

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituto de Química
Departamento de Química Orgânica

Trabalho de Conclusão de Curso

IQWX01

Estudo Molecular de Inibidores de Hidratos de Metano

Gabriel dos Passos Gomes

UFRJ/CCMN/IQ/DQO

Julho de 2012

Gabriel dos Passos Gomes

Estudo Molecular de Inibidores de Hidratos de Metano

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. Pierre Mothé Esteves
Co-orientadora: Fernanda Guedes de Oliveira
Co-orientador: Jorge César Ferreira

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

2012

GOMES, Gabriel dos Passos

Estudo Molecular de Inibidores de Hidratos de Metano -
Gabriel dos Passos Gomes - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2012.

Orientador: Prof. Pierre Mothé Esteves.

Rio de Janeiro, 30 de Agosto de 2012.

Monografia submetida ao Programa de Química Orgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Submetida à seguinte banca:

Prof. Pierre Mothé Esteves (DQO-IQ/UFRJ) - Orientador

Prof. Rodrigo José Corrêa (DQO-IQ/UFRJ)

Prof. João Francisco Cajaiba da Silva (DQO-IQ/UFRJ)

Para Benedita Casemiro dos Passos Gomes, minha querida Avó, Mãe, protetora e exemplo maior.

"I think if you do something and it turns out pretty good, then you should go do something else wonderful, not dwell on it for too long. Just figure out what's next."

Steve Jobs

"Science cannot be stopped. Man will gather knowledge no matter what the consequences – and we cannot predict what they will be. Science will go on — whether we are pessimistic, or are optimistic, as I am. I know that great, interesting, and valuable discoveries can be made and will be made... But I know also that still more interesting discoveries will be made that I have not the imagination to describe — and I am awaiting them, full of curiosity and enthusiasm."

Linus Pauling

"No self is of itself alone."

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h} E \psi$$

Erwin Schrödinger

Agradecimentos

À minha família, em especial o núcleo dela - meu pai Gilmar, minha mãe Norma e minha avó Benedita. E minha dinda que me deu o sermão necessário pra estar aqui hoje. Absolutamente sem vocês eu não estaria aqui, não seria quem sou e não iria aonde eu vou.

Ao meu grande amigo e orientador Pierre pelos ensinamentos, exemplo a ser seguido e por ter acreditado em mim desde o começo.

Aos meus co-orientadores Fernanda e JC por terem me ensinado tanto e terem tido tanta paciência comigo. Sem vocês absolutamente este trabalho não seria possível. Fê, apenas muito obrigado. Não há palavras pra descrever o que você é pra mim.

A todos os amigos que me ajudaram a levantar, baixar e montar o reator. E desculpem-me pela vergonha por ter de passarmos lubrificante íntimo no reator. Era necessário.

Aos meus amigos de graduação, sempre presentes na luta que é ser um aluno do IQ/UFRJ. Reinaldo, Lygia, Tati, Ju, Thiago, Dani, Paulista, Eve, Diogo, Yuri, Rayne, Aldael, Dylla e todos os outros! Desculpem-me se não lembrei o nome de alguém!

Aos amigos do laboratório INTERLAB, é claro! O apoio de vocês foi fundamental pra essa jornada ser realidade. Sempre me senti privilegiado em fazer parte deste grupo incrível.

Aos dementes da Físico-Química e amigos do Szabo! Outro exemplo que gosto de ter são vocês Ricardo, Carlos, Rene, Fantuzzi, Thiago, Bruno, Chicão e Raphinha. Muito obrigado por terem me ensinado tanto sobre Termodinâmica, Quântica e sobre a vida.

Aos professores Marco Antônio Chaer, Warner Bruce Kover, Carlos Zarro, Rodrigo José Corrêa, Pierre Mothé Esteves, Márcio Mattos, Thiago Cardozo, Marisa Bezerra, Marchiori, Jefferson, Nanci Garden, Simon Garden, Cássia Curan Turci, Oswaldo, João Alfredo, Lúcia Paiva, Alexandre Braga, Cajaiba, Joaquim, Claudio Mota, Márcio Estillac e tantos outros por terem realmente feito a diferença na minha vida como ser humano e Químico.

À Tia Sônia da Secretaria que sempre resolveu meus pepinos com agilidade ímpar.

Aos amigos da IFCC: Mota, Oliveira, Ramon, Bruno, Curt, César e em especial ao meu melhor amigo Ferrão. Um novo ciclo de amigos e novas oportunidades tudo por causa de um iPhone.

À Raquel Mattoso que me aguentou por tanto tempo... e não reclamava quando eu dormia no IQ pra fazer os testes na madrugada!

Aos meus amigos da infância, adolescência, de bandas. Vocês ajudaram a me moldar, galera! \m/

À banca examinadora, pelas contribuições e pela boa vontade diante de tamanha correria.

Este trabalho recebeu apoio financeiro da ANP PRH-01 Programa Químico do Petróleo.

Sumário

	pág.
Lista de Siglas, Símbolos e Abreviaturas.....	viii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Esquemas, Tabelas, Equações e Gráficos.....	x
Resumo.....	xi
1. Introdução	1
2. Objetivos	5
3. Parte Experimental	6
3.1. Reagentes comerciais utilizados	6
3.2. Equipamentos	6
3.3. Metodologia Geral	6
3.4. Resultados e discussão da parte experimental	8
3.4.1 Resultados para álcoois lineares	8
3.4.1.1 Metanol	9
3.4.1.2 Etanol	9
3.4.1.3 Butanol	10
3.4.1.4 Pentanol	10
3.4.1.5 Hexanol	11
3.4.1.6 Octanol	11
3.4.2 Resultados para álcoois não lineares	12
3.4.2.1 <i>iso</i> -propanol	12
3.4.2.2 <i>iso</i> -butanol	13
3.4.2.3 <i>terc</i> -butanol	13
3.4.2.4 <i>sec</i> -butanol	14
3.4.2.5 Comparativo entre os álcoois não lineares.....	15
3.4.3 Resultados dos compostos poliidroxilados	15
3.4.3.1 Propilenoglicol.....	16
3.4.3.2 Glicerol.....	16
3.4.3.3 Comparativo entre propilenoglicol e glicerol.....	17

3.4.4 Sorbitol.....	18
4. Parte Teórica e Computacional.....	19
4.1 Equipamentos e Softwares.....	19
4.1.1 Hardware.....	19
4.1.2 Softwares.....	19
4.2 Métodos Computacionais.....	19
4.2.1 Dinâmica Molecular.....	20
4.2.2 Metodologia utilizada nas simulações de Dinâmica Molecular	21
4.2.3 Campos de Força.....	21
4.2.4 Modelo de água tip4p-ice	22
4.2.5 Função de Distribuição Radial	23
4.3 Resultados e discussão da parte teórica e computacional.....	24
4.3.1 Metanol.....	26
4.3.2 Butanol.....	28
4.3.3 <i>sec</i> -Butanol.....	30
4.3.3 <i>terc</i> -Butanol.....	33
4.3.5 Octanol.....	35
4.3.5.1 Resultados Parciais para o Octanol.....	35
4.3.5.2 Resultados Finais para o Octanol.....	38
4.3.6 Propilenoglicol.....	40
4.3.7 Glicerol.....	42
5. Conclusões.....	44
6. Perspectivas Futuras.....	45
7. Referências Bibliográficas.....	46
8. Material Suplementar e Extras	47

