



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Departamento de Química Orgânica

Instituto de Química

Trabalho de Conclusão de Curso

IQWX01

**Avaliação do Envelhecimento dos Inibidores Cinéticos de Hidratos:
Poliéterglicol e Polivinilpirrolidona e Polivinilcaprolactama
(PVP/PVCap) em Metano e Gás Natural.**

Vanessa Santos Antunes

**UFRJ/CCMN/IQ/DQI
Fevereiro de 2014**

Vanessa Santos Antunes

Avaliação do Envelhecimento dos Inibidores Cinéticos de Hidratos: Poliéterglicol e Polivinilpirrolidona e Polivinilcaprolactama (PVP/PVCap) em Metano e Gás Natural.

Monografia apresentada à Banca Examinadora como requisito para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José Corrêa. (IQ)
MSc Adriana Teixeira (CENPES)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
2014

Antunes, Vanessa Santos

Avaliação do Envelhecimento dos Inibidores Cinéticos de Hidratos: Poliéterglicol e Polivinilpirrolidona/Polivinilcaprolactama (PVP/PVCap) em Metano e Gás Natural. – Vanessa Santos Antunes - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2014.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Rio de Janeiro, 2014.

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José Corrêa.(IQ)
Adriana Texeira (CENPES)**

**1. Inibidores Cinéticos. 2. Hidratos. 3. Polímero 4. Monografia (TCC – IQ/UFRJ).
I. Rodrigo José Corrêa (Orient.). II. Adriana Teixeira (Orientador)
Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.**

“Simplicidade é complexidade resolvida.”

Steve Jobs

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por todas as oportunidades que me foram dadas, por todas as alegrias e por todos os amigos que adquiri durante esses anos na graduação.

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração direta ou indireta de algumas pessoas, manifesto minha gratidão a elas:

Ao Prof. Rodrigo José Correa, pela orientação e pela paciência.

Ao Prof. Pierre Mothé Esteves que me acompanha desde a Iniciação Científica, como ele fala desde as primeiras “plaquinhas”. Agradeço por tudo que me ensinou e contribuiu para a minha formação.

À Adriana Teixeira e Jorge Cesar por tudo que me ensinaram e pela amizade.

À todos os professores que contribuíram para minha formação.

Aos meus amigos Danielly Mariano, Fernanda Oliveira, Débora Marinho, Guilherme Lopes, Aline Viana, Lívia Tenório e Vitor Souza pela amizade e força que me deram durante todos esses longos anos. Se não fossem vocês eu não estaria aqui.

A minha família e especialmente a minha mãe, Regina Lúcia (em memória) que sempre me apoiou.

Ao meu marido Luis Eduardo por ficar ao meu lado, mesmo eu tendo que estudar tanto.

À Tia Sônia da secretaria de graduação do IQ por ter resolvido todos os meus problemas com o SIGA!

À todos do laboratório de Química Interlab do Laboratório de Garantia de Escoamento no CENPES. Obrigada pela companhia e ajuda.

Sumário

	pág.
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Resumo	xi
1. Introdução	1
2. Objetivo	8
3. Materias e Métodos	9
3.1. Equipamentos e materiais utilizados.....	9
3.1.1. Equipamentos.....	9
3.1.2. Materiais utilizados.....	11
3.2. Métodos.....	12
4. Resultados e discussão	13
5. Conclusões	33
6. Perspectivas	34
7. Referências Bibliográficas	35

Lista de Figuras

	pág.
Figura 1: Cavidades e estruturas cristalinas dos hidratos tipo I, tipo II e H, e a célula unitária de cada estrutura.....	2
Figura 2: Início da formação da formação de hidratos nas paredes de uma tubulação e plug de hidrato de gás em uma linha de produção de gás natural em uma plataforma da Petrobrás.....	3
Figura 3: Mecanismo da reação autocatalítica da formação de hidratos.....	4
Figura 4: Curva de formação de hidratos.....	4
Figura 5: Estrutura química da Polivinilcaprolactama (PVCap), polivinilpirrolidona e Sal quaternário de amônio.....	6
Figura 6: Foto do Cardanol e estrutura química do polímero Poliéterglicol, formado a partir do Cardanol.....	6
Figura 7: Foto do reator da Autoclave Engineers e agitador com seis aletas paralelas	9
Figura 8: Ilustração do reator da Autoclave Engineers.....	10
Figura 9: Hidrato de metano formado em um teste com água destilada, na Autoclave Engineers.....	13
Figura 10: Curva de pressão versus tempo de um teste de formação de hidratos realizado a pressão e temperatura constantes.....	14
Figura 11: Gráfico de pressão versus tempo de água destilada com o gás metano, sistema sem inibidor.....	15

Figura 12: Gráfico de pressão versus tempo de água destilada com a mistura padrão de gases, sistema sem inibidor	17
Figura 13: Gráfico de pressão versus tempo da solução do inibidor comercial Inhibex 501 0,5% em gás metano com gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, demonstrando envelhecimento do polímero.....	18
Figura 14: Gráfico de pressão versus tempo da solução do inibidor comercial Inhibex 501 0,5% em mistura padrão de gases e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa)	19
Figura 15: Gráfico de pressão versus tempo da solução do inibidor Poliéterglicol 0,5 % em gás metano e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.....	20
Figura 16: Gráfico de pressão versus tempo com a solução de Poliéterglicol 0,5 % e mistura padrão de gases e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada, demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.....	21
Figura 17:Gráfico de pressão versus tempo com a mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025 % e Inhibex 501 0,5 % em gás metano e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, de água destilada, demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento em diferentes velocidades.....	22
Figura 18:Gráfico de pressão versus tempo com a mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025 % e Inhibex 501 0,5 % em mistura padrão de gases e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada, demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.....	23
Figura 19: Gráfico de pressão versus tempo da mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025 % e Inhibex 501 1,0 % em gás metano e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.....	24

Figura 20: Gráfico de pressão versus tempo da mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025 % e Inhibex 501 1,0 % em mistura padrão de gases e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.....25

Figura 21: Gráfico de pressão versus tempo da solução de Poliéterglicol 0,025 % em metano, demonstrando a queda de pressão devido a formação de hidrato e o aumento da pressão após o aumento da temperatura e a dissociação dos hidratos.....26

Figura 22: Gráfico de pressão (psi) versus tempo (h) e temperatura (°C) do polímero poliéterglicol em peso.....31

Lista de Tabelas

	pág.
Tabela 1: Composição da mistura padrão de gases (gás natural) da empresa White Martins.....	11
Tabela 2: Correlação entre a pressão inicial e o tempo de indução dos testes com água destilada e o gás metano.....	16
Tabela 3: Correlação entre a pressão inicial e o tempo de indução dos testes com água destilada e o gás natural.....	17
Tabela 4: Resultados dos testes de inibição de hidratos com diferentes concentrações de polímeros.....	27

Resumo

Antunes, Vanessa Santos. Avaliação do Envelhecimento dos Inibidores Cinéticos de Hidratos de Metano e de Gás Natural: Poliéterglicol e Polivinilpirrolidona/Polivinilcaprolactama (PVP/PVCap) em Rio de Janeiro, 2014. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso – Química Orgânica), DQO/IQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2014.

Hidratos de gás são sólidos cristalinos, que são um grande problema para a garantia de escoamento, pois obstruem as linhas de produção de petróleo, gerando assim, grande impacto econômico e risco de acidentes. Existem inibidores poliméricos de baixa dosagem (LDHI), tais como polímero polivinilpirrolidona/polivinilcaprolactama, PVP/PVCap e um poliéterglicol derivado do líquido da casca da castanha do caju (LCC), desenvolvido no IQ-UFRJ, que apresentam potencial na inibição da formação de hidratos de metano e gás natural. Como os polímeros podem apresentar atuações diferenciadas dependendo do gás de formação do hidrato e da concentração utilizada, esse trabalho avaliou o potencial de inibição desses polímeros em metano e gás natural, assim como o efeito devido ao envelhecimento das soluções dos polímeros através da avaliação da variação de pressão e do tempo de indução (atraso do tempo de nucleação). O envelhecimento foi benéfico para ambos os polímeros, aumentando a capacidade de inibição de formação de hidratos. O Poliéterglicol inibiu a formação de hidratos formados por metano (estrutura I) e o PVP/PVCap inicialmente inibia apenas hidratos de gás natural (estrutura II) e após o envelhecimento passou a inibir ambas as estruturas. Acredita-se que o processo de aquecer, resfriar, manter sob altas pressões, agitação mecânica vigorosa e realizar os testes em sequência causa o envelhecimento do polímero e aumenta a capacidade de inibição da formação de hidratos das soluções de polímeros testadas.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da economia mundial a demanda energética aumentou significativamente e cada vez é mais importante aprimorar as formas de obtenção de energia. Apesar do crescimento da preocupação ambiental e a busca por energias mais verdes o petróleo ainda é a base da matriz energética. Aumentando assim os esforços para uma exploração de petróleo com o mínimo de impacto ambiental possível.

No Brasil a produção de petróleo é localizada majoritariamente em águas profundas (offshore) e com o advento do Pré-Sal está se expandindo a profundidades ainda maiores. A garantia de escoamento é essencial para o desenvolvimento da exploração do petróleo em águas profundas, pois em altas pressões e baixas temperaturas o risco de bloqueio das linhas e consequentemente paradas de produção é agravado. A perda de produção causa graves impactos econômicos e grandes riscos operacionais como danos nos equipamentos, risco de acidentes de trabalho e impactos ambientais como o vazamento de óleo. O escoamento da produção é um dos principais problemas da indústria do petróleo.

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos que possui contaminantes e água associada, o que contribui para diversos problemas no escoamento dos fluidos (óleo, gás, etc) do fundo de um poço à superfície. Esses problemas podem ser diversos, tanto orgânicos como inorgânicos, como incrustações minerais de sulfatos e carbonatos, parafinas, asfaltenos, hidratos de gás, etc, que se depositam nas paredes das tubulações e podem entupir as linhas de fluxo.

Hidratos de gás, a que se destina o presente trabalho, são sólidos cristalinos, parecidos com o gelo, que podem se formar quando há água na presença de gases de baixo peso molecular, como hidrocarbonetos leves, gás carbônico (CO_2) e gás sulfídrico (H_2S), nas condições de altas pressões e baixas temperaturas, condições que prevalecem em operações em águas profundas.^{1, 2}

Hidratos somente são formados na presença de moléculas hospedeiras com um tamanho específico diferentemente do gelo. As moléculas de gás são armazenadas no interior de cavidades poliédricas regulares formadas por ligações hidrogênio entre as moléculas de água. Forças de van der Waals, entre a molécula hóspede (gás) e a cavidade hospedeira, estabilizam a estrutura cristalina.

Existem três principais tipos de estruturas cristalográficas, estrutura cúbica I, estrutura cúbica II e a estrutura hexagonal, que estão classificadas de acordo com os diferentes tipos de

arranjo entre as cavidades, tamanho e forma das cavidades. A estrutura do tipo I (sI) consiste em 46 moléculas de água, possui célula unitária cúbica de 12 Å e contém duas cavidades pequenas e seis grandes. A pequena possui a forma de um dodecaedro pentagonal (5^{12}) e a grande a forma de um tetradecaedro ($5^{12}6^2$). Moléculas pequenas como metano, etano e dióxido de carbono formam esta estrutura. A célula unitária do tipo II consiste de 136 moléculas de água e possui dezesseis estruturas pequenas contra oito estruturas grandes. A pequena tem a mesma forma pentagonal dodecaédrica da anterior (5^{12}), mas a grande é um hexadecaedro ($5^{12}6^4$). Moléculas maiores como o propano e isobutano, estabilizam a estrutura do tipo II (sII), que também possui célula unitária cúbica de 17 Å . A estrutura do tipo H (sH) é a menos comum das três estruturas, consiste em 34 moléculas de água formando três tipos de estruturas, duas pequenas do tipo 5^{12} doze pequenas do tipo $4^35^66^3$ e uma grande do tipo $5^{12}6^8$. Moléculas grandes como ciclopentano e 2,2-dimetil butano estabilizam esta estrutura somente na presença de outras menores, como o metano.³

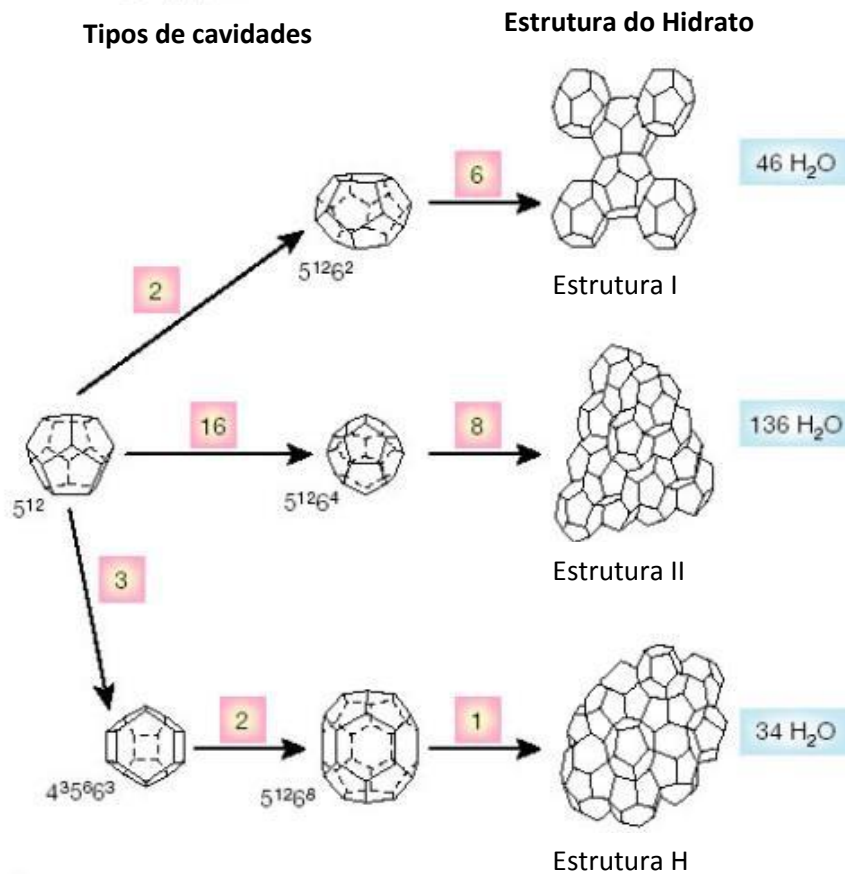
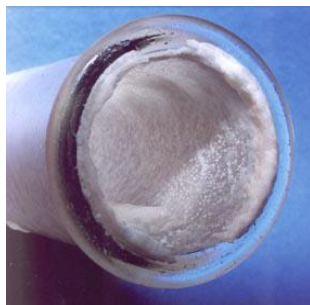


Figura 1. Cavidades e estruturas cristalinas dos hidratos tipo I, tipo II e H, e a célula unitária de cada estrutura (Sloan, E. D. J, Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature* **2003**, 426, 353-363)

Apesar de o petróleo fluir a uma temperatura de 60° C, em grandes profundidades a temperatura do oceano chega a aproximadamente 5° C, o petróleo troca calor com a água e se resfria.⁴ Os hidratos se formam em temperaturas superiores a 0°C e quanto maior for a profundidade maior pressão e maior é a temperatura requerida para a formação de hidrato. As linhas então operarão perto ou no envelope de formação de hidrato, condições termodinâmicas de formação de hidrato. E esse problema ainda se agrava caso ocorra uma parada de produção, pois o fluido tende a se resfriar ainda mais, bloqueando linhas de produção.⁴



(a)



(b)

Figura 2. (a) Início da formação da formação de hidratos nas paredes de uma tubulação. (fonte: www.iku.sintef.no/content/lab/hydrate.htm) e (b) Plug de hidrato de gás em uma linha de produção de gás natural em uma plataforma da Petrobrás, respectivamente.

A formação de hidrato se divide em nucleação e crescimento do cristal⁶. Quando água e gás natural estão em contato sob as condições de formação de hidratos, os hidratos não são formados imediatamente.⁷ Há um mecanismo de três etapas para a nucleação de hidratos de gás: agrupamento inicial, tamanho crítico de nucleação, propagação e crescimento dos cristais conforme pode ser visto na figura abaixo:^{8,9} A formação de clatratos é favorecida pela turbulência (a formação de hidratos é favorecida pela velocidade), sítios de nucleação (que podem ser areia, sujeira ou imperfeição nos dutos) e a presença de água livre no petróleo.

O surgimento de hidratos não é necessariamente um problema, os constituintes que estabilizam uma emulsão, como asfaltenos, naftalenos, resinas, etc^{10,11}, podem atuar durante a conversão de água em hidratos e manter os cristais separados. O problema é quando os hidratos saem de solução e se aglomeram formando um plug ou são arrastados e obstruem válvulas ou tubulações, isso pode ocorrer desde a perfuração até a produção de petróleo e gás.

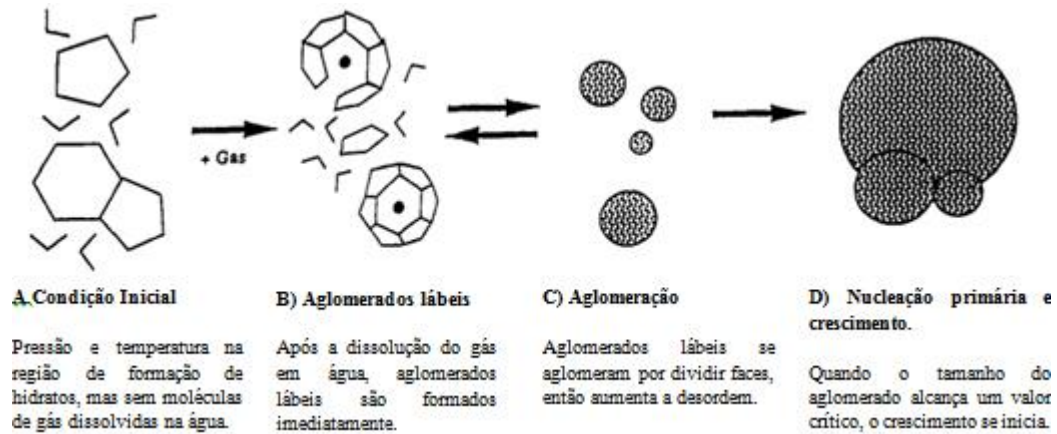


Figura 3. Mecanismo da reação autocatalítica da formação de hidratos (Lederhos, J. P.; Long, J. P.; Sum, A.; Christiansen, R. L. E. J., Sloan, Effective Kinetic Inhibitors for Natural Gas Hydrates. *Chemical Engineering Science* **1996**, 51(8),1221-1229)

A prevenção da formação de hidratos não é uma tarefa simples, pois o petróleo possui características variadas que estão associadas a sua formação. Uma vez formado, ele pode ser dissociado retirando o sistema das condições termodinâmicas favoráveis, aumentando a temperatura ou diminuindo a pressão, mas este é um processo lento.

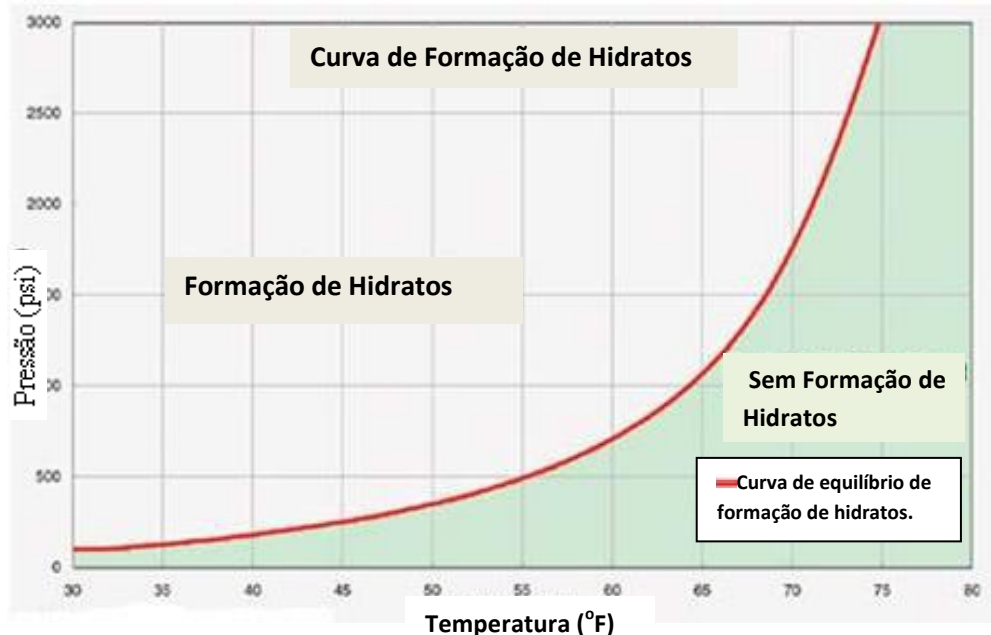


Figura 4. Curva de formação de hidratos (<http://www.epmag.com>)

No diagrama de Pressão versus Temperatura a área sombreada verde representa as condições de funcionamento, onde hidratos são instáveis e previstos não se formar. A área a esquerda da curva é onde os hidratos são estáveis, se um sistema de operações estiver nessas condições está em risco de formação de hidratos. E, a linha vermelha é a curva de equilíbrio de hidratos. A medida que a pressão cresce a temperatura de formação de hidratos também cresce.¹

A prevenção da formação de hidratos não é uma tarefa simples, pois o petróleo possui características variadas que estão associadas a sua formação. Uma vez formado, ele pode ser dissociado retirando o sistema das condições termodinâmicas favoráveis, aumentando a temperatura ou diminuindo a pressão, mas este é um processo lento. A formação de hidratos de gás pode ser eliminada ou reduzida com medidas como aquecimento, isolamento térmico, desidratação e uso de inibidores químicos.^{12, 13,14}

A utilização de isolamento térmico diminui a perda de calor nas linhas de produção. Pode ser utilizado também o aquecimento (aumento da temperatura acima daquela de formação de hidratos). O processo de aquecimento é utilizado em unidades de processamento de gás Natural e unidades terrestres. Porém, em águas profundas é operacionalmente muito complicado fazer o aumento da temperatura, a despressurização é mais utilizada. É realizada a redução da pressão onde está localizado o bloqueio pelo hidrato e conseqüentemente a sua evaporação. Mas ainda assim, restarão cristais residuais na tubulação porque a decomposição dos hidratos é muito lenta.

Além disso, podem ser adicionados inibidores para a formação de hidratos, como medida preventiva, após o bloqueio da tubulação o seu uso é ineficaz. Esses inibidores podem ser anti-aglomerantes, termodinâmicos ou cinéticos. Os anti-aglomerantes dificultam a aglomeração dos cristais formados, facilitam o transporte dos núcleos já formados. Esses compostos não impedem a formação dos hidratos apenas auxiliam no seu transporte.¹⁵

Os inibidores termodinâmicos reduzem a quantidade de água livre deslocando o equilíbrio da reação, desfavorecendo a formação de hidratos.^{16,17} Os mais utilizados pela indústria são os álcoois e os glicóis. No Brasil utiliza-se o Etanol e no exterior o Metanol e em alguns casos o monoetilenoglicol. A desvantagem do uso desses inibidores é a necessidade do uso de altas concentrações em relação à massa de água presente na emulsão.

Os inibidores cinéticos tem como característica principal retardar a nucleação, eles alteram a velocidade de formação e o crescimento dos cristais de hidrato. Eles são normalmente polímeros solúveis em água como o PVP (Polivinilpirrolidona), PVCap (polivinilcaprolactama) e os sais quaternários de amônio (Figura 5). Os polímeros apresentam grande vantagem sobre as moléculas pequenas, pois em um polímero existem vários centros ativos hidrofílicos capazes de fazer ligações hidrogênio com a água e parte apolar, hidrofóbica, que dificulta a nucleação do hidrato. Esses polímeros são eficazes em concentrações de dez a cem vezes menores do que os inibidores termodinâmicos, diminuindo assim problemas com logística e estocagem. Portanto, inibidores cinéticos possuem um amplo potencial a ser estudado.

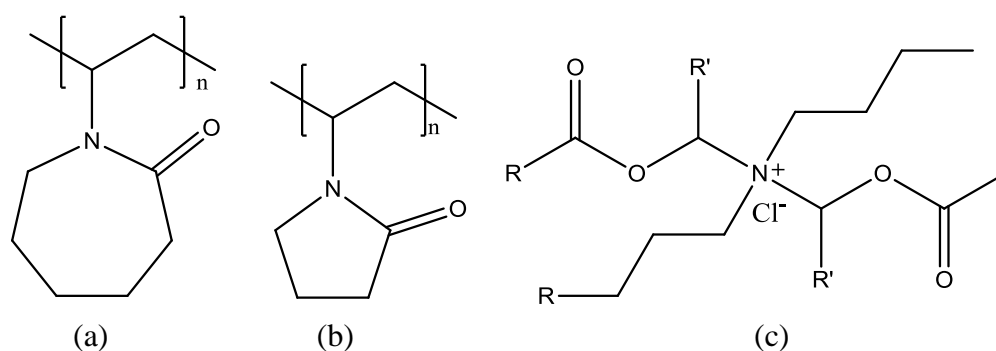


Figura 5. (a) Polivinilcaprolactama (PVCap) (b) polivinilpirrolidona (PVP) e (c) Sal quaternário de amônio (exemplo de anti-aglomerante) R e R' são grupos alquílicos. (Kelland, M. A., History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. *Energy & Fuels* **2006** 20(3), 825-847)

Com o aumento da temperatura de subresfriamento (diferença entre temperatura termodinâmica necessária para a formação e a temperatura ambiente) e com o aumento da pressão o polímero o PVP/PVCap diminui a sua capacidade de inibição. Novos polímeros estão sendo desenvolvidos a fim de prolongar o tempo de indução ou tempo de atraso da nucleação e superar essa deficiência do PVP/PVCap.

Ferreira, J. C. desenvolveu um polímero que está sob o pedido de patente PI0403145-8, que pode ser uma alternativa para a inibição de formação de hidratos, o Poliéterglicol. Este polímero é derivado do cardanol, presente no líquido da casca da castanha do caju, subproduto do beneficiamento do caju. Uma modificação química de uma cadeia lateral do cardanol produz um poliéterglicol altamente solúvel em água. Esse polímero é proveniente de uma fonte renovável e possui preço inferior ao polímero comercial PVP/ PVCap (Inhibex 501) ^{18, 19}

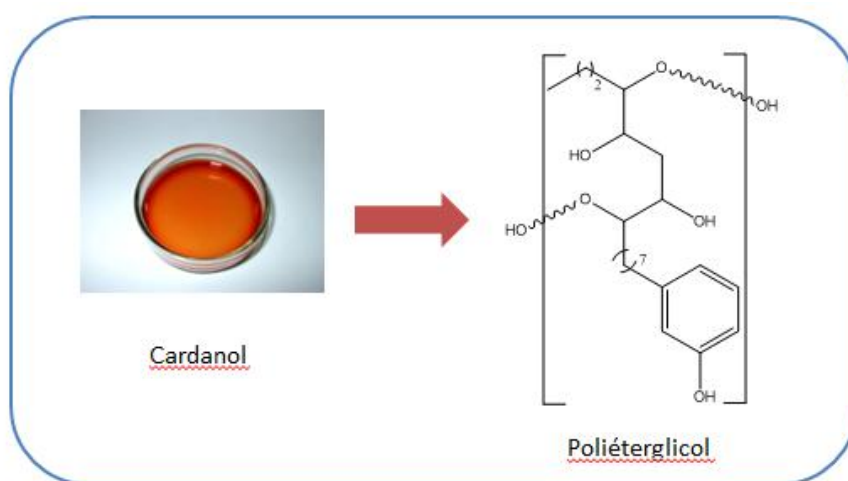


Figura 6. Foto do Cardanol e estrutura do polímero Poliéterglicol, formado a partir do Cardanol.

Os polímeros PVP/PVCap e Poliéterglicol atuam de formas distintas na inibição de hidratos, o polímero PVP/PVCap atua na inibição de hidratos de estrutura II (hidratos formados pela mistura padrão de gases) e o polímero poliéterglicol atua na inibição da formação da estrutura I (hidratos formados por metano). Devido a essa diferença na atuação de ambos os polímeros imaginou-se um possível efeito sinérgico na inibição de hidratos, promovendo a inibição das estruturas I e II, por isso os polímeros serão estudados isoladamente e em conjunto. Este presente estudo visa avaliar o potencial de inibição desses dois polímeros e verificar se o mesmo é alterado após o envelhecimento do polímero.

A formação de hidratos é estudada em células pressurizadas, como as autoclaves, com o acompanhamento do comportamento do fluido em condições que simulem o campo de operação. Esse tipo de análise auxilia principalmente na avaliação de aditivos que potencialmente podem retardar a formação de hidratos. A avaliação da atuação dos inibidores é geralmente realizada pela medida dos tempos de indução ou tempo de atraso da nucleação, como função de diferentes parâmetros, nas condições de interesse. Como os hidratos são sólidos, pode ser acompanhado visualmente o seu processo de cristalização através de câmeras ou microscópios apropriados, por medidores de tamanho de partículas entre outros ou ainda, o acompanhamento do aumento da viscosidade da solução. O grupo Interlab e o CENPES, centro de pesquisa da PETROBRÁS, têm realizado pesquisas nessa área, onde foi realizado este trabalho.²⁰

Lembrando que o que hoje pode ser visto como problema amanhã pode ser uma futura solução. Os reservatórios de energia são considerados por muitos como a fonte de energia do futuro e clatratos podem armazenar no seu interior 163 m^3 de gás, então podem ser utilizados no transporte de gases, processos de dessanilização e processo de purificação de gases.²¹

2. OBJETIVO

Conforme mencionado anteriormente, os polímeros apresentam um grande potencial na inibição de hidratos a ser estudado. Os polímeros apresentam atuações diferenciadas dependendo do gás de formação do hidrato e da concentração utilizada. A inibição da formação de hidratos pode ser afetada pelo envelhecimento dos polímeros e ainda não há estudos nessa área. O objetivo desse trabalho é avaliar o potencial de inibição da formação de hidratos dos polímeros Inhibex 501 (polímero comercial PVP/PVCap) e o poliéterglicol em diferentes concentrações, individualmente e conjuntamente e verificar se envelhecimento das soluções dos polímeros interfere na inibição da formação de clatratos de gás natural e metano, através da avaliação da variação de pressão e do tempo de indução.

3. MATERIAIS E METODOS

3.1 Equipamentos e materiais utilizados

3.1.1. Equipamentos

Neste trabalho foi utilizado um reator de aço inoxidável com capacidade de 300 mL mas com o sistema de agitação, o volume útil do reator diminui para 260. Esse vaso cilíndrico foi fabricado pela empresa Autoclave Engineers (figura7) e opera em pressões de 40 MPa e temperaturas na faixa de -40 °C a 50°C

A temperatura no reator é mantida por um banho termostático, um controlador térmico cujo fluido (água + glicol) circula pela jaqueta, na qual a célula está imersa. Por um termopar de resistência de alta precisão, com erro de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, é medida a temperatura. A temperatura do sistema é mantida constante com o auxílio de espuma isolante e o isolamento da jaqueta é realizado com placas de poliestireno.

O reator possui um sistema de agitação: um agitador magnético de rotação regulável em cuja haste são posicionadas seis aletas (figura 8). O agitador é mantido em rotação constante. A pressão no interior da célula é medida por um instrumento de medição de pressão diferencial, que tem precisão de $\pm 1,0$ psi, e fica interligado num sistema de aquisição de dados juntamente com o termopar. Com esse sistema são obtidos o registro da pressão e temperatura em tempo real real e foi utilizado para a avaliação do desempenho de inibidores cinéticos de formação de hidratos através da medida do tempo de indução.



(a)



(b)

Figura 7. (a)Foto do reator da Autoclave Engineers; na parte inferior está o vaso cilíndrico, e na parte superior a tampa e o sistema de agitação e (b) agitador com seis aletas paralelas, respectivamente

A pressurização do reator é feita utilizando-se o gás proveniente de um cilindro. Este cilindro é conectado ao reator, podendo ser utilizado diretamente. Quando a pressão do cilindro é inferior à de teste, um compressor, também conectado ao cilindro e ao reator, é utilizado para aumentar a pressão deste último. O compressor, não mostrado na figura 8, encontra-se entre o cilindro e a célula. A figura 8 apresenta um esquema do sistema.

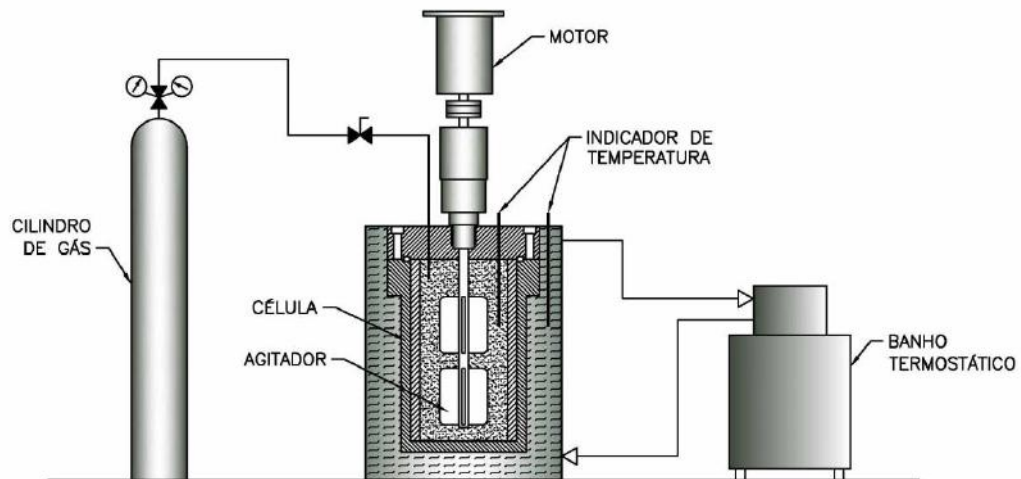


Figura 8. Ilustração do reator Autoclave Engineers utilizado nos experimentos.

3.1.2. Materiais

Neste trabalho foram utilizados o gás metano com pureza de 99,9995% e a mistura padrão de gases (cuja composição pode ser vista na tabela I abaixo) da empresa White Martins, o polímero comercial PVP/PVCap (Inhibex 501) da empresa *ISP International Specialty Products* e água destilada.

Tabela 1. Composição da mistura padrão de gases (gás natural) da empresa White Martins

Componentes	Concentração nominal (% mol/mol)
Metano	88,00
Etano	8,00
Propano	2,00
i-butano	0,15
n-butano	0,25
i-pentano	0,07
n-pentano	0,07
n-hexano	0,06
Nitrogênio	0,70

3.2. Métodos

Cada teste foi realizado a uma temperatura de aproximadamente 4 °C e uma pressão de 1400 psi e agitação de 500 rpm. A solução, previamente preparada com a concentração de inibidor desejada é colocada no reator. Foram utilizados 200 ml de solução. O sistema de agitação é posicionado, e o reator é fechado com o auxílio de um torquímetro. A temperatura é estabilizada ajustando-se o banho termostático e a pressurização é iniciada.

O sistema é pressurizado lentamente até que a pressão de teste de 1400 psi seja atingida. Assim que a pressão e a temperatura estejam estabilizadas, a agitação de 500 rpm é iniciada e o teste é gravado. A pressão é monitorada durante o teste, e o teste é finalizado após uma acentuada queda de pressão, demonstrando que o gás foi consumido durante a formação do hidrato.

Como os testes de formação de hidratos são realizados sob altas pressões por problemas operacionais não foi realizada despressurização em cada teste. Após terminado cada teste o sistema é aquecido a uma temperatura de 40 °C e deixado sob agitação por um tempo de 2 horas para que todo o hidrato previamente formado dissocie e não haja nenhuma estrutura residual capaz de promover a formação de hidratos.²²

As condições de teste citadas acima foram escolhidas pelos seguintes motivos:

- ✚ Foram utilizadas a temperatura de 4 °C e a pressão de 1400 psi por serem condições representativas as condições termodinâmicas do fundo mar, onde a formação de hidratos de metano é estável.⁷
- ✚ A velocidade de agitação do sistema está intrinsecamente ligada com o consumo de gás. Optou-se por realizar os testes na rotação de 500 rpm porque esta velocidade é suficiente para remover possíveis cristais de hidratos formados na interface gás-água e não é suficientemente alta a ponto de formar bolhas de gás pelo vortex formado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os testes de formação de hidratos de metano e gás natural foram realizados na Autoclave Engineers, conforme a metodologia descrita anteriormente, no centro de pesquisas da PETROBRAS (CENPES). Foram realizados testes em diferentes condições a fim de avaliar a atuação na inibição dos diferentes inibidores, analisando os seus tempos de indução. Os testes realizados foram os seguintes: água destilada, inhibex 501 (polímero comercial PVP/PVCap), Poliéterglicol e mistura dos polímeros poliéterglicol e inhibex 501 com diferentes concentrações, com os gases metano e mistura padrão. Os polímeros testados foram dissolvidos em água usando um aquecimento de 40 °C na concentração de cada teste.

Por dificuldades operacionais os testes foram feitos em sequência (teste 1, 2 e 3) e, sem a depressurização do sistema. Após a estabilização da pressão, o sistema era aquecido a 40 °C e deixado em agitação de 500 rpm por 2 horas a fim de eliminar qualquer possível semente de nucleação do sistema, eliminando assim qualquer “efeito memória” da água. Com o aquecimento há o aumento da pressão com a dissociação dos hidratos e o sistema mantinha aproximadamente a mesma pressão do início do teste, eliminando-se assim qualquer possibilidade de vazamento durante os testes. E então, o sistema era novamente resfriado a 4°C, condição inicial do teste.

Os testes foram representados em gráficos de pressão (psi) versus tempo (horas). Para fins ilustrativos todos os gráficos serão mantidos na escala de tempo de 300 horas e ampliados ao lado para uma melhor visualização do tempo de indução, tempo de atraso da nucleação. E para uma melhor visualização dos gráficos dos testes com o uso de inibidores foi colocado o respectivo teste em branco (água destilada com o gás utilizado no teste). A figura 9 ilustra o hidrato de metano formado em um dos testes realizados com água destilada.



Figura 9. Hidrato de metano formado em um teste com água destilada, na Autoclave Engineers

A formação de hidratos se divide basicamente em nucleação e crescimento do cristal. Na etapa de nucleação ocorre a formação dos primeiros núcleos e após atingirem um tamanho crítico, tamanho que os torna estáveis, começa a etapa de crescimento⁷. Na figura 10 podem ser visualizadas quatro regiões principais: a dissolução, o período de nucleação ou tempo de indução seguido do crescimento e o fim de formação de hidratos.

A dissolução é o intervalo onde há o consumo de gás pela água e, é observada inicialmente, através de uma pequena diminuição da pressão inicial com a agitação do sistema, porém é um processo constante conforme há a formação do clatrato de gás e o consumo do gás em solução. A dissolução de gases apolares na água líquida promove nova orientação das moléculas de água, e aglomerados de água ao redor das moléculas de gás podem ser formados. Como a solubilidade do metano e do gás natural em água é pequena, a agitação deve aumentar a área interfacial entre metano e água, maximizando a taxa de dissolução e difusão do metano em água, influenciando na taxa de formação de hidratos.²³ Após a dissolução há o intervalo onde o consumo de gás se estabiliza chamado de tempo de indução. Este representa o tempo em que uma significativa quantidade de hidratos se formam, seguido da etapa de crescimento, onde novamente é observado o consumo de gás para formar as cavidades da rede cristalina e finalmente o final da formação de hidratos, o consumo de gás é estabilizado.

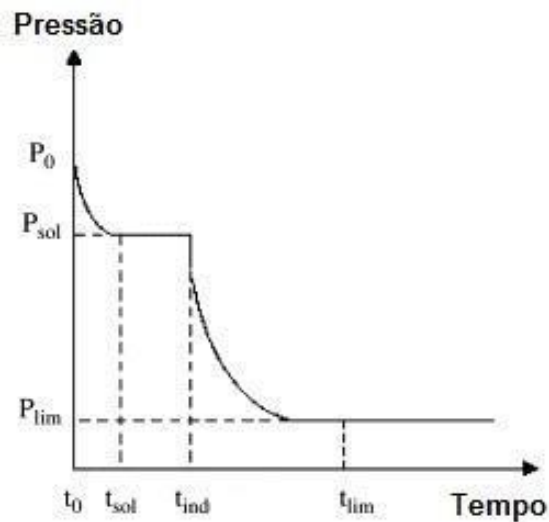


Figura 10. Curva de pressão versus tempo de um teste de formação de hidratos realizado a pressão e temperatura constantes (Teixeira A., Investigação do Mecanismo de Formação de Hidratos de Metano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Orgânica, 2013).

Nos testes que virão a seguir pode ser visualizados os processos de dissolução, nucleação e crescimento. Os testes de formação de hidratos são muito longos, levando cerca de semanas, então por razões práticas não será visualizado, nos testes a seguir, o fim da formação de hidratos e a estabilização da pressão final. Este é um estudo qualitativo que visa avaliar a atuação dos inibidores cinéticos e para essa avaliação o tempo de indução é um parâmetro suficiente.

O gráfico com os três testes com água destilada em metano (Figura 11) pode ser visto abaixo. Esses testes demonstram o comportamento de uma formação de hidratos em um sistema sem o uso de inibidores.

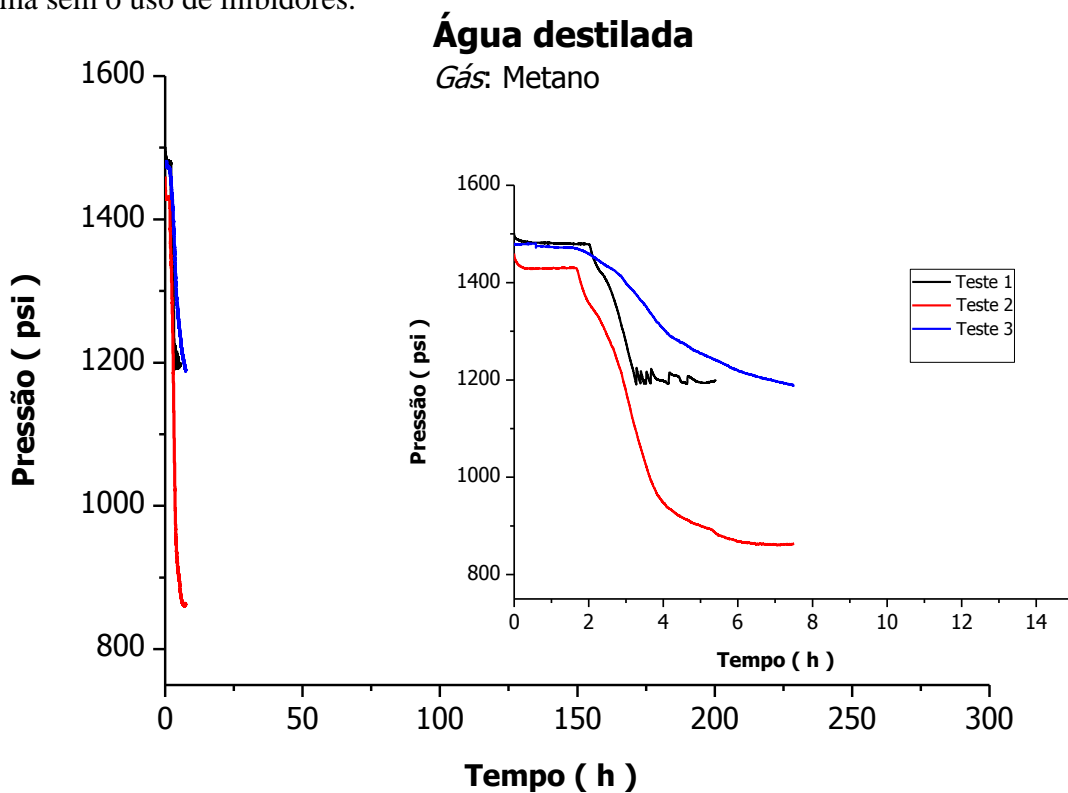


Figura 11. Gráfico de pressão versus tempo de água destilada com o gás metano, que demonstra o comportamento de formação de hidratos em um sistema sem inibidor.

No gráfico acima é possível observar uma pequena queda na pressão inicial onde há o consumo de gás pela fase líquida devido a sua dissolução pela água. Há um intervalo onde o consumo de gás se estabiliza após a dissolução, chamado de tempo de indução ou tempo de atraso na nucleação e uma acentuada queda de pressão, quase vertical, demonstrando que os hidratos estão se formando rapidamente, conforme os hidratos vão se formando diminui a pressão no reator. E diminui também a concentração de metano, o que diminui a velocidade da formação de hidratos, visto que diminui a concentração do reagente. Como pode ser visualizado na figura 10.

Os tempos de indução obtidos nos testes acima podem ser visualizados na Tabela 2. Pode-se observar uma dispersão nos valores de tempo de indução, apresentando valores em torno de 1,70 horas. A variação dos tempos de indução pode ser atribuída a variação da pressão inicial, em função de pequenas flutuações devido o processo de pressurização ser manual. Outro fator possível é o uso de águas destiladas de diferentes bateladas, haja vista, que todas as variáveis de processo para o estudo da obtenção dos hidratos, foram mantidas constantes.

Tabela 2. Correlação entre a pressão inicial e o tempo de indução dos testes com água destilada e o gás metano.

Teste	Pressão Inicial (psi)	Tempo de indução (horas)
1	1501	2,00
2	1460	1,75
3	1482	1,65

O gráfico com os dois testes com água destilada e mistura padrão (Figura 12) pode ser visto abaixo. Esses testes demonstram o comportamento da formação de hidratos em um sistema sem o uso de inibidores com a mistura padrão de gases, teste em branco.

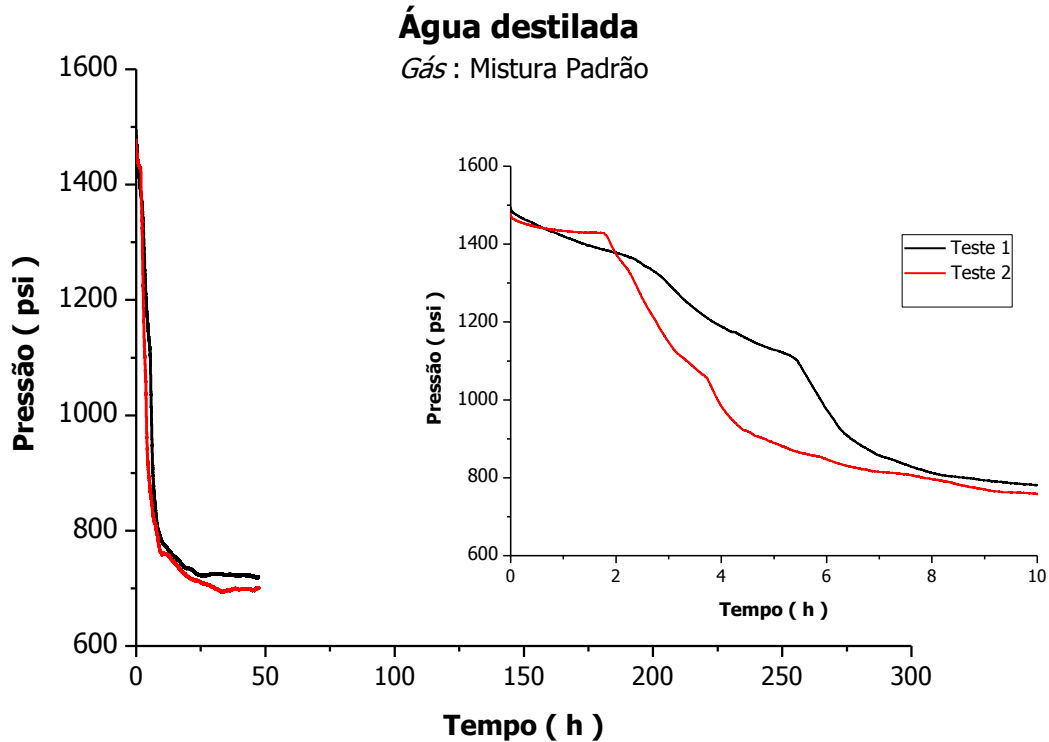


Figura 12. Gráfico de pressão versus tempo de água destilada com a mistura padrão de gases, que demonstra o comportamento de formação de hidratos em um sistema sem inibidor.

As diferenças dos tempos de indução da tabela 3 podem também ser atribuídas aos fatores mencionados acima. Os tempos de indução obtidos podem ser visualizados na Tabela 2 e obtiveram uma média de 1,68 horas.

Tabela 3. Correlação entre a pressão inicial e o tempo de indução dos testes com água destilada e a mistura padrão de gases.

Teste	Pressão Inicial (psi)	Tempo de indução (horas)
1	1496	2,35
2	1480	1,80

Polímeros, em geral, apresentam cadeias extensas e altos pesos moleculares e a sua eficiência está relacionada com a sua solubilidade no solvente utilizado, neste caso a água. Os polímeros formam interações hidrofílicas com a água através de ligações hidrogênio e

interações hidrofóbicas através de interações de Van der waals com o gás do poço, retardando assim a formação de clatratos de gás. Com o aumento da concentração das soluções dos polímeros, os mesmos tendem a se aglomerar e apresentar um decréscimo na sua atuação na inibição de hidratos. Neste trabalho foram utilizadas soluções e misturas de soluções com baixas concentrações de polímeros e com as suas concentrações já otimizadas. O Inhibex 501 0,5 %, polímero comercial, PVP/ PVCap, esse polímero é descrito na literatura como o polímero com maior eficiência na inibição de hidratos com sua concentração ótima de 0,5 % e o poliéterglicol com 0,025%, onde testes prévios realizados no laboratório comprovaram a sua melhor concentração a ser utilizada e a sua eficiência.⁹

Segue abaixo o gráfico com os três testes com a solução do polímero comercial Inhibex 5010,5% com o gás metano (figura 13) e em rosa o teste com água destilada e o gás metano (teste em branco).

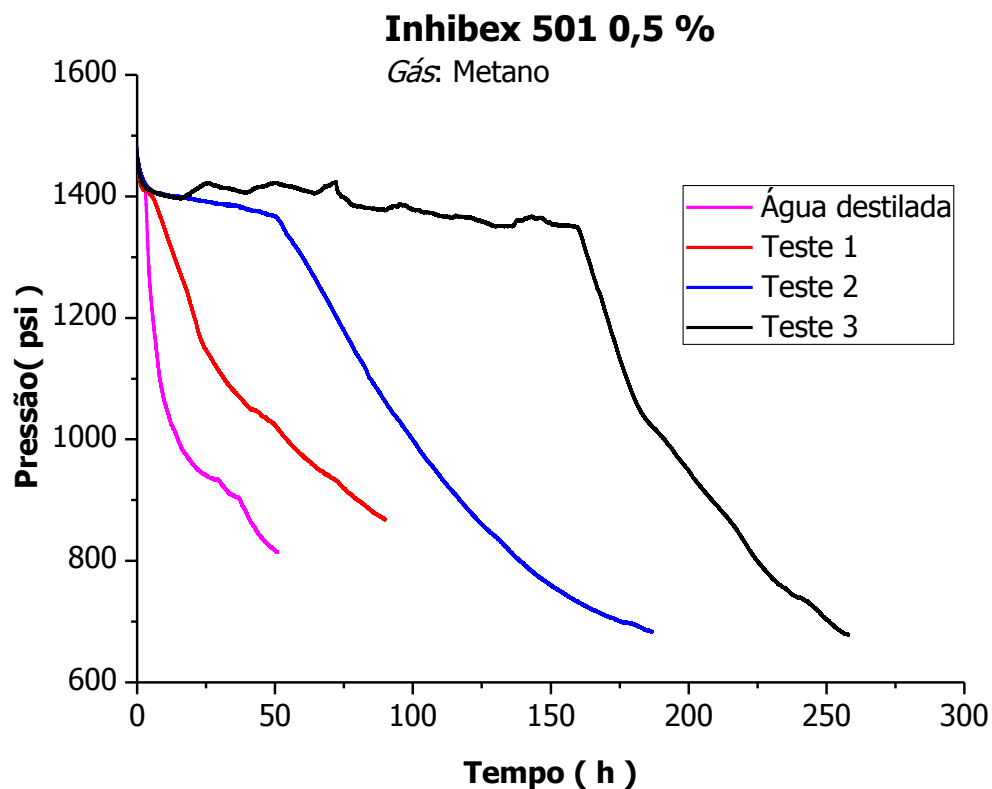


Figura 13. Gráfico de pressão versus tempo da solução do inibidor comercial Inhibex 501 0,5% em gás metano, com gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.

Nesse trabalho o polímero foi envelhecido no reator da Autoclave Engineers, através de sucessivas mudanças de temperatura (de 4 °C a 40 °C), agitação constante de 500 rpm e

sob pressão de 1400 psi. E, como pode ser visualizado na figura 13, a cada novo teste verificou-se um aumento do tempo de indução do polímero, o que sugere que a cada novo ciclo, o polímero atuava melhor na inibição de formação de hidratos. Os tempos de indução para os testes 1, 2 e 3 foram respectivamente de 4,20 h, 50,50 h e 160,00 h, o que demonstrou um grande aumento na eficiência do polímero de 4,20 h para 160,0 h, um aumento de aproximadamente 3710 % (37 vezes), considerando apenas até o segundo tempo de indução para fins comparativos, houve um aumento percentual de 1100% (11 vezes), com o envelhecimento do polímero.

Segue abaixo o gráfico com o teste com a solução do polímero comercial Inhibex 501 0,5 % em água destilada na mistura padrão de gases (Figura 14) e em rosa o teste com água destilada e o mesmo gás (teste em branco).

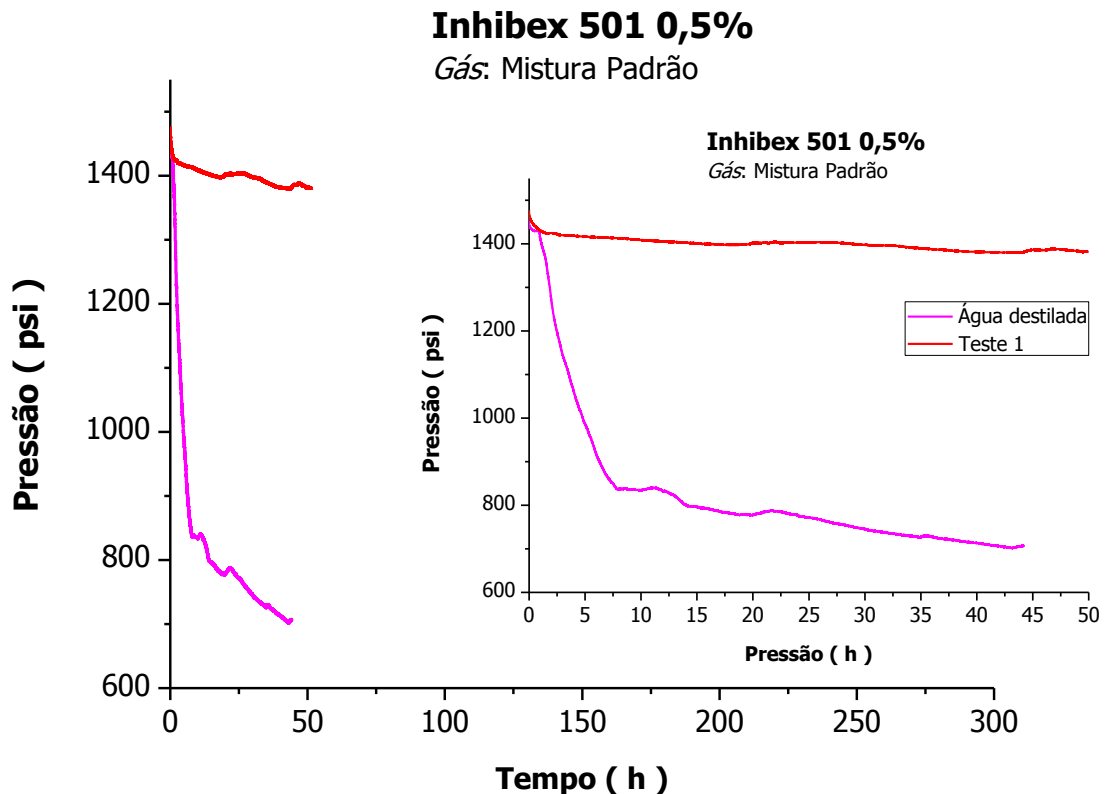


Figura 14. Gráfico de pressão versus tempo da solução do inibidor comercial Inhibex 501 0,5% em mistura padrão de gases e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa).

Não foi possível obter o tempo de indução do Inhibex 501 0,5 % em mistura padrão de gases. A informação que se pode extrair deste teste é que a inibição de formação de hidratos

durou mais de 50 horas. Por motivos técnicos não foi possível a realização de novos testes com o Inhibex 501 0,5 % em gás natural.

Segue abaixo o gráfico com três testes com a solução de Poliéterglicol 0,025 % com o gás metano (Figura 15) e em rosa o teste com apenas água destilada com o mesmo gás (teste em branco).

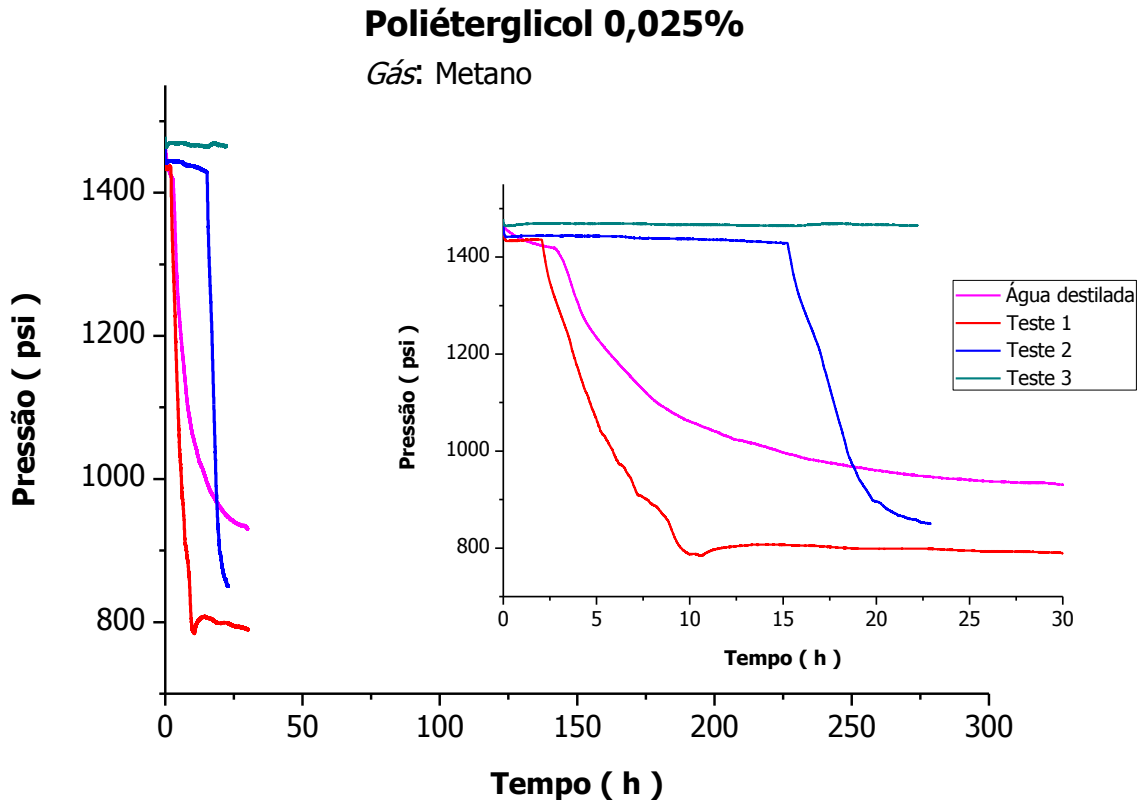


Figura 15. Gráfico de pressão versus tempo da solução do inibidor Poliéterglicol 0,5 % em gás metano e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.

Como pode ser verificado no gráfico acima (Figura 15), a cada novo teste houve um aumento do tempo de indução do polímero, o que sugere que a cada novo ciclo, o polímero atuava melhor na inibição de formação de hidratos. Os tempos de indução para os testes 1 e 2 foram respectivamente de 2,17 h e 15,25 h. Por problemas operacionais do teste 3 se pode apenas retirar a informação que o Poliéterglicol inibiu a formação de hidratos por mais de 22 h, mas mesmo assim, é possível observar que foi conservada a tendência de que conforme o polímero é mais envelhecido melhor é a sua atuação. Considerando apenas o primeiro e o

segundo tempo de indução, o aumento percentual na eficiência do polímero foi de 600 % (6 vezes).

Segue abaixo o gráfico com dois testes com a solução de Poliéterglicol 0,025 % em mistura padrão de gases (Figura 16) e em rosa o teste com água destilada e o mesmo gás (teste em branco).

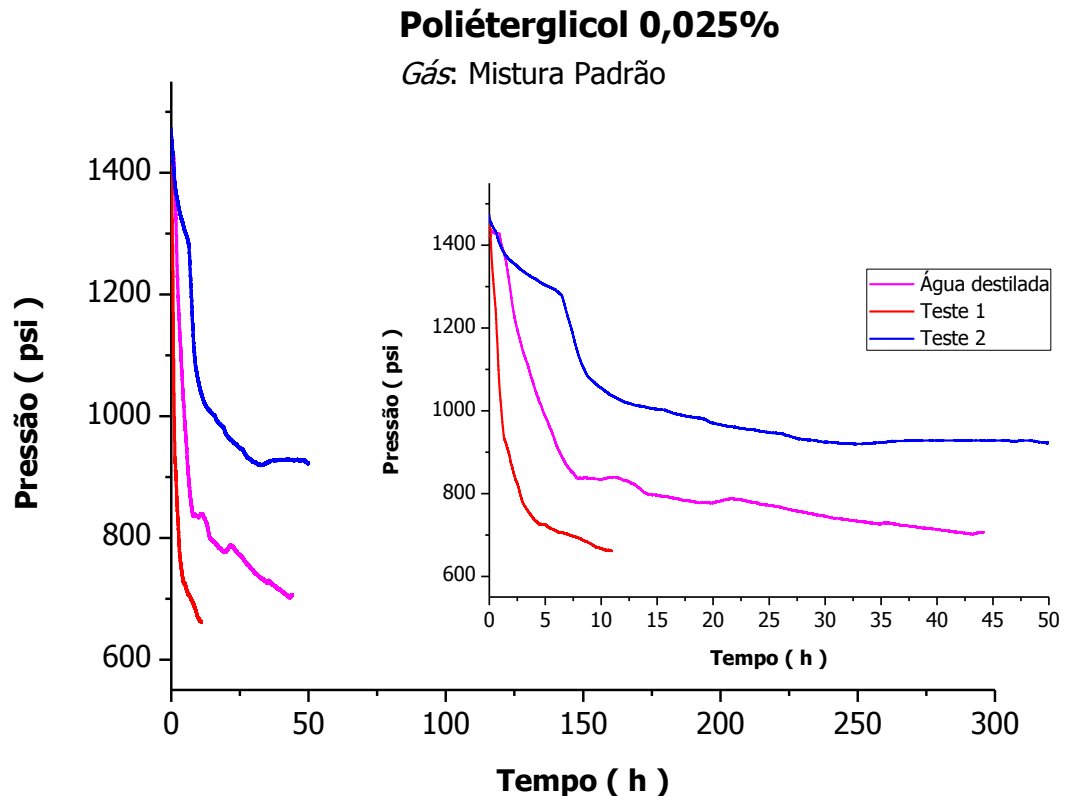


Figura 16. Gráfico de pressão versus tempo com a solução de Poliéterglicol 0,5 % e mistura padrão de gases e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.

Os tempos de indução para os testes 1 e 2 foram respectivamente de 0,60 h e 6,50 h. Através de ambos os tempos de indução é possível verificar uma aparente melhora na atuação do polímero poliéterglicol após o seu envelhecimento, porém o seu primeiro tempo de indução foi até mesmo menor que o tempo de indução da água que é de uma média de 2,07 h. Além do polímero não inibir a formação de hidratos, atuou como semente de nucleação e a presença de algum cristal ou aglomeração de moléculas beneficia o processo de cristalização, que nada mais é do que o processo de formação de hidratos. O polímero poliéterglicol não demonstrou ser um bom inibidor para a formação de hidratos formados em mistura padrão, hidratos de estrutura II. Com o envelhecimento do polímero obteve-se um aumento na eficiência de 990 %, aproximadamente dez vezes.

Segue abaixo o gráfico com dois testes com a mistura de inibidores de formação de hidratos Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 0,5% em água destilada com o gás metano (Figura 17) e em rosa o teste com água destilada e o mesmo gás (teste em branco)

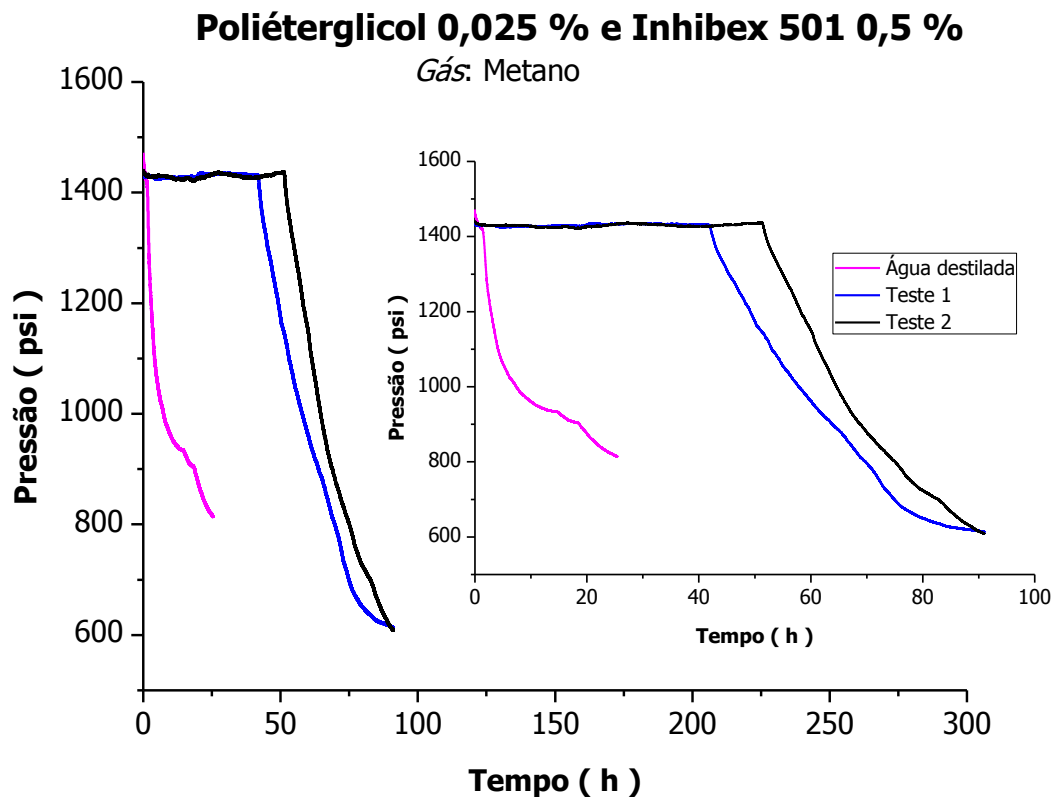


Figura 17. Gráfico de pressão versus tempo com a mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 0,5 % em gás metano e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.

Os tempos de indução para os testes 1 e 2 foram respectivamente de 42,10 e 51,50. Através de ambos os tempos de indução se pode verificar uma aparente melhora na atuação de polímeros inibidores poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 0,5 % após o envelhecimento da solução do polímero, o aumento percentual da eficiência foi de 22 %.

Segue abaixo o gráfico com dois testes com a mistura de inibidores de formação de hidratos Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 0,5 % em água destilada com a mistura padrão de gases (Figura 18) e em rosa o teste com água destilada e o mesmo gás (teste em branco).

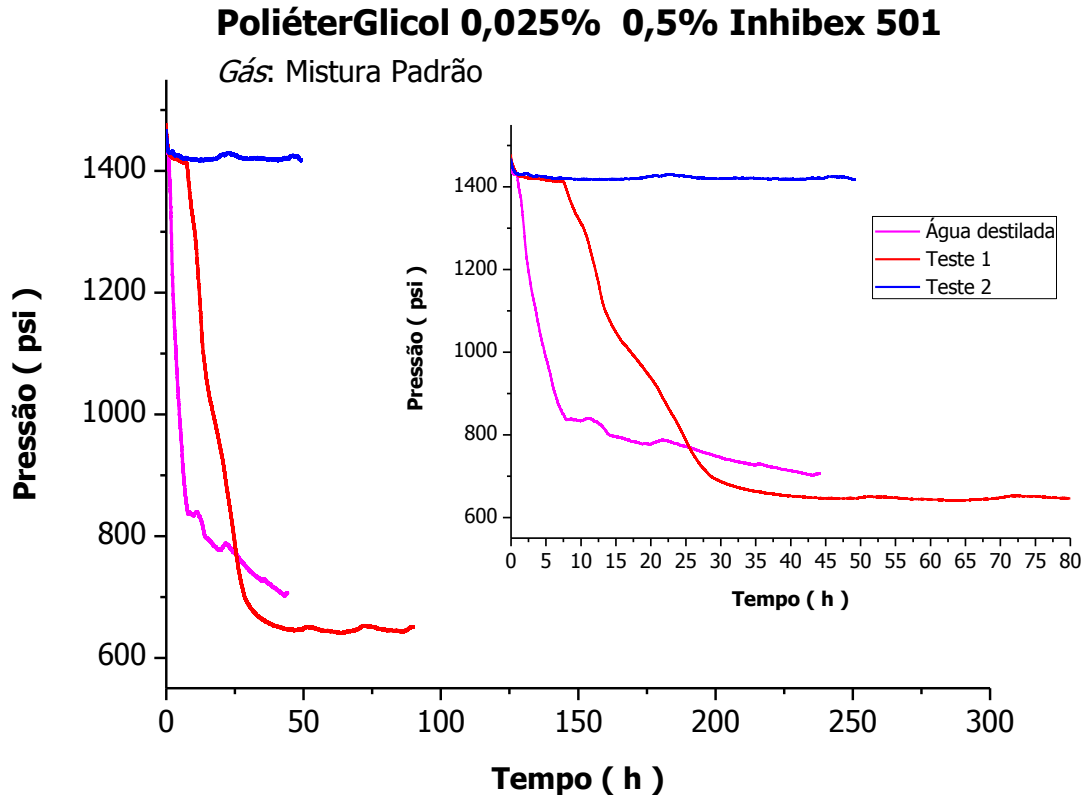


Figura 18. Gráfico de pressão versus tempo com a mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025 % e Inhibex 501 0,5 % em mistura padrão de gases gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.

O tempo de indução do teste 1 foi de 7,50 horas, do teste 2 apenas é possível tirar a informação que a tendência de comportamento do polímero de melhorar a sua atuação após o processo de envelhecimento ainda está presente. Após 50 horas de teste, não houve formação de hidratos. Considerando o segundo teste, mesmo ele não tendo alcançado seu término, é possível afirmar que o aumento percentual mínimo de eficiência do polímero foi de 570%, aproximadamente seis vezes.

Segue abaixo o gráfico com dois testes com a mistura de inibidores de formação de hidratos Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 1% (Figura 19) em água destilada com o gás metano e em rosa o teste com água destilada e o mesmo gás (teste em branco)

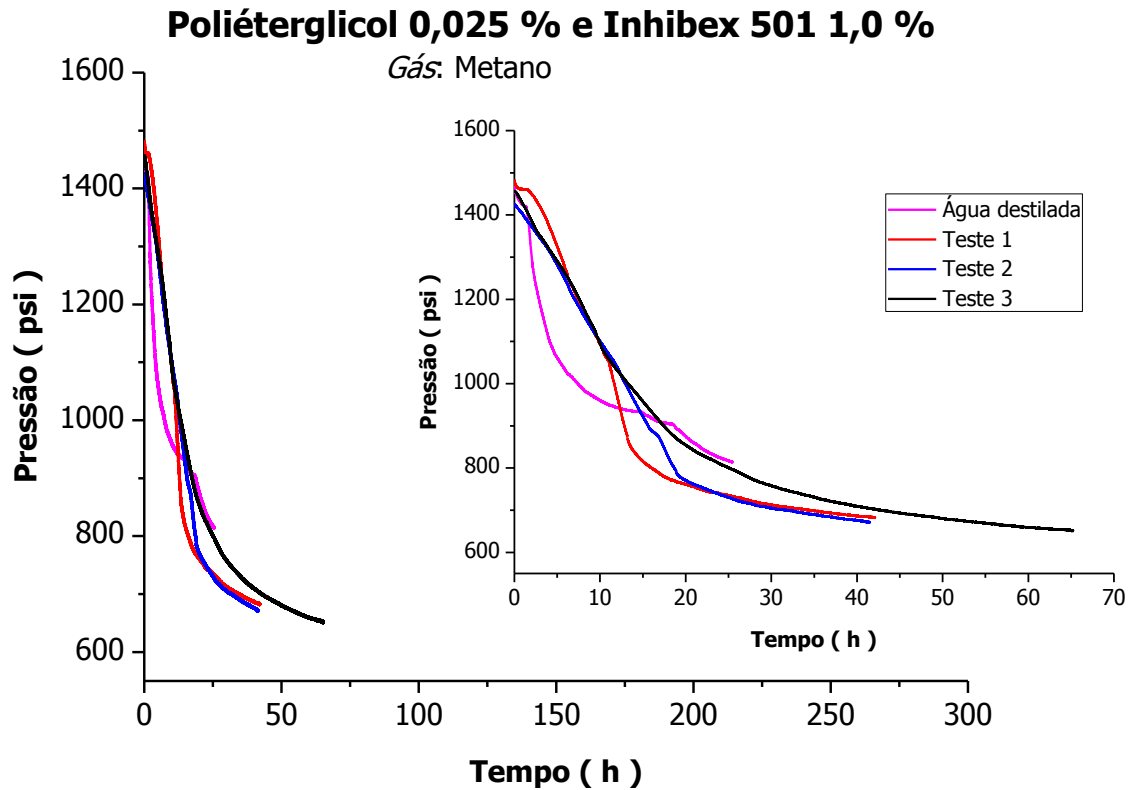


Figura 19. Gráfico de pressão versus tempo da mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025 % e Inhibex 501 1,0 % em gás metano e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após o seu envelhecimento.

Os tempos de indução para o teste 1 foi de 1,80 h e os tempos de indução dos testes 2 e 3 foram de 3,80 horas. Inicialmente pode ser vista uma pequena melhora na inibição de hidratos, o tempo de indução passou de 1,80 h para 3,80 h, um aumento de duas horas na inibição. Mas, seguinte a teste 2, o tempo de indução permaneceu constante no teste 3, não foi observado nenhum aprimoramento na inibição de hidratos após esse tempo. E possuiu um tempo de indução muito próximo ao teste de apenas água, sistema sem uso de inibidor, que apresentou um tempo médio de 1,80 horas. O aumento de eficiência do polímero após o seu envelhecimento foi de 100 % (uma vez).

Segue abaixo o gráfico com dois testes com a mistura de inibidores de formação de hidratos Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 1% (figura 20) em água destilada com a mistura padrão de gases e em rosa o teste com água destilada e o mesmo gás (teste em branco).

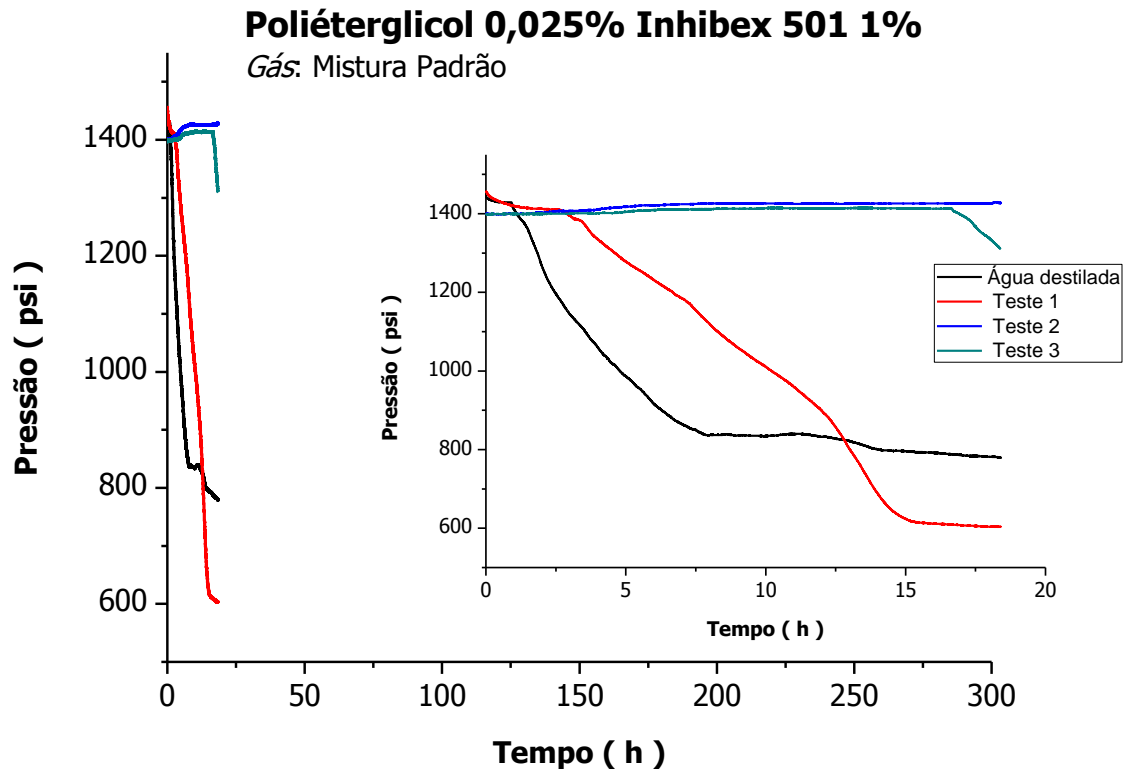


Figura 20. Gráfico de pressão versus tempo da mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025 % e Inhibex 501 1,0 % em mistura padrão de gases e gráfico ilustrativo do sistema sem inibidor, água destilada (em rosa), demonstrando o comportamento do polímero após seu envelhecimento.

Os tempos de indução para os testes 1 e 2 foram respectivamente de 3,05 h, 16,70 h e sobre o teste 3 pode-se apenas afirmar que o tempo de indução foi acima de 18 horas. Observando-se claramente que após o envelhecimento da solução de poliéterglicol 0,025 % e Inhibex 501 1,0 % a sua atividade inibidora sofreu um grande acréscimo, de 3,05 h para 16,70 h, considerando o primeiro e o segundo tempo de indução, a eficiência de inibição foi aumentada em 440%, aproximadamente 4 vezes.

Segue abaixo o gráfico com a solução de Poliéterglicol 0,025% após o polímero ser aquecido a 40 °C e mantido sobre agitação de 500 rpm (figura 21) com o gás metano.

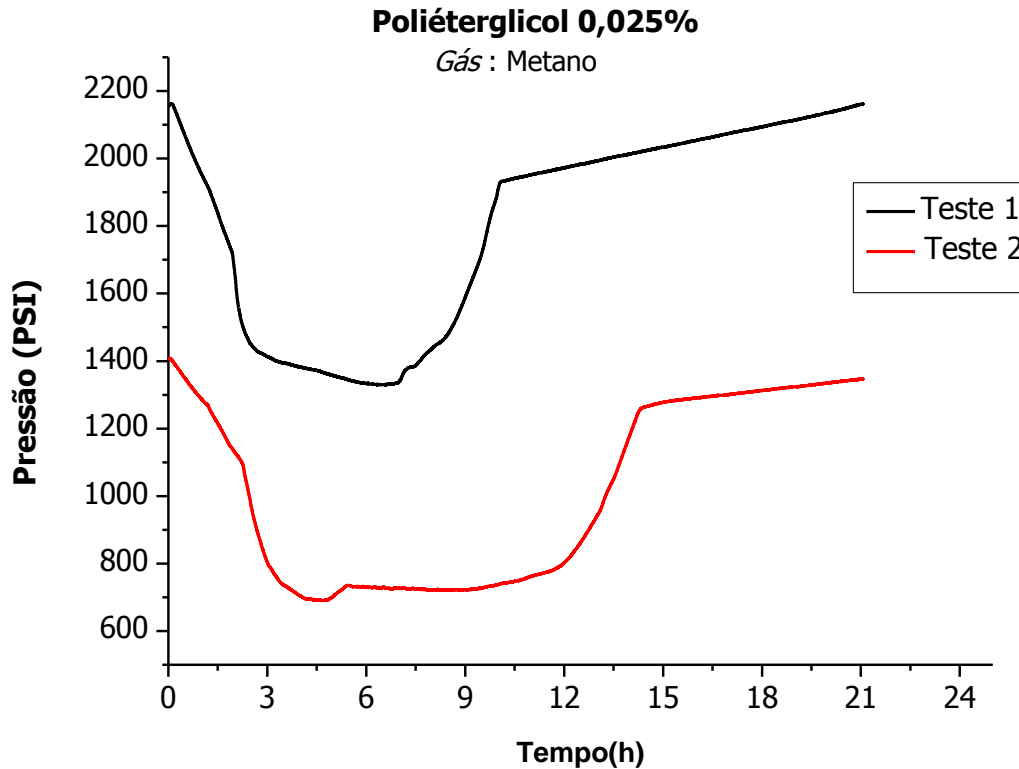


Figura 21. Gráfico de pressão versus tempo da solução de Poliéterglicol 0,025 % em metano, demonstrando a queda de pressão devido a formação de hidrato, o aumento da pressão após o aumento da temperatura e a dissociação dos hidratos.

Como pode ser visualizado no gráfico acima, inicialmente há a formação de hidratos e consecutivamente a queda de pressão, seguido do aumento da pressão com o aumento da temperatura e a dissociação dos hidratos e a restauração da pressão inicial. Os testes 1 e 2 foram realizados em diferentes pressões de 2151 psi e 1405 psi, respectivamente, e obtiveram os tempos de indução de 1,96 h para o teste 1 e 2,26 h para o teste 2. Esses dados demonstram a dependência entre a pressão inicial e o tempo de indução: Quanto maior a pressão inicial menor é o tempo de indução. Isso porque qualquer reação química é dependente da concentração dos reagentes, com o aumento da pressão há uma maior concentração de metano e conseqüentemente um aumento na velocidade da reação de formação de hidratos.

Para uma melhor visualização dos resultados dos testes acima, segue a tabela 4.

Tabela 4. Resultados dos testes de inibição de hidratos com diferentes concentrações de polímeros, mostrados acima.

Sistemas	Gás	Tempo de indução (h)			Aumento da Eficiência do polímero em solução. (%) *
		t ₁	t ₂	t ₃	
Água destilada	<i>Metano</i>	2,00	1,70	1,65	-
	<i>Mistura Padrão</i>	2,35	1,80	-	-
Inhibex 501 0,5 %	<i>Metano</i>	4,20	50,50	160,00	1100
	<i>Mistura Padrão</i>	> 50	-	-	-
Poliéterglicol 0,025 %	<i>Metano</i>	2,17	15,25	> 22	600
	<i>Mistura Padrão</i>	0,60	6,50	-	990
Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 0,5%	<i>Metano</i>	42,10	52,50	-	22
	<i>Mistura Padrão</i>	7,50	>50	-	> 570
Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 1%	<i>Metano</i>	1,80	3,80	3,80	100
	<i>Mistura Padrão</i>	3,05	16,70	> 18	440

* O Aumento da Eficiência do polímero na inibição de formação de hidratos em solução percentual foi calculado apenas utilizando o primeiro e o segundo tempo de indução para fins comparativos.

O polímero comercial **PVP/ PVCap (Inhibex 501)** conhecido na literatura por inibir apenas hidratos formados a partir de gás natural, estrutura II, após sucessivos testes inibiu

também a produção hidratos de metanos, estrutura I, obtendo um tempo de indução no terceiro teste de 150 h, após o seu envelhecimento.

Comparando os dois tempos de indução obtidos nos testes com o **Poliéterglicol** (figuras 15 e 16), é possível inferir que esse polímero é mais adequado para a inibição de hidratos de estrutura I (hidratos formados com o gás metano). Mesmo após sucessivos tratamentos seu maior tempo de indução para mistura padrão de gases foi de 6,50 horas, enquanto o seu tempo de indução para metano foi de 15,25 horas. O polímero não impede a formação de hidratos de estrutura II (hidratos formados com a mistura padrão de gases), apesar de ter aumentando a sua eficiência após o seu envelhecimento.

A mistura de inibidores **Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 0,5%** inibiu as estruturas de hidratos I e II, conforme pode ser visualizado nas figuras 17 e 18. E, comparando apenas o segundo tempo de indução, apresentou o maior tempo de indução, portanto melhor atuação para inibição de hidratos de metano (hidratos de estrutura I), dentre todas as soluções testadas. Nos testes com metano, o poliéterglicol 0,025% apresentou os tempos de indução de 2,17 h e 15,25 h e o Inhibex 501 0,5%, 4,20 h e 50,50 h, contra 42,10 h e 52,50 h da mistura de polímeros Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 0,5%.

Quanto a inibição de hidratos formados a partir de gás natural (de estrutura II), não foi possível estudar o efeito do envelhecimento do polímero, pois por problemas técnicos alguns testes foram perdidos e não havia a oportunidade de refazê-los por não ter mais o polímero e nem disponibilidade no equipamento. Porém dentre as soluções testadas, aparentemente a solução de Inhibex 501 0,5%, apresentaria uma melhor performance, o Inhibex 501 aparentemente atua melhor separadamente na inibição de hidratos formados a partir de mistura padrão de gases. Comparando os tempos de indução 1 e 2, a mistura de polímeros inibidores (Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 0,5%) obteve os tempo de indução de respectivamente t_1 de 7,50 e um tempo de indução t_2 maior que 50 horas contra os tempos de 0,60 h e 6,50 h do poliéterglicol e t_1 maior que 50 h do polímero Inhibex. Como em todo esse estudo os polímeros adquiriram uma melhor atuação depois do seu envelhecimento e, se extrapolarmos usando essa hipótese, o polímero Inhibex provavelmente obterá ainda uma melhor performance, visto que seu primeiro tempo de indução foi maior que 50 h provavelmente o seu segundo tempo de indução seria ainda maior.

A mistura de inibidores **Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 1,0 %** inibiu apenas a formação de hidratos de estrutura II e não apresentou uma grande inibição quanto aos hidratos

de estrutura I, apresentando um tempo similar ao tempo de indução sem o uso de nenhum inibidor. Os tempos de indução dessa mistura em metano foram de 1,80 horas e dos testes 2 e 3 foram de 3,80 horas contra os tempos de indução do poliéterglicol 0,025% de 2,17 h e 15,25 h e os tempos de indução dos testes do Inhibex 501 0,5% de 4,20 h, 50,50 h e de 160,00 h. Quanto a mistura padrão de gases, os tempos de indução da mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 1,0 % foram de 3,05 h, 16,70 e o tempo de indução do terceiro teste foi maior que 18 h.

Os polímeros possuem a tendência a formar aglomerados e dentro desses novelos os grupos funcionais interagem entre si e não com a água, principalmente em concentrações mais elevadas.²⁴ Um polímero ideal preferencialmente faria ligações hidrogênio com a água do que interações Van der Waals ou dipolo-dipolo com a própria cadeia. Nesse caso os polímeros poliéterglicol e PVP/ PVCap podem ter preferido fazer interações entre as suas próprias cadeias, ou ainda os polímeros podem ter interagido um com o outro (interações hidrofóbicas) ao invés de serem solubilizados pela água e formar ligações hidrogênio com a água (interações hidrofílicas), nas condições de teste. Haja vista que o desempenho da mistura de polímeros com concentração maior de Inhibex (Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 1,0 %) foi inferior ao da mistura com concentração de Inhibex de 0,5%, em ambos os gases, isso demonstra que o aumento da concentração de Inhibex em 0,5 % interferiu negativamente, na inibição.

Os resultados desse presente trabalho sugerem que o comportamento do polímero é alterado após o seu envelhecimento, ao decorrer de sucessivos resfriamentos, aquecimentos, alterações de pressão ou ainda pela tensão mecânica devido a agitação vigorosa (500 rpm), apresentando uma maior eficácia na inibição de hidratos. As propriedades de um polímero dependem da magnitude de suas forças intermoleculares e de seu arranjo. O processo de degradação pode ocorrer por influência térmica, química, mecânica, etc e causa alterações na composição química, na conformação, peso molecular, distribuição do peso molecular, cristalinidade, flexibilidade da cadeia e nas ramificações do polímero.²⁴

A degradação pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas²⁵ ou ainda a presença de defeitos na cadeia do polímero ou na sua extremidade poderão favorecer o processo de degradação do polímero. Como todos os testes foram realizados em água, com soluções muito diluídas provavelmente a degradação do polímero tenha sido por hidrólise. Que consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada

um dos grupos remanescentes. Os produtos da reação de hidrólise podem também funcionar como catalisadores das reações de degradação das outras moléculas ou de outras posições na cadeia, acelerando o processo. A hidrólise geralmente causa a formação de grupos carboxílicos terminais.

Apesar de polímeros obtidos através da policondensation serem mais suscetíveis a hidrólise, eles também podem sofrer cisão homolítica das ligações C-H, C-C ou C-O, por cisalhamento mecânico, o que também deve ser investigado, devido a agitação vigorosa utilizada. A degradação de polímero por esforço mecânico pode gerar a fratura do polímero ou ainda modificações químicas devido a tensão aplicada, nesse trabalho a agitação de 500 rpm. E, se o polímero se degradará ou não, dependerá de fatores como as interações intermoleculares o tempo da aplicação da tensão mecânica e da temperatura. Uma fração da energia elástica será absorvida pelo polímero durante a aplicação do esforço mecânico e resultará na quebra de ligações químicas. Ambos tipos de degradação do polímero foram intensificadas pela alta pressão no sistema de 1400 bar.

Uma das dificuldades encontradas nesse projeto foi o polímero sintetizado previamente (polímero antigo) inibir a formação de hidratos e o polímero recém-sintetizado possuir um menor potencial de inibição. Propriedade esta, aperfeiçoada pelo envelhecimento da solução dos polímero. Conforme pode ser visto na figura abaixo (figura 21), o tempo de inibição do polímero, na mesma concentração utilizada nesse estudo, foi maior que 100 horas. Provavelmente o polímero sofre algum tipo de degradação, como cisão da cadeia principal e/ou lateral ou alguma mudança estrutural, o que melhora substancialmente a sua atuação. Com a ruptura do polímero, ele possuiria um peso menor e haveria uma melhor inibição ou ainda alguma mudança de grupamento químico.

Provavelmente o polímero antigo, que foi utilizado em outros trabalhos do grupo, inibia a formação de hidratos porque sofreu um processo de envelhecimento que beneficiou a sua atuação. Durante o seu processo de envelhecimento é presumível que o polímero tenha sofrido processos hidrolíticos, ação da temperatura e/ou efeitos oxidativos pelo oxigênio presente no ar atmosférico, entre outros efeitos possíveis, como efeitos fotoquímicos e fotofísicos. Uma das suposições é que o processo utilizado nesse trabalho, sucessivos aquecimentos e resfriamentos, proporcionou um efeito próximo ao ocorrido no processo de envelhecimento natural que o polímero foi exposto.

Gráfico de pressão e temperatura do polímero Poliéterglicol 0,025%

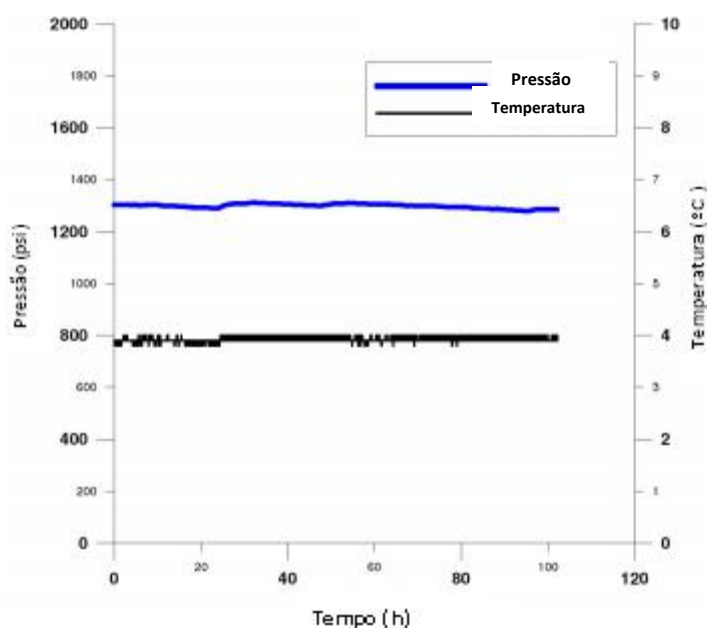


Figura 21. Gráfico de pressão (psi) versus tempo (h) e temperatura (°C) do polímero poliéterglicolem peso. (Ferreira, J. C.; Teixeira, A.; Esteves, P. M., A Polyether Glycol Derived from Cashew Nutshell as a Kinetic Inhibitor for Methane Hydrate Formation. *J. Braz. Chem. Soc.* 2012, 23 (1), 11-13)

Posteriormente foi publicado na tese de Jorge Cesar Ferreira sob o título de Estudo da inibição da formação de hidrato de metano, que após sucessivos testes consecutivos, conforme realizado neste trabalho, havia uma perda na massa do polímero Poliéterglicol de 180 mil Daltons para aproximadamente 80 mil Daltons. Comprovando então que com o decréscimo da massa do polímero sua eficiência aumentava. Confirmando a hipótese deste projeto, que o envelhecimento do polímero aumenta a sua eficiência na inibição de hidratos.

Outro fator não previamente analisado, quanto ao polímero PVP/PVCap foi que ele é miscível em água, assim como em outros solventes polares como o álcool e o seu polímero comercial é vendido na forma líquida e solubilizado nesses dois solvente. Porém o utilizado desse polímero foi de 1% na sua concentração máxima, o álcool está em uma proporção muito baixa para causar alguma alteração na inibição, de cinética para termodinâmica. O uso de alcoóis em uma inibição termodinâmica, no qual há desvio do equilíbrio da curva de formação de hidratos, é de 20 a 50 % massa em relação à quantidade de água presente. Entretanto, isso implica que havia menor proporção efetivamente do polímero PVP/PVCap atuando nos testes. A formulação do polímero é mantida em sigilo comercial.

Para verificar o que de fato aconteceu com o polímero serão necessárias técnicas de análise como análise termogravimétrica (TGA) para a monitoração da variação da massa do

polímero em função da temperatura e a cromatografia de permeação em gel (GPC) acoplada a detectores de espalhamento de luz, concentração e viscosímetro juntos (detecção tripla), a técnica proporcionará informações como a distribuição do peso molecular absoluto, o tamanho molecular e a viscosidade intrínseca, assim como informações sobre a estrutura macromolecular, a conformação de agregação e a ramificação. Esse fenômeno deve ser mais bem estudado futuramente com a realização de mais testes, visto que a formação de hidratos é de natureza estocástica, um mesmo teste pode apresentar resultados diferentes ou aleatórios, seria mais eficiente um tratamento estatístico dos dados, usando uma distribuição de probabilidade.

5. CONCLUSÕES:

Os polímeros futuramente podem ser a solução do problema da obstrução das tubulações por hidratos na garantia de escoamento especialmente com o início da produção de petróleo na camada do pré-sal. A formação de hidratos de metano e gás natural foi observada em todos os testes realizados a volume constante. O polímero poliéterglicol 0,025 % é mais indicado para inibição de hidratos de estrutura I, formados por metano e não inibe hidratos formados por gás natural, estrutura II enquanto o polímero PVP/PVCap inibe hidratos de estrutura I e II após o seu envelhecimento.

A mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 0,5% inibiu as estruturas de hidratos I e II e a mistura de inibidores Poliéterglicol 0,025% e Inhibex 501 1,0 % inibiu apenas a formação de hidratos de estrutura II, onde a solução de Inhibex 501 0,5 % envelhecido apresentou a melhor inibição para clatratos de ambos os gases.

O processo de envelhecimento do polímero utilizado nesse estudo, aquecer, resfriar, agitação mecânica sobre altas pressões, aumenta a capacidade de inibição da formação de hidratos das soluções de polímeros testadas. Acredita-se que isto possa estar relacionado com a mudança do peso molecular do polímero.

6. PERSPECTIVAS:

O uso de inibidores cinéticos apresenta grande vantagem em comparação ao uso dos inibidores termodinâmicos e após o seu processo de inibição ser melhor conhecido será de grande valia para indústria, evitando a perda de produção. O uso da mistura de inibidores deve ser melhor estudado, assim como também, o uso de mistura de inibidores cinéticos com inibidores termodinâmicos, como alcoóis, por exemplo.

Como a atuação dos inibidores é alterada pela concentração de sais na água, é importante verificar qual será o desempenho do polímero poliéterglicol nessas condições, usando por exemplo a água do mar. Assim como, testar a sua utilização associada a diferentes solventes, como o álcool por exemplo.

Conforme verificado nesse trabalho, o envelhecimento do polímero é benéfico na inibição de hidratos e ocasiona uma possível alteração na sua estrutura com o seu e técnicas como cromatografia de permeação em gel (GPC) e espectrometria de massas com ionização por eléctrospray elucidarão esse processo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 Sloan, E. D. J., Clathrate Hydrates of Natural Gases 2nd edition ; *Taylor & Francis group* **1997**
- 2 Gao,S.; House, W.;Chapman, W. G., NMR/ MRI Study of Clatrate Hydrate Mechanisms. *J Phys. Chem.* **2005**, 109 (41), 19090-19093
- 3 Subramanian, S.; Ballard, A. L.; Sloan, E. D.; Kini , S. F; Structural transitions in methane + ethane gas hydrates Parte 1: upper transition point and applications. *Chemical Engineering Science* **2000**, 55 (23), 5763-5771
- 4 Koh, C.A. ; Westacott, R. E.; Zhang W, Hirachand, K.; Creek, J. L., Soper, A. K. , Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. *Fluid Phase Equilib* **2002**, 143- 151
- 5 Hammerschmidt, E.G., Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Industry and Engineering Chemistry* **1934**, 26 (8), 851-855.
- 6 Bishnoi, P. R.; Natarajan, V.,Formation and decomposition of gas hydrates. *Fluid Phase Equilibria* **1996**, 117 (1-2), 168-177
- 7 Vysniauskas, A.; Bishnoi P. R., A kinetic study of methane hydrate formation. *Chemical Engineering Science* **1983**, 38 (7), 1061-1972,
- 8 Englezos, P.; Kalogerakis; N.; Dholabhai, P. D; Bishnoi, P. R., Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science* **1987**, 42 (11), 2647-2658.
- 9 Lederhos, J. P.; Long, J. P.; Sum, A.; Christiansen ,R. L.; Sloan, E. J., Effetive Kinetic Inhibitors for Natural Gas Hydrates. *Chemical Engineering Science* **1996**, 51(8), 1221-1229
- 10 McLean, J. D.; Killpatrick, P. K., Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 189: 242–253
- 11 Auflem, I. H., Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability. *Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology Trondheim* **2002**, 9-11
- 12 Hammerschmidt, E.G., Preventing and Removing Hydrates in Natural Gas Pipelines, *Gas Age* **1939**,52- 71.
- 13 Campbell, J.M., Gas Conditioning and Processing, *Campbell Petroleum Series* **1998**

- 14 Robinson, D.B.; and Ng, H.J., Hydrate Formation and Inhibition in Gas or Gas Condensate Streams. *Journal of Canadian Pet. Technology* **1986**, 26 (3), 26-30
- 15 Kelland, M. A., History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. *Energy & Fuels* **2006** 20 (3), 825-847
- 16 Nielsen, R.B.; Bucklin, R.W.; Why not Use Methanol for Hydrate Control? *Hydrocarbon Processing* **1983**, 62 (4), 71-78
- 17 Sloan, E. D.; Koh, C. A., Clathrate Hydrates of Natural Gases (3rd edition). *Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis*.
- 18 Ferreira, J. C., Estudo da Inibição da formação de hidrato de metano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Orgânica, 2011
- 19 Ferreira, J. C.; Teixeira, A.; Esteves, P. M., A Polyether Glycol Derived from Cashew Nutshell as a Kinetic Inhibitor for Methane Hydrate Formation. *J. Braz. Chem. Soc.* 2012, 23 (1), 11-13)
- 20 Teixeira A., Investigação do Mecanismo de Formação de Hidratos de Metano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Orgânica, 2013
- 21 Chatti, I.; Delahaye, A.; Fournaison; L. and Petitet, J.P, Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest. *Energy Conversion and Management* **2005**, 46 (9–10), 1333-1343
- 22 Arjmandi, M; Bahman, T; Danesh, A.; Todd A. C., Is subcooling the right driving force for testing low-dosage hydrate inhibitors? *Chemical Engineering Science* 2005,60, 1313-1321
- 23 Lekvam, K.; Ruoff, P., A reaction kinetic mechanism for methane hydrate formation in liquid water. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115 (19), 8565-8569.
- 24 Ebewele, R. O., Polymer, Science and Technology. *CRC Press Boca Raton New York* **2000**
- 25 De Paoli, M. A., Degradação e Estabilização de Polímeros, *Chewkeys* **2008** (2^a versão on-line)