão atmosférica. Duas linhas de atuação foram trilhadas: a modelagem termodinâmica, teórica-computacional, que descreve as condições de formação de hidrato de THF, e o estudo experimental relacionado com o monitoramento temporal da formação de hidrato.

Na parte experimental, três sistemas foram estudados: a) água e tetrahidrofurano (THF), b) água, composto orgânico (fase óleo) e THF e c) água, composto orgânico (fase óleo), surfactante (rhamnolipid) e THF. A formação de hidrato foi observada a partir da análise dos perfis de temperatura ao longo do tempo em cada sistema. Para o sistema ternário foram captadas imagens

microscópicas, além da medição da distribuição do tamanho de cordas (DTC) e da turbidez, a partir do uso de um aparato de análise de imagens desenvolvido no laboratório NQTR/IQ da UFRJ. Tais técnicas possibilitaram uma análise dinâmica qualitativa da formação de hidratos e aferição de suas propriedades.

Na linha de modelagem foram gerados diagramas de equilíbrio líquido-vapor do sistema THF e água e uma avaliação inicial do envelope de hidrato de THF através do programa de cálculo de flash multifásico desenvolvido no laboratório ATOMS da UFRJ. Por meio da implementação de um modelo de energia de Gibbs em excesso (NRTL) foi computado o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-hidrato do sistema de THF e água, que foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura.

Capítulo I – Hidratos: Formação e interferência na garantia de escoamento

I.1 – Hidrato

Hidratos são substâncias cristalinas conhecidas desde 1810, relevantes para a indústria de petróleo e gás devido à presença de água em correntes de gás natural ou óleo que ocasiona a formação dos mesmos.

I.1.1 – Características e estruturas

Hidratos são sólidos cristalinos, classificados como clatratos, estruturas de enclausuramento que não possuem estequiometria fixa (Ballard, 2002). O efeito hidrofóbico provoca ordenação das moléculas de água, formando cavidades que são estruturadas através de ligações de hidrogênio. Essas estruturas são sólidos cristalinos termodinamicamente estabilizados pela combinação entre o arranjo de moléculas de água orientadas para interagirem entre si por ligações de hidrogênio e pela presença do formador no interior das cavidades, interagindo por forças de van der Waals com a rede aquosa (Sloan, 2008).

A observação e conhecimento desses compostos começaram em 1810, porém somente com Hammerschmidt em 1934 seus estudos passaram a ser de interesse para a indústria do gás natural,

devido à ocorrência dos mesmos em linhas de produção. A partir de 1950, von Stackelberg *et al.* (1950) coletaram experimentos de difração de raio-X de cristais de hidrato e a interpretação desses levou a determinação das duas primeiras estruturas conhecida, estruturas I e II. E em 1987 Ripmeester *et al.* constatou a existência da terceira estrutura, estrutura H.

Estas estruturas cristalinas se diferenciam pelo tamanho das cavidades formadas e por diferentes quantidades de faces pentagonais e hexagonais a depender do tamanho e da estrutura da molécula enclausurada. A estrutura tipo I possui 2 conformações com 6 arranjos de 12 faces pentagonais e 2 faces hexagonais com as moléculas hóspedes envolta por 46 moléculas de água. Na estrutura tipo II se observam 16 conformações 8 arranjos de 12 faces pentagonais e 4 faces hexagonais com 136 moléculas de água enclausurando as moléculas hóspedes. E na estrutura tipo H há 2 conformações com um único arranjo de 12 faces pentagonais e 8 faces hexagonais com um total de 34 moléculas de água. Todas as estruturas observadas são modificações de um poliedro de 12 faces pentagonais, estrutura observada quando há formação de gelo, como ilustra a Figura 1.

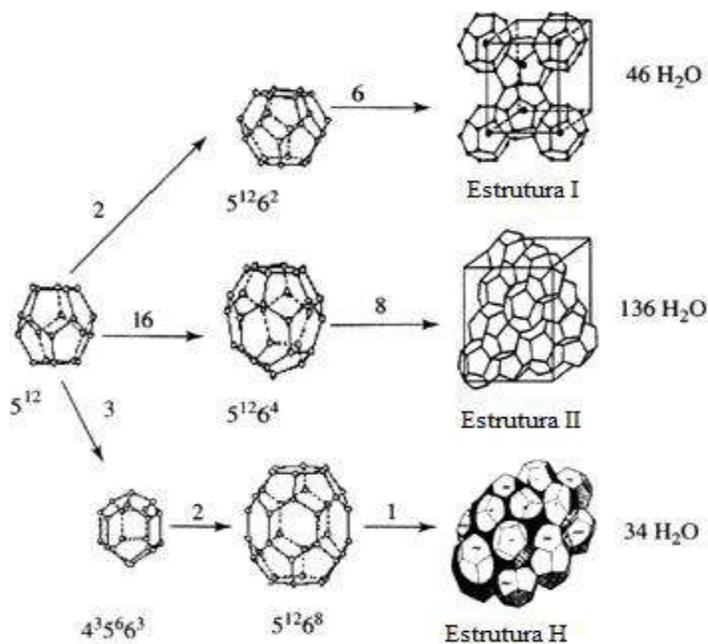


Figura 1 - Estruturas de hidratos. SLOAN *et al.*, 2008.

I.1.2 – Hidrato de THF

Tetrahidrofurano (THF) é um éter cíclico volátil de alta miscibilidade em água, que forma azeótropo de mínimo a 64°C com 6,7% em peso de água (Xu, 2006). O hidrato de THF possui estrutura II com ocupação das cavidades grandes da rede de água devido ao tamanho molecular do THF (Makino, 2005). Em sistemas contendo somente água e THF, a formação ocorre na composição de 19% em peso, nas condições de 4,4°C (277,55 K) a 1 atm. Este sistema é amplamente utilizado como modelo para estudos de formação e dissociação de hidratos, devido a sua maior simplicidade em relação aos hidratos de gás natural, cuja formação ocorre a pressões elevadas devido à baixa solubilidade em água. (Devarakonda, 1999).

Além da formação de hidrato de THF ser facilitada, a compreensão do seu sistema é de interesse devido ao uso do tetrahidrofurano como aditivo para formação de hidratos de gás, como no caso do hidrato de H₂. O hidrato binário de H₂/THF é estabilizado a pressões menores do que as necessárias para formar o hidrato só de H₂ (Strobel, 2009). Esta mesma ideia pode ser explorada na remoção de CO₂ (Kand and Lee, 2000) entre outros. Outro aspecto importante é a similaridade da condutividade térmica do hidrato de THF com a do hidrato de metano, observada por Waite *et al.* (2005) em temperaturas inferiores a -7,5°C. Neste sentido, a sua atuação como promotor possibilita a redução das pressões de armazenamento de hidrogênio e dos sistemas de separação de gás. Além disto, sua similaridade com hidratos de outros hóspedes e a facilidade experimental da sua formação fazem com que a literatura explore sua utilização em diversos casos (Sloan, 2008).

I.2 – Formação

Para a compreensão do processo de formação de hidratos, a literatura o particiona em três fenômenos fundamentais: a nucleação, homogênea e heterogênea; o crescimento, que pode ser controlado pelo transporte de massa e calor; e a aglomeração/quebra resultante das interações dos cristais existentes no meio. Segundo Sloan (2008) a compreensão da formação de sistemas de água e gás subresfriados envolve fundamentalmente o conhecimento: a) das propriedades da água subresfriada; b) da solubilidade de hidrocarbonetos em água e; c) da teoria básica da nucleação do gelo que tem sua cinética de nucleação similar a do hidrato.

A partir desses fatores, Sloan (2008) descreveu o processo de um procedimento de formação, segundo o esquema representado na Figura 2, em um sistema fechado. No ponto A o sistema se encontra em condição de subsaturação, no qual P, T e número de mols de formador e

de água são especificados. A partir deste ponto, o sistema é resfriado lentamente. O ponto B indica o ponto de supersaturação correspondente ao início da formação de hidrato. Nesta condição, espontaneamente a pressão sofre um decréscimo, decorrente do consumo de formador solubilizado na fase líquida, alcançando o ponto C. O ponto C está próximo da curva de equilíbrio. Como a passagem do ponto B para o ponto C é causada por um fenômeno exotérmico, a depender do aparato experimental empregado, pode ser observado um aumento da temperatura do meio (não mostrado na Figura 2).

A partir do ponto C, é indicado na Figura 2 o aquecimento do sistema para promover a dissociação do hidrato. O sistema alcança um ponto no qual o início da dissociação do hidrato ocorre; a partir dele, a pressão aumenta devido à liberação de formador para a fase líquida até alcançar o ponto D. Neste ponto todo o hidrato formado está dissociado, revelando um ponto pertencente à curva de equilíbrio do hidrato do sistema em questão.

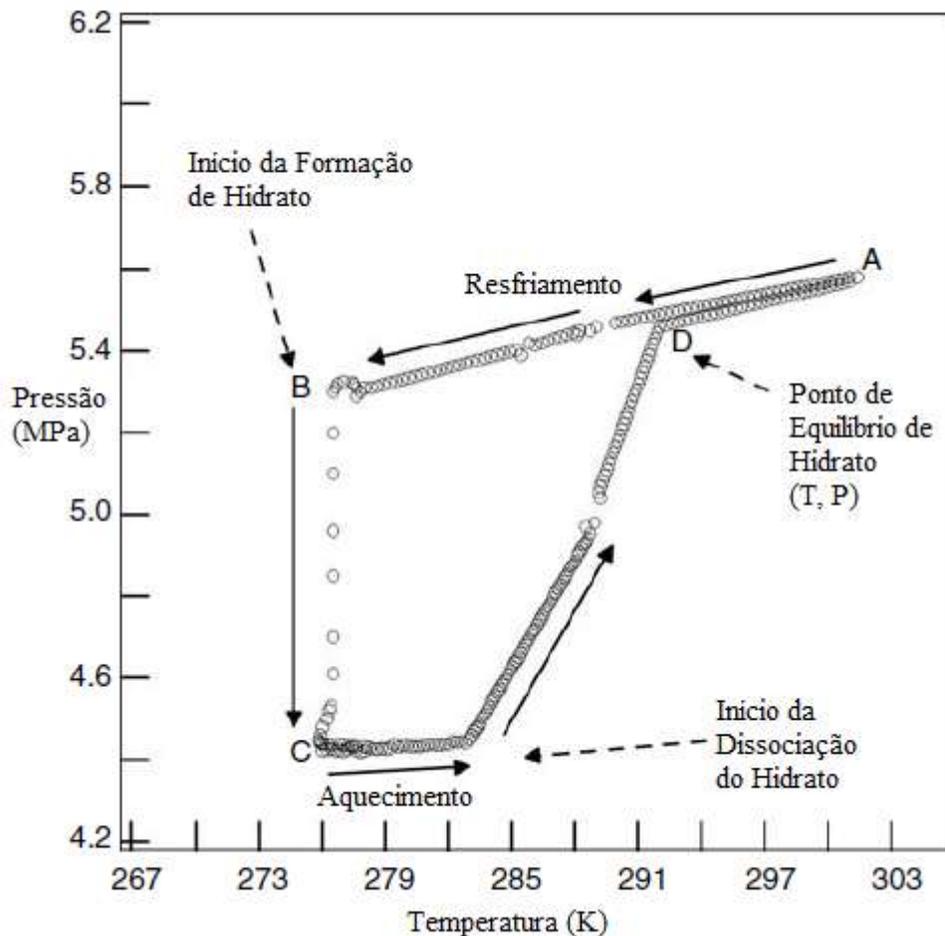


Figura 2 - Mecânismo de formação de clatratos por variação de pressão e temperatura, SLOAN *et al.*(2008).

I.2.1 – Aspectos dos mecanismos cinéticos de formação de hidratos

A literatura não dispõe de um grande número de estudos sobre a cinética de formação de hidratos, embora o entendimento da mesma seja de grande relevância para a produção de gás natural, óleo e instalações de processamento. Segundo Sloan (2008), a complexidade da modelagem cinética está no fato de que diversos fatores são essenciais na consideração da força motriz que descreverá a velocidade de formação de hidratos.

A preferência pela descrição da etapa de crescimento é resultado do efeito estocástico da nucleação, que controla a cinética durante o período de indução. Embora o estudo cinético da formação de hidratos deva incluir tanto a etapa de nucleação quanto a de crescimento, atualmente o esforço tem estado na descrição da etapa de crescimento pela sua menor complexidade. Esses estudos começaram em 1968 com Glew e Haggert, que levantaram dados experimentais dos quais concluíram que a formação de hidratos é um processo exotérmico e modelaram a taxa de crescimento proporcionalmente à diferença entre a temperatura do reator e do banho termoeletrônico.

Vysniauskas e Bishnoi (1982, 1983) levantaram perfis experimentais cinéticos do volume de gás consumido na formação em diferentes taxas de agitação. Os autores usaram tanto metano e etano puros, quanto a mistura destes gases. Estes dados foram utilizados na modelagem de Englezos (1987), que vislumbra descrever o processo de formação como um todo (nucleação e crescimento). Por esse motivo, a sua modelagem baseou-se na teoria de cristalização, utilizando-se da cinética de cristalização para descrever a etapa de crescimento. O modelo da teoria do duplo filme foi aplicado à etapa de transferência de massa, estabelecendo-se que a nucleação e o crescimento ocorrem preferencialmente na interface água-gás, ponto de maior supersaturação. Neste caso, foi definida então a força motriz como a diferença entre a fugacidade do gás dissolvido e a fugacidade no equilíbrio trifásico.

Outros trabalhos como o de Herri *et al.*(1999) realizaram medições de distribuição do tamanho dos cristais com técnica de dispersão de luz em condições de pressão e agitação constantes. Os dados experimentais mostraram que a cinética de formação do hidrato de metano

dependia fortemente da taxa de agitação, que deveria ser considerada na modelagem. Mohan e Myerson (2002) adotaram um modelo de lei de potência empírico em relação às atividades do formador de hidratos na água para descrever a taxa de crescimento dos cristais. Avaliaram a força motriz abordada no processo de cristalização, sob um ponto de vista termodinâmico, e combinaram com o modelo de crescimento de cristal de Burton-Cabrera-Frank, a fim de simplificar o modelo a um parâmetro. Dentre os estudos mais recentes Foroozesh *et al.*(2014) aplicou ferramentas de inteligência artificial como rede neural artificial e sistema de inferência Neuro-Fuzzy adaptativo, relacionando a taxa de crescimento dos cristais com a temperatura e a pressão a partir de dados experimentais.

I.2.2 – Aspectos termodinâmicos

Do ponto de vista da engenharia o conhecimento das condições de pressão, temperatura e composição da formação de hidratos são fundamentais para a solução de problemas na produção, no transporte e no processamento de óleo e gás natural.

Abordagens empíricas para a previsão da formação de hidratos são encontradas na literatura, como o método de coeficientes de distribuição (*K-values*), desenvolvido por Wilcox *et al.* (1941) e Carson e Katz (1942). Esse método considera que a composição do hidrato é dependente da temperatura e da pressão, tendo então comportamento análogo a uma solução. Assim podem ser estimadas correlações para os coeficientes de distribuição, equivalentes à razão entre as frações molares em base seca na fase gasosa do sistema e as frações molares em base seca na fase hidrato. As condições de formação de hidrato são então calculadas de forma análoga a cálculos de ponto de orvalho em problemas de equilíbrio líquido-vapor, (Sloan e Koh, 2008).

A modelagem termodinâmica que veio com o conhecimento e caracterização das diferentes estruturas de hidratos foi desenvolvida em 1959 por van der Waals e Platteeuw, baseada no modelo termodinâmico estatístico. Esta modelagem descreve a expressão do potencial químico da água nas estruturas de hidrato pela diferença de potencial químico da água na fase hidrato e na estrutura hipotética do hidrato não ocupada. Os autores definiram a fração de cavidades ocupadas por meio de uma abordagem correspondente à teoria de adsorção localizada de Langmuir nas cavidades da estrutura, calculando as constantes de Langmuir pelo método de Lennard-Jones e Devonshire (Segtovich, 2014).

Essa abordagem foi aplicada por Saito *et al.*(1964) no cálculo de equilíbrio da fase hidrato pela igualdade dos potenciais químicos da água na fase hidrato com o potencial da fase aquosa ou gelo do sistema. As fugacidades dos ocupantes nas fases fluidas líquido e vapor foram obtidas a partir de equações de estado, como Peng-Robinson (Holder *et al.*, 1988) ou Cubic-Plus-Association, observada no trabalho de HESLUND *et al.* (2014) descrevendo o equilíbrio líquido-vapor. Outros trabalhos descrevem a atividade da água na fase líquida a partir de um modelo de energia de Gibbs em excesso, como NRTL ou UNIQUAC, abordagem utilizada por BOLLAS *et al* (2009) para descrição da formação de hidratos de THF.

Parrish e Praunitz (1972) propuseram o cálculo computacional da pressão de formação através de um modelo interativo, a partir das expressões da diferença de potencial químico da água na mistura e na condição de líquido puro. Diversas considerações para aprimorar esse modelo foram sendo realizadas na literatura. Holder *et al.* (1980) expressaram o potencial químico para o hidrato não ocupado dispensando a utilização de uma linha de dissociação de referência através da correção do potencial químico com a temperatura, a partir da diferença de entalpia na pressão de referência e a diferença de volume molar na temperatura do sistema.

II.3 – Garantia de escoamento

Grande parte das preocupações industriais com a formação de hidratos está na garantia de escoamento após paradas durante o processo de produção de óleo e gás, porém os conceitos abordados também se aplicam ao processamento de gás e ao transporte de gás hidratado tendo como aspectos chaves a prevenção e a remediação. Segundo Sloan (2008) três condições físicas são necessárias para considerar a formação e prevenção de hidratos, presença da espécie hospede do hidrato, água e as condições adequadas de pressão e temperatura, geralmente altas pressões e baixas temperaturas. Estas situações são típicas na indústria de óleo e gás.

I.3.1 – Interferência da formação de hidratos em dutos

O objetivo da garantia de escoamento é manter as condições da linha de produção distante das condições de formação de hidratos. A Figura 3 representa um diagrama onde temos as

condições de formação de hidrato para um gasoduto e um perfil de temperatura e pressão de uma linha *offshore* típica.

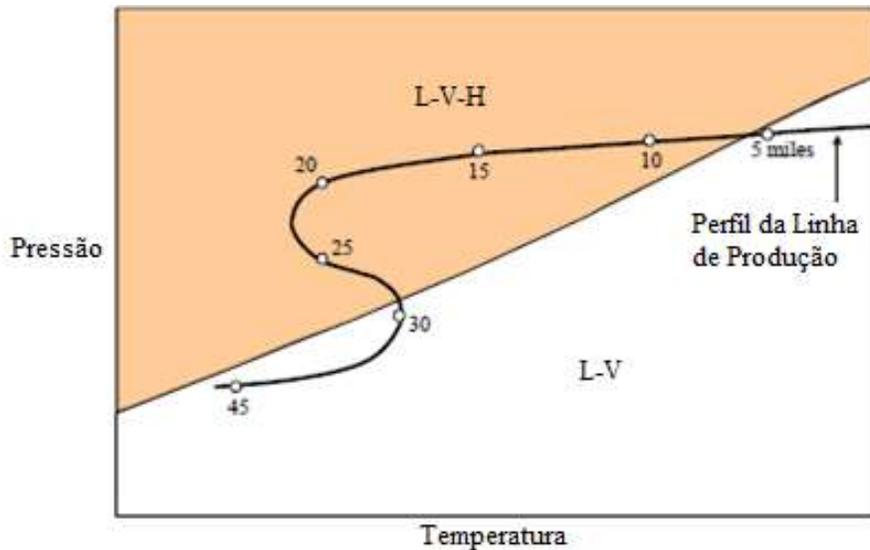


Figura 3 - Perfil típico de linha *offshore* e curva de formação de hidrato (Ballard, 2004).

Na região preenchida, as condições de pressão e temperatura são termodinamicamente favoráveis à estabilidade do hidrato. A linha grossa representa o perfil de temperatura e pressão de um típico gasoduto *offshore* com a representação do número de milhas a partir do reservatório, notando-se que em cerca de 5 milhas o gasoduto já está em condições de formação de hidrato (Ballard, 2004).

I.3.2 – Mecanismos de prevenção

Os mecanismos de prevenção envolvem a injeção de químicos na linha de produção, a fim de inibir a formação de hidratos, e atuam tanto sobre as condições termodinâmicas, quanto sobre as condições cinéticas da formação de hidrato.

Típicos aditivos são orgânicos polares como etanol, metanol e monoetileno glicol, conhecidos como inibidores termodinâmicos, que alteram as condições físicas, temperatura e pressão da formação. Tal alteração é decorrente da alteração da atividade da água na presença de hidrocarbonetos leves, pois na presença de orgânicos polares as moléculas de água efetuam

ligações de hidrogênio com os mesmos estabilizando-os em solução, enquanto na presença de orgânicos apolares (hidrofóbicos) as moléculas de água são rearranjadas ocorrendo interação de hidrogênio apenas entre as próprias facilitando a formação de hidratos (York, 2008).

A estratégia de inibição baseada na alteração das condições termodinâmicas demanda, em muitos casos, grandes volumes de orgânicos polares, inviabilizando a produção em alguns casos. Como representado na Figura 4, retirada do livro do Sloan (2008) e que representa um caso real, encontramos uma região de temperaturas baixas, de modo que aproximadamente 23% de metanol na fase de água livre é necessário para evitar a formação e subsequentemente um bloqueio por hidratos.

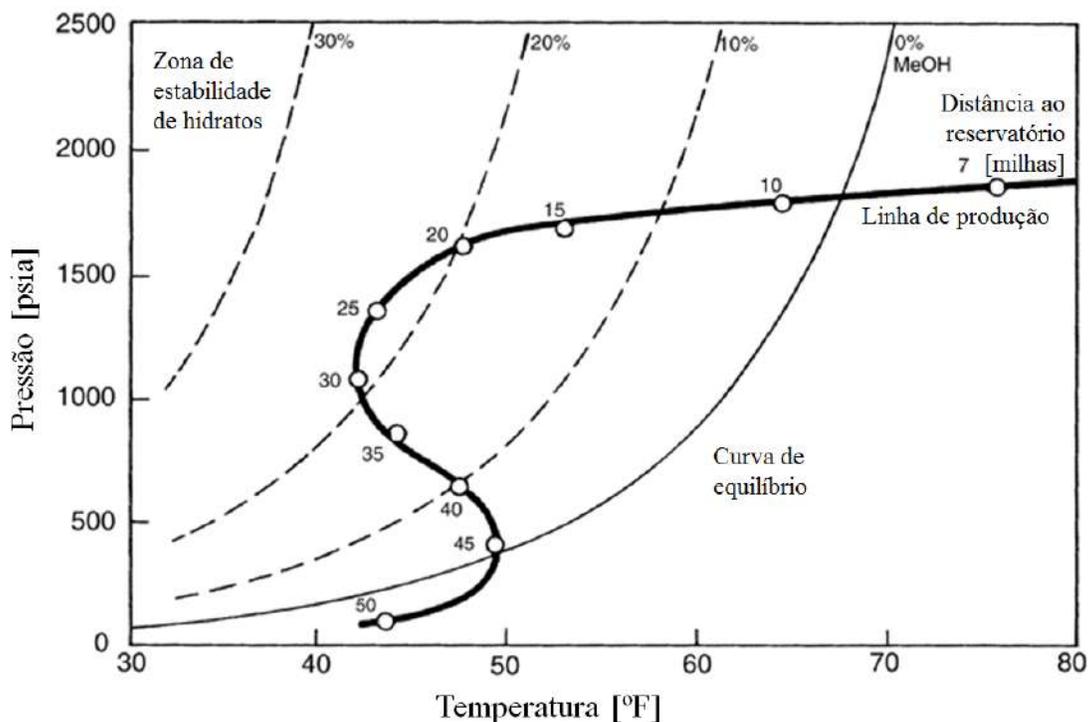


Figura 4 - Típica variação de temperatura e pressão em linha de produção offshore com região de formação de hidrato para diferentes teores de metanol. Sloan (2008).

Outros orgânicos polares também atuam como inibidores da formação, se em grandes concentrações. O THF apresenta tanto comportamento promotor, como inibidor, pois em pequenas concentrações favorece a formação de hidrato por ocupar as cavidades grandes das estruturas, estabilizando até outros formadores como metano e nitrogênio em pressões inferiores a de

formação deles puros. Por outro lado, em grandes concentrações desestabiliza a rede gerada pela interação com as moléculas de água e atua inibindo a formação (Strobel *et al.*, 2009).

Aditivos de baixa dosagem, *low dosage hydrate inhibitors (LDHI)* evitam a nucleação ou crescimento e/ou aglomeração das partículas. Dentre os *LDHI* temos os inibidores cinéticos (*KIH*) e os antiaglomerantes (*AA*).

Inibidores cinéticos são polímeros de baixo peso molecular, como PVP (Poli-N-vinil pirrolidona), que são dissolvidos em um solvente transportador e injetados na fase aquosa nas linhas de produção. Estes inibidores aderem à superfície do hidrato e previnem a formação de *pluggings*. A principal vantagem é que a dosagem necessária para terem atividade efetiva está entre 0,5-2,0 % em peso no solvente transportador (Koh *et al.*, 2002), e já foram testados com efetividade em campo (Sloan, 2008).

A utilização de antiaglomerantes é uma proposta recente na garantia de escoamento. São surfactantes e estão diretamente ligados ao tipo de sistema em escoamento. Dentre os já estudados, os sistemas com óleo dominante são de potencial interesse, pois podem formar uma emulsão estável da água em óleo, inclusive em grandes variações térmicas (Sloan, 2008). York e Firoozabadi (2008, 2009) mostraram o efeito antiaglomerante, na formação de hidrato de THF, do biosurfactante rhamnolipídio em concentrações inferiores a 0,05% em peso para sistemas com uma fase óleo representativa, inclusive na presença de sais, condição esta que surfactantes, como sais de amônia quaternário, geram emulsões de menor estabilidade. Porém, ainda há poucos testes efetivos na aplicação deste *AA* em condições de linha.

Capítulo II – Monitoramento da formação de hidratos

A utilização de ferramentas meso e microscópicas na investigação de hidratos já é abrangente na literatura, embora o aparato experimental para medir aspectos macroscópicos, como propriedades de equilíbrio de fases, sejam ainda baseados nos mesmos princípios do aparato utilizado por Deaton e Frost (1946), devido a suas praticidades.

Nos anos 70 Hand *et al.*(1974) e Holder *et al.*(1976) iniciaram estudos experimentais e teóricos com o objetivo de mensurar as condições de temperatura, pressão e composição para a formação de hidratos, principalmente pela descoberta de hidratos de gás *in situ*. Métodos

experimentais tradicionais desde então envolvem a previsão das propriedades da fase hidrato por DSC (Devarakonda *et al.*, 1999, Delahaye *et al.*, 2006) e reômetros de alta pressão.

Com o advento de ferramentas de medição microscópica para elucidar as características da estrutura da fase sólida, a determinação direta das propriedades da fase hidrato foi possível através de espectroscopia Raman (Manakov *et al.*, 2000, Prasad *et al.*, 2007), difração laser (Clarke e Bishnoi, 2004), microscopia (Boxall *et al.*, 2008) e difração de raio-X (Huo *et al.*, 2002, 2003) entre outros.

O conhecimento das características, capacidades, limitações e vantagens das diferentes técnicas de avaliação de propriedades microscópicas, termodinâmicas e de transporte da formação de hidrato são influentes numa análise experimental.

II.1 – Técnicas de monitoramento

Para o monitoramento das propriedades de equilíbrio da formação de hidratos em condições amenas de pressão segundo Sloan (2008) três princípios são importantes: a) a agitação vigorosa é necessária para melhorar o contato com o formador; b) a dissociação do hidrato é o processo utilizado para medir o ponto de equilíbrio e c) a redução rápida da pressão ou o aumento da temperatura indicam a formação de hidrato em um sistema de volume constante.

O monitoramento das propriedades cinéticas da formação é em sua maioria de aspecto visual, seja macroscópico ou microscópico. Estudos avaliam características de DTP (Distribuição de tamanho de partículas) por correlação com medidas de turbimimetria (Herri *et al.*, 1999) e de DTC (Distribuição de Tamanho de Cordas) por reflectância (Boxall *et al.*, 2008, Greaves *et al.*, 2008) em sistemas emulsionados, e permitem uma avaliação qualitativa da formação e da inibição de hidratos.

II.1.1 – FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurements*)

O FBRM[®], sonda fabricada pela Mettler-Toledo, é um aparato experimental que mede o retroespalhamento sofrido por um feixe de laser focalizado. A Figura 5 mostra à esquerda uma representação detalhada do interior da sonda Lasentec[®] FBRM[®]. E à direita, esquematicamente,

como o comprimento de corda da partícula é estimado através do gráfico tempo(t) x intensidade da reflexão(I_R) (Da Silva, 2008).

A medida se baseia na dispersão da luz refletida e espalhada após interação com as gotas ou com partículas em suspensão no meio. Definem-se os tamanhos das cordas pelo tempo de reflectância captado por um detector instalado na mesma sonda para velocidade conhecida de varredura do laser, (Figura 5). O método utiliza um laser de 5mW na região do infravermelho próximo (780 nm de comprimento de onda), acoplado a uma sonda submersível através de uma fibra óptica. A velocidade de varredura pode ser definida entre 2 – 16 m/s (Mettler Toledo, 2006).

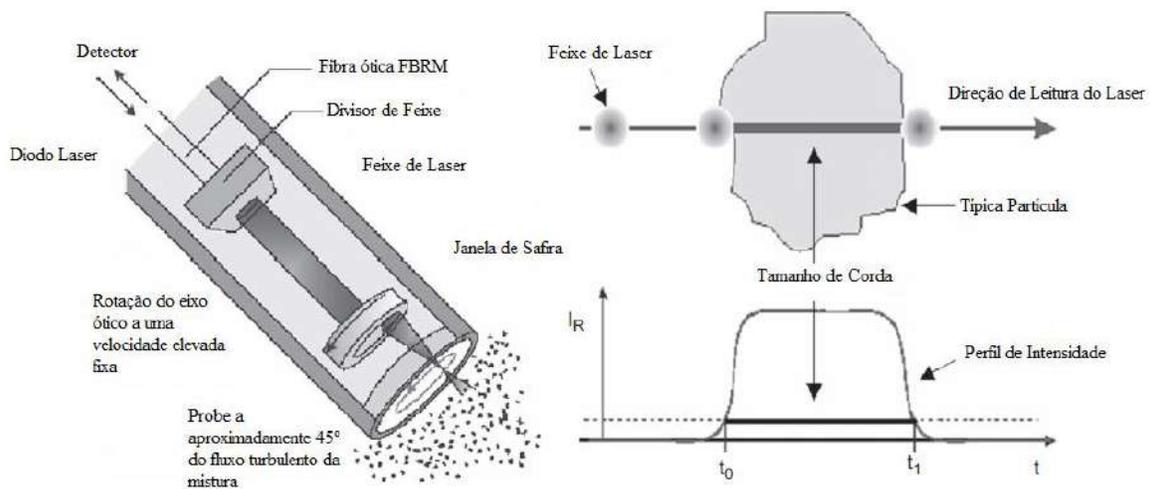


Figura 5 - Sonda da técnica de retroespalhamento por feixe de laser focalizado (FBRM) e medição do tamanho de corda da partícula a partir da técnica de FBRM. Mettler Toledo (2006).

O aparato é operado pelo software iC-FBRM[®], Figura 6, que transforma as informações obtidas em uma distribuição de tamanho de cordas (DTC). O software possui quatro visores: o visor de tendência mostra o perfil das partículas em função do tempo, o visor de distribuição mostra um gráfico que representa a distribuição do tamanho de corda em um tempo selecionado durante o experimento, o visor de eventos mostra mensagens do sistema e anotações do operador e o visor estatístico coleta o tempo que cada amostra é tomada e o número de contagens em cada categoria estatística para aquela amostra (Ferreira, 2009).

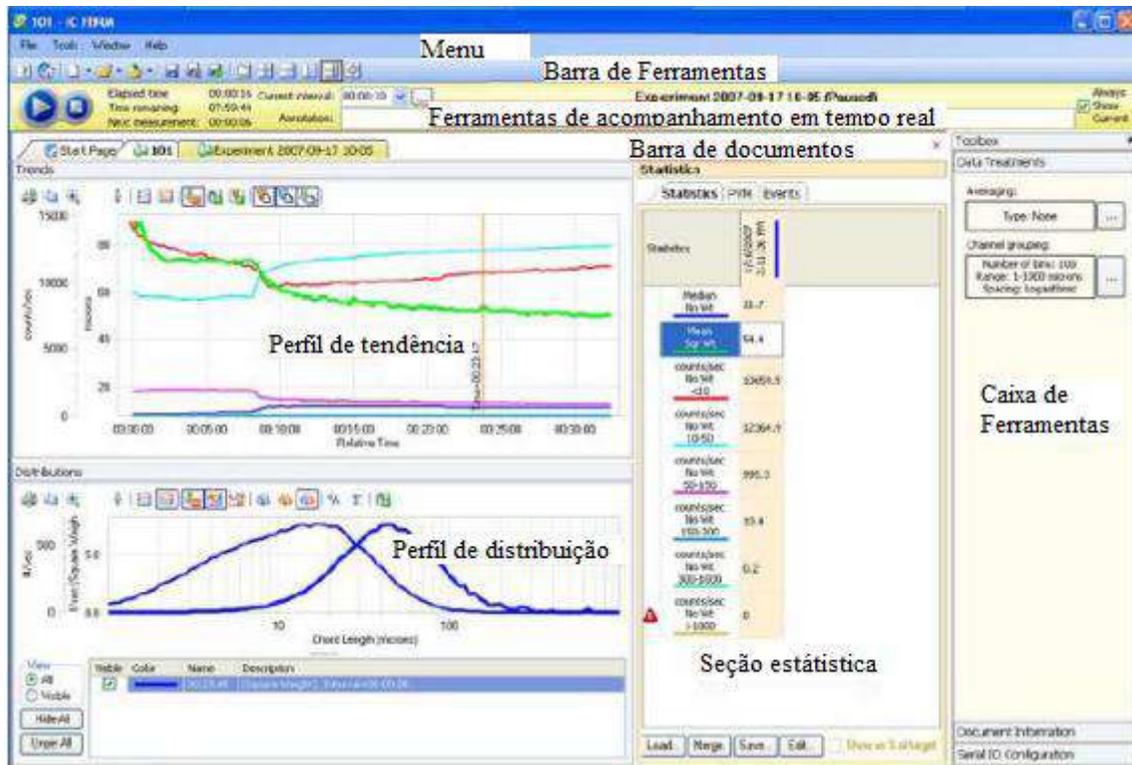


Figura 6 - Interface do Software iC-FBRM. (Ferreira, 2009).

Essa técnica é aplicada e utilizada em processos de cristalização para definição de curvas de solubilidade com boa reprodutibilidade (Barrett e Glennon, 2002, Silva *et al.*, 2013), além da sua aplicação em tecnologia de alimentos (Arellano *et al.*, 2011, 2012), caracterizando crescimento de cristais de gelo. A aplicação na formação de hidratos foi resultante da viabilidade de utilização desse equipamento em linha a baixas temperaturas, entre -10°C e 120°C , e pressões até 100 bar na versão padrão do equipamento (Clarke e Bishnoi, 2004). Desde então, vem sendo validado como um método experimental na avaliação de antiaglomerantes (Greaves *et al.*, 2008), na descrição de perfis dinâmicos (Clarke e Bishnoi, 2004, Clain *et al.*, 2015) e caracterização de emulsões de água em óleo sem e com formação de hidratos (Boxall *et al.*, 2008).

II.1.2 – PVM (*Particle Vision Microscope*)

O PVM[®], sonda fabricada pela Mettler-Toledo Lasentec, é uma ferramenta de captação de imagens microscópicas. As imagens são geradas através de 6 lasers distribuídos (comprimento de onda de 850nm), que iluminam uma pequena área em frente a sonda feita de Hasteloy. Esta sonda possui 40 cm de comprimento e 1,9 cm de diâmetro com uma janela de safira posicionada no centro, na direção radial, onde está uma câmera microscópica com resolução de até 2 μm e campo de visão de 1075 μm x 825 μm , ilustrado na Figura 7. A sonda suporta condições de -80°C a 120°C e desde vácuo à 10 bar (Mettler Toledo, 2007). Este aparato é operado por um software, Lasentec Particle Vision Microscope, PVM Technology[®], Figura 8, que permite o acompanhamento visual em tempo real do sistema e a geração de um vídeo para análise, formado por imagens do meio obtidas a cada 0,001 segundos.

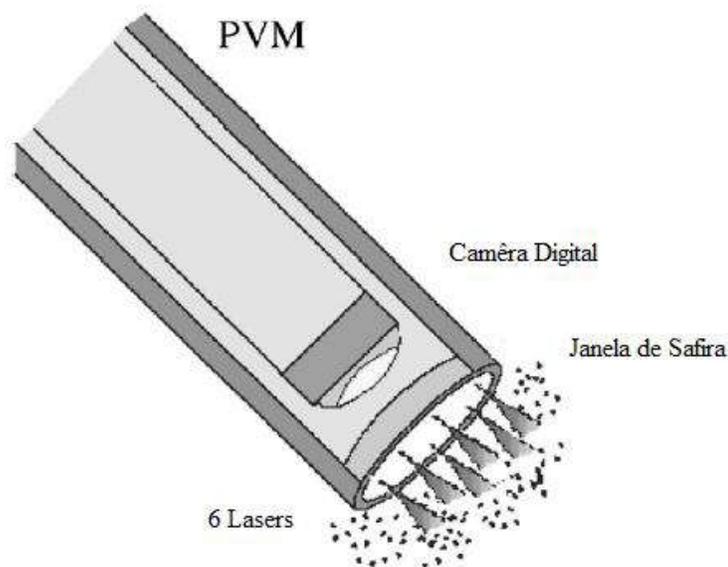


Figura 7 - Sonda de captação de imagem microscópica de partículas (PVM). Mettler Toledo (2007).

A Figura 8, apresenta a interface do software Lasentec Particle Vision Microscope, PVM Technology[®], que possui dois visores: O visor do vídeo gerado em tempo real e o visor das imagens microscópicas capturadas em tempo real. O software também permite configurações da intensidade dos lasers e do tempo entre os registros das imagens do meio.

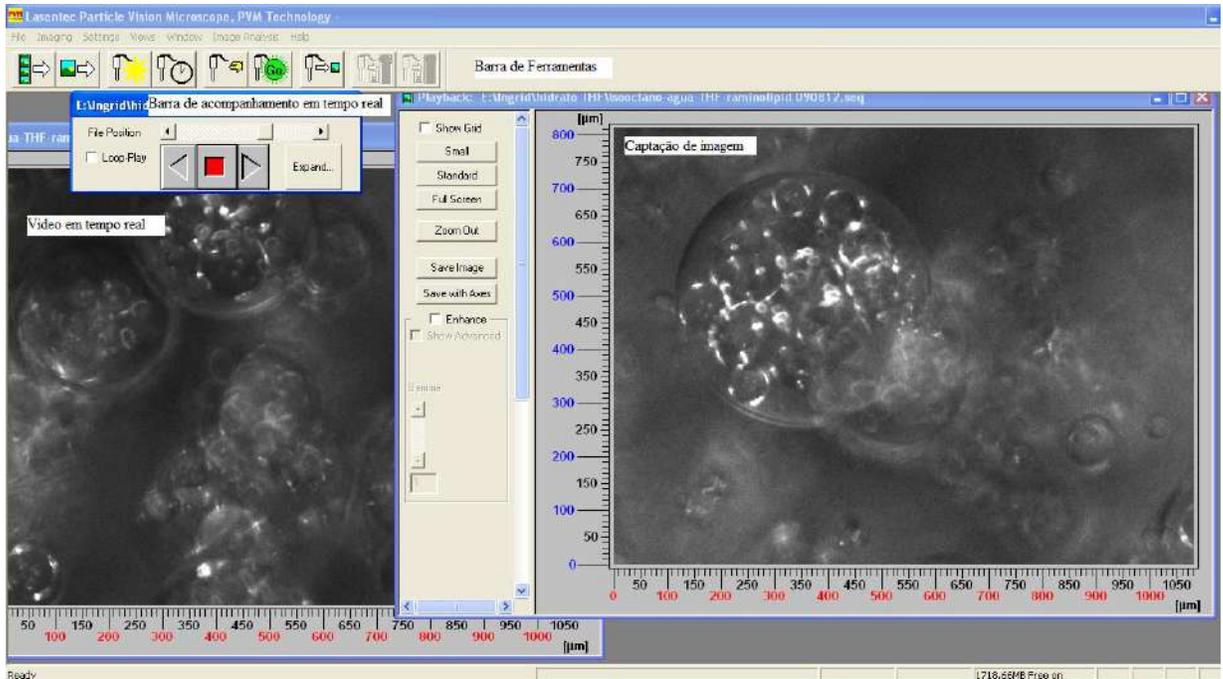


Figura 8 - Interface do software Lasentec Particle Vision Microscope, PVM Technology®

O PVM é utilizado na literatura juntamente com o FBRM, e tem como fim a inspeção visual das ocorrências de uma suspensão ou emulsão em tempo real. Este aparato de análise possui um software, Lasentec PVM Stat Acquisition 6.0TM, Figura 9, que permite a geração de uma distribuição de tamanho de partículas por meio de uma marcação prévia das imagens. São feitas avaliações das áreas das partículas, desde que conhecida e fornecida sua forma e algumas características da distribuição.

A Figura 9 apresenta a interface do Software Lasentec PVM Stat Acquisition 6.0TM. Neste a tendência ao longo do tempo das imagens geradas pela sonda, no visor a direita, resulta numa distribuição de partículas, no visor a esquerda. O software apresenta também o diâmetro médio das partículas e faixas de tamanho de partículas com as respectivas contagens.

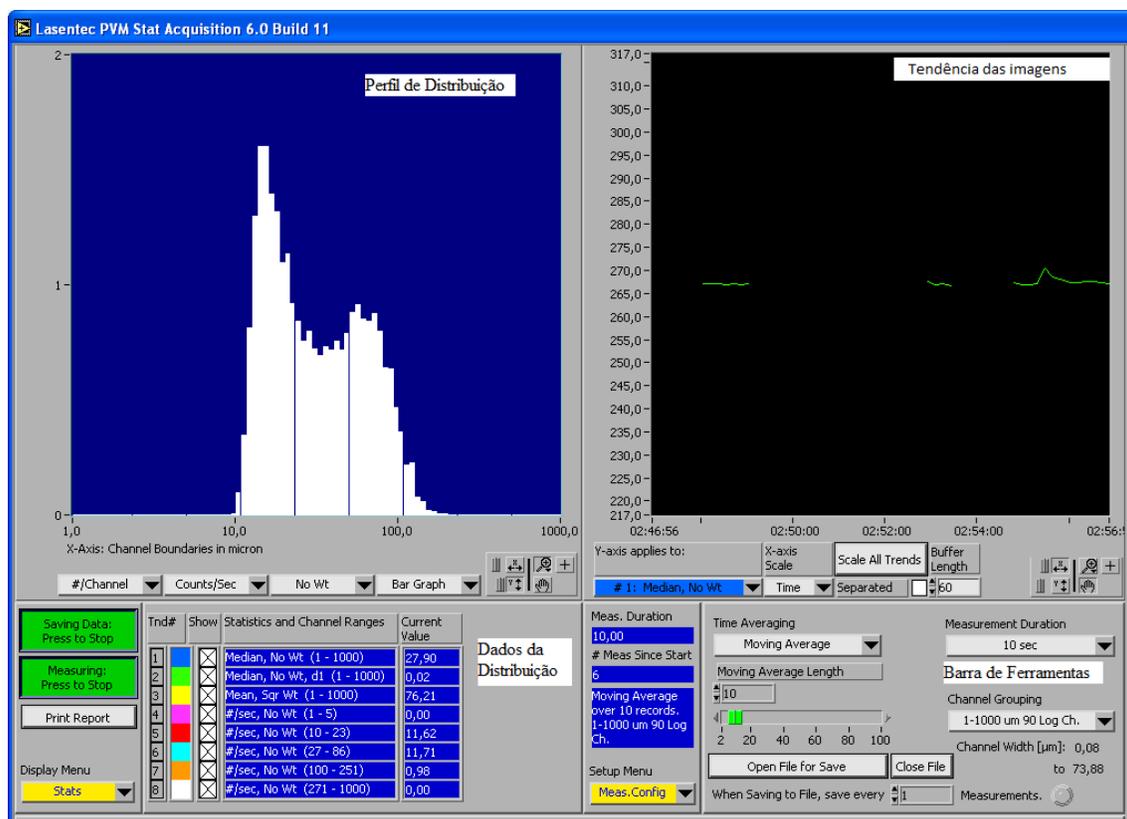


Figura 9 – Interface do Software Lasentec PVM Stat Acquisition 6.0™

A principal limitação dessa técnica é que a distribuição gerada corresponde à distribuição real apenas se as formas forem regulares e previamente conhecidas pelo software. Por isto, como a leitura é feita através de um background das imagens, algumas partículas não são visualizadas com o seu tamanho real, principalmente quando ocorrem variações dessa distribuição ao longo do tempo.

II.1.3 – Master View

O Master View é um software, Figura 11, utilizado como técnica de análise de imagem desenvolvido pelo laboratório NQTR do Instituto de Química da UFRJ para monitoramento de variações das componentes R (*Red*), G (*Green*) e B (*Blue*) de uma suspensão ou solução. Isto é feito a partir da análise pixel a pixel das imagens obtidas em tempo real por uma *webcam* instalada na janela do reator (Sena, 2011). No caso de suspensões, verifica-se o surgimento de cristais no meio pela detecção do espalhamento da luz de uma LED posicionada na tampa do reator (Figura

10). A análise de uma área específica ou da imagem inteira capturada pela câmera é feita pelo software, que verifica alterações nos valores das componentes R, G e B e realiza então o cálculo do valor médio de RGB.

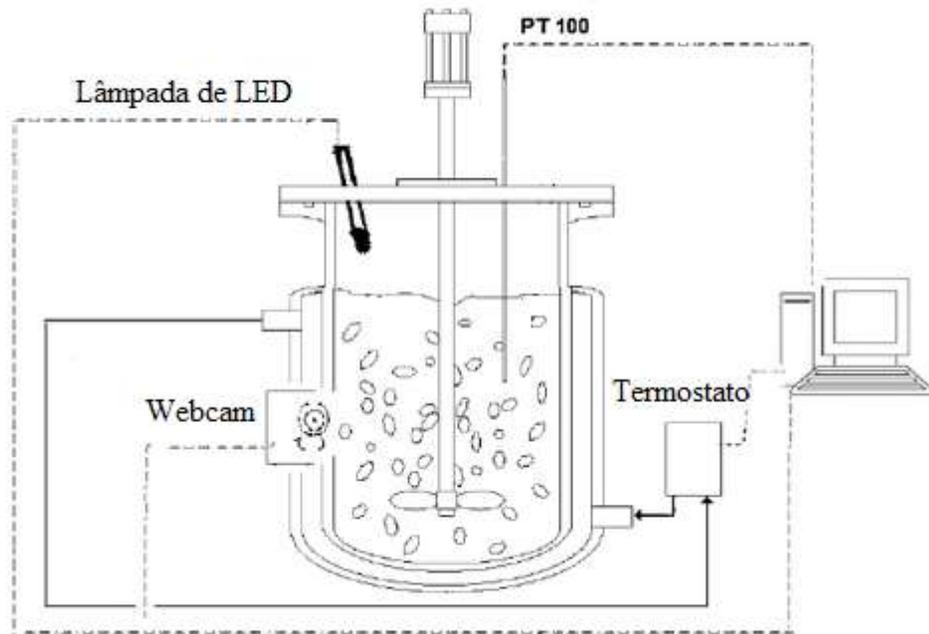


Figura 10 - Imagem ilustrativa do aparato para a técnica de análise de imagem. Silva *et al.*, 2013.

A Figura 11 mostra a interface gráfica do programa Master View, no qual os dados são arquivados em um formato com extensão “.txt”, enquanto que o vídeo é salvo com a extensão “.avi”. O Master View acompanha a variação, em tempo real, entre as fotografias obtidas, disponibilizando um gráfico on-line e os valores da imagem em RGB ou escala de cinza (De Sena, 2011).

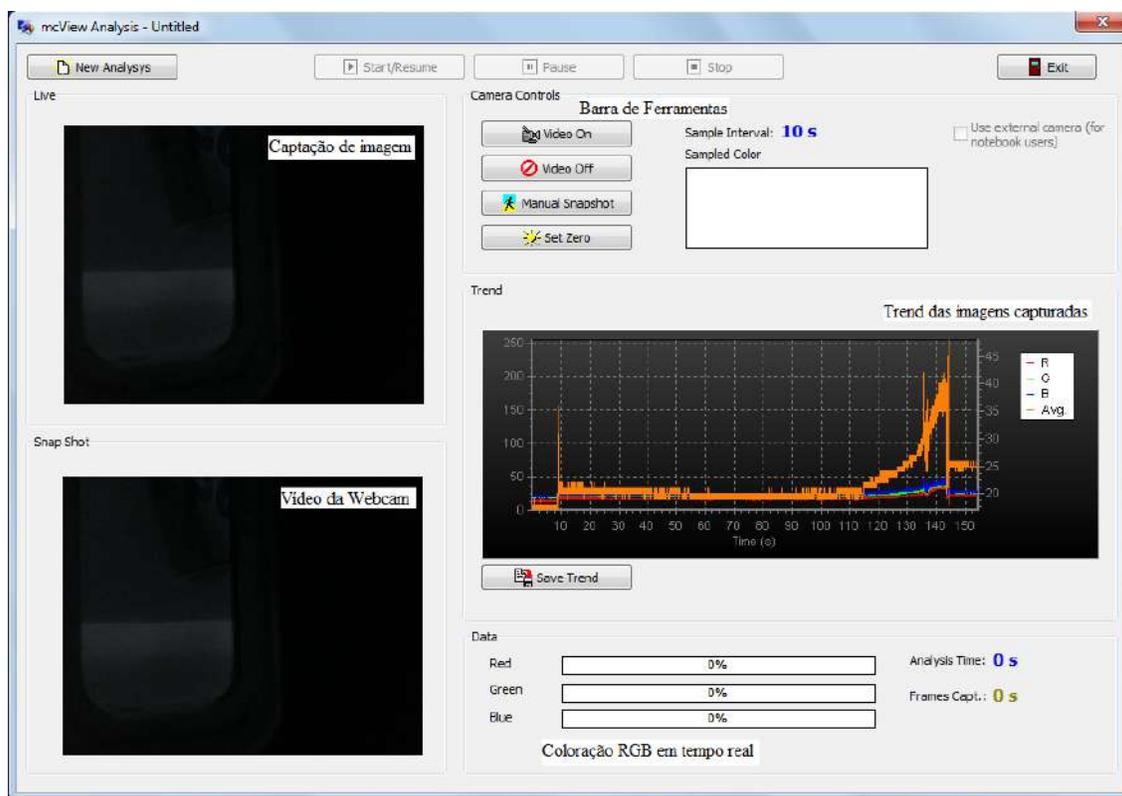


Figura 11 - Interface do software Master-view desenvolvido pelo NQTR (IQ-UFRJ).

Esse método tem como principal vantagem a facilidade de sua implementação e foi utilizado para monitoramento de precipitações e cristalizações em sistemas sujeitos a pressões ambientes e pressões superiores a esta, nas quais a imersão de uma sonda exigiria resistência mecânica suficiente. O referido método foi aplicado pela primeira vez por Da Silva (2008) na avaliação da precipitação de ácido adípico em água. Nesse trabalho, o autor observou que entre os parâmetros de configuração da câmera, o ganho e o brilho foram os que tiveram maior impacto sobre o desempenho do método. Os resultados obtidos pelo referido autor mostraram compatibilidade com os resultados obtidos por método calorimétrico e turbidimétrico. Esse método foi ainda utilizado no monitoramento da precipitação de sulfato de bário (Pereira *et al.*, 2009), carbonato de cálcio (De Sena, 2011) e na determinação da curva de solubilidade do ácido adípico (Da Silva *et al.*, 2013). Estes trabalhos obtiveram boa sensibilidade e precisão como método de detecção do início da precipitação, mesmo em baixas concentrações de material particulado em suspensão.

Capítulo III – Metodologia

Esse capítulo tem o objetivo de descrever as metodologias utilizadas para a descrição e avaliação do comportamento termodinâmico e cinético da formação de hidrato de THF. Será exposta a modelagem termodinâmica para descrição de condições de equilíbrio do sistema formado por THF e água. Também será descrito o procedimento experimental utilizado no levantamento dos perfis dinâmicos de temperatura, DTC e RGB em sistemas contendo THF e água, THF/água e uma fase óleo-representativa e THF em emulsão de água em óleo.

III.1 – Avaliação das condições de equilíbrio termodinâmico

O desenvolvimento dos cálculos termodinâmicos desse trabalho partiu do código gerado previamente por Segtovich (2014) para cálculo de *flash* multifásico com análise de estabilidade. No presente trabalho inclui-se neste código um modelo de equilíbrio líquido-líquido proposto por Bollas *et al.* (2009) para descrição da formação de hidrato de THF.

III.1.1 – Calculo de equilíbrio

A implementação do cálculo de *flash* multifásico para equilíbrio de hidrato de Segtovich (2014) foi feito em FORTRAN com conceitos de programação orientada a objeto. Para o cálculo das variáveis no equilíbrio é necessário achar o mínimo da energia de Gibbs, levando em consideração as restrições de fração de fase não negativa. Logo, o trabalho define para um sistema com n_c componentes e F fases, isolado e na ausência de reações químicas, as condições necessárias para caracterização do equilíbrio de modo a garantir a solução do mínimo global na energia de Gibbs, Eq. (1), (2) e (3).

$$T_j = T_{j+1} (j = 1, F - 1) \quad (1)$$

$$P_j = P_{j+1} (j = 1, F - 1) \quad (2)$$

$$m_{i,j} = m_{i,j+1} (i = 1, n_c; j = 1, F - 1) \quad (3)$$

A partir destas condições se estabelece um conjunto de equações não lineares, a serem utilizadas no cálculo de *flash*.

III.1.1.1 – Cálculo de *flash*

O algoritmo de cálculo de *flash* gera as quantidades relativas e composições das fases presentes em equilíbrio desde que conhecidas a composição global do sistema e outras duas variáveis independentes (T e P , por exemplo). No trabalho de Segtovich (2014), o cálculo de flash foi realizado em conjunto com a minimização da energia de Gibbs total do sistema. A metodologia foi baseada nos trabalhos de Gupta *et al.* (1994) e Ballard (2004).

Além das condições necessárias de equilíbrio termodinâmico, o código utiliza as equações algébricas não lineares obtidas por procedimento semelhante ao de Rachford-Rice (1952) para a correlação empírica desenvolvida por Wilcox *et al.* (1941). O método de *K-values* (coeficientes de distribuição), Eq. (4), é baseado na descoberta da composição do hidrato a depender da temperatura e da pressão.

$$1 - \sum_{i=1}^n \left[\frac{x_i^j}{K_{i,j}(T, P)} \right] = 0, \text{ sendo } K_{i,j} = \frac{\phi_i^0}{\phi_{i,j}} \quad (4)$$

Na qual, x_i^j é a fração molar do componente formador i na fase fluida j , $K_{i,j}(T, P)$ o coeficiente de distribuição para o componente i entre as fases hidrato e fluida, T a temperatura e P a pressão do sistema.

ϕ_i^0 o coeficiente de fugacidade do componente i na fase de referência definida pelo critério de estabilidade e $\phi_{i,j}$ o coeficiente do componente i na fase j que será descrito de acordo com o modelo de cada fase presente.

O código desenvolvido por Segtovich (2014) permite, na entrada de dados, a escolha dos componentes presentes, das fases presentes a serem descritas, o tipo de *flash* que será realizado, e as condições termodinâmicas do sistema necessárias para o *flash* desejado.

Nesse trabalho dois diagramas foram gerados para previsão de condições de equilíbrio do sistema de THF e água, definidos como os componentes presentes na entrada de dados.

III.1.1.2 – Diagrama T-x do equilíbrio líquido-vapor

Para gerar o diagrama T-x do equilíbrio líquido-vapor o *flash* escolhido foi o *flash* de temperatura de bolha, o qual determina a temperatura de bolha do sistema e as composições das fases a partir de uma pressão constante, $P = 101,3$ kPa, pela variação da composição global de THF do sistema na faixa de (0-1). Esse *flash* descreve o equilíbrio líquido-vapor definindo essas como as possíveis fases existentes e seus respectivos modelos.

III.1.1.3 – Diagrama T-x do equilíbrio líquido-hidrato

Conhecidas as faixas de temperatura (270-285 K) e de composição global (0,05-0,2) de THF (Strobel *et al.*, 2009) em que ocorre o envelope de hidrato, é possível traçar o diagrama de fases usando softwares comerciais (Figura 12). A curva sólida foi gerada pela formulação do modelo do CSMGem (Sloan, 2008). A partir de testes preliminares, verificou-se enorme sensibilidade das constantes de Langmuir em relação à temperatura (Parrish e Praunitz, 1972) e a dificuldade de ajuste em composições maiores (0,1 - 0,2).

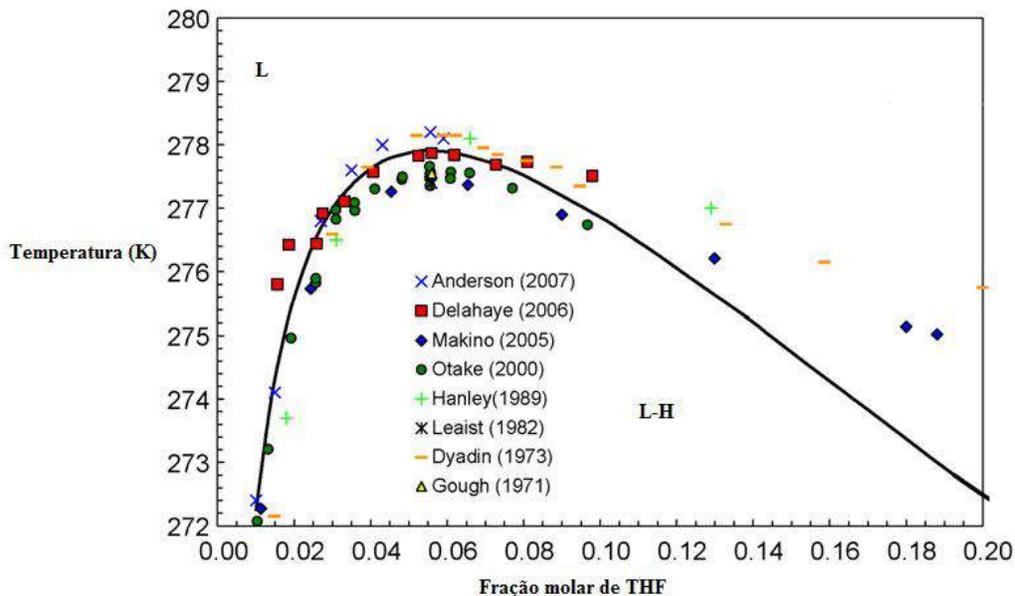


Figura 12 - Diagrama T-x do equilíbrio líquido-hidrato a 101,3 kPa (Strobel et al., 2009). A curva sólida foi calculada pelo CSMGem (Sloan, 2008).

O diagrama T-x de formação de hidrato (equilíbrio) foi construído a partir de *flash's* P-T. Para reprodução do perfil T-x, variou-se a temperatura dentro da faixa para cada composição global com incremento inicial de 1 K e posterior 0,1 K próximo do ponto de existência das duas fases para cada composição global de THF, que foram variadas com incremento de 0,05 até a composição de 0,15 e posterior incremento de 0,025 até a composição final da faixa.

III.1.2 – Modelo termodinâmico utilizado em cada fase

No presente trabalho, a partir do cálculo de *flash*, foram previstos dois perfis, correspondentes ao equilíbrio líquido-vapor e o de equilíbrio líquido-sólido (hidrato) para o sistema de THF em água. Para a previsão da formação de hidratos, utiliza-se equação de estado para a fase gasosa e o coeficiente de atividade para a fase líquida. A obtenção desses perfis envolveu a utilização de modelos que descrevem os coeficientes de fugacidade ou atividade das fases a partir da equação de Peng-Robinson (Poling *et al.*, 2004), NRTL (Bollas *et al.*, 2009) e van der Waals e Platteeuw (1959) com modificações.

III.1.2.1 – Fase Vapor

O coeficiente de fugacidade dos componentes na fase vapor, Eq. (5), é modelado segundo o código de Segrovich (2014) a partir da equação de estado volumétrica cúbica genérica, Eq. (6).

$$\ln(\phi_i^V) = - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{k \neq i}} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{P_i}{RT} \right) \quad (5)$$

Sendo, V o volume extensivo do sistema.

$$P = \frac{RT}{v - B_p} - \frac{A_p}{(v + c_1 \cdot B_p)(v + c_2 \cdot B_p)} \quad (6)$$

Na qual, A_p é o parâmetro atrativo, B_p o parâmetro de co-volume para uma equação de estado cúbica genérica e v o volume molar. c_1 e c_2 são, respectivamente, o primeiro e o segundo coeficiente característico da equação de estado cúbica para uma substância pura.

Para a equação de estado cúbica expressa anteriormente temos o coeficiente de fugacidade admitindo a seguinte forma, Eq. (7):

$$\ln(\phi_i^v) = \frac{\hat{A}_i}{B_p} \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(v - B_p)}{RT} \right) - \left\{ \frac{A_p}{RT} \left(\frac{2\hat{A}_i}{A_p} - \frac{\hat{B}_i}{B_p} \right) \left(\frac{1}{B(c_2 - c_1)} \ln \left(\frac{v + c_1 B_p}{v + c_2 B_p} \right) \right) \right\}, c_1 \neq c_2 \quad (7)$$

Nessa equação \hat{A}_i é o parâmetro atrativo parcial molar e \hat{B}_i o parâmetro de co-volume parcial molar.

A fugacidade de cada componente na fase gasosa foi calculada via equação de estado de Peng-Robinson com regras de mistura de van der Waals (vdW1f), aplicando-se então a regra de combinação clássica e com parâmetros de interação binários nulos. A fugacidade de cada componente na fase líquida foi calculada via modelo de energia de Gibbs em excesso.

III.1.2.2 – Fase líquida

O potencial químico de cada componente na fase líquida, e correspondente atividade do componente na mistura a_i , são relacionados por:

$$m_i^L = m_i^{PL} + RT \ln(a_i), a_i = g_i x_i^L \quad (8)$$

Sendo μ_i^{PL} o potencial químico de referência do componente i na fase líquida pura, na T e P do sistema. Na mesma equação, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i , obtido pelo modelo NRTL (Bollas *et al.*, 2009). Para a mistura binária de água e THF é calculado pelas Eqs. (9) e (10).

$$\ln(\gamma_w) = x_{THF}^2 \left[\tau_{2,1} \left(\frac{G_{2,1}}{x_w + x_{THF} G_{2,1}} \right)^2 + \frac{G_{1,2} \tau_{1,2}}{x_{THF} + x_w \tau_{1,2}} \right] \quad (9)$$

$$\ln(\gamma_{THF}) = x_w^2 \left[\tau_{1,2} \left(\frac{G_{1,2}}{x_{THF} + x_w G_{2,1}} \right)^2 + \frac{G_{2,1} \tau_{2,1}}{x_w + x_{THF} \tau_{2,1}} \right] \quad (10)$$

As Eqs. (11) e (12) definem os parâmetros de interação binária, $\tau_{i,j}$, segundo uma equação hiperbólica da temperatura a 3 parâmetros com $T_0 = 298,15$ K.

$$G_{i,j} = \exp(-\alpha \tau_{i,j}) \quad (11)$$

$$\tau_{i,j} = A_{i,j} + B_{i,j} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + C_{i,j} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (12)$$

Os parâmetros dessa modelagem estimados por Bollas *et al.* (2009) para um sistema binário de THF e água a $P = 101,325$ kPa, que foram utilizados nos diagramas apresentados neste trabalho, estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros adimensionais binários do modelo NRTL. Bollas *et al.*, 2009.

Parâmetros adimensionais binários do modelo NRTL para THF e água (Bollas et al., 2009)			
α	0,4593		
	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$	$C_{i,j}$
Água-THF	1,723	-11,63	-11,25
THF-Água	0,722	-40,21	-24,43

A fugacidade da fase líquida pura pode ser calculada a partir da pressão de saturação e do volume molar de líquido puro, Eq. (13).

$$f_i^{PL}(T, P) = P_{sat}(T) \phi(P_{sat}, T) \int \frac{V_i^{PL}}{RT} dP \quad (13)$$

III.1.2.3 –Fase hidrato

A modelagem desenvolvida por van der Waals e Platteuw embasou-se na termodinâmica estatística a partir da definição de hidratos como fases sólidas que possuem uma rede de moléculas de água estruturadas, com geometria conhecida, formando cavidades nas quais moléculas pequenas são aprisionadas.

Com essa metodologia, o cálculo da composição do hidrato é feito a partir da fração de cavidades ocupadas e da relação geométrica da estrutura. O coeficiente de fugacidade de cada componente na fase hidrato é descrito pela Eq. (14).

$$\phi_i^H = \frac{f_i^H}{P x_i^H} \quad (14)$$

O cálculo da fugacidade da fase hidrato é definido pela diferença entre o potencial químico da água na estrutura do hidrato vazio, ou seja, da estrutura de hidrato não ocupada, e o potencial da água na fase hidrato. A fugacidade, na condição de referência do modelo, é descrita (Segtovich, 2014) a partir da fugacidade na fase gelo ou água líquida pura. Para esse estudo não foi considerada a condição de formação da fase gelo. No sistema de THF-água, foi tomada como condição de referência a água líquida pura, Eq. (15).

$$f_w^H = \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{EL-H} - \Delta\mu_w^{EL-PW}}{RT}\right) f_w^{PW} \quad (15)$$

Van der Waals e Platteuw consideraram o comportamento do sistema segundo a distribuição de Boltzmann, e chegaram à seguinte descrição do potencial da fase hidrato a partir da diferença com o potencial da estrutura de hidrato não ocupada, Eq. (16).

$$\frac{\Delta\mu_w^{EL-H}}{RT} = \sum_i \nu_i \ln(1 + \sum_j C L_{i,j} f_j) \quad (16)$$

As constantes de Langmuir, $C L_{i,j}$, Eq. (17), são definidas segundo van der Waals e Platteuw (1959) a partir da função de partição molecular dentro de cada cavidade, assumindo que as moléculas hóspedes podem girar livremente e que a energia potencial de uma molécula do soluto a uma distância r do centro da sua cavidade é dada por um potencial simétrico esférico tipo Kihara, $w(r)$, Eq. (18) e (19), proposto por Lennard-Jones e Devonshire (1937).

$$C L_{ij} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{cell}-a_i} e^{-\frac{w(r)}{kT}} r^2 dr \quad (17)$$

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R_{cell}^{11}} \left(\delta^{10} + \frac{a_m}{R_{cell}} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_{cell}^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a_m}{R_{cell}} \delta^5 \right) \right] \quad (18)$$

$$\delta^n = \frac{\left(1 - \frac{r}{R_{cell}} - \frac{a_m}{R_{cell}}\right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_{cell}} - \frac{a_m}{R_{cell}}\right)^{-n}}{N} \quad (19)$$

$$2a_m < \sigma$$

Sendo a_m (Å) o diâmetro de esfera rígida de Kihara, σ (Å) o parâmetro diâmetro molecular de Kihara, e ε/k (K) o parâmetro de energia relacionado. Para esse trabalho um conjunto de parâmetros foi abordado (Strobel *et al.*, 2006; Seo *et al.*, 2001; Deugd *et al.*, 2001; Yoon, 2012). Porém, a previsão do envelope de hidrato foi obtida qualitativamente a partir dos parâmetros de Kihara, disponíveis em Yoon (2012), Tabela 2, para previsão do equilíbrio líquido-hidrato de THF.

Tabela 2 - Parâmetros do Potencial de Kihara. Yoon, 2012.

Parâmetros de Kihara				
	a_m (Å)	σ (Å)	ε/k (K)	Faixa de T(K) da estimaco
THF	0,988	2,860	327,6	272-278

A modelagem do potencial químico da água na estrutura hipotética do hidrato vazio em relação à água pura, como referência, em condições de T e P especificadas, pode ser definida segundo as expressões propostas por Holder *et al.*(1980), Eq. (20).

$$\frac{\Delta \mu_w^{EL-PW}}{RT} = \frac{\Delta \mu_w^0}{RT_0} + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^{EL-PW}(T_0)}{RT} dP - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{EL-PW}(P_0)}{RT^2} dT - \ln a_w \quad (20)$$

Nas integrais utilizou-se a simplificação de variação de capacidade calorífica e variação de volumes molares constantes nas respectivas referências de $P_0 = 612,619$ Pa e $T_0 = 273,179$ K. Os parâmetros termodinâmicos de Munck *et al.*(1988) foram usados. O caso estudado nesse trabalho utiliza apenas as propriedades termodinâmicas de formação para a estrutura II, a qual a literatura define ser a estrutura do hidrato de THF na faixa de temperatura (270-285 K) a $P = 101,3$ kPa.

A descrição da atividade da água, a_w , para a formação de hidrato de THF foi realizada pelo modelo de NRTL descrito anteriormente.

III.2 – Avaliação da cinética de formação de hidratos

III.2.1 – Materiais

1. Água deionizada Mili-Q®
2. Tetrahidrofurano P.A. (*Vetec Química fina LTDA*)
3. Isooctano P.A. (*Vetec Química fina LTDA*)
4. N-heptano P.A. (*Vetec Química fina LTDA*)
5. Mistura Mono e Di Rhaminolipid (*Laboratório de Biotecnologia Microbiana do IQ da UFRJ*) com as especificações de massa molar de 580 g/gmol, CMC: 210mg/L, tensão superficial: 28,5 mN/m e concentração de RML: 78g/L, Figura 13.
6. PMMA, Polimetil-metacrilado (*LMSCP - Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos*)

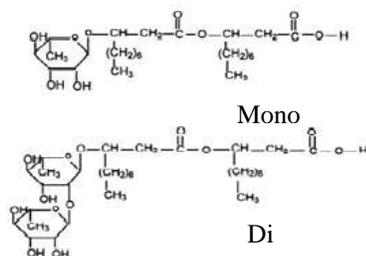


Figura 13 - Estrutura da mistura de mono e di rhaminolipid.

III.2.2 – Aparato experimental

O aparato experimental utilizado, Figura 14, pertence à estrutura do laboratório NQTR do IQ da UFRJ, e consiste de um reator de vidro EasyMax da Mettler Toledo® com capacidade máxima de 100 mL e uma janela de vidro, através da qual foi possível acoplar uma *webcam*. A referida câmera foi utilizada para registrar imagens da suspensão ao longo do tempo. O perfil de temperatura foi estabelecido usando-se um sistema de refrigeração do tipo Peltier. A temperatura na suspensão foi medida usando-se uma termoresistência. A velocidade de agitação foi mantida constante a partir do uso de um sistema magnético. Uma tampa confeccionada para ajustar as

sondas do FBRM e PVM na posição recomendada de 45°C para um fluxo turbulento foi empregada, esquema representado pela Figura 14.



Figura 14 - Aparato experimental utilizado no NQTR (IQ-UFRJ). Do lado esquerdo da figura está o reator Easy Max e os equipamentos do FBRM e PVM. Ao lado direito evidencia-se o reator Easy Max com a webcam do Master View e as sondas do FBRM e PVM alocadas.

Algumas considerações das técnicas foram definidas para os perfis que serão gerados: a velocidade de 2 m/s do laser do FBRM, o ajuste da câmera do Master View mantendo a exposição à luz na faixa de -2 à -5 e o brilho na faixa de 100-130.

III.2.3 – Descrição do procedimento experimental

Os sistemas utilizados nesse trabalho para a formação de hidrato de THF foram baseados em sistemas experimentais utilizados pela literatura (Devarakonda *et al.*, 1999, York e Firoozabadi, 2008, 2009).

Estruturado o aparato experimental, esses sistemas foram monitorados e acompanhados durante a imposição de um perfil de temperatura descrito por York e Firoozabadi (2008) para observação do ponto de formação de hidrato de THF. Esse perfil é definido segundo um resfriamento de 7°C até -8°C a uma taxa de -0,2 K/min. Um aumento de temperatura deve ocorrer

durante o resfriamento, indicativo da formação dos cristais de hidrato de THF, a pressão atmosférica (Sloan, 2008).

Devido à baixa taxa de resfriamento, os experimentos possuem longos tempos de duração e, em alguns casos, após ser reestabilizado o controle da temperatura perturbada pela formação de hidratos durante a rampa, o experimento é finalizado sem atingir o patamar de -8°C .

III.2.3.1 – Sistemas não emulsionados

A principal referência experimental desse trabalho foi o sistema emulsionado por AAs descrito por York e Firoozabadi (2008), o qual tinha o objetivo de avaliar o efeito da salinidade sobre a não aglomeração dos cristais de hidratos formados em gotículas de água em óleo. Porém, com aparato experimental em escala maior e técnicas diferentes, análises preliminares com sistemas não emulsionados foram realizadas nesse trabalho.

Os sistemas não emulsionados desse trabalho foram divididos em dois grupos: sistemas simples apenas contendo THF e água, e sistemas com THF, água e fase óleo (isooctano ou n-heptano).

As primeiras análises foram feitas com a adição de 19% p/p de THF em água deionizada sob agitação de 500 rpm, condição que segundo Devarakonda (1999) a pressão atmosférica forma hidrato de THF a $4,4^{\circ}\text{C}$.

Sistemas com a presença de uma fase óleo modelo (isooctano ou n-heptano), porém sem surfactante, formam uma dispersão instável, sendo misturados apenas durante a agitação mecânica vigorosa. Esses sistemas foram definidos com a mesma proporção utilizada no trabalho de York e Firoozabadi (2008), porém sem a adição de surfactante e/ou de sais. A proporção utilizada foi de 1/4/1 em massa de água/óleo/THF, tanto para o sistema com isooctano quanto para o sistema com n-heptano.

Dentre esses sistemas contendo as três fases, o sistema com isooctano foi conduzido em duas agitações diferentes, a 300 rpm e a 500 rpm, enquanto o sistema com n-heptano foi conduzido somente a 500 rpm.

Foram realizados experimentos brancos para todos esses sistemas. Os experimentos brancos são misturas sem THF, mas com quantidades mássicas de cada componente (água e fase

óleo) idênticas às dos sistemas com THF. O objetivo desses testes brancos foi distinguir a formação de cristais de gelo da formação de hidratos.

III.2.3.2 – Sistemas emulsionados de água em óleo

A avaliação da cinética da formação de hidratos foi acompanhada por todas as técnicas descritas para o sistema emulsionado mantendo a proporção de 1/4/1 entre água/isooctano/THF em massa e 0,08 g do surfactante rhaminolipid.

A emulsão de água em óleo foi estabelecida inicialmente a uma temperatura de 7°C por uma agitação de 800 rpm, e então aguardou-se a sua estabilização reduzindo a agitação a 500 rpm; após estabilizada novamente a temperatura, reduziu-se a agitação a 300 rpm. Retomando a agitação de 500 rpm conduziu-se a variação de temperatura a partir de 7°C a uma taxa de -0,2 K/min até -8°C. A variação da agitação foi imposta para confirmação da estabilidade da emulsão sobre diferentes condições.

Capítulo IV- Resultados e discussões

Os resultados e discussões resultantes desse trabalho estão descritos a seguir do ponto de vista de dois cenários. O primeiro cenário visa à introdução de uma modelagem termodinâmica para descrever o sistema com água e THF ressaltando a importância de uma estimação de parâmetros. E o segundo cenário expõe a análise dinâmica da formação de hidrato de THF comparativamente com a formação de gelo.

IV.1 – Análise termodinâmica, curvas de equilíbrio a pressão constante

Nesse trabalho, utilizou-se o programa desenvolvido por Segtovich (2014), no qual é possível calcular *flashes* multifásicos, incluindo as fases hidratos. A modelagem utilizada para descrever a fase hidrato, utilizou as constantes de Langmuir obtidas com o potencial de Kihara e os parâmetros de Yoon (2012). Um fator importante na modelagem desses sistemas é a descrição

adequada da não idealidade da fase líquida. O modelo NRTL com os valores dos parâmetros estimados por Bollas *et al.* (2009) foi utilizado aqui.

IV.1.1 – Equilíbrio líquido-vapor THF/água

A partir da equação de Peng-Robinson e do modelo NRTL, as curvas de equilíbrio líquido-vapor do THF em água na pressão fixa de 101,3 kPa foram calculadas selecionando-se no código um flash de pressão e composição global, no qual, ao varrer a faixa de composição determina-se a temperatura de equilíbrio e as composições das fases.

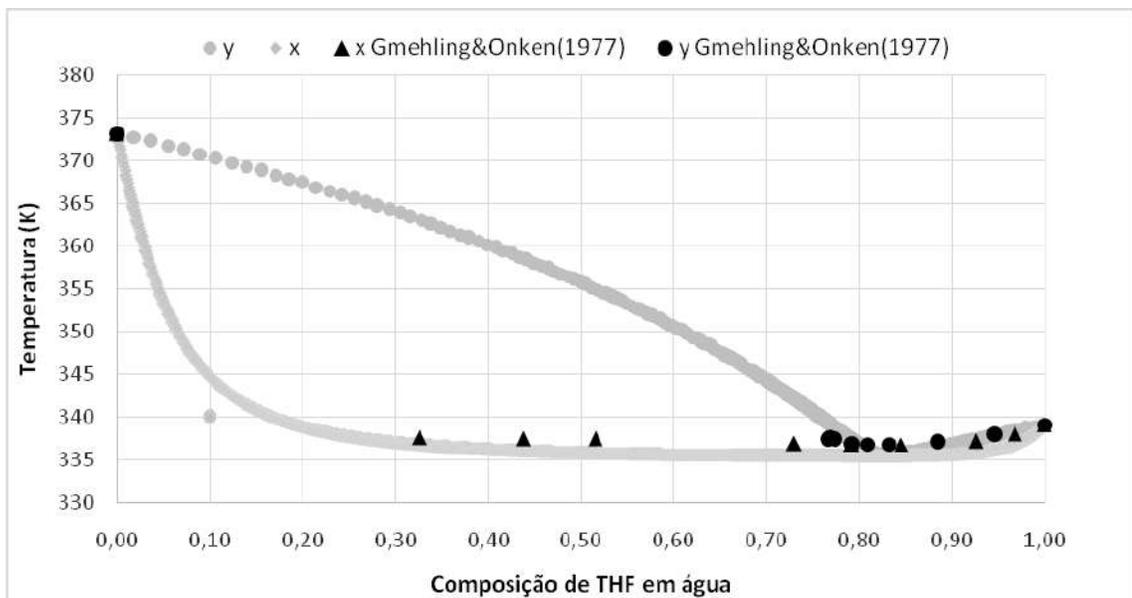


Figura 15 - Diagrama T-x do equilíbrio líquido-vapor de THF e água. Os pontos são dados experimentais de Gmehling e Onken (1977) e as curvas são calculadas.

O diagrama gerado (Figura 15), descreve o equilíbrio líquido-vapor entre THF e água, identificando a formação do azeótropo na composição de 0,82 de THF em água a 335 K, similar ao resultado encontrado por Bollas (2009). Os dados experimentais são de Gmehling e Onken (1997). Para esse trabalho a principal importância desse diagrama está no ajuste dos parâmetros do modelo de NRTL. Um ponto calculado na composição de 0,1 apresenta um desvio em relação ao valor esperado. Porém os resultados alcançados mostram que o modelo e seus parâmetros representam adequadamente o ELV para THF e água podendo, assim, serem usados na

representação dos coeficientes de atividade de THF e água, que são necessários durante o cálculo do equilíbrio líquido-hidrato.

IV.1.2 – Termodinâmica de formação de hidrato de THF

Com os parâmetros do modelo NRTL e os parâmetros de Kihara e Yoon (2012), buscou-se a região de formação de hidrato, conforme descrita na Figura 12, cuja pressão é de 101,3 kPa. As especificações fornecida ao flash foram: a pressão, temperatura e composição global.

Resultados preliminares mostram que, dentro da faixa de temperatura (272-280 K) e composição (0-0,2) de THF, a fase hidrato é instável, i.e., não existe região de formação de hidratos nas condições citadas, na pressão de 101,3 kPa. Para buscar a região de hidrato, aumentou-se a pressão do sistema e então a fase hidrato foi observada na pressão de $1,013 \cdot 10^5$ kPa.

Para gerar hidratos em regiões de T e P reportadas na literatura, foi realizado um estudo de sensibilidade dos parâmetros de Kihara que apresentam variações na literatura (Deugd, 2001), (Seo *et al.*, 2001), (Tim Strobel, 2006) e (Yoon, 2012). O parâmetro relacionado a energia de interação de Kihara, $\frac{\epsilon}{k} (K)$ foi aumentado para 458 K.

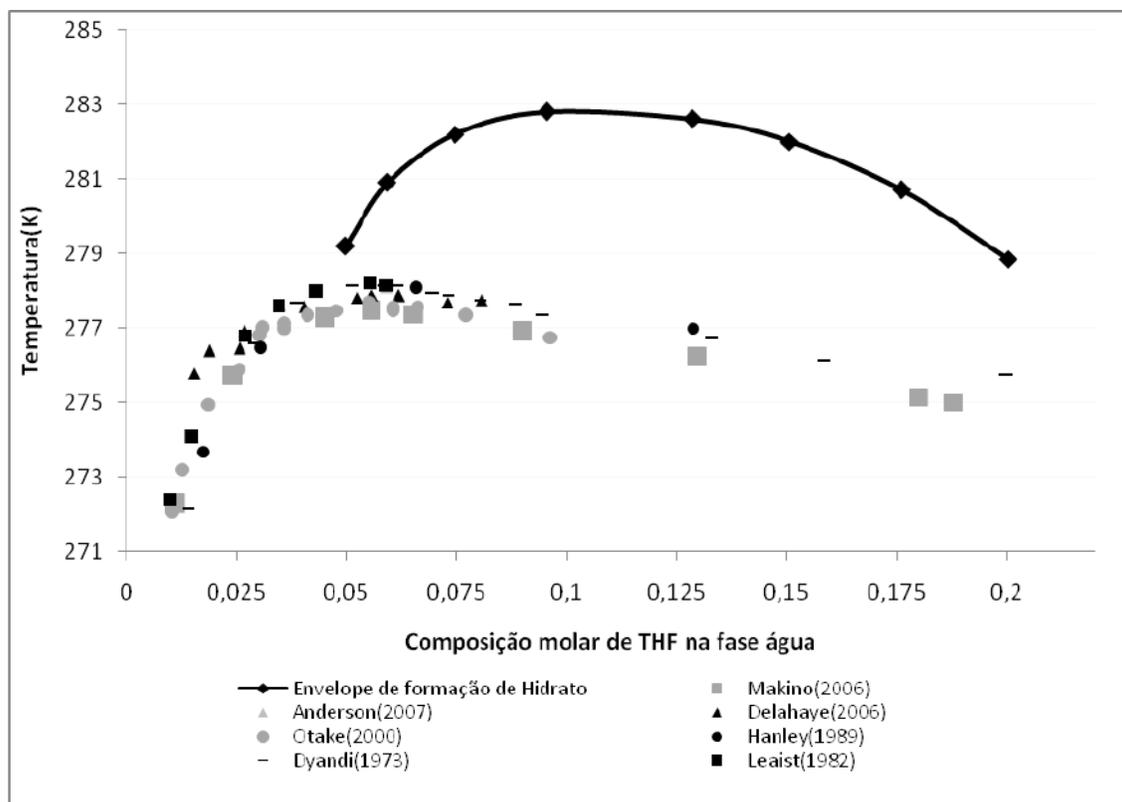


Figura 16 - Diagrama T-x do equilíbrio líquido-hidrato de THF e água.

Com o aumento do parâmetro $\frac{\varepsilon}{k} (K)$, o modelo gerou um comportamento qualitativamente similar ao apresentado pelos dados experimentais (Figura 16), na condição de 101,3 kPa e faixa de temperatura (272-280 K). A Figura 16 mostra que a curva está deslocada para valores mais altos de temperatura, indicando que a temperatura de dissociação está sobre-estimada. Logo a reestimação dos parâmetros se faz necessária, a fim de melhorar o ajuste aos pontos experimentais. O código desenvolvido por Segtovich (2014) permite a realização de um flash multifásico contendo fase óleo. Com isso, seria possível descrever os sistemas experimentais propostos nesse trabalho, da formação de hidrato de THF com uma fase orgânica presente.

IV.2 – Análise do comportamento cinético da formação de hidratos

O comportamento cinético da formação de hidratos ainda é de pouco domínio na literatura, porém muitos resultados experimentais e teóricos estão sendo estudados e propõem a compreensão desses mecanismos através de diferentes técnicas. Ao longo desse trabalho veremos resultados obtidos a partir do monitoramento de variáveis como temperatura, distribuição de tamanho de cordas, imagens microscópicas e análise dos valores de RGB de imagens do meio no processo de formação de hidrato de THF.

IV.2.1 – Sistemas não emulsionados

Análises térmicas iniciais foram realizadas para aferir a reprodução das condições fornecidas pela literatura para sistemas de THF em água (Devarakonda *et al.*, 1999). E para avaliar a partição do THF entre a fase aquosa e a fase orgânica, representada por n-heptano ou isooctano, em relação a agitação estabelecida.

IV.2.1.1 – Perfis dinâmicos de temperatura de sistemas sem fase óleo

Na Figura 17 são apresentados os perfis de temperatura em dois experimentos preliminares. A curva cinza corresponde à formação de gelo a partir de água pura, enquanto que a curva em preto corresponde à formação de hidrato a partir de uma solução de água e THF (19% em massa). Em ambos os casos as soluções foram resfriadas desde 7 °C, segundo uma taxa de -0.2 K/min. Como pode ser observado pela Figura 17, ambos os sólidos foram formados em -8°C. No instante da formação, a temperatura aumentou, como decorrência da liberação de calor. Como esperado, no caso do gelo, a temperatura alcançou -0,03°C e se manteve constante até que toda a água líquida fosse consumida. A Figura 18 apresenta uma imagem do gelo no fim do experimento.

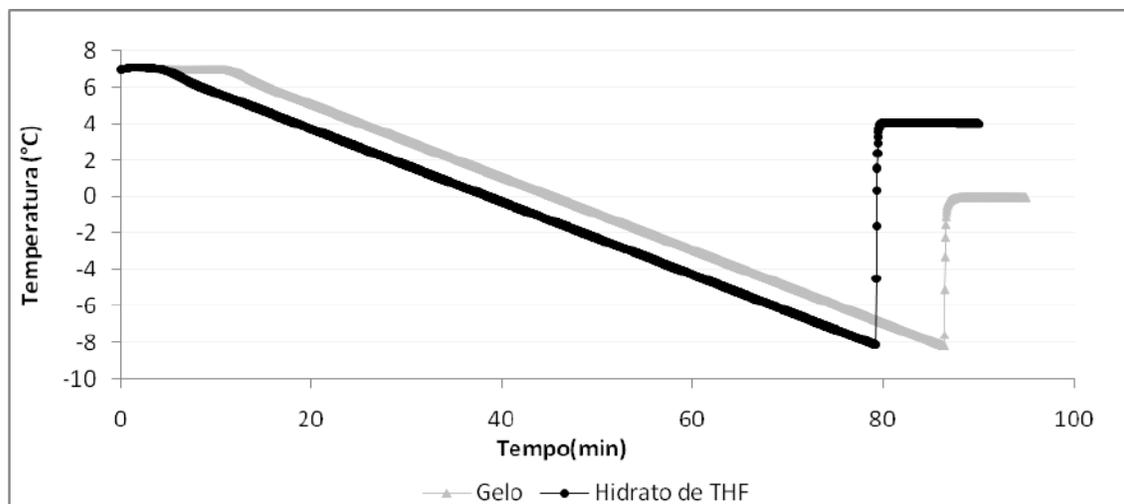


Figura 17 - Perfis de temperatura para sistemas de gelo e hidrato de THF a 500 rpm.



Figura 18 - Imagem da formação de gelo.

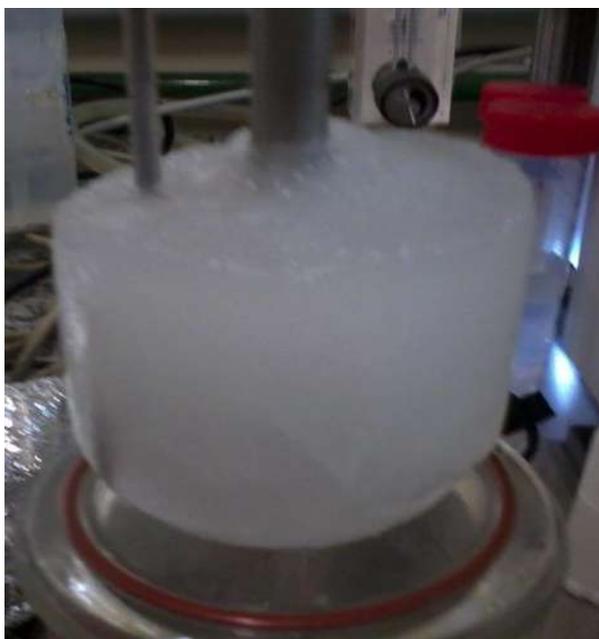


Figura 19 - Imagem da formação de hidrato de THF.

No caso do hidrato de THF, a temperatura alcançou 4,05 °C e se manteve constante durante o período observado (Figura 17). De acordo com a curva de equilíbrio apresentada na Figura 16, a temperatura alcançada no presente experimento é condizente com a temperatura de dissociação de hidrato de THF em equilíbrio com uma solução contendo 19% de THF em massa ou 1:17 molar de THF. Este fato confirma a hipótese de que o sólido formado no presente experimento (Figura 19) é hidrato de THF, além disto, a observação da coloração do hidrato, que diferentemente do gelo é esbranquiçado (Boxall *et al.*, 2008) e (Delahaye *et al.*, 2010).

IV.2.1.2 – Perfis dinâmicos de temperatura de sistemas contendo fase óleo

As características do THF representam sua miscibilidade numa fase aquosa pela existência de um heteroátomo na sua estrutura, possibilitando ligações de hidrogênio, e sua cadeia cíclica o faz miscível em uma fase orgânica. Logo, as condições de formação de hidrato são dependentes da partição do THF, solubilidade, da agitação imposta ao meio e homogeneização (York e Firoozabadi, 2009).

Dois sistemas compostos por uma fase aquosa e uma fase orgânica com e sem THF foram estudados. O perfil de resfriamento desde 7°C, segundo a taxa de -0.2K/min abordado no trabalho de York e Firoozabadi (2008, 2009) foi aplicado aos experimentos conduzidos nesse trabalho.

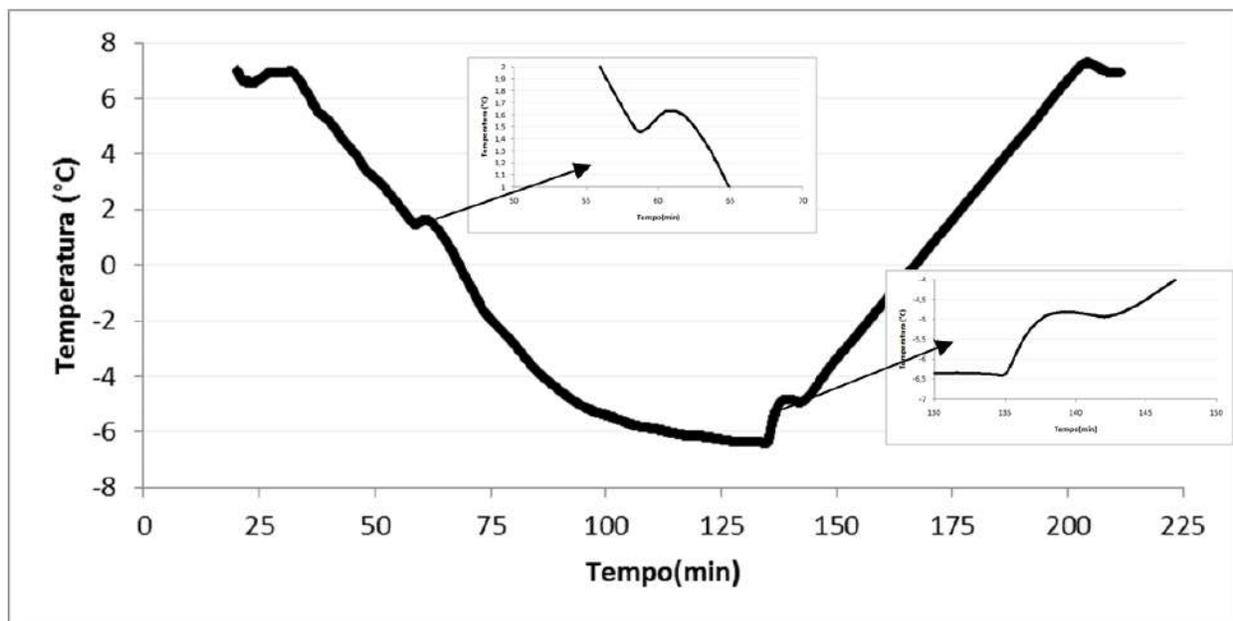


Figura 20 - Perfil de temperatura da formação de hidrato de THF em um sistema com água e isooctano a 300 rpm.

A Figura 20 apresenta o perfil do sistema de água/isooctano/THF na proporção de 1/4/1 em massa a 300 rpm. Duas variações da temperatura são observadas ao longo da curva (em preto), que são mostradas em destaques. A primeira variação ocorreu durante o resfriamento e iniciou-se em 1,47°C, condição superior a 0°C, a pressão atmosférica. Observa-se a formação de hidrato em 1,63°C. Após esse ponto, o sistema retorna às condições de controle da temperatura até alcançar o valor de -6,5°C em 130 min. Uma rampa com a taxa de +0.2 K/min foi estabelecida para aquecimento.

A segunda variação ocorreu durante o aquecimento e iniciou em -6,38°C em 135 min, e atingiu -4,82°C como mostra a Figura 20. O sistema possui excesso de água em relação à proporção de 19% de THF em massa para formação de hidrato (Devarakonda *et al.*, 1999). Essa segunda variação é indicativo da formação de gelo a partir da água em excesso.

Entretanto, durante o aquecimento de -6.5 °C a 7°C (Figura 20), não foi observado consumo de energia característico da dissociação (Sloan, 2008). Com a agitação a 300 rpm o termopar do

meio reacional não foi sensível à perturbação da temperatura. Como ressaltado na literatura (York e Firoozabadi, 2008, 2009), a energia dinamicamente envolvida na dissociação é inferior a liberada na formação.

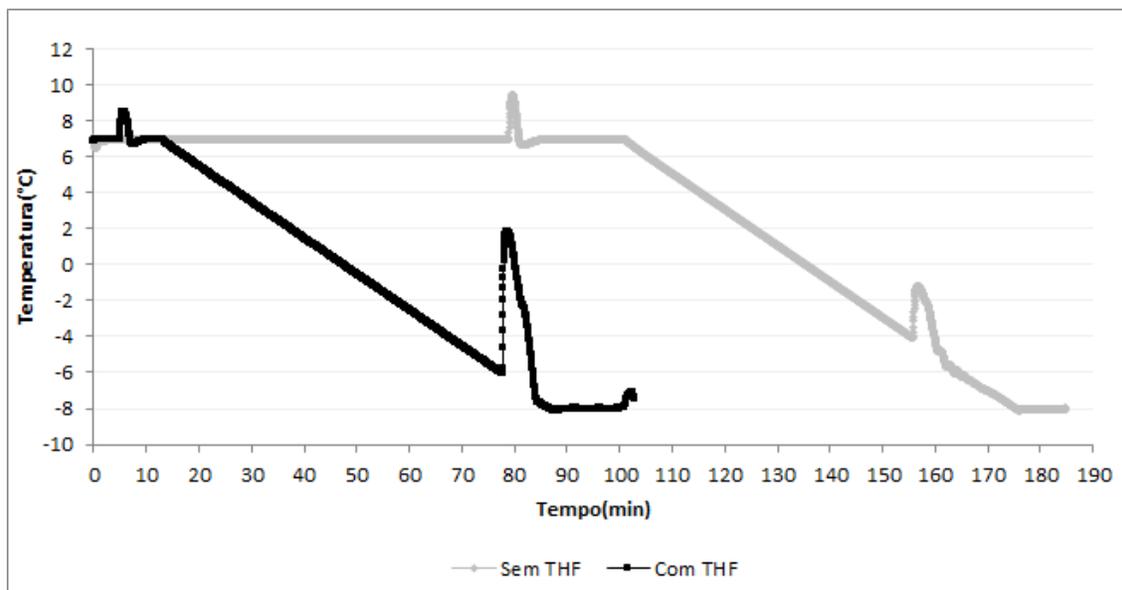


Figura 21 - Perfis de temperatura da formação de gelo e hidrato de THF em sistemas com isooctano e água variando a rotação inicial de 200 rpm para 500 rpm.

Para observar a influência da agitação, um segundo experimento com água/ isooctano/THF, na mesma proporção, foi submetido ao mesmo resfriamento da Figura 20, e está representado pela curva em preto na Figura 21.

A primeira variação de temperatura na Figura 21 representa mudança da agitação de 200 rpm para 500 rpm para ambas as curvas. Durante o resfriamento de 7°C sob a taxa de -0.2 K/min, o início da formação de hidrato, curva em preto, iniciou-se em -5,84°C e atingiu 1,72°C. A curva em cinza da formação de gelo, submetida ao mesmo resfriamento, mostra o início da formação dos cristais em -4,00°C e chegou a -1,24°C. As mesmas quantidades de água e isooctano em massa da curva em preto foram utilizadas na curva em cinza.

Comparativamente, o sistema da Figura 20 que foi submetido a uma agitação de 300 rpm apresentou menor variação de temperatura que os sistemas da Figura 21 tanto na formação de hidrato quanto na formação de gelo.

Outro fator interferente na expressão do pico de temperatura é o processo de difusão de massa. A ocorrência da formação de hidrato e consumo do THF na fase aquosa induz um fluxo difusional de THF da fase orgânica para a fase aquosa, já que o sistema possui excesso de água, levando a formação de uma maior quantidade de hidrato e conseqüentemente uma maior variação térmica. Ao comparar os perfis de temperatura da Figura 20 com o da Figura 21 para a formação de hidrato observa-se que a agitação está associada a esse fluxo difusional. Pois a variação térmica na formação de hidrato é superior para a agitação de 500rpm.

Vale ressaltar que ambos os sistemas (Figura 20 e Figura 21) possuem água em excesso e essa variação térmica pode ser decorrente da formação conjunta de hidrato e gelo.

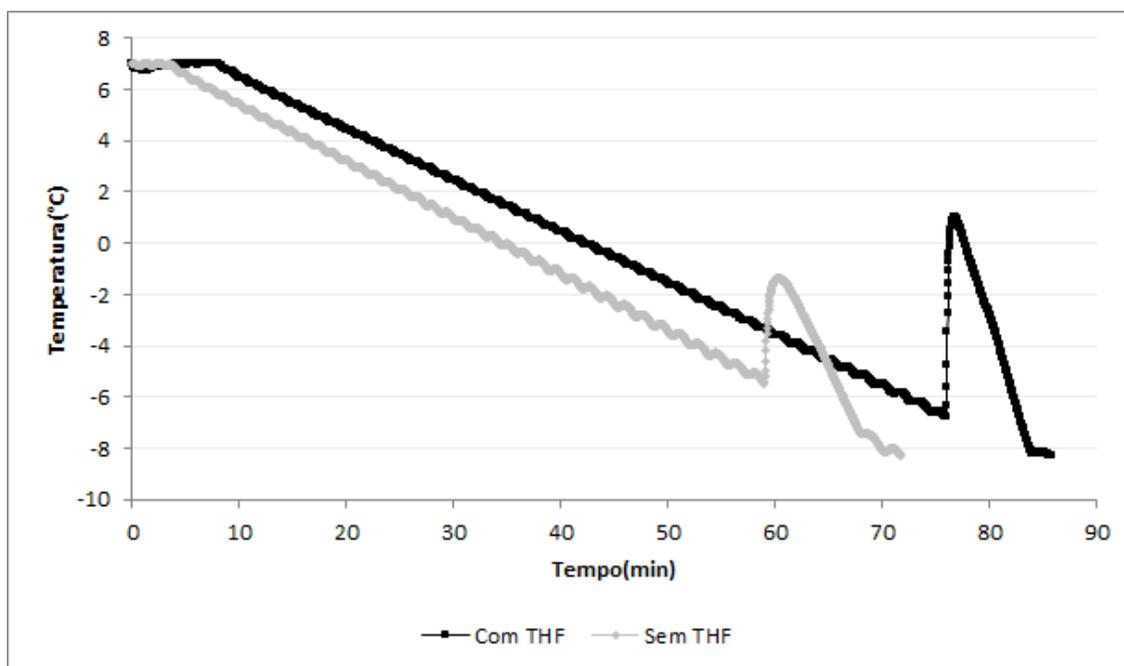


Figura 22 - Perfis de temperatura da formação de gelo e hidrato de THF em sistema com água e n-heptano, 500 rpm.

Mantendo-se o mesmo resfriamento, iniciando a 7°C a uma taxa de -0,2 K/min, nas mesmas proporções de 1/4/1 em massa de THF/n-heptano/água e agitação de 500 rpm, avaliou-se influência de uma fase orgânica diferente, n-heptano (Figura 22).

Os perfis de temperatura da Figura 22 apresentam a formação de hidrato iniciando em -6,65°C e atingindo 0,98°C (curva preta) e a formação de cristais de gelo em -5,21°C e atingindo -

1,44°C (curva cinza). O sistema representado pelo perfil em cinza contém as mesmas quantidade em massa de n-heptano e de água que o sistema com THF.



Figura 23 - Imagem da formação de hidrato de THF em sistema de água e n-heptano.

A Figura 23 mostra a formação de hidrato (coloração esbranquiçada da fase ao fundo do vaso de 100 mL). Além de explicitar a ocorrência de três fases no sistema após a formação de hidrato: a primeira, fase mais opaca rica em n-heptano, a segunda, fase translúcida rica em água e a terceira, fase esbranquiçada de hidrato.

IV.2.2 – Formação de hidratos em emulsões de água em óleo

A emulsão de água em isooctano, descrita previamente na metodologia, foi baseada nos experimentos de York e Firoozabadi (2009) e Li *et al.* (2010). As emulsões são estabilizadas pelo uso de surfactante de mono e di rhamnolipid.

O sistema emulsionado manteve a composição das avaliações preliminares de 1/4/1 em massa de água/isooctano/THF, porém com a adição de 0,08g do surfactante rhamnolipid. Um sistema de referência com as mesmas quantidades de massa de água/isooctano e rhamnolipid foi utilizado para comparações. Ambos sofreram variações na agitação de 800 rpm, 500 rpm e 300 rpm antes do resfriamento, a fim de verificar a estabilidade da emulsão com a agitação. Por fim fixou-se a agitação de 500 rpm e estabeleceu-se o resfriamento de 7°C sob a taxa de -0,2 K/min.

As imagens da Figura 24 representam a emulsão de água em isooctano na presença de THF. Podemos observar a formação de gotas grandes de água em uma fase contínua do óleo, porém essas gotas englobam um sistema de gotículas menores de água numa fase óleo interna as gotas, características que foram mantidas com a variação da agitação.

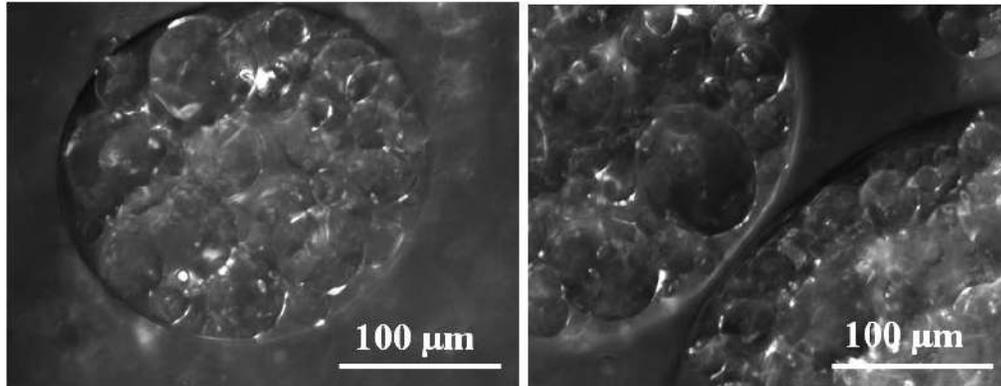


Figura 24 - Imagens da emulsão de água em óleo na presença de THF.

A Figura 25 da emulsão de água em isooctano, sem THF, apresentou maior homogeneidade das gotas, a qual foi mantida durante a variação da agitação.

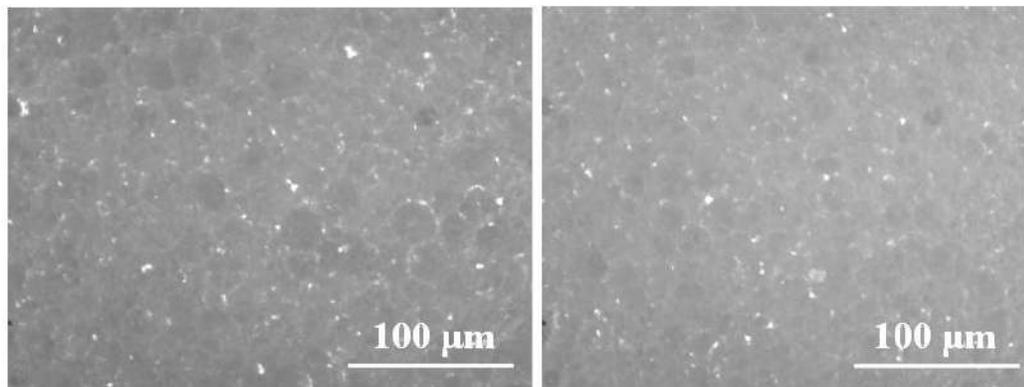


Figura 25 - Imagens da emulsão de água em óleo sem THF.

Ambos os sistemas emulsionados foram submetidos a um mesmo resfriamento. Observaram-se perfis térmicos da formação de hidrato e de gelo, além de variações de contagens de cordas, das cores de RGB (imagens digitais) e do acompanhamento de imagens microscópicas das emulsões.

IV.2.2.1 – Perfil dinâmico de temperatura

O perfil de temperatura dos sistemas emulsionados de formação de hidrato e gelo foram submetidos ao resfriamento de 7°C a -8°C, na taxa de -0,2K/min (Figura 26). Para ressaltar os instantes importantes, estes foram enumerados e relacionados nas imagens obtidas pela sonda do PVM verificando as transformações que a variação térmica causa na formação de hidrato.

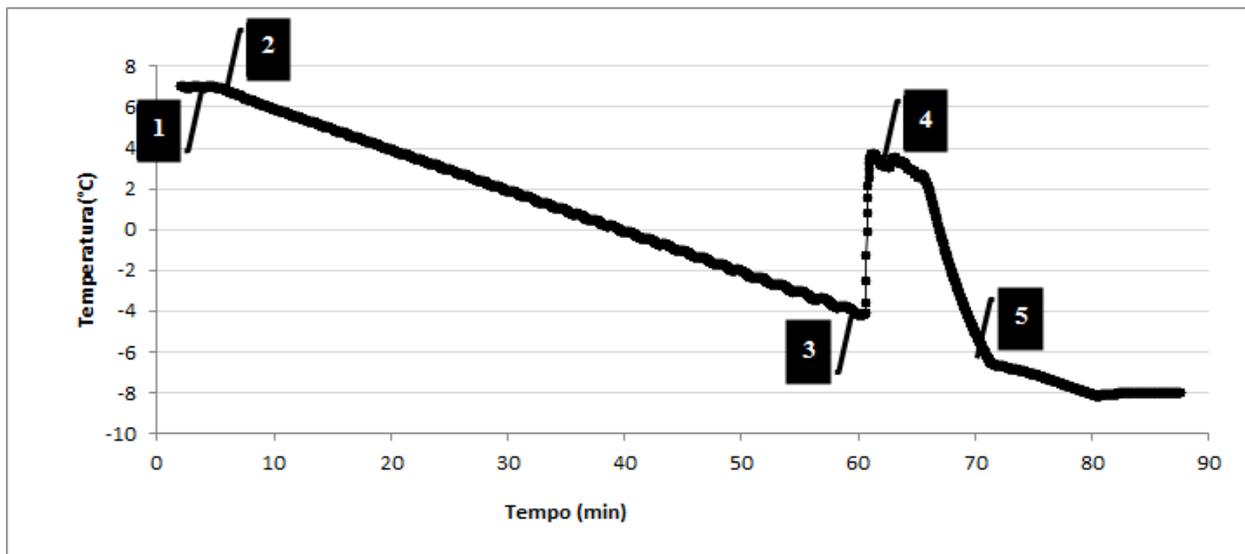


Figura 26 - Perfil de temperatura da formação de hidrato de THF do sistema emulsionado com marcações dos instantes descritos.

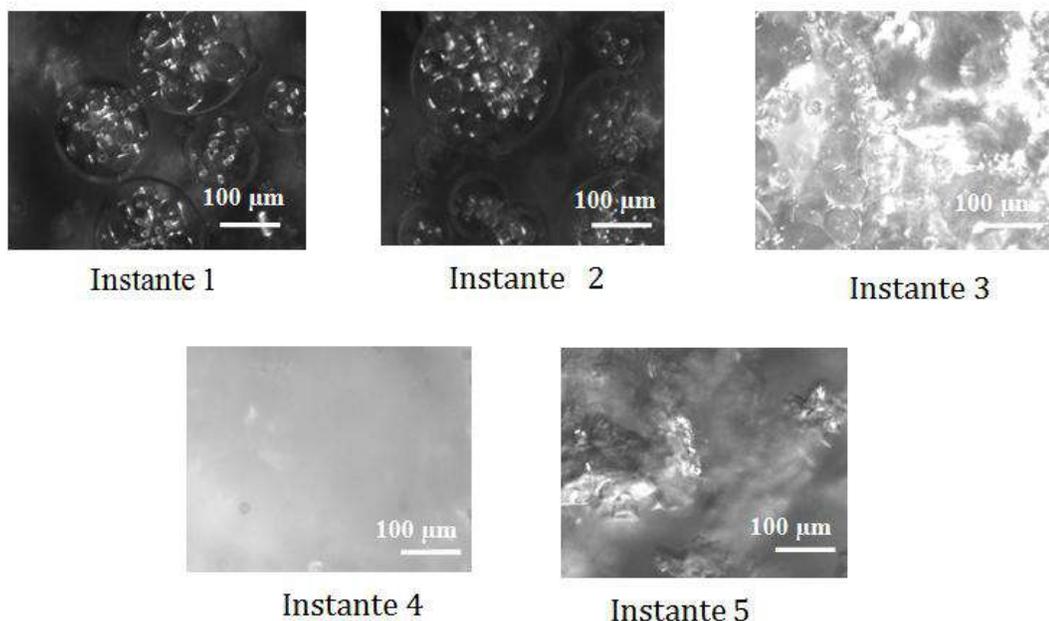


Figura 27 - Imagens do sistema de formação de hidrato de THF em emulsão de água em óleo nos instantes descritos.

A Figura 26 e a Figura 27 descrevem o comportamento do sistema em diferentes instantes. Instante 1, o sistema está estabilizado na temperatura de 7°C e a emulsão é estável. Instante 2, a variação térmica (taxa de -0,2 K/min) foi imposta, porém a emulsão não sofre transformações ao longo da rampa de resfriamento, ou seja, as características da emulsão são conservadas com a variação da temperatura. Instante 3, inicia-se a liberação de calor pela formação de hidrato, em -4,14 °C, de forma que o sistema de controle da temperatura não consegue manter a temperatura do meio e a emulsão começa a sofrer alterações na sua coloração (Figura 27). No instante 4, a temperatura chega ao valor máximo de 3,71 °C (Figura 28) e o meio está completamente particulado; houve a quebra das gotas maiores existentes no sistema e formação dos cristais de hidrato nas gotas menores (Figura 27). Ao final do patamar visto na Figura 27 o sistema de controle consegue retomar o processo de resfriamento em uma taxa de resfriamento superior de -2 K/min. Ao atingir o instante 5, a taxa imposta inicialmente, -0,2 K/min, é retomada, decorrendo então 6 minutos a partir da perturbação inicial no instante 3, tempo que não foi reproduzido pelas réplicas (Apêndice A2) embora as quantidades de THF, água, isooctano e rhamnolipid tenham sido mantidas. Nesse instante a Figura 27 mostra a não ocorrência de um bloco aglomerado das partículas de hidrato como nos sistemas não emulsionados (Figura 23).

Na Figura 26 tem-se o perfil de temperatura da emulsão de água em isooctano sem a presença de THF. A formação de gelo inicia em -3.84°C e atinge a temperatura de -0.73°C . Como a formação de gelo é menos exotérmica, a variação de temperatura é menor, o controle do sistema estabelece uma taxa de -0.5 K/min para retomar a taxa de controle imposta. Porém, o limite de -8°C do *setup* do controle é atingido antes do retorno da taxa imposta.

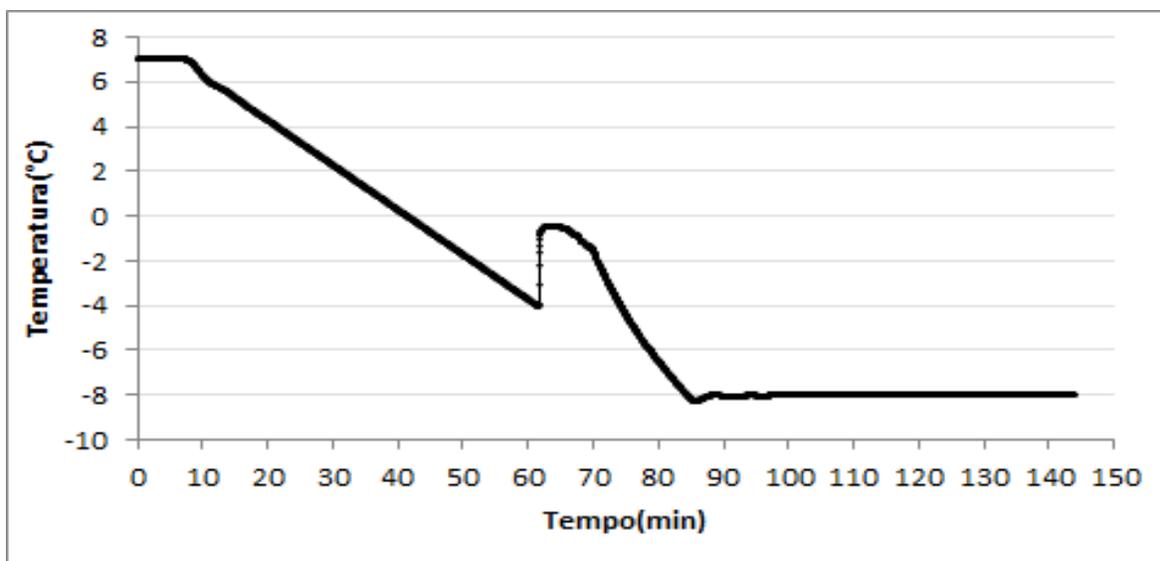


Figura 28 - Perfil de temperatura da formação gelo do sistema emulsionado.

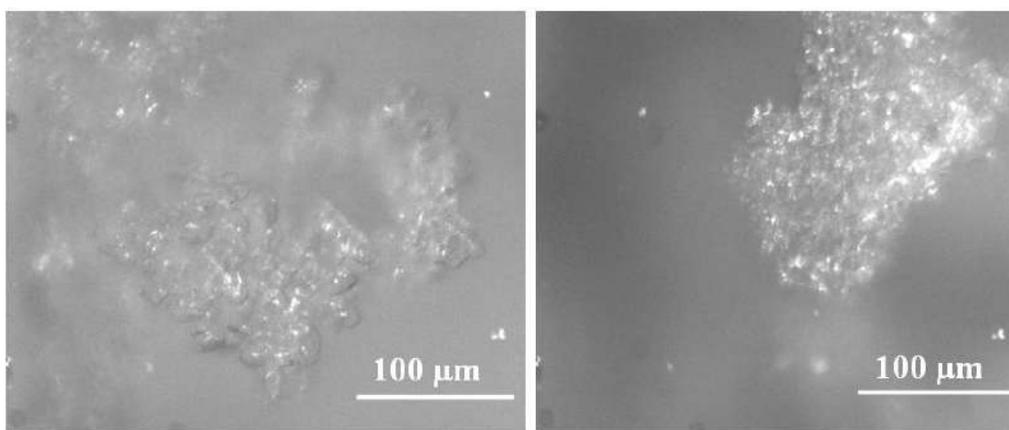


Figura 29 - Imagens após formação de gelo no sistema emulsionado

A Figura 28 mostra que, ao atingir o valor de -8°C , pequenos aglomerados das partículas de gelo foram formados. Porém não ocorreu formação de um bloco de gelo.

IV.2.2.2 – Perfis dinâmicos e distribuição de tamanho de cordas (DTC)

A Figura 30 apresenta os perfis de DTC fornecidos pelo FBRM para partículas em quatro faixas distintas. As faixas de partículas estão descritas na Figura 30 da seguinte forma: partículas menores que 5 μm possuem contagem inicial em 8000 counts/s, as partículas na faixa de 5-15 μm iniciam-se com cerca de 3000 counts/s, as partículas na faixa de 15-50 μm têm contagens iniciais inferiores a 2000 count/s, enquanto as partículas de 50-150 μm estão representadas no eixo secundário com contagens iniciais em torno de 600 counts/s.

Durante a formação, todas as faixas de tamanho de partículas sofreram variações. Partículas na faixa de até 50 μm aumentaram enquanto na faixa de 50-150 μm diminuíram (Figura 30). Após a formação, os perfis de contagem não são muito estáveis. Porém, para todas as faixas, ocorreram variações em relação à distribuição inicial. As partículas de até 15 μm sofreram queda, atingindo cerca de 5000 counts/s e as partículas de 15-50 μm chegaram em torno de 3000 counts/s, enquanto as de 50-150 μm alcançaram cerca de 900 counts/s (Figura 30).

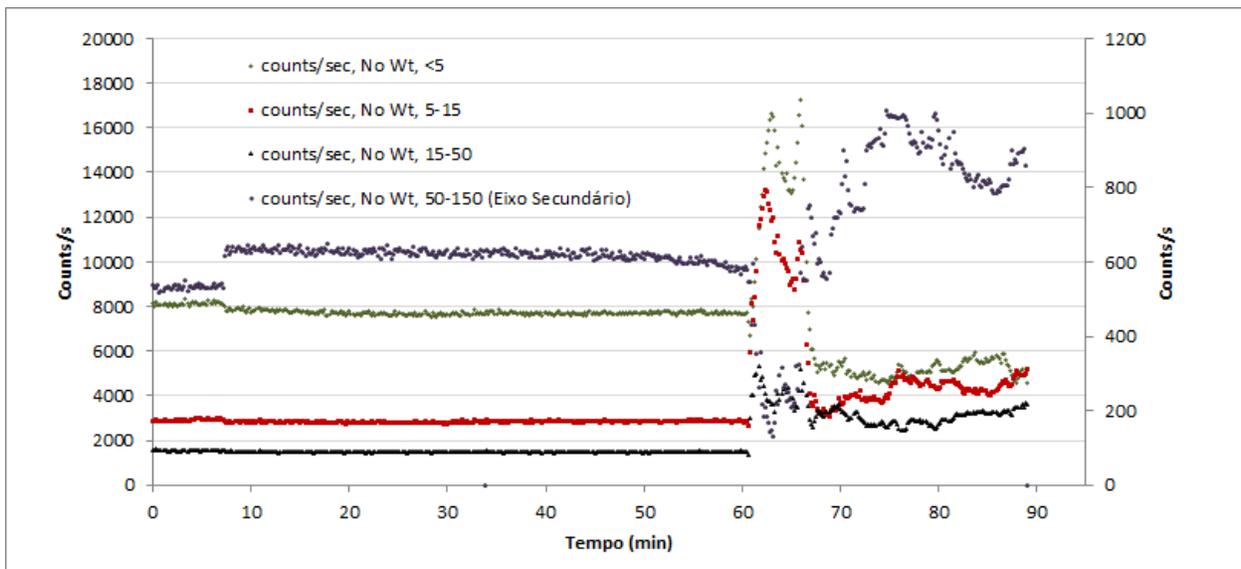


Figura 30 – Perfis de quatro faixas de DTC da formação de hidrato de THF no sistema emulsionado a 500 rpm.

O equipamento do FBRM realiza a contagem das cordas em tempo real. Para distribuições de partículas que não são perfeitamente esféricas, essa análise não permite relacionar diretamente a DTC com o distribuição do tamanho de partículas (DTP). Logo, a distribuição do tamanho de partículas de hidrato e de gelo em gotículas de água não pode ser perfeitamente aferida.

A fim de compreender melhor esses resultados (Figura 30), uma análise com partículas padrões de PMMA foi realizada (Apêndice A1). Desses testes, as principais conclusões estão na limitação da técnica de DTC em relação aos tamanhos de cordas menores que 10 μm para um sistema de densidade populacional alta, verificando números de contagens superiores aos esperados. Além da sua alta sensibilidade a visualização de partículas no meio, mesmo que com baixa densidade populacional.

A partir dessas conclusões, cortes na faixa de 15-150 μm foram realizados para a comparação dos sistemas de emulsão de água em isooctano com THF e sem THF.

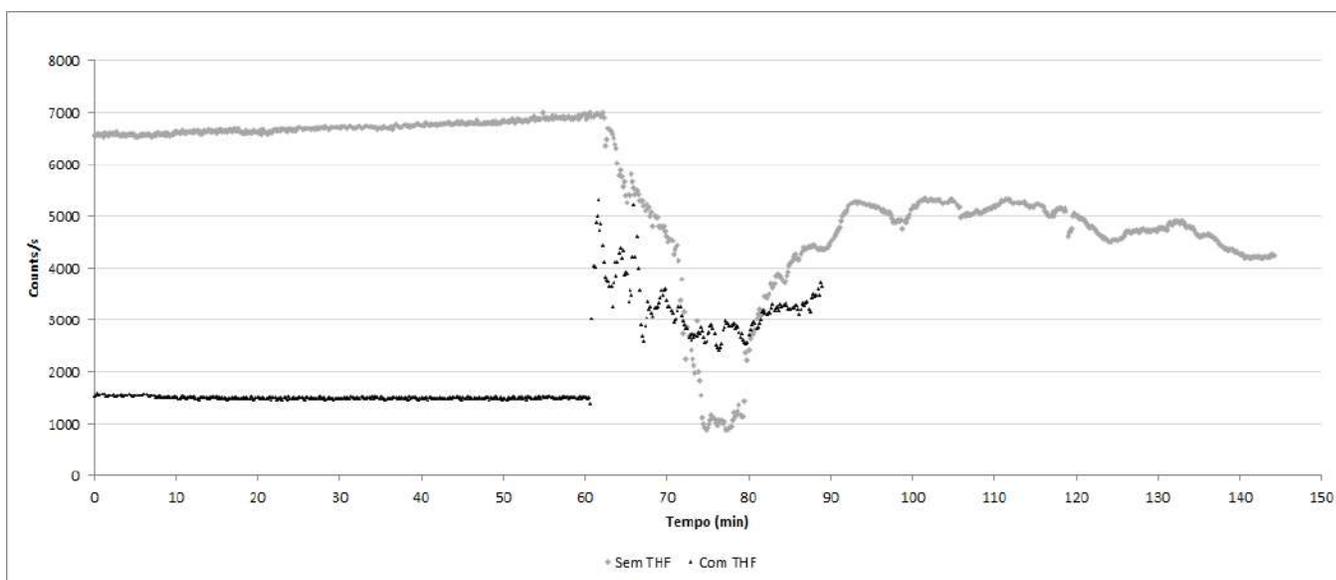


Figura 31 - Perfis de na faixa de 15-50 μm de DTC da formação de hidrato de THF e gelo no sistema emulsionado a 500 rpm.

A Figura 31, apresenta a comparação entre o sistema emulsionado com THF curva em preto e sem THF, curva cinza. Na emulsão de água em isooctano, cordas de 15-150 μm apresentam maior contagem na ausência de THF, curva cinza. Durante a formação de hidrato e de gelo em 60 min (curva em cinza), há uma queda na contagem de cordas e leva mais tempo para atingir um novo patamar, inferior ao inicial, após a formação de gelo. Enquanto a curva em preto, há um aumento na contagem durante a formação. O sistema aumenta a contagem dessas partículas.

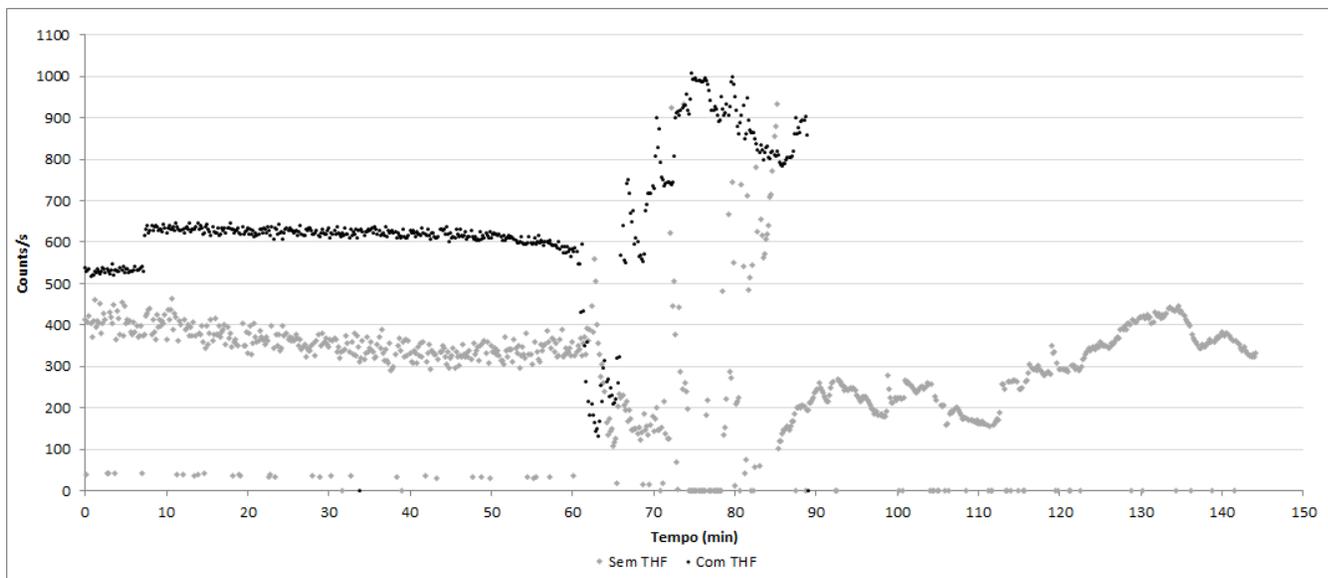


Figura 32 - Perfis na faixa de 50-150 μm de DTC da formação de hidrato de THF e gelo no sistema emulsionado a 500 rpm.

A Figura 32, representa o perfil de DTC da faixa de cordas de 50-150 μm . A curva em cinza apresenta o perfil da emulsão de água em isooctano na ausência de THF e a curva em preto na presença de THF. O comportamento da emulsão apresenta maior contagem de cordas para o sistema com THF. Durante a formação de hidrato em 60 min a contagem das cordas da curva em preto sofre queda devido a quebra das gotas maiores e atingi após a formação de hidrato um novo patamar de contagens superior ao inicial. A evidência de vários instantes de leitura abaixo de 100 counts/s para o sistema sem o THF, curva em cinza, caracteriza a baixa ocorrência de cordas nessa faixa.

Os perfis de DTC descritos pelas Figura 31 e Figura 32 diferenciam a emulsão de água em isooctano na presença de THF (Figura 24) e na ausência de THF (Figura 25). Na presença de THF, antes da formação de hidrato, a contagem das cordas de 15-50 μm é inferior a contagem na ausência de THF (Figura 31). Enquanto as cordas entre 50-150 μm na presença de THF apresenta contagens na faixa de 600 counts/s e na ausência a contagem é nula em diversos instantes de tempo (Figura 32). As características de ambas as faixas reproduzem o efeito do THF sobre a emulsão de água em isooctano observado anteriormente nas Figura 24 e Figura 25.

IV.2.2.3 – Formação de cristais: comparação entre as técnicas de detecção

A Figura 33 a seguir mostra uma comparação de detecção do sinal de formação de hidrato de THF por diferentes técnicas utilizadas neste trabalho, Temperatura, RGB e DTC. Para este caso, os primeiros cristais de hidrato aparecem em 60 min. As três técnicas também detectaram o fim do processo de formação, 66 min.

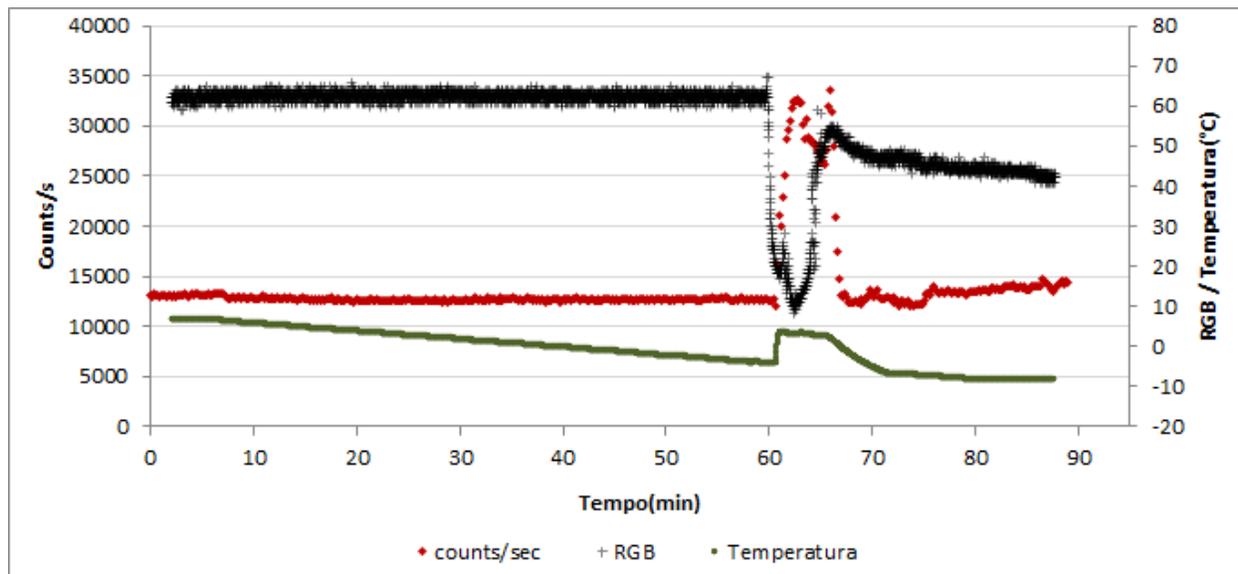


Figura 33 - Acompanhamento dos perfis de temperatura, RGB e DTC média no tempo da formação de hidrato de THF no sistema emulsionado.

A utilização simultânea das quatro técnicas temperatura, DTC, RGB e imagem microscópica, permite definir qualitativamente o ponto de formação de hidrato no tempo (Figura 33). Assim, o comportamento dinâmico do sistema, incluindo a constante de tempo do controlador, pode ser usado para definir a cinética de formação de hidrato de THF em gotículas de emulsão de água em óleo. O Apêndice A2 mostra que a simultaneidade dos perfis é reproduzível.

Capítulo V – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A conclusão aqui envolve um resumo dos resultados obtidos, tanto sobre a modelagem termodinâmica quanto sobre as técnicas utilizadas e os resultados dinâmicos de formação de

hidrato de THF. Propostas para trabalhos futuros, incluindo a estimaco de parâmetros do modelo termodinâmico de hidratos e a modelagem da cinética, so abordadas.

V.1 – Concluses da modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica utilizada nesse trabalho foi previamente implementada para a previso de formao de hidratos de gás natural. O sistema abordado nesse trabalho descreveu a formao de hidrato de THF (composto orgânico polar de completa miscibilidade em água). Desta forma, a modelagem do coeficiente de atividade passou a ser de suma importânciam.

A energia livre de Gibbs em excesso pelo modelo de NRTL permitiu a descrio da atividade do sistema e do coeficiente de fugacidade necessário ao cálculo de *flash*. Os parâmetros utilizados por esse modelo foram obtidos através de estimaces realizadas pela literatura (Bollas *et al.*, 2009). Para avaliar o ajuste desses parâmetros, o perfil de equilíbrio líquido-vapor foi gerado e comparado a dados da literatura para o sistema de THF e água. Como o modelo de NRTL implementado resultou em uma boa predio do equilíbrio líquido-vapor pode-se concluir que os parâmetros estimados pela literatura esto bem ajustados e foram ento utilizados na descrio do equilíbrio líquido contendo hidrato.

No equilíbrio líquido-hidrato do sistema contendo THF e água, além dos parâmetros do modelo de NRTL, parâmetros do potencial de Kihara para hidrato de THF so utilizados na descrio das constantes de Langmuir. Um conjunto de parâmetros da literatura (Yoon, 2012) foram utilizados no calculo do *flash*, porém a predio desses parâmetros não ajustou bem os dados experimentais, sendo possível apenas a reproduo qualitativa da condio de equilíbrio.

A importânciam do ajuste dos parâmetros de Kihara na descrio do equilíbrio líquido-hidrato e a gama de dados experimentais existentes na literatura viabiliza uma nova estimaco de parâmetros, recomendado para trabalhos futuros. O objetivo é ajustar adequadamente todos esses dados principalmente na faixa de composio de 0,1 – 0,2 molar de THF em água, regio de baixa preciso das previses observadas na literatura.

V.2 – Concluses da cinética de formao: medidas experimentais

Os perfis dinâmicos gerados nesse trabalho permitiram aferições sobre as técnicas abordadas e características da formação de hidrato.

Diferentes sistemas de formação de hidrato de THF a pressão atmosférica foram abordados nesse trabalho. Sobre esses sistemas é possível concluir que a reprodução das condições de temperatura e composição foram efetivas no sistema de THF e água. A partição do THF entre as fases água e orgânica dos sistemas não emulsionados foram refletidas nas condições de temperatura em que a formação foi observada com relação ao sistema de THF e água, inclusive se distinguindo para fases orgânicas diferentes. E o efeito da agitação na dispersão do calor de formação do meio foi relevante.

O sistema emulsionado foi avaliado não só pelo perfil de temperatura, mas por técnicas de DTC e análise de imagem. Primeiramente o perfil de temperatura obtido descreveu pontos importantes no processo de formação e a não reprodução do tempo transcorrido desde a primeira perturbação do meio até a retomada do controle para as mesmas quantidades representou a gama de fatores que são interferentes na dinâmica desse processo. Esse perfil também permitiu levantar a proposta de uma modelagem cinética empírica futura a partir da temperatura como força motriz.

A compreensão dos limites da técnica de DTC com as partículas de PMMA permitiram aferir a baixa precisão na leitura de partículas pequenas e que não é possível se estabelecer uma relação entre a DTC e a DTP.

Em relação à formação de hidrato, a DTC tornou possível diferenciar as emulsões na presença e na ausência de THF e, também, as dispersões após formação de hidrato e gelo, respectivamente.

A técnica de análise de imagem foi sensível à ocorrência dos cristais de hidrato, mesmo com o sistema sendo resfriado até -8°C . Essa sensibilidade da técnica do Master View (RGB) à variação do meio viabiliza a utilização da mesma em sistemas de formação de hidrato a alta pressão, onde sondas como FBRM e PVM não seriam facilmente aplicadas devido a necessidade de alocação das sondas no meio de formação de hidrato.

Além disso, a avaliação usando imagens microscópicas (PVM) permitiu aferir o efeito antiaglomerativo com a utilização do surfactante rhamnolipid no sistema emulsionado em comparação ao sistema não emulsionado, efeito previamente descrito pela literatura (York e Firoozabadi, 2008).

Logo, com esse trabalho, foi possível gerar dados relevantes para avaliações futuras assim como levantar considerações importantes sobre o aspecto da formação de hidratos de orgânicos voláteis, como o THF.

Referências Bibliográficas

ARELLANO, M., BENKHELIFA, H., FLICK, D., ALVAREZ G., (2012), **Online ice crystal size measurements during sorbet freezing by means of the focused beam reflectance measurement (FBRM) technology**, Journal of Food Engineering, v. 113, pp. 351–359.

ARELLANO, M., GONZALEZ, J. E., ALVAREZ, G., BENKHELIFA, H., FLICK, D., LEDUCQ, D., (2011) **Online ice crystal size measurements by the focused beam reflectance method (FBRM) during sorbet freezing**, Procedia Food Science, v. 1, pp. 1256–1264.

AVLONITIS, D., (1994) **THE DETERMINATION OF KIHARA POTENTIAL PARAMETERS FROM GAS HYDRATE DATA**. Chemical Engineering Science, v. 49, n.8, pp. 1161-1173.

BALLARD, A. L., (2002), **A non ideal hydrate solid solution model for a multi-phase equilibria program**. Colorado School of Mines DSc. Thesis.

BALLARD, L.; SLOAN, E. D., (2004), **The next generation of hydrate prediction IV: A comparison of available hydrate prediction programs**. Fluid Phase Equilibria, v. 216, n. 2, pp. 257–270.

BARRETT, P.; GLENNON, B., (2002), **Characterizing the Metastable Zone Width and Solubility Curve Using Lasentec FBRM and PVM**. Chemical Engineering Research and Design, v. 80, part. A, pp. 799–805.

BOLLAS, G. M., BARTON, P. I., MITSOS, A., (2009), **Bilevel optimization formulation for parameter estimation in vapor-liquid(-liquid) phase equilibrium problems**. Chemical Engineering Science, v. 64, pp. 1768–1783.

BOXALL, J., GREAVES, D., MULLIGAN, J., (2008), **Gas Hydrate Formation and Dissociation From Water-in- Oil Emulsions Studied Using Pvm and Fbrm Particle Size Analysis**. ICGH 2008.

CLAIN, P., NDOYE, F. T., DELAHAYE, A., FOURNAISON, L., LIN, W., DALMAZZONE, D., (2015), **Particle size distribution of TBPB hydrates by focused beam reflectance measurement (FBRM) for secondary refrigeration application**. International Journal of Refrigeration, v. 50, pp. 19–31.

CLARKE, M. A., BISHNOI, P. R., (2003) **Development of an implicit least squares optimisation scheme for the determination of Kihara potential parameters using gas hydrate equilibrium data**, Fluid Phase Equilibria, v. 211, pp. 51–60.

CLARKE, M. A.; POOLADI-DARVISH, M., BISHNOI, P. R., (1999), **A Method To Predict Equilibrium Conditions of Gas Hydrate Formation in Porous Media**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 38, pp. 2485–2490.

CLARKE, M. A., BISHNOI, P. R., (2004), **Determination of the intrinsic rate constant and activation energy of CO₂ gas hydrate decomposition using in-situ particle size analysis**. Chemical Engineering Science, v. 59, n. 14, pp. 2983–2993.

COLOMBEL, E., GATEAU, P., BARRÉ, L., (2009), **Discussion of Agglomeration Mechanisms between Hydrate Particles in Water in Oil Emulsions**. Oil & Gas Science and Technology, v. 64, n. 5, pp. 629–636.

DE DEUGD, R. M., JAGER, M. D., DE SWAAN ARONS, J., (2001), **Mixed Hydrates of Methane and Water-Soluble Hydrocarbons Modeling of Empirical Results**. AIChE Journal, v. 47, n. 3, pp. 693–704.

DELAHAYE, A., FOURNAISON, L., GUILPART, J., (2010), **Characterisation of ice and THF hydrate slurry crystal size distribution by microscopic observation method**. International Journal of Refrigeration, v. 33, n. 8, pp. 1639–1647.

DELAHAYE, A., FOURNAISON, L., MARINHAS, S., CHATTI, I., PETITET, J., DALMAZZONE, D., FURST, W., (2006), **Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 45, n. 1, pp. 391–397.

DEVARAKONDA, S., GROYSMAN, A., MYERSON, A. S., (1999), **THF-water hydrate crystallization: An experimental investigation**. Journal of Crystal Growth, v. 204, pp. 525–538.

ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., DHOLABHAI, P. D., BISHNOI, P. R., (1987), **Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates**. Chemical Engineering Science, v. 42, n. 11, pp. 2647–2658.

ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., DHOLABHAI, P. D., BISHNOI, P. R., (1987), **Kinetics of formation gas hydrate from mixtures of methane and ethane**. Chemical Engineering Science, v. 42, n. 11, pp. 2659–2666.

FATEEN, S. E. K.; KHALIL, M. M.; ELNABAWY, A. O., (2013), **Semi-empirical correlation for binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state with the van der Waals mixing rules for the prediction of high-pressure vapor-liquid equilibrium**. Journal of Advanced Research, v. 4, n. 2, pp. 137–145, 2013.

FOROOZESH, J., KHOSRAVANI, A., MOHSENZADEH, A., MESBAHI, A. H., (2014), **Application of artificial intelligence (AI) in kinetic modeling of methane gas hydrate formation**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 45, n. 5, pp. 2258–2264.

GLEW, D. N., HAGGETT, M. L., (1968), **Kinetics of formation of ethylene oxide hydrate. Part II. Incongruent solutions and discussion**. Canadian Journal of Chemistry, v. 46, n. 24, pp. 3867–3877.

GODBOLE, S. P., PATIL, S.L., (1984). **Multiphase equilibrium of natural gas hydrates with and without the presence of inhibitors**. School of Mineral Engineering Mineral Industry Research Laboratory University of Alaska DSc. Thesis.

GREAVES, D., BOXALL, J., MULLIGAN, J., MONTESI, A., CREEK, J., SLOAN, ED., (2008), **Measuring the particle size of a known distribution using the focused beam reflectance measurement technique**. Chemical Engineering Science, v. 63, n. 22, pp. 5410–5419.

HAGHIGHI, H., ENGINEERING, P., (2009), **Phase Equilibria Modelling of Petroleum Reservoir Fluids Containing Water , Hydrate Inhibitors and Electrolyte Solutions**. Heriot-Watt University Institute of Petroleum Engineering DSc. Thesis.

HANDA, Y. P., TSE, J. S., (1986), **Thermodynamic properties of empty lattices of structure I and structure II clathrate hydrates**. Journal of Physical Chemistry, v. 90, n. 22, pp. 5917–5921.

HERRI, J. M., GRUY, F., PIC, J. S., COURNIL, M., CINGOTTI, B., SINGUIN, A., (1999), **Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization: Application to the study of kinetic inhibitors**. Chemical Engineering Science, v. 54, n. 12, pp. 1849–1858.

HERSLUND, P. J., THOMSEN, K., ABILDSKOV, J., SOLMS, N.V. (2014), **Modelling of tetrahydrofuran promoted gas hydrate systems for carbon dioxide capture processes**. Fluid Phase Equilibria., v. 375, pp. 45–65.

HOLDER, G. D., COBRIN, G., PAPADOPOULOS, K. D., (1980), **Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, n. 2, p. 282–286.

IIDA, T., MORI, H., MOCHIZUKI, T., MORI, Y. H., (2001), **Formation and dissociation of clathrate hydrate in stoichiometric tetrahydrofuran-water mixture subjected to one-dimensional cooling or heating**. Chemical Engineering Science, v. 56, n. 16, p. 4747–4758.

IZMAILOV, A. F., MYERSON, A. S., ARNOLD, S., (1999), **A statistical understanding of nucleation**. Journal of Crystal Growth, v. 196, n. 2-4, p. 234–242.

KLAUDA, J. B., SANDLER, S. I., (2000), **A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 39, pp. 3377–3386.

KOH, C.A., WESTACOTT, R. E., ZHANG, W., HIRACHAND, K., CREEK, J. L., SOPER, A. K., (2002), **Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition**. Fluid Phase Equilibria, v. 194-197, pp. 143–151.

KONTOGEORGIS, G. M., FOLAS, G. K., (2008), **Thermodynamic Models for Industrial Applications**, 1sted., Wiley.

LARSEN, R., KNIGHT, C. A., SLOAN, E.D., (1998), **Clathrate hydrate growth and inhibition**, Fluid Phase Equilibria, v. 150-151, pp. 353–360.

LEAIST, D. G., MURRAY, J. J., POST, M. L., DAVIDSON, D. W., (1982), **Enthalpies of Decomposition and Heat Capacities of Ethylene Oxide and Tetrahydrofuran Hydrates**, Journal of Physical Chemistry, v. 86, pp. 4175–4178.

LEE, J. Y.; YUN, T. S.; SANTAMARINA, J. C., RUPPEL, C., (2007), **Observations related to tetrahydrofuran and methane hydrates for laboratory studies of hydrate-bearing sediments**. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 8, n. 6, p. 1–10.

LI, X., NEGADI, L., FIROOZABADI, A., (2010), **Anti-agglomeration in cyclopentane hydrates from bio-and co-surfactants**. Energy and Fuels, v. 24, n. 5, pp. 4937–4943.

MAKINO, T., SUGAHARA, T., OHGAKI, K., (2005), **Stability boundaries of tetrahydrofuran + water system**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 50, pp. 2058–2060.

MANAKOV, A., Y., GORYAINOV, S. V., LIKHACHEVA, A. Y., FURSENKO B. A., DYADIN, Y. A., KURNOSOV, A. V.,(2000), **High-pressure boundary of hydrate formation in the tetrahydrofuran–water system**. Mendeleev Communications, v. 10, n. 2, pp. 80–81.

NATARAJAN, V., BISHNOI, P.R., KALOGERAKIS, N., (1994), **Induction phenomena in gas hydrate nucleation**. Chemical Engineering Science, v. 49, n. 94, pp. 2075–2087.

OTAKE, K., TSUJI, T., SATO, I., AKIYA, T., SAKO, T., HONGO, M., (2000), **A proposal of a new technique for the density measurement of solids**. Fluid Phase Equilibria, v. 171, n. 1-2, pp. 175–179.

PARRISHL, W. R., JRAUSNITZ, J. M., (1972), **Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures**. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 11, n. 1, pp. 26-35.

PASIEKA, J., HORDY, N., COULOMBE, S., SERVIO, P., (2013), **Measuring the Effect of Multi-Wall Carbon Nanotubes on Tetrahydrofuran – Water Hydrate Front Velocities Using Thermal Imaging**. Crystal Growth & Design, v. 13, pp. 4017-4024.

PEREIRA, M.L.O., (2009), **Estudo da precipitação do sulfato de bário em níveis de concentração compatíveis com a formação de incrustação na produção de petróleo utilizando**

técnicas analíticas baseadas no espalhamento de luz. Dissertação de mestrado do Instituto de Química da UFRJ.

POLING, B. E. PRAUSNITZ, J. M. O'CONNELL, J. P., (2004), **THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS**, 5thed., McGRAW-HILL, New York, N.Y.

PRASAD, P. S. R., SHIVA PRASAD, K., THAKUR, N. K., (2007), **Laser Raman spectroscopy of THF clathrate hydrate in the temperature range 90-300 K.** Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 68, n. 4, pp. 1096–1100.

PRIVAT, R., JAUBERT, J., (2012), **Thermodynamic Models for the Prediction of Petroleum-Fluid Phase Behaviour.** Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization.

SENA, R. C. D., (2011), **Avaliação do Efeito do Uso do Etanol como Inibidor de Hidratos de Gás sobre a Precipitação do Carbonato de Cálcio.** Tese de doutorado do Instituto de Química da UFRJ.

ROH, H., (2014), **Heat transfer mechanisms in solidification.** International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 68, pp. 332–342.

SCHELER, S., (2013), **Ray tracing as a supportive tool for interpretation of FBRM signals from spherical particles.** Chemical Engineering Science, v. 101, pp. 503–514.

SEGTOVICH, I. S. V., (2013), **Cálculo de Flash Multifásico com Análise de Estabilidade Simultânea Incluindo Hidratos.** Dissertação de mestrado do TPQB da UFRJ.

SEO, Y. T., KANG, S. P., LEE, H., (2001), **Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone.** Fluid Phase Equilibria, v. 189, n. 1-2, pp. 99–110.

SILVA, A. De P. M. Da; DE OLIVEIRA, P. B., BANDINI, T. B., (2013) **Low-cost system based on image analysis to determine solubility curves.** Sensors and Actuators, B: Chemical, v. 177, pp. 1071–1074.

SLOAN, E. D., KOH, C. A., (2008), **Clathrate Hydrates Of Natural Gases**, 3rded., CRC Press.

STROBEL, T., (2006), **Guest-Guest Interactions between Small Molecules and THF in Binary Clathrate Hydrates.**

STROBEL, T., KOH, C., SLOAN, E. D., (2009), **Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates.** Fluid Phase Equilibria, v. 280, p. 61–67.

SUBRAMANIAN, S., SLOAN, E. D. Jr., **Microscopic Measurements and Modeling of hydrate formation kinetics,** Annals new York academy of sciences, pp. 583–592.

SUN, Q., GUO, X., CHAPMAN, W. G., LIU, A., YANG, L., ZHANG, J., **Vapor–hydrate two-phase and vapor–liquid–hydrate three-phase equilibrium calculation of THF/CH₄/N₂ hydrates.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 401, pp. 70–76.

VAN DER WAALS, J. H., PLATTEEUW, J.C., (1959), **Clathrate Solutions**, *Advances in chemical physics*, v. 2, pp. 1-57.

VAY, K., FRIES, W., SCHELER, S., (2012), **Understanding reflection behavior as a key for interpreting complex signals in FBRM monitoring of microparticle preparation processes.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 437, n. 1-2, pp. 1–10.

VYSNIAUSKAS, A., BISHNOI, P. R., (1983), **A kinetic study of methane hydrate formation.** *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 7, pp. 1061–1072.

VYSNIAUSKAS, A., BISHNOI, P.R., (1985), **Kinetics of ethane hydrate formation.** *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 2, pp. 299–303.

WALSH, M. R., KOH, C. A., SLOAN, E D., SUM, A. K., WU, D. T., (2009), **Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth.** *Science (New York, N.Y.)*, v. 326, n. 5956, pp. 1095–1098.

WEN, T., TANG, M., CHEN, Y., (1999), **Vapor – liquid equilibria of the binary mixtures of tetrahydrofuran with 2,2,4-trimethylpentane, methylcyclohexane and n-heptane at 101,3kPa.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 192, pp. 99–108.

WILSON, P. W., LESTER, D., HAYMET, A. D. J., (2005), **Heterogeneous nucleation of clathrates from supercooled tetrahydrofuran (THF)/water mixtures, and the effect of an added catalyst.** *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 11, pp. 2937–2941.

YOON, J. H., (2012), **A theoretical prediction of cage occupancy and heat of dissociation of THF-CH₄ hydrate.** *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 29, n. 12, pp. 1670–1673.

YORK, J. D., FIROOZABADI, A., (2009), **Effect of Salinity on Hydrate.** *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 2937–2946.

YORK, J. D., FIROOZABADI, A., (2008), **Alcohol cosurfactants in hydrate antiagglomeration.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 34, pp. 10455–10465.

Apêndice A1 – Testes das técnicas com padrões de PMMA

1 – Teste de Confiabilidade das Técnicas com Partículas de PMMA

A realização de testes de DTC com partículas padrões de PMMA, perfeitamente esféricas e previamente caracterizadas por técnica de maior precisão e confiabilidade como difração de laser foram fundamentais para validação dos limites de detecção da DTC dos equipamentos, os quais foram utilizados na geração dos perfis dinâmicos dos sistemas de formação de hidrato. A relevância dessa análise está em trabalhos anteriores (Ferreira, 2009), (Kougoulos *et al.*, 2005) que expõe a necessidade de se ter cautela no emprego da sonda do FBRM ao aplica-la a cristais de compostos orgânicos em faixas inferiores a $1\mu\text{m}$.

1.1 – Mastersize 2000

O sistema do Mastersize 2000 da Malvern® mede a intensidade da luz espalhada á medida que um feixe de laser interage com partículas dispersas da amostra. Ele detecta o espalhamento frontal, lateral e posterior de uma fonte de luz vermelha, laser de néon-hélio, cujo comprimento de onda define a faixa de partículas, que pode ir de $0,02 - 2000\mu\text{m}$, na qual o aparelho realizará a leitura, esquematicamente representada na Figura 1.

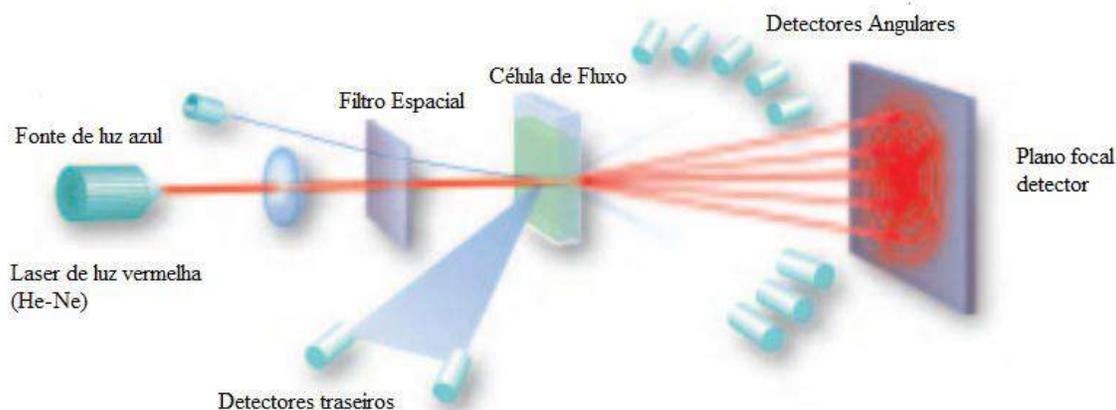


Figura 1 - Representação ilustrativa do funcionamento do Mastersize. Manual da Malvern®.

Essa técnica foi disponibilizada pelo grupo de laboratórios do EngPol (Laboratório de Engenharia de Polimerização) do PEQ-UFRJ e permitiu realizar uma caracterização das distribuições de PMMA disponibilizadas pelo LMSCP (Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos). As partículas de PMMA foram previamente separadas por peneiras. As faixas de diâmetro de peneira utilizadas foram de 20 - 32 micro para o primeiro padrão (Padrão 1) e de 76 - 106 micro para o segundo (Padrão 2). Para utilização da técnica cada padrão de partículas foi suspenso por agitação em água e a leitura ocorreu na faixa de 0,1 - 1000 μ m definida pelo comprimento de onda de 632,8 nm, sendo reproduzida.

1.2 – Análise utilizando padrões (PVM e FBRM)

Os mesmos padrões caracterizados pela técnica do Mastersize foram colocados em suspensão por uma agitação de 200 rpm no aparato experimental descrito para avaliação dos perfis de DTC e DTP fornecidos pelos softwares iC-FBRM 4.3 e o Lasentec PVM Stat Acquisition 6.0TM. Os principais limites a serem analisados foram em relação à massa presente no meio de particulados e o menor tamanho que as técnicas fossem capazes de identificar.

Para o primeiro padrão a massa mínima definida foi a que possibilitava reprodução pela pesagem em balança analítica, 0,001g a ser adicionada a 80 mL de água deionizada. A massa máxima do primeiro padrão foi tal que permitisse realizar a leitura três vezes com o limite de massa do padrão disponível, 0,0110g adicionadas aos mesmos 80 mL de água deionizada.

No segundo padrão a massa mínima foi definida de maneira que a quantidade de partículas fosse equivalente à fornecida pela massa mínima do primeiro padrão usando os diâmetros médios das partículas resultantes da caracterização com o Mastersize e a densidade do PMMA, dada a consideração das partículas serem esféricas, para obter essa equivalência. 0,0045g do segundo padrão foram então adicionados a 80 mL de água deionizada. E a massa máxima seguiu o mesmo critério da massa total disponível para realizar três análises, 0,4542g adicionados a 80 mL de água deionizada.

2 – Avaliação de DTC (Distribuição de Tamanho de Cordas) para partículas de PMMA

Uma das técnicas que foram descritas para a avaliação da distribuição do tamanho de cordas do sistema foi o FBRM. Os sistemas não geraram partículas perfeitamente esféricas, logo a contagem de cordas não pode ser associada diretamente a distribuição de tamanho de partículas. Então alguns limites, como quantidade de partículas e tamanho de partículas da técnica, foram testados a partir de sistemas simplificados.

2.1 – Utilizando Difração

Os sistemas para teste de confiabilidade foram realizados com partículas perfeitamente esféricas, PMMA (Polimetil-metacrilato), que poderiam ser analisadas a partir de técnicas mais precisas para distribuição de tamanho de partículas, como o Mastersizer que realiza a leitura por difração de luz.

Nos sistemas de PMMA utilizados nesse trabalho, duas faixas de partículas separadas por peneira foram utilizadas, uma faixa com diâmetros de peneira de 20 à 32 μm (Padrão 1) e uma faixa de diâmetro de peneira de 76 à 106 μm (Padrão 2), que foram definidas com maior precisão através do Mastersizer.

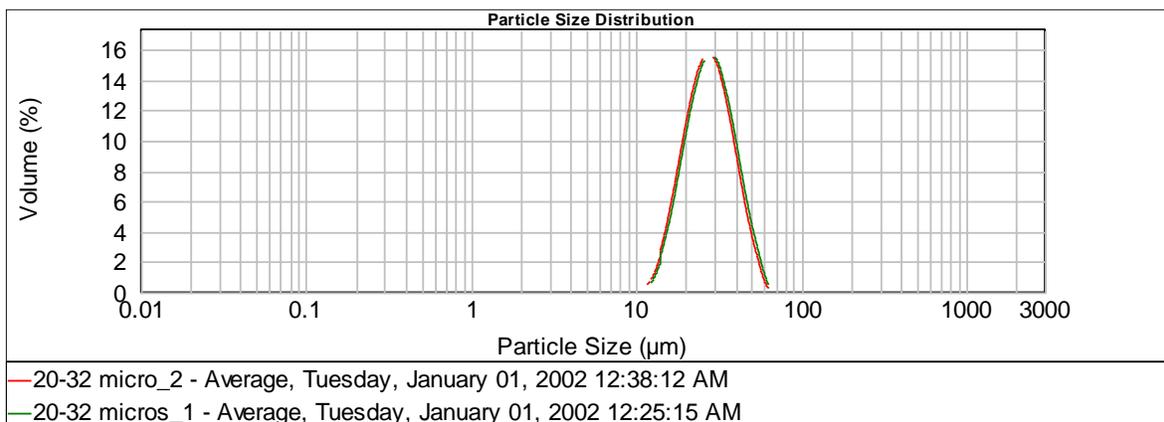


Figura 2 - Perfil de distribuição de partículas obtidos por difração de laser para o padrão 1.

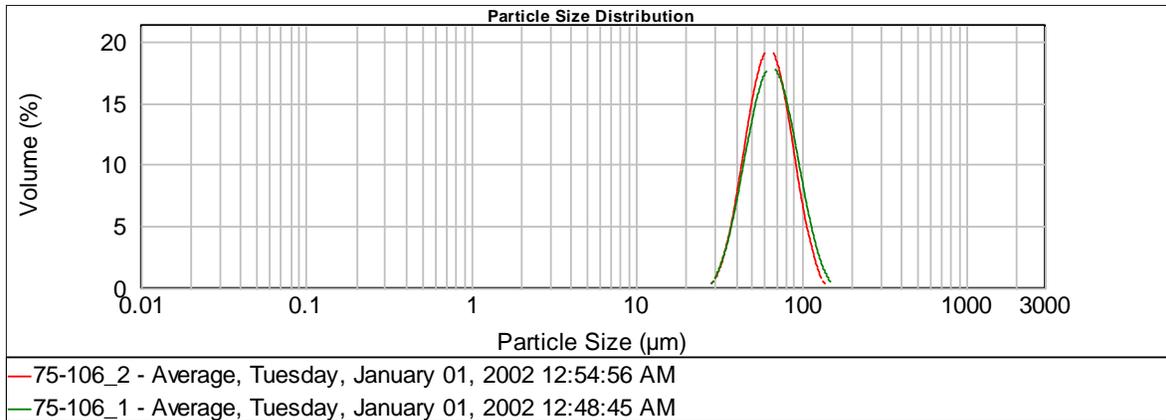


Figura 3 - Perfil de distribuição de partículas obtidos por difração de laser para o padrão 2.

Essas leituras, Figura 2 e Figura 3, foram realizadas em duplicata e descreveram as partículas separadas pela peneira de diâmetro menor na faixa de 14,088 - 42,815 µm resultando num diâmetro médio de 27,053 µm na primeira leitura e a faixa de 13,544 - 41,400 µm com diâmetro médio de 26,241 µm na segunda leitura.

As partículas separadas pela peneira de diâmetro maior foram observadas entre 43,227 - 99,690 µm com diâmetro médio de 65,686 µm na primeira leitura e 42,939 - 93,347 µm, com diâmetro médio de 63,404 µm na segunda leitura. Valores esses que serão utilizados como referência na leitura do FBRM e para isso iremos assumir as partículas menores na faixa de 13 à 43 µm com diâmetro médio de 26,647 µm dado pela média das replicas e as partículas maiores entre 42 à 100 µm e diâmetro médio de 64,545 µm, analogamente.

2.2 – Utilizando PVM

O PVM técnicas de captação de imagem microscópica possui um software de análise de tamanho de partículas a partir da imagem microscópica do sistema, que foi testado para os mesmos sistemas descritos anteriormente.

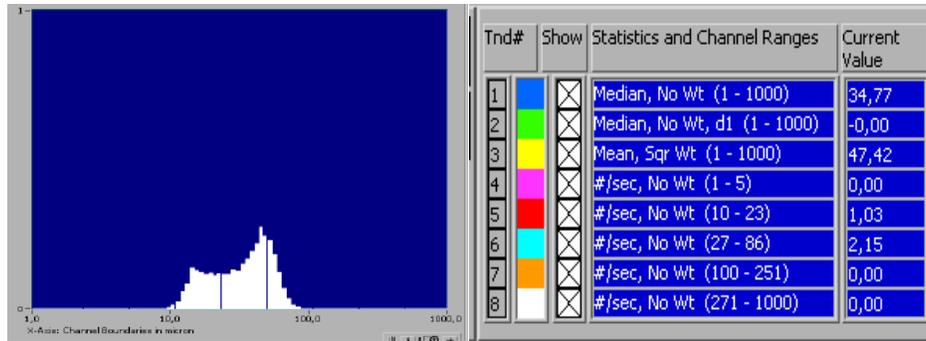


Figura 4 - Distribuição de partículas pela análise de imagem da massa máxima do padrão 1.

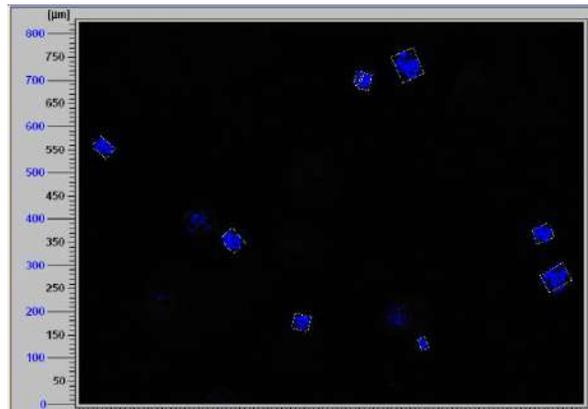


Figura 5 - Imagem do sistema de PMMA suspenso em água obtido pelo PVM do padrão 1.

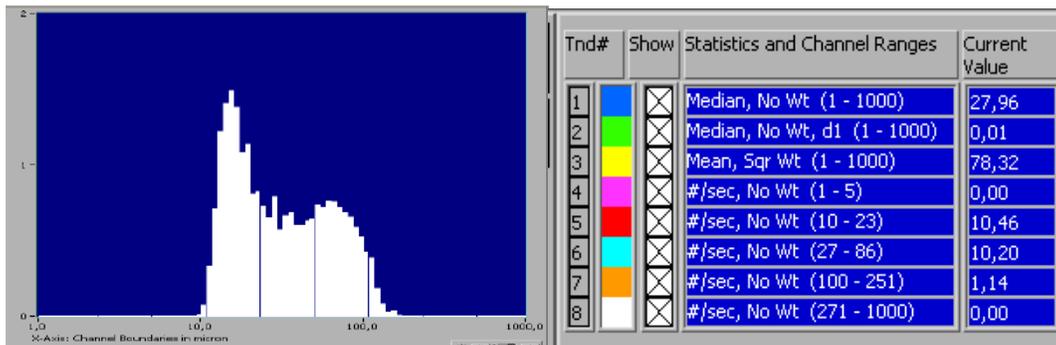


Figura 6 - Distribuição de partículas pela análise de imagem da massa máxima do padrão 2.

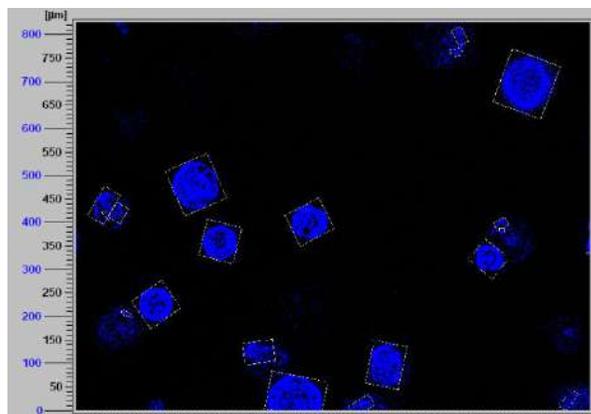


Figura 7 - Imagem do sistema de PMMA suspenso em água obtido pelo PVM do padrão 2.

Observou-se que o mesmo encontra a faixa descrita, porém com a limitação dos intervalos que o software permite avaliar, ou seja, permite uma análise qualitativa. Porém erra na análise quantitativa, o valor do diâmetro médio é discrepante do valor tomado como referência. No caso das partículas menores a técnica nos mostra a faixa de 10 - 86 μm com diâmetro médio de 47,42 μm e para as partículas maiores o resultado foi a faixa de 10 - 251 μm com diâmetro médio de 78,32 μm , observados na Figura 4 e na Figura 6. Entretanto as imagens geradas permitiram aferir a esfericidade das partículas utilizadas através da Figura 5 e da Figura 7. Essa avaliação levou a técnica a ser descartada nesse trabalho para avaliação de tamanho de partículas de hidrato devido a baixa precisão de seus resultados, porém utilizada para verificação visual do meio. Podemos ainda aferir a baixa precisão consequente da leitura da técnica que não assimila a profundidade das partículas na imagem.

2.3 – Utilizando FBRM

As mesmas partículas foram analisadas utilizando a sonda FBRM, que fornece através do seu software a contagem do tamanho de cordas das partículas do sistema e a sua distribuição de acordo com as faixas selecionada num determinado instante. Nesses testes foram aferidas duas condições: a condição de tamanho de partículas e a condição de quantidade de massa.

Em relação à condição de quantidade de massa definiu-se uma massa mínima a qual fosse possível realizar uma leitura em uma balança analítica, reproduzir o teste e permitir a leitura da sonda. Essa massa mínima foi de 0,0001g para as partículas pequenas. Estimou-se então a

quantidade de partículas mínimas a partir do diâmetro médio das mesmas e definiu-se a massa mínima que equivaleria a quantidade de 0,0045g para as partículas grandes de PMMA; a essa massa foi acrescido 80 mL de água para dispersão das partículas no meio pela imposição de uma agitação de 200 rpm e alocação da sonda na solução. O procedimento para a massa máxima ocorreu nas mesmas condições, porém com a adição de 0,0110g para o padrão 1 e 0,4542g para o padrão 2 de PMMA valor definido pela quantidade total de massa que foi separada na peneira e que permitiria reproduzir os testes desejados.

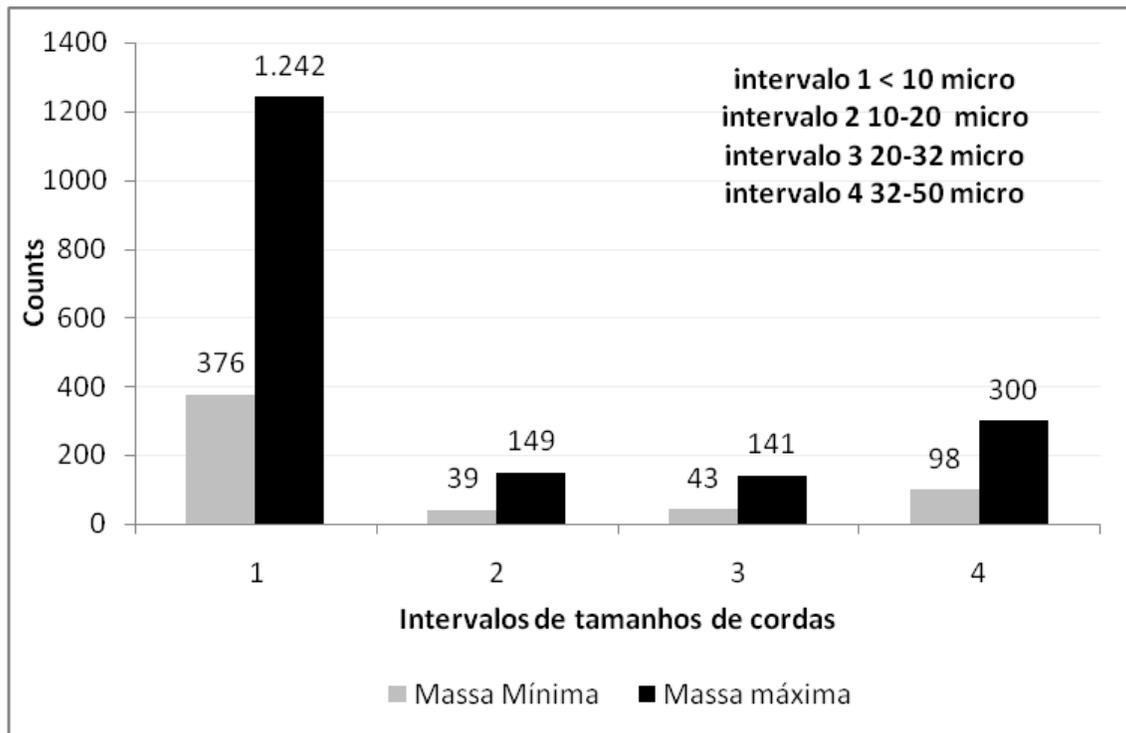


Figura 8 - Intervalos de tamanhos de cordas medidos pelo FBRM para a massa máxima do padrão 1.

Na condição de tamanho de partícula foram feitas leituras particionando a faixa para os dois sistemas conhecidos, e vale evidenciar que foi feito um *background* antes da adição de partículas ao sistema e verificação da limpeza da sonda a fim de que fatores externos não interferissem. O sistema com as partículas menores (13 - 43 μ m) foi dividido segundo descrito na Figura 8 e mesmo com a massa mínima a sonda identifica partículas no meio; entretanto, apesar da leitura identificar a faixa avaliada permitindo uma análise qualitativa, ou seja, identificaria o surgimento de pequenas partículas dado o limite do equipamento, a distribuição dos tamanhos de cordas lidos se distancia da esperada, e como as partículas são esféricas, permitindo uma

comparação direta do tamanho das cordas com o tamanho do diâmetro de partículas, concluímos que uma análise quantitativa a partir dessa técnica não seria precisa.

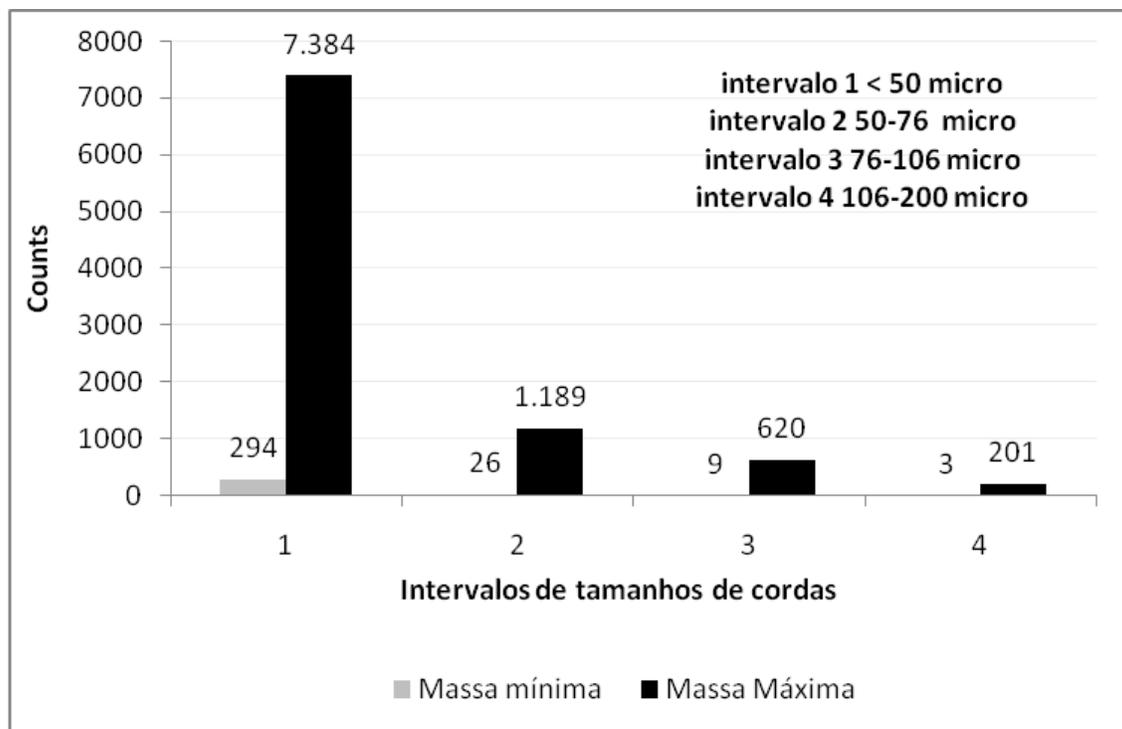


Figura 9 - Intervalos de tamanhos de cordas medidos pelo FBRM para a massa máxima do padrão 2.

Quanto ao sistema de partículas maiores (42 - 100 μ m) o comportamento observado é similar ao sistema anterior e vale evidenciar a verificação de que para uma massa pequena esperase uma quantidade total de contagens inferior ao observado nas partículas pequenas, Figura 9. Observa-se ainda que apesar da estimacão de uma quantidade de partículas equivalente tanto para as partículas pequenas quanto grandes, as quantidades aferidas pela sonda estavam na mesma ordem de grandeza, levando em consideracão que o cálculo foi realizado pelo diâmetro médio e a possível não homogeneidade do sistema particulado.

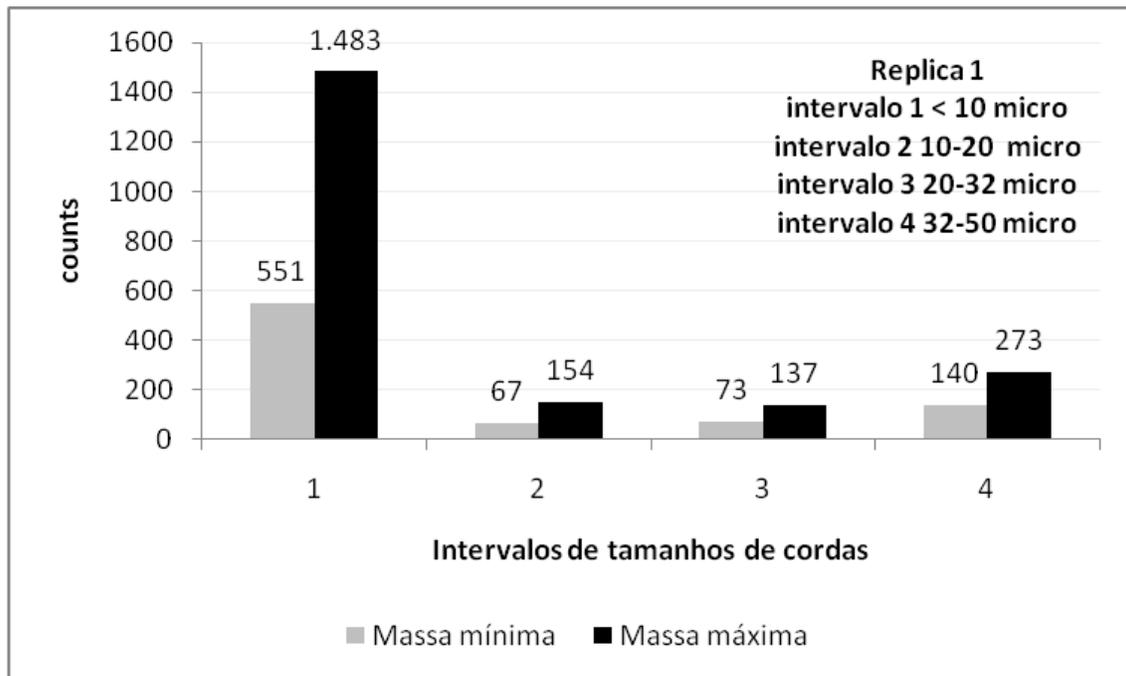
Para esse trabalho, vale ressaltar que a técnica possui uma boa análise qualitativa de sistemas particulados, assim como é observado na literatura (Boxall *et al.*, 2008), abrangendo uma ampla faixa de verificacão, embora não possamos concluir sob o ponto de vista quantitativo com exatidão, já que o diâmetro médio das cordas num sistema com partículas esféricas se distancia da referênciacia. Podemos ainda ressaltar a reprodutibilidade da sonda com a realizacão de mais duas réplicas em relacão a quantidade de cordas observadas em cada faixa analisada para os dois

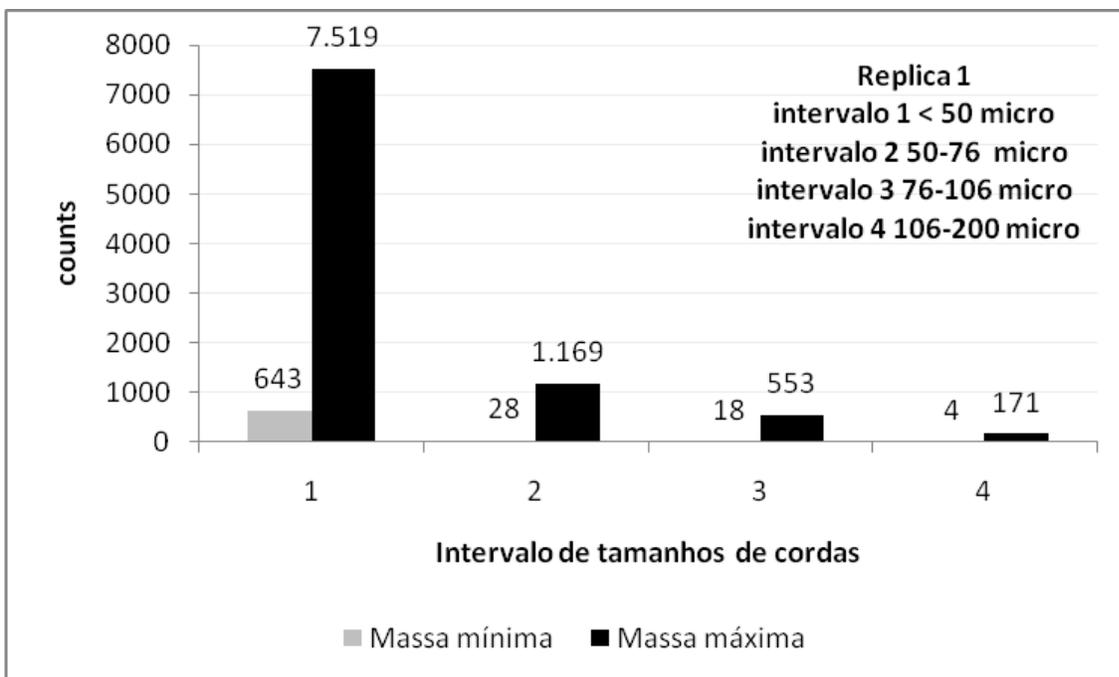
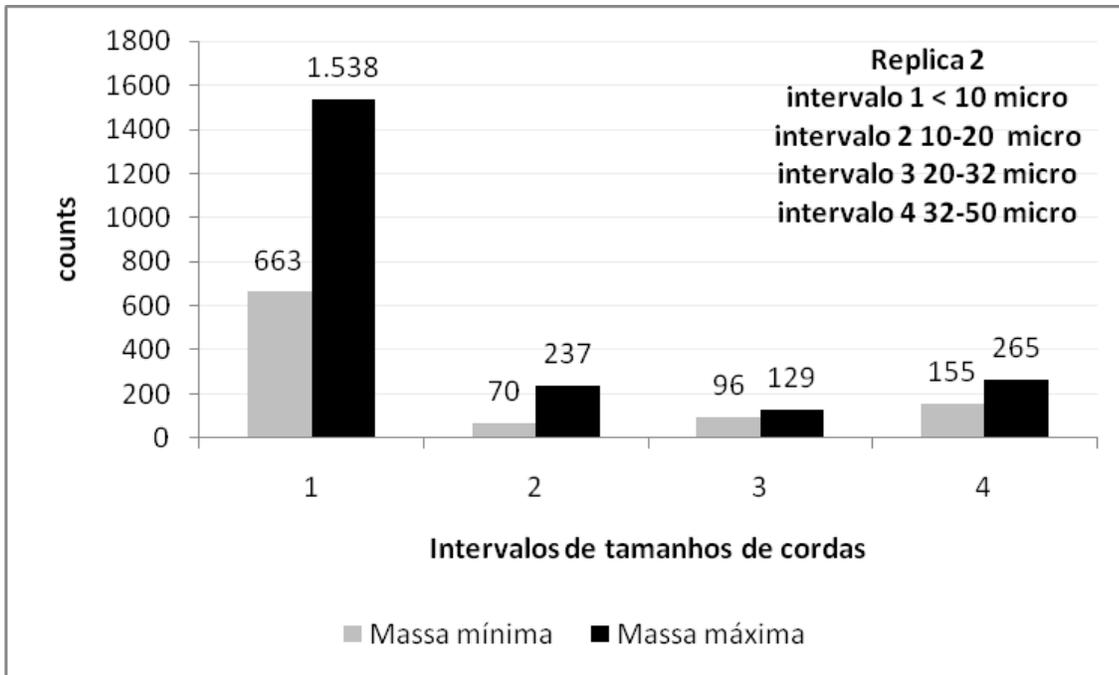
sistemas, no apêndice A2, considerando as limitações do equipamento e a não homogeneidade do sistema de partículas testes.

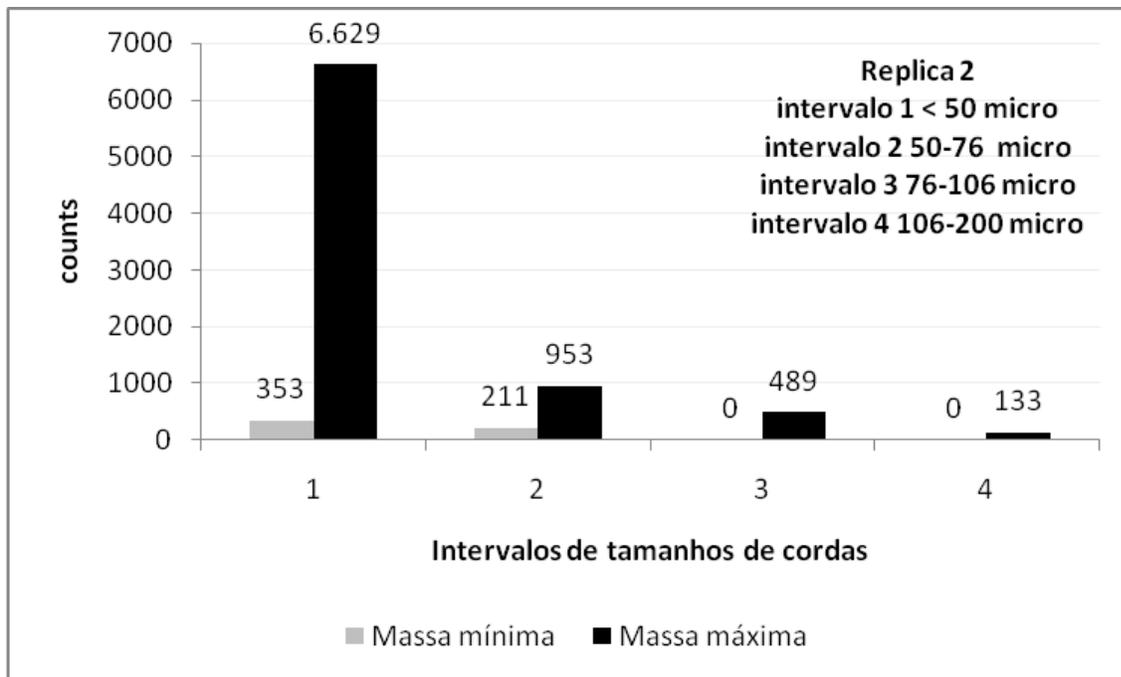
Apêndice A2 – Replicas Experimentais

1 – Avaliação de DTC (Distribuição de Tamanho de Cordas) para partículas de PMMA

1.1 – Utilizando FBRM

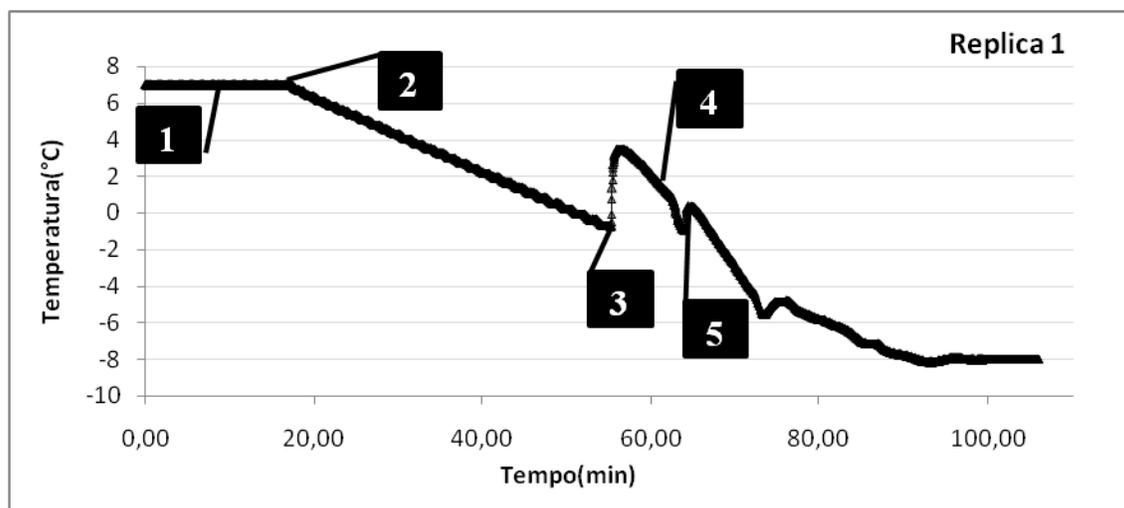


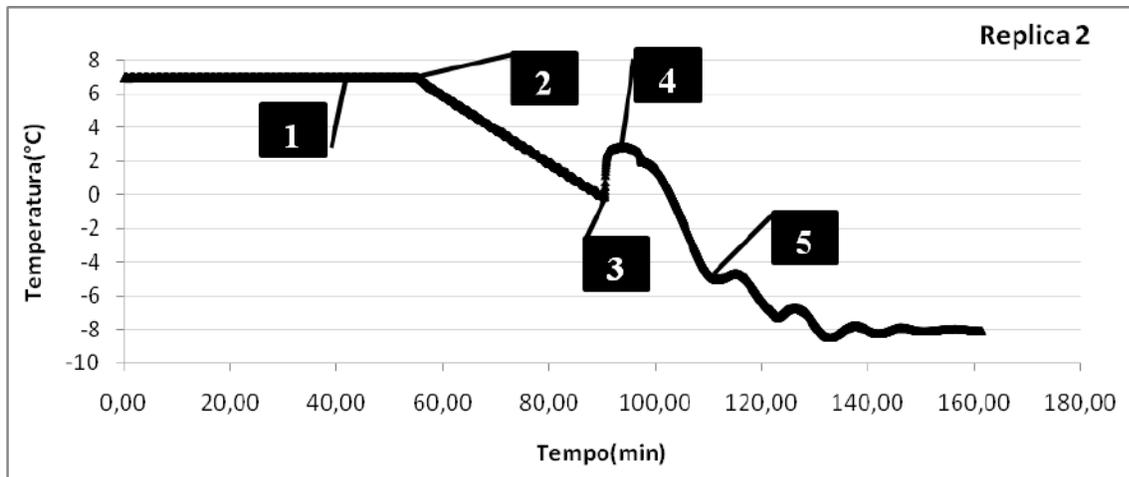




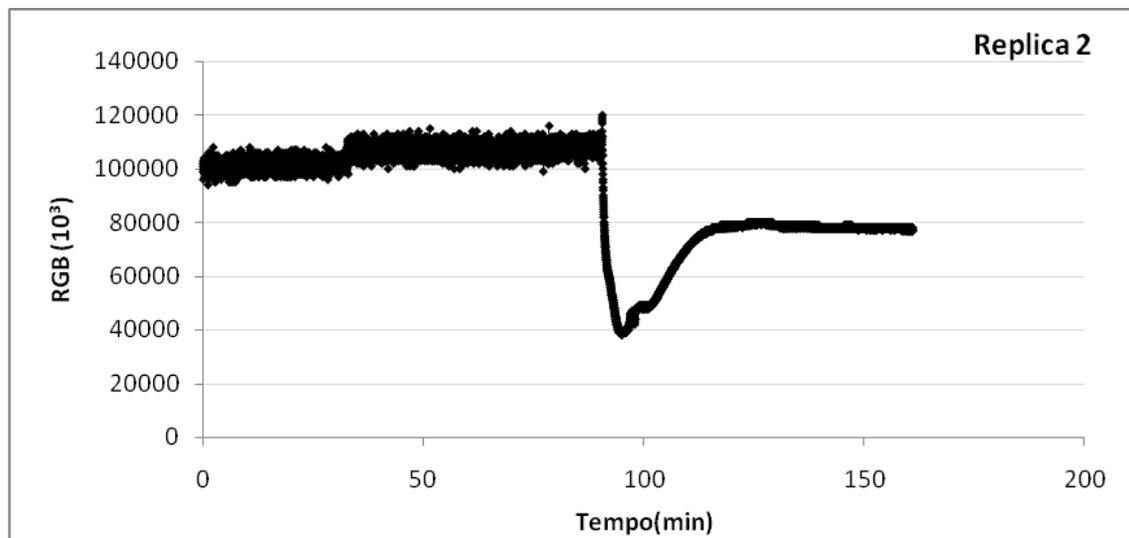
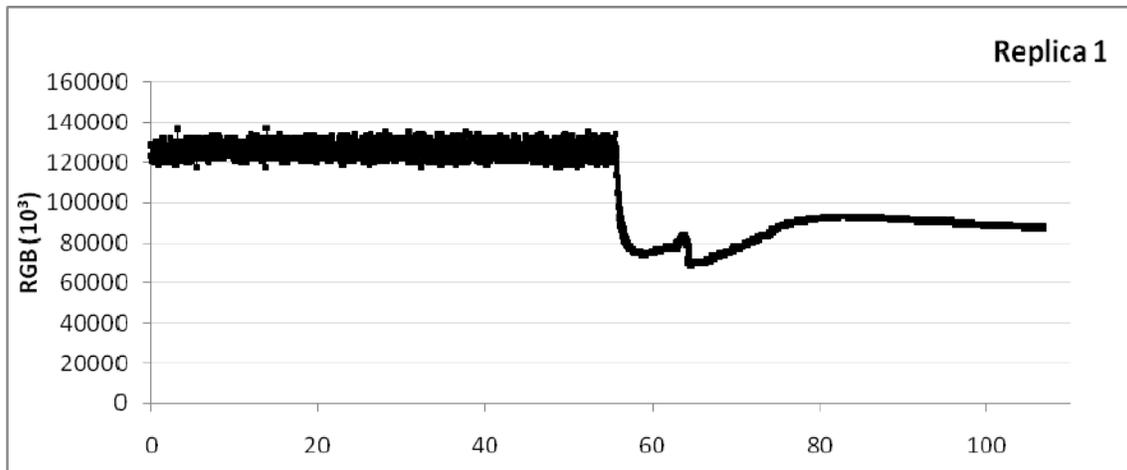
2 – Sistema Emulsionado de Água em Óleo

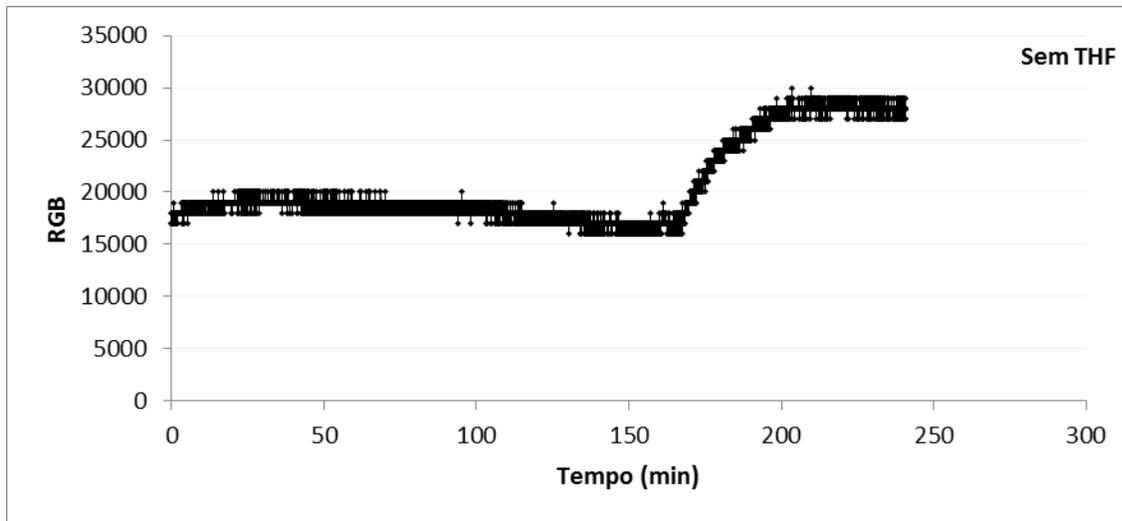
2.1 – Perfis Dinâmicos de Temperatura



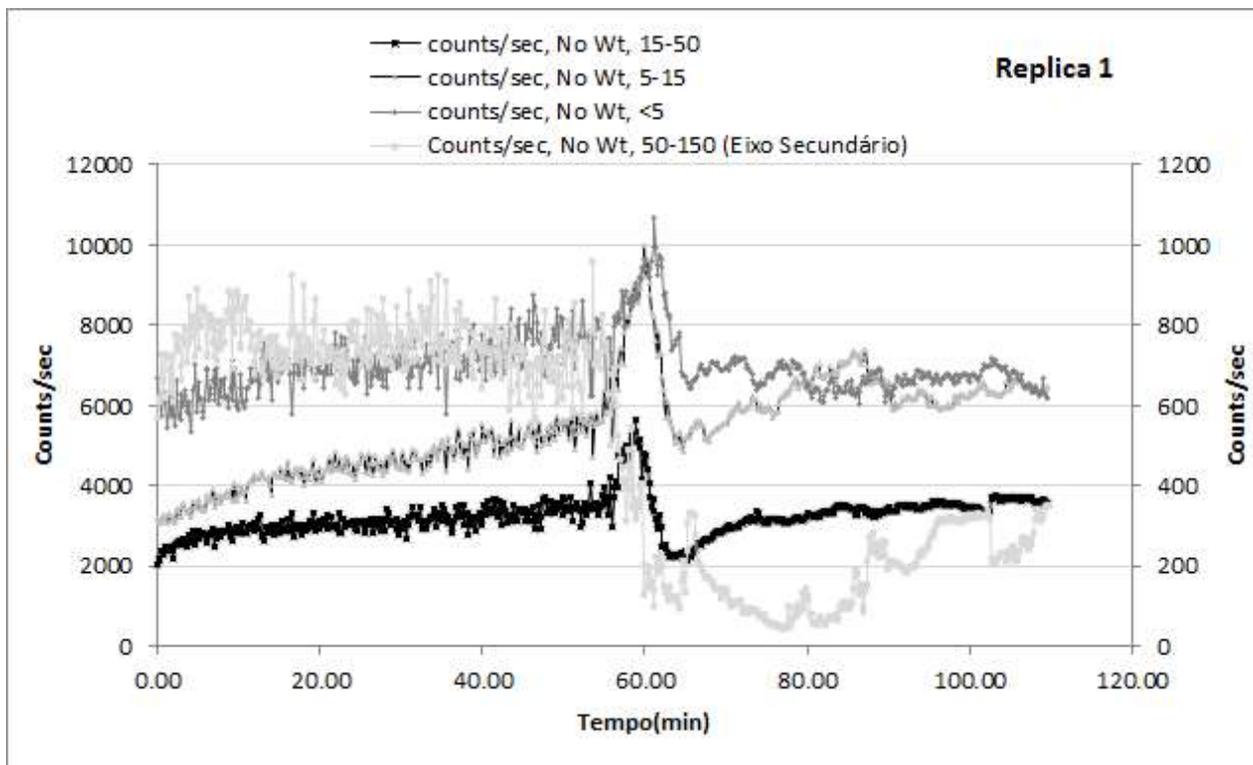


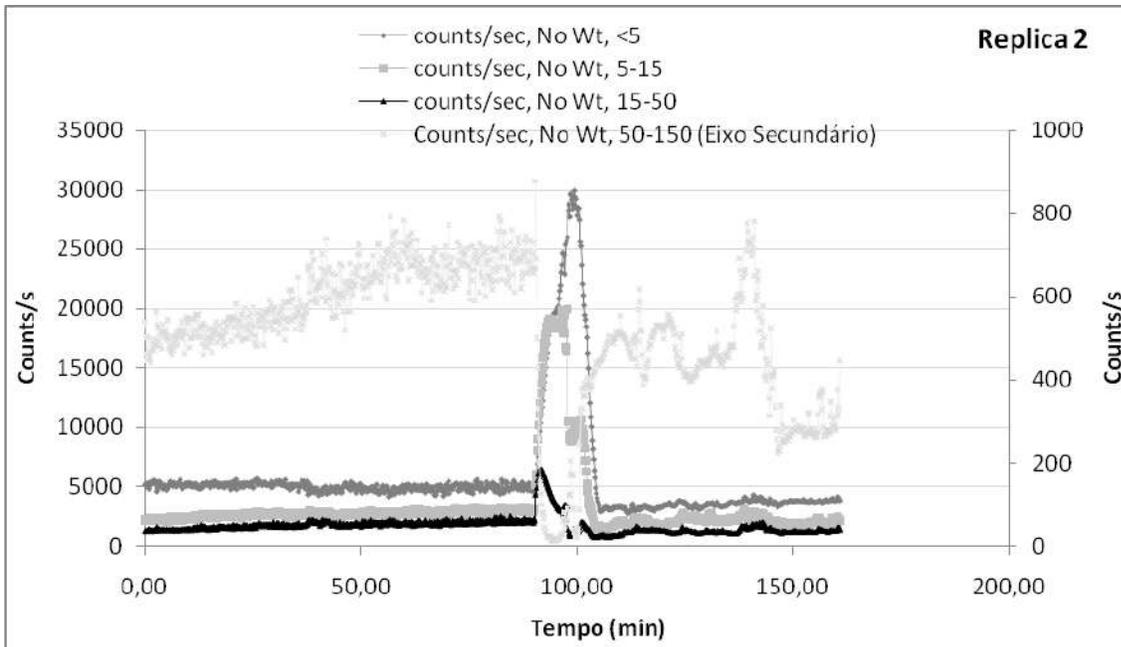
2.2 – Perfis Dinâmicos de RGB





2.3 – Perfis Dinâmicos de DTC





2.4 – Comparação dos perfis no tempo