Lista de Siglas, Símbolos e Abreviaturas

MD - Molecular Dynamics

DM - Dinâmica Molecular

MeOH - Metanol

EtOH - Etanol

nButOH - n-butanol

nPtOH - n-pentanol

nHexOH - n-hexanol

nOcOH - n-octanol

iPrOH - isopropanol

iButOH - isobutanol

terc-ButOH - *terc*-butanol

sec-ButOH - *sec*-butanol

$g(r)$ - função de distribuição radial

dummy - átomo fictício que atua para regular a carga de um sistema

Snapshot - “foto” de um determinado momento da Dinâmica Molecular

tip4p-ice - modelo de água tip4p-ice para modelagem e dinâmica molecular ideal para gelo e hidratos

Lista de Figuras

	pág.
Figura 1: Estrutura 5 ¹² para hidrato de metano.....	1
Figura 2: Alguns tipos de cavidades que os hidratos podem formar.....	1
Figura 3: Exemplo de estrutura cristalina de hidratos.....	2
Figura 4: Plug de hidrato em linha de produção.....	2
Figura 5: Exemplos de inibidores cinéticos utilizados comercialmente.....	3
Figura 6: Exemplos de inibidores termodinâmicos utilizados neste trabalho.....	3
Figura 7: Esquema geral do equipamento utilizado.....	6
Figura 8: Fotos do equipamento utilizado.....	7
Figura 9: Foto do hidrato de metano formado nos testes em branco.....	7
Figura 10: Estrutura molecular do sorbitol.....	18
Figura 11: Dinâmica Molecular como se fosse um programa simples.....	20
Figura 12: Modelo da água tip4p e tip4p-ice.....	22
Figura 13: Snapshot inicial da interação de metano com a água.....	24
Figura 14: Snapshot final da interação de metano com a água.....	25
Figura 15: Snapshot inicial da interação do metanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	26
Figura 16: Snapshot final da interação do metanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	26
Figura 17: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o MeOH.....	27
Figura 18: Snapshot final da interação do butanol com a água.....	28
Figura 19: Snapshot inicial da interação do butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	28
Figura 20: Snapshot final da interação do butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	29
Figura 21: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o ButOH.....	29
Figura 22: Snapshot inicial da interação do sec-butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	30
Figura 23: Snapshot final da interação do sec-butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	31
Figura 24: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o sec-ButOH.....	32
Figura 25: Snapshot inicial da interação do terc-butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	33
Figura 26: Snapshot final da interação do terc-butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	33
Figura 27: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o <i>terc</i> -ButOH.....	34
Figura 28: Snapshot inicial da interação do octanol com a água.....	35
Figura 29: Snapshot final da interação do octanol com a água.....	35
Figura 30: Snapshot final da interação do octanol com a água mostrando a separação de fases.....	36
Figura 31: Snapshot final do sistema OctOH-água-metano mostrando a extração do metano da água.....	37
Figura 32: Snapshot inicial da interação do octanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	38
Figura 33: Snapshot final da interação do octanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	38
Figura 34: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o OctOH.....	39
Figura 35: Snapshot inicial da interação do propilenoglicol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	40
Figura 36: Snapshot final da interação do propilenoglicol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	40
Figura 37: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o propilenoglicol.....	41
Figura 38: Snapshot inicial da interação do glicerol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	42
Figura 39: Snapshot final da interação do glicerol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura.....	42
Figura 40: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o glicerol.....	43

Lista de Esquemas, Tabelas, Equações e Gráficos

	pág.
Esquema 1: Proposta de mecanismo formação de hidratos.....	2
Esquema 2: Equilíbrio metano + água = hidrato.....	3
Gráfico 1: Variação da pressão na célula durante a formação de hidrato.....	4
Gráfico 2: Triplicata do teste em branco, pressão (PSI) x tempo.....	7
Gráfico 3: Variação de pressão de metano no teste com metanol como inibidor.....	9
Gráfico 4: Variação de pressão de metano no teste com etanol como inibidor.....	9
Gráfico 5: Variação de pressão de metano no teste com n-butanol como inibidor.....	10
Gráfico 6: Variação de pressão de metano no teste com n-pentanol como inibidor.....	10
Gráfico 7: Variação de pressão de metano no teste com n-hexanol como inibidor.....	11
Gráfico 8: Variação de pressão de metano no teste com n-octanol como inibidor.....	11
Gráfico 9: Variação de pressão de metano no teste com <i>iso</i> -propanol como inibidor.....	12
Gráfico 10: Variação de pressão de metano no teste com <i>iso</i> -butanol como inibidor.....	13
Gráfico 11: Variação de pressão de metano no teste com <i>terc</i> -butanol como inibidor.....	13
Gráfico 12: Variação de pressão de metano no teste com <i>sec</i> -butanol como inibidor.....	14
Gráfico 13: Comparativo da variação de pressão de metano nos testes com todos os álcoois não lineares.....	15
Gráfico 14: Variação de pressão de metano no teste com propilenoglicol como inibidor.....	16
Gráfico 15: Variação de pressão de metano no teste com glicerol como inibidor.....	16
Gráfico 16: Comparativo da variação de pressão de metano nos testes com propilenogilcol e glicerol.....	17
Gráfico 17: Variação de pressão de metano no teste com sorbitol como inibidor.....	18
Equação 1: Gradiente de Potencial.....	21
Equação 2: Termos que representam U.....	21
Equação 3: Potencial para modelos tip3p e tip4p da água.....	22
Equação 4: Definição geral de Função de Distribuição Radial.....	23
Equação 5: Função de Distribuição Radial aplicando a Distribuição de Boltzmann.....	23
Equação 6: Termo $y(r)$ da Função de Distribuição Radial com a Distribuição de Boltzmann aplicada.....	23
Tabela 1: Parâmetros para o modelo tip4p-ice para água.....	22

Resumo

Um grande problema de exploração e exploração de gás natural offshore é a formação de hidratos de metano devido às baixas temperaturas e altas pressões dos poços de perfuração de óleo e gás. Este trabalho tem a intenção de testar e compreender como os inibidores (cinéticos e/ou termodinâmicos) agem nos sistemas de interesse assim simulando as suas condições físico-químicas.

Foram feitos vários experimentos com diferentes compostos químicos (álcoois de cadeia curta e longa, polímeros) de forma a compreender melhor como funciona a inibição dos hidratos de metano. Além disso, para obter uma visão mais molecular do problema, foram realizadas simulações de Dinâmica Molecular mostrando como os inibidores testados agem frente um enorme número de moléculas de água e metano, sob as condições experimentais.

O equipamento utilizado para os testes foi um reator Parr com 600 cm³ de volume com alta pressão. Os testes foram realizados com 400 cm³ de solução com vários álcoois. As condições são 100 bar de pressão, com temperatura de 4°C e 500 rpm de agitação (que simulam as condições nos poços de perfuração/exploração de petróleo e gás). Os testes duram no mínimo 10 horas, sendo realizados durante a noite. Foram realizados testes com metanol, etanol, butanol, *terc*-butanol, isopropanol, isobutanol, *sec*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-octanol e com os poliídrolizados propilenoglicol, glicerol e sorbitol. Foi observado que o octanol age como um excelente inibidor, ao lado do resultado incrível do glicerol, que possui grande aplicação, já que é um subproduto da produção de biodiesel. Sorbitol também se mostra uma excelente opção.

Para as simulações de Dinâmica Molecular, foram utilizados os softwares VMD, GaussView e ChemCraft para montar e visualizar as estruturas, e o pacote de programas GROMACS para realizar os cálculos. Como input base para os inibidores, utilizou estruturas minimizadas utilizando o programa Gaussian '09. Usou-se o VMD para calcular a Função de Distribuição Radial dos sistemas.

Para um bom tratamento do sistema, escolheu-se o modelo de uma caixa triclinica. Foi utilizado o modelo tip4p-ice para a água. As simulações foram realizadas utilizando-se o ensemble NPT e temperatura de 298K nos testes iniciais e 277 K (4°C) nos cálculos finais com pressão constante de 100 bar. Foi usado também o campo de força OPLS para todos os átomos. Depois do equilíbrio inicial (em 100ps - picossegundos), foram obtidas as trajetórias para 9,9ns (nanossegundos).

Mecanismos de inibição para metanol, butanol, octanol e glicerol foram propostos à partir dos resultados das dinâmicas. O octanol em especial corroborou o resultado visto experimentalmente, separando as fases água-octanol e sequestrando o metano presente.

1. Introdução

Os hidratos de gás, também conhecido como clatratos, são sólidos compostos de água e gás natural (principalmente gás metano), formado sob baixas temperaturas e altas pressões [Sloan, 1990]. Nas zonas de estabilidade dos hidratos de gás, o metano pode migrar ao longo das falhas geológicas onde é forma hidratos e posteriormente sedimentos porosos. Os hidratos de gás são usualmente formados entre 0–1.100 m do solo marinho, a profundidades de 300–2.000 m de coluna de água. A espessura de uma simples camada de hidrato de gás, pode variar de alguns centímetros a vários metros. [Borowski, 2003, Wu et al, 2004]

Hidratos podem ser definidos como redes de moléculas de água formadas por ligações hidrogênio formando 'gaiolas' que aprisionam moléculas pequenas como CH₄; são compostos cristalinos de inclusão e não são estequiométricos. [adaptado de Amadeu K. Sum et al. - Center for Hydrate Research Overview, 2011]

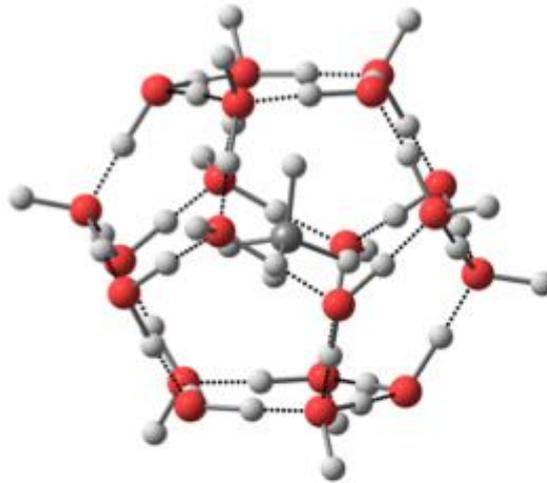


Figura 1: Estrutura 5¹² para hidrato de metano

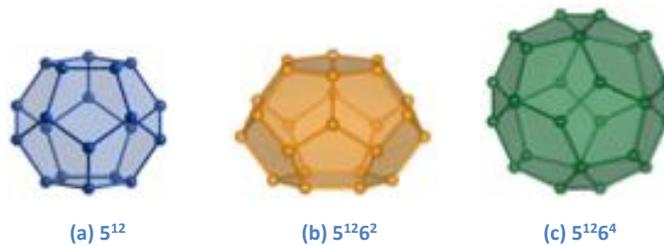


Figura 2: Alguns tipos de cavidades que formam hidratos [adaptado de Amadeu K. Sum et al. - Center for Hydrate Research Overview, 2011]

A formação de hidratos gera prejuízos enormes para a indústria de petróleo e gás podendo levar à perda do poço devido à formação de plugs, que são extremamente estáveis nas condições ótimas de formação de hidratos.

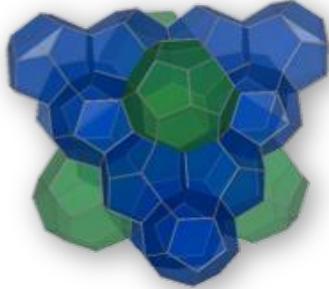
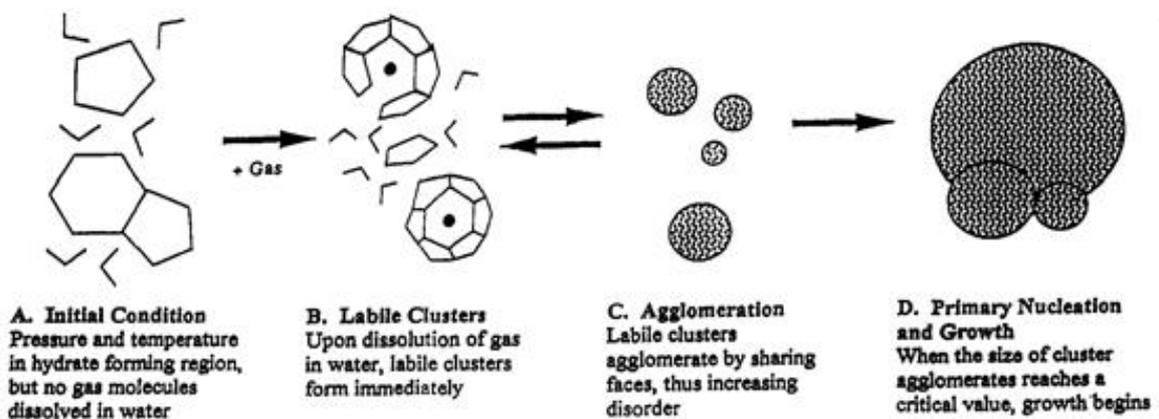


Figura 3: Exemplo de estrutura cristalina de hidratos adaptado de Amadeu K. Sum et al. - Center for Hydrate Research Overview, 2011] Figura 4 : Plug de hidrato em linha de produção

Para impedir que os hidratos se formem, a indústria gasta de cerca de US\$200M a US\$500M/ano em inibidores de hidratos comerciais. Metanol e etanol são os mais usados, em até 30% em solução com a água.

Quando o gás natural está dissolvido em água, existem evidências conclusivas de que, as moléculas de água se organizam para maximizar as ligações de hidrogênio ao redor de cada molécula apolar, que resulta em conjuntos de líquidos instáveis que se assemelham às cavidades contínuas do hidrato na água.

O esquema 1 abaixo mostra proposta mecânica para formação de hidratos. No início do processo a água líquida e o gás estão presentes no sistema formando duas fases que interagem com cada outra e ambas formam uma fase maior tornando-se um pequeno conjunto B similar a uma gaiola de hidrato de estrutura definida. Este mecanismo já foi mostrado por simulações de dinâmica molecular em Walsh et al. *Science* 326, 1095 (2009)



Esquema 1: Proposta de mecanismo formação de hidratos [Lederhos et al, 1996]

Os inibidores cinéticos atuam diretamente na nucleação, retardando a formação da primeira célula e posterior formação do hidrato, mas não impede que o hidrato seja formado. É interessante notar que reduzir a capacidade de nucleação é importante pois quanto maior o tempo de indução (tempo que leva para formar uma célula que formará o hidrato), mais tempo leva para se formar completamente o hidrato. Abaixo temos alguns exemplos de inibidores cinéticos comerciais usados na indústria:

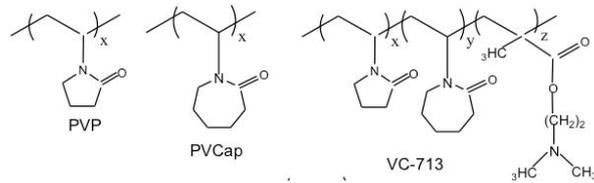


Figura 5: Exemplos de inibidores cinéticos utilizados comercialmente

Já os inibidores termodinâmicos deslocam o equilíbrio entre água + gás e hidrato para o caminho em que se mantenha a solução e não se forme o sólido. Muitos dos inibidores termodinâmicos são compostos orgânicos hidroxilados que tendem a fazer ligações de hidrogênio com a água impedindo-a de formar as estruturas bem definidas que formam os hidratos.

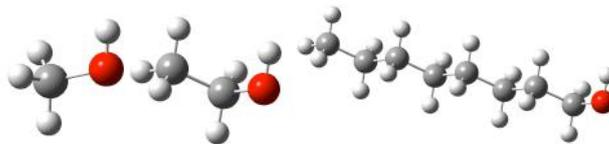


Figura 6: Exemplos de inibidores termodinâmicos utilizados neste trabalho. carbono em cinza, oxigênio em vermelho e Hidrogênio em branco

Conforme difundido na literatura, um inibidor termodinâmico tem como atuação a capacidade de deslocar o equilíbrio termodinâmico da formação de hidrato para a no sentido do metano e água separados, conforme o esquema 2. Para as condições dos experimentos e aparelhagem utilizadas o comportamento conforme descrito no gráfico 1 é verificado.



Esquema 2: Equilíbrio metano + água = hidrato

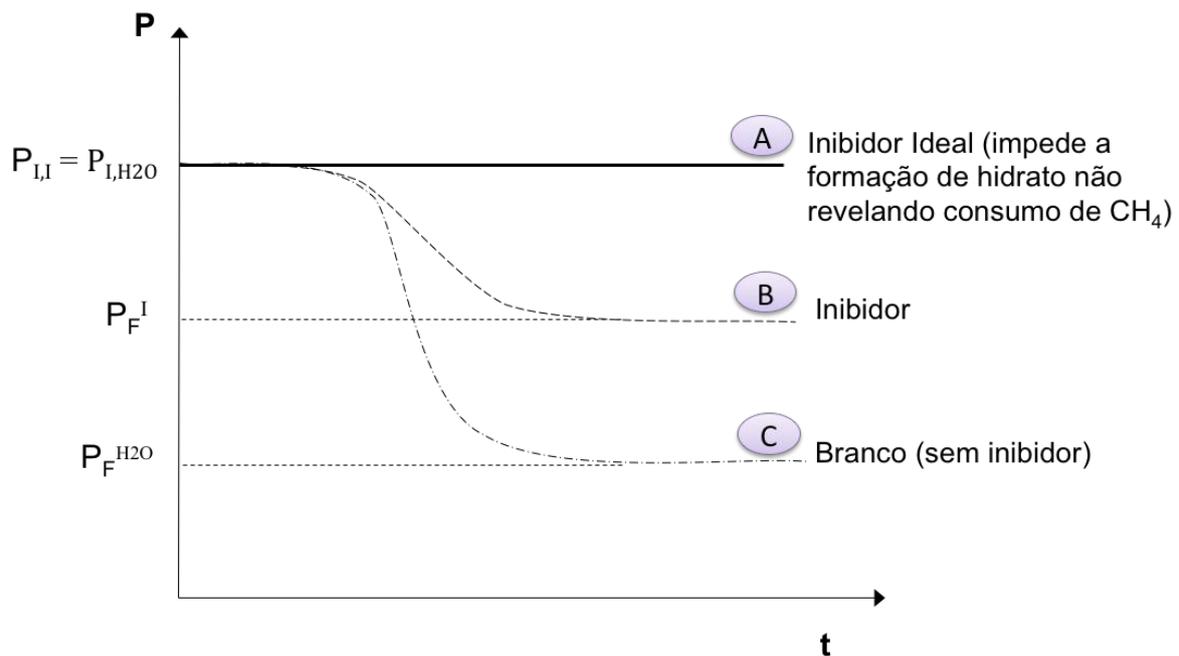


Gráfico 1: Variação da pressão na célula durante a formação de hidrato, onde P_F^{H2O} é a pressão final do teste em branco, P_F^I é a pressão final do teste com inibidor

O Gráfico 1 mostra que, em não havendo variação da pressão, o não consumo de gás o que significa a não formação de hidrato de gás, revelando então qual seria o comportamento de um inibidor ideal (curva A). A curva B mostra o que seria de se esperar do comportamento de um inibidor que apresente boa atividade no processo de inibição. A curva C mostra o consumo de gás que ocorre no teste em branco, no caso do experimento, com a água destilada, sem a presença do inibidor.

Neste trabalho foram testados diversos álcoois e alguns compostos poliidroxilados como inibidores agindo sob as mesmas condições experimentais dos poços de exploração de óleo e gás; simulações de dinâmica molecular foram realizadas reproduzindo estes experimentos para que se possam ser propostos mecanismos de inibição e assim prever e modelar inibidores melhores.

2. Objetivos

O presente trabalho tem por objetivos:

Avaliar experimentalmente vários tipos de álcoois (e outros compostos orgânicos poli-hidroxilados) como inibidores termodinâmicos;

Desenvolver/encontrar um inibidor com alto poder de inibição, barato e fácil de usar;

Tentar compreender, do ponto de vista molecular, como funciona o mecanismo de inibição para diferentes inibidores através de simulações de dinâmica molecular simulando o ambiente de estudo: pressão de 100 bar, temperatura de 4°C.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes comerciais utilizados

Etanol, Metanol, Octanol, Propilenoglicol, Glicerol, *sec*-Butanol, Butanol, Propanol Hexanol, Pentanol, *terc*-Butanol, *iso*-Propanol e Sorbitol. Todos os reagentes utilizados foram PA.

3.2. Equipamentos

Além dos equipamentos usuais de um laboratório, foram utilizados nesse trabalho experimental os seguintes aparelhos:

1. Balança analítica – Mettler H10 – sensibilidade 0,0001g
2. Transformador de voltagem – STP-ATU-115-M.
3. Reator Parr com vaso de 600 mL de volume.
4. Aquisição de dados – National Instruments – modelo NI USB-6009 acoplado ao reator através de célula transdutora.
5. Sensor de temperatura – National Semicondutor – modelo LM35A.

3.3. Metodologia Geral

O equipamento utilizado para os testes foi um reator Parr com 600 cm³ de volume que suporta altas pressões. Os testes foram realizados com 400 cm³ de solução com vários álcoois. Estas foram preparadas com concentração de 2,17 mol/L baseada na concentração mínima de 10% em peso de etanol que é utilizada no campo. O reator depois de carregado é selado com a aplicação de torque de 6,2 Kg.m.s⁻¹ nos parafusos. As condições são 100 bar de pressão, com temperatura de 4°C ± 0,2 °C e 500 rpm de agitação (que simulam as condições nos poços de perfuração/exploração de petróleo e gás). Os testes duram no mínimo 10 horas, tendo sido realizados durante a noite.

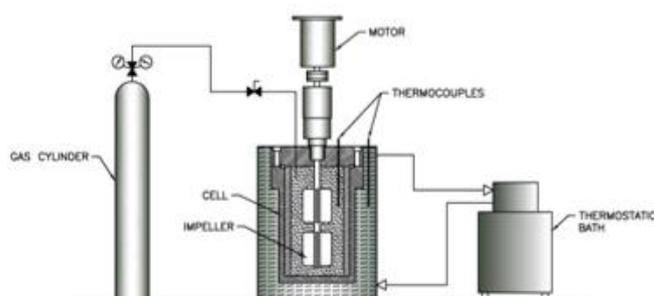


Figura 7: Esquema geral do equipamento utilizado

O equipamento em questão pode ser visualizado abaixo. Para atingir a temperatura necessária para os testes, o reator foi revestido com uma camisa em que foi passada uma solução refrigerante de propilenoglicol a 20% em volume.



Figura 8: Fotos do equipamento utilizado

Para efeito de comparação, foram feitos testes em branco, em triplicata, para avaliar a reprodutibilidade do experimento. Os testes consistiam em utilizar apenas água e metano, sem ação de inibidor. O gráfico abaixo mostra a correlação de tempo versus concentração de gás para os 3 experimentos. Estes resultados mostram a formação de um hidrato de metano consistente, como pode ser visto na Gráfico 2.

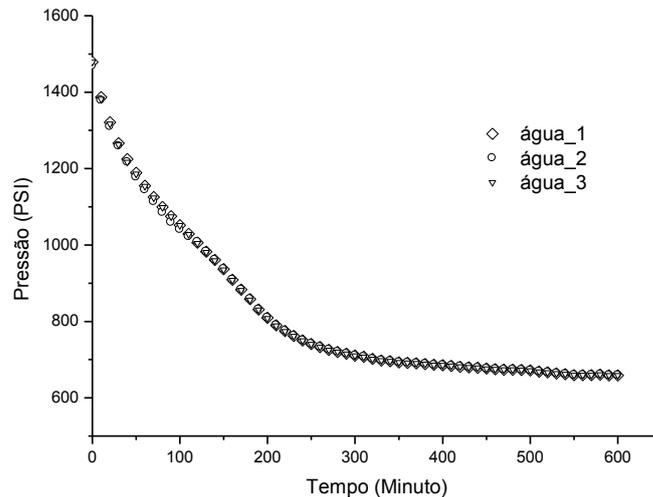


Gráfico 2: Triplicata do teste em branco, pressão (PSI) x tempo

O hidrato formado neste experimento é bem consistente, mostrando que o processo funciona bem e possui alta reprodutibilidade, como podemos ver na Figura 9:



Figura 9: Foto do hidrato de metano formado nos testes em branco

3.4. Resultados e discussão da parte experimental

Os resultados experimentais serão apresentados para cada um dos inibidores testados e ao final um comparativo entre a performance deles. Eles serão colocados em ordem cronológica para facilitar as comparações feitas ao longo do estudo.

As curvas apresentadas serão de pressão (PSI) vs tempo (minutos ou horas). O gráfico de pressão vs tempo.

Em todos os casos, “consumo” é o consumo de gás metano dentro do reator (ou seja, o gás vai gerando hidrato de metano junto com a solução) e “pressão” é a pressão exercida pelo gás dentro do sistema (essa queda de pressão é natural uma vez que o gás vai sendo encapsulado na formação de hidrato). Quanto menor a variação de pressão ou de consumo, maior é a atividade do inibidor.

3.4.1 Resultados para álcoois lineares

Nesta seção serão apresentados os resultados para os álcoois lineares e seus comparativos.

3.4.1.1 Metanol

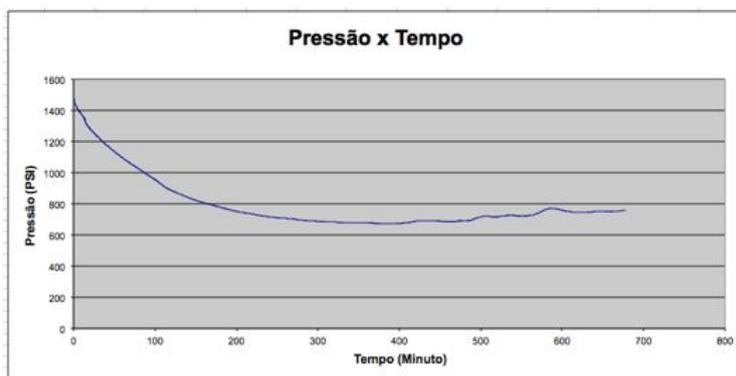


Gráfico 3: Variação de pressão de metano no teste com metanol como inibidor

O Gráfico 3 mostra a variação de pressão (PSI) de gás metano no reator contra o tempo (min) utilizando metanol como inibidor termodinâmico. Podemos ver que há uma estabilização da pressão por volta de 700 PSI após 300 min de operação. Isto mostra que precisa-se de grandes quantidades de metanol para se obter um resultado satisfatório como inibidor, o que não é muito interessante do ponto de vista prático e econômico. Vale lembrar que o MeOH é um dos compostos mais utilizados como inibidor termodinâmico de hidratos na indústria pois é barato e fácil de usar devido a sua densidade/viscosidade.

3.4.1.2 Etanol

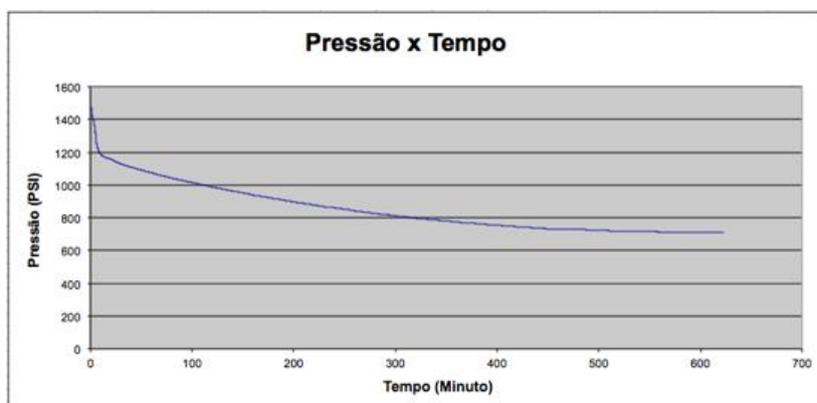


Gráfico 4: Variação de pressão de metano no teste com etanol como inibidor

O Gráfico 4 mostra a variação de pressão (PSI) de gás metano no reator contra o tempo (min) utilizando etanol como inibidor termodinâmico. Assim como no caso do metanol, podemos ver que há uma estabilização da pressão por volta de 700 PSI, mas agora é somente após 500 min de operação. E também, assim como acontece com o metanol, isto mostra que precisa-se de grandes quantidades de etanol para se obter um resultado satisfatório. Entretanto, é bom notar que o tempo necessário para que se observe a queda de pressão até a estabilização com etanol é bem maior do que com metanol, e portanto um inibidor melhor do que metanol.

3.4.1.3 Butanol

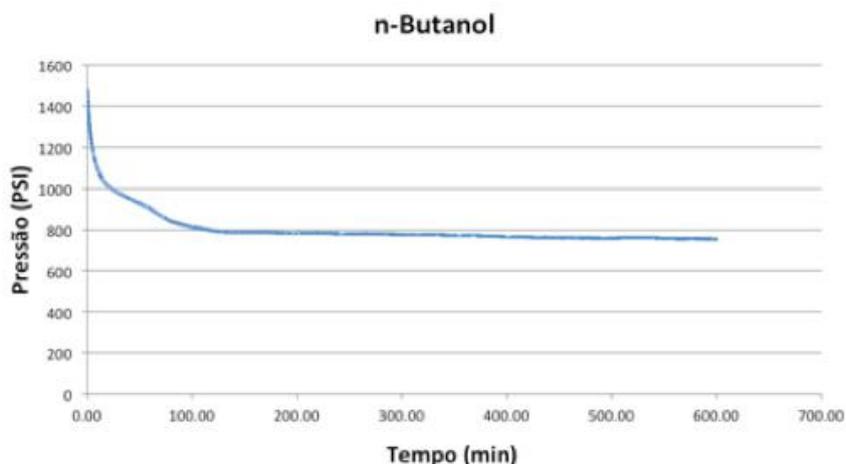


Gráfico 5: Variação de pressão de metano no teste com n-butanol como inibidor

O Gráfico 5 mostra a variação de pressão de metano no teste com n-butanol como inibidor termodinâmico. Este foi o primeiro dos álcoois lineares de cadeia longa a ser testado. Ele se mostrou um inibidor melhor que o etanol, estabilizando a pressão por volta de 800 PSI com apenas 100 min de teste.

A densidade do butanol ainda é próxima à da água e do ponto de vista prático pode ser uma boa solução a ser usada como inibidor já que ele se mistura completamente com a água formando uma única fase, facilitando sua ação.

3.4.1.4 Pentanol

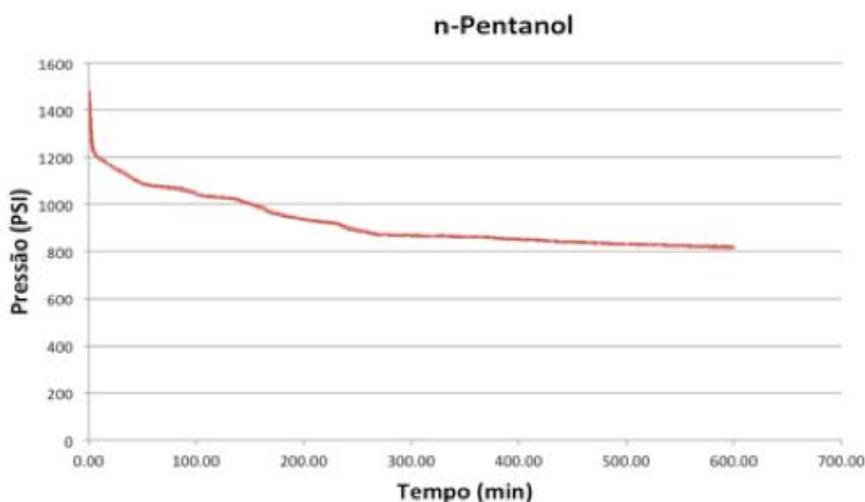


Gráfico 6: Variação de pressão de metano no teste com n-pentanol como inibidor

O Gráfico 6 mostra a variação de pressão de metano no teste com n-pentanol como inibidor termodinâmico. A pressão média de estabilização ficou em torno de 850 PSI depois de 300 min de teste. Comparando com n-butanol, ambos possuem um poder de inibição próximo, embora o n-pentanol se comporte mais como o etanol (e aja melhor do que ele).

3.4.1.5 Hexanol

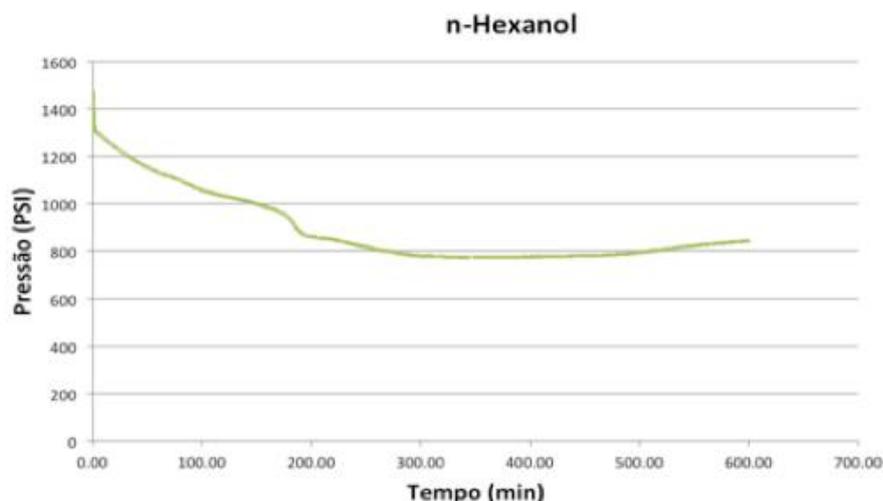


Gráfico 7: Variação de pressão de metano no teste com n-hexanol como inibidor

O Gráfico 7 mostra a variação de pressão de metano no teste com n-hexanol como inibidor termodinâmico. O n-hexanol não mostra um comportamento muito diferente do visto até agora (comporta-se até um pouco pior do que os outros álcoois apresentados) estabilizando por volta de 800 PSI após 350 min de teste.

3.4.1.6 Octanol

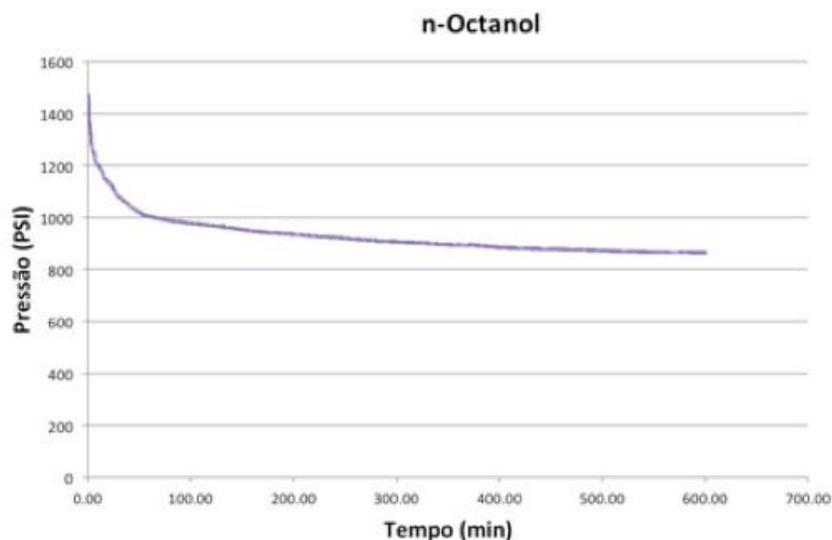


Gráfico 8: Variação de pressão de metano no teste com n-octanol como inibidor

O Gráfico 8 mostra a variação de pressão de metano no teste com n-octanol como inibidor termodinâmico. Ele estabiliza por volta de 920 PSI após os 150 minutos de teste.

Comparando os resultados dos álcoois de cadeia longa (mais de 6 átomos de carbono), notamos que o n-octanol tem a melhor performance como inibidor. A melhor explicação para isso é que devido à sua longa cadeia alquílica, o octanol extrai o metano da água e ao mesmo tempo interage com a água através da sua hidroxila. Este tipo de atuação é mais característica de um inibidor cinético e apenas a medida de variação de

pressão não mostra todo o poder de inibição do n-octanol visto que pode ocorrer uma queda de pressão justamente pela extração. Seria uma boa ideia utilizar uma segunda forma de medir isso utilizando algum processo assistido por exemplo.

Ao abrir o copo do reator pode-se notar que haviam 3 fases: uma grande bolha no fundo com o n-octanol, agindo como uma bolsa, e havia uma camada de água acima. Da bolsa de octanol saíam bolhas de gás metano que ficou separado da água pela ação do n-octanol como inibidor. Isto dá uma boa ideia de como funciona o mecanismo de inibição para este composto.

3.4.2 Resultados para álcoois não lineares

Nesta seção serão apresentados os resultados para os álcoois não lineares e seus comparativos.

3.4.2.1 *iso*-propanol

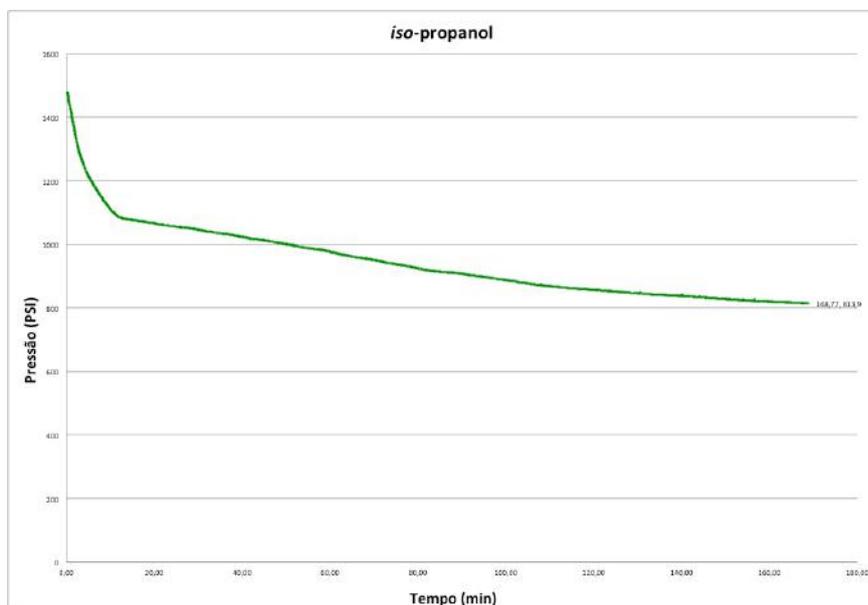


Gráfico 9: Variação de pressão de metano no teste com *iso*-propanol como inibidor

O Gráfico 9 mostra a variação de pressão de metano no teste com *iso*-propanol como inibidor termodinâmico. Ele estabiliza por volta de 800 PSI após os 150 minutos de teste. Comparando com o n-propanol, seu desempenho como inibidor foi apenas um pouco melhor, visto que o n-propanol estabilizou um pouco abaixo de 800 PSI de pressão e após 400 minutos.

3.4.2.2 *iso*-butanol

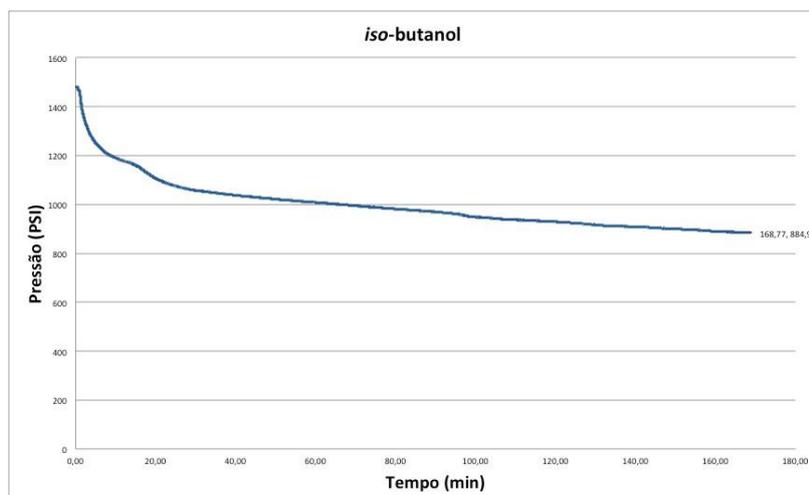


Gráfico 10: Variação de pressão de metano no teste com *iso*-butanol como inibidor

O Gráfico 10 mostra a variação de pressão de metano no teste com *iso*-butanol como inibidor termodinâmico. Ele estabiliza por volta de 900 PSI após os 150 minutos de teste. Portanto, o *iso*-butanol se sai como um bom inibidor, melhor que o *iso*-propanol.

3.4.2.3 *terc*-butanol

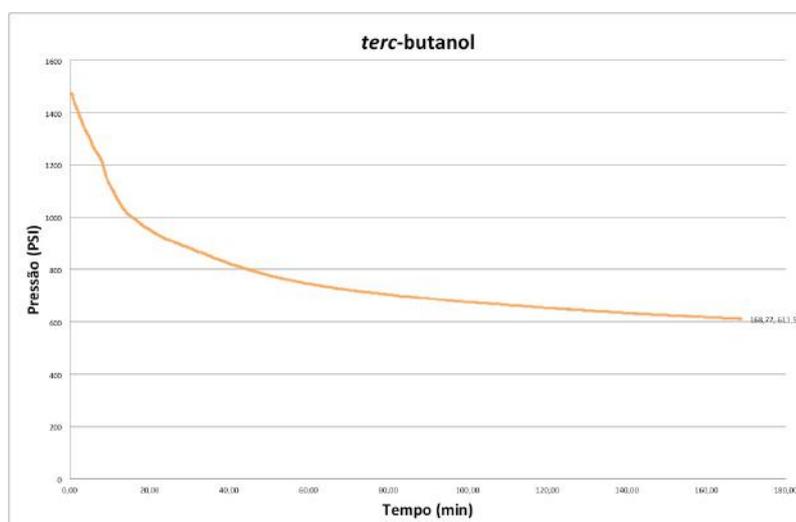


Gráfico 11: Variação de pressão de metano no teste com *terc*-butanol como inibidor

O Gráfico 11 mostra a variação de pressão de metano no teste com *terc*-butanol como inibidor termodinâmico. Ele estabiliza por volta de 600 PSI após os 150 minutos de teste.

É interessante notar o comportamento do *terc*-butanol quando comparado com o *n*-butanol e *iso*-butanol. O fato de possuir uma hidroxila em um átomo de carbono terciário certamente influencia em seu mecanismo de interação com a água, fazendo com que não seja um bom inibidor.

Este resultado nos mostra um ponto interessante: o mecanismo de inibição varia bastante de acordo com as moléculas usadas, não apenas com suas funções mas também como estão dispostos os grupos funcionais e o número de átomos de carbono e, ainda mais longe, com todas as interações intermoleculares presentes. Isso quer dizer que uma molécula como o *terc*-butanol pode agir até mesmo como um promotor da formação de clatratos através da estabilização do sistema. O fato de *terc*-butanol ser solúvel em água e ainda assim agir como um inibidor ruim (ou até mesmo como um promotor) é bem interessante.

3.4.2.4 *sec*-butanol

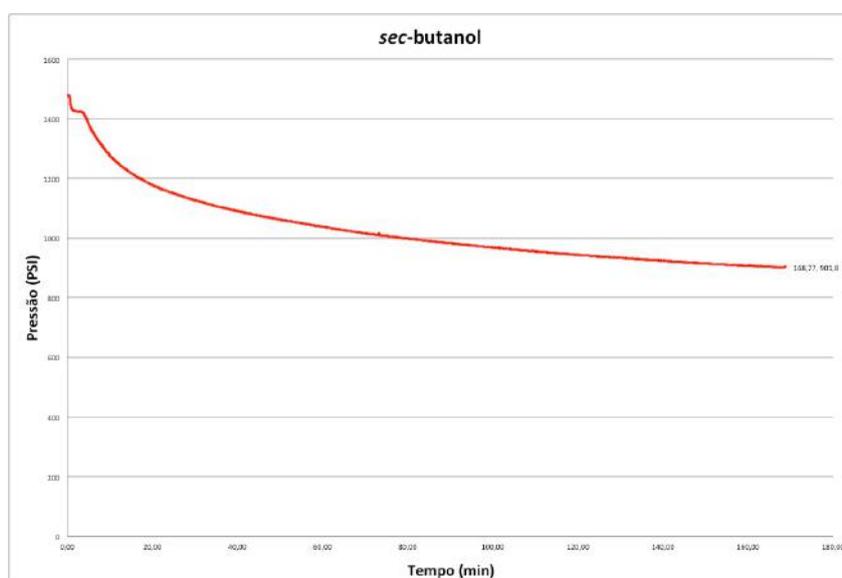


Gráfico 12: Variação de pressão de metano no teste com *sec*-butanol como inibidor

O gráfico 12 mostra a variação de pressão de metano no teste com *sec*-butanol como inibidor termodinâmico. Ele estabiliza por volta de 900 PSI após os 150 minutos de teste. A diferença de comportamento entre *sec*-butanol e *terc*-butanol é notável. Como a hidroxila do *sec*-butanol é mais livre, ela pode interagir melhor com a água; além disso, mesmo que ainda pequena, é possível que a cadeia alquílica já consiga interagir com o metano no meio. Isto seria consequência do fato de que *terc*-butanol é mais solúvel e possui menor superfície de contato com o metano.

3.4.2.5 Comparativo entre os álcoois não lineares

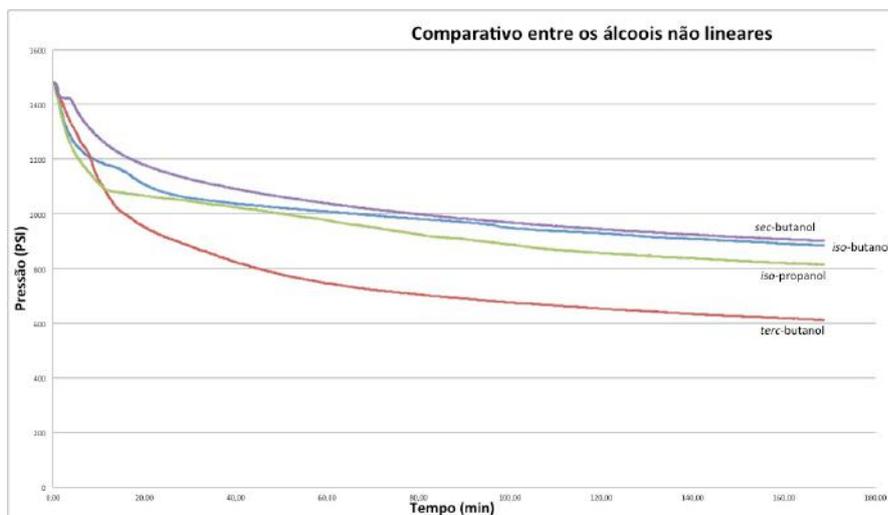


Gráfico 13: Comparativo da variação de pressão de metano nos testes com todos os álcoois não lineares

O Gráfico 13 mostra um comparativo da variação de pressão de metano nos testes com todos os álcoois não lineares e a água. Vemos que o poder de inibição do *sec*-butanol é o maior, porém o *iso*-butanol não fica muito atrás; os resultados mostram ainda que o *terc*-butanol não é um bom inibidor termodinâmico para hidratos. Podemos atribuir tais propriedades à estrutura das moléculas. Como *terc*-butanol é um álcool não-linear e muito pequeno (do ponto de vista que a sua estrutura tem um pequeno raio), suas interações com as moléculas de metano são poucas e fracas e até mesmo suas interações com a água são debilitadas. Porém a estrutura linear do *sec*-butanol permite interação com as moléculas de metano com a, ainda que pequena, cadeia alquílica e sua hidroxila pode fazer ligações de hidrogênio com a água.

Outro aspecto interessante é que isso nos levanta certas possibilidades para estudarmos promotores de hidratos de metano (ou outro gás) para transporte e armazenamento. Com o promotor certo poderíamos armazenar muito mais gás em um espaço muito menor.

3.4.3 Resultados dos compostos poli-hidroxiolados

Nesta seção serão apresentados os resultados para os compostos poli-hidroxiolados e alguns dos seus comparativos.

3.4.3.1 Propilenoglicol

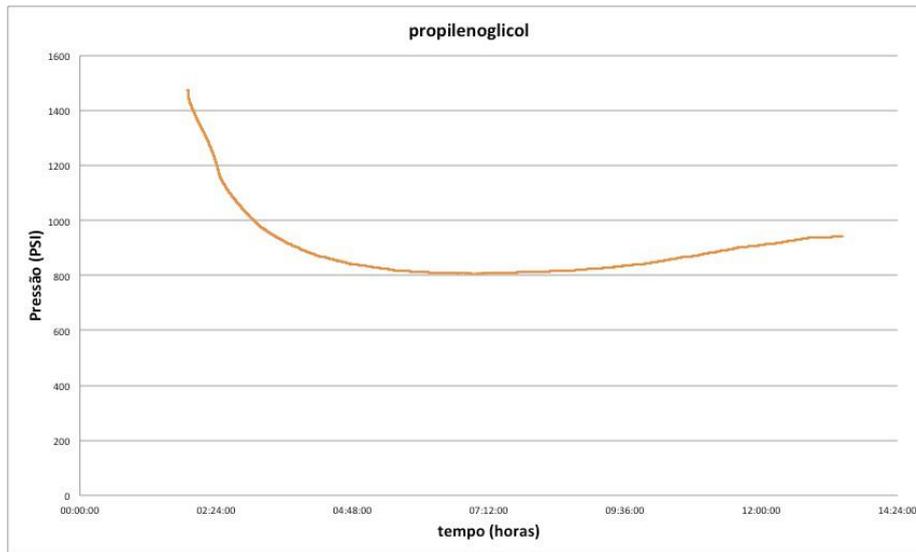


Gráfico 14: Variação de pressão de metano no teste com propilenoglicol como inibidor

O Gráfico 14 mostra a variação de pressão de metano no teste com propilenoglicol como inibidor termodinâmico. Ele estabiliza por volta de 800 PSI após cerca de 6 horas de teste.

Podemos notar que a solução de propilenoglicol age como um inibidor interessante, estabilizando a pressão numa faixa amigável a se tornar um inibidor a ser usado comercialmente. Sua alta miscibilidade com a água devido ao fato de possuir duas hidroxilas ajuda bastante tanto na mistura quanto no poder de inibição.

3.4.3.2 Glicerol

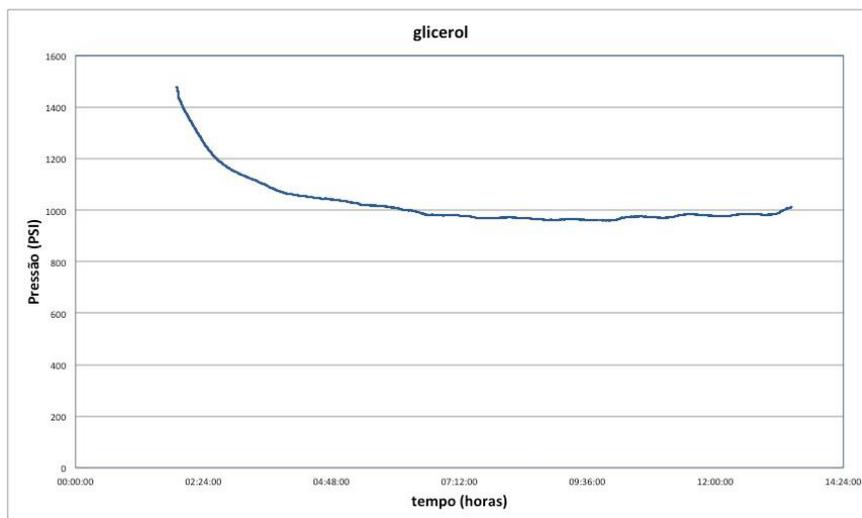


Gráfico 15: Variação de pressão de metano no teste com glicerol como inibidor

O Gráfico 15 mostra a variação de pressão de metano no teste com glicerol como inibidor termodinâmico. Ele estabiliza por volta de 1000 PSI após cerca de 7 horas de teste.

A solução com glicerol se mostra um excelente inibidor de hidratos de metano. Na verdade, é o melhor inibidor testado até então. Por ser barato e com altíssima disponibilidade devido a ser o subproduto da produção de biodiesel, é de grande interesse que se tenha um destino em que o custo-benefício seja alto. Nem mesmo sua viscosidade é um problema visto que é usado em soluções diluídas o suficiente para que a densidade total da solução se aproxime da densidade da água.

O fato de possuir 3 hidroxilas certamente influencia no seu mecanismo de inibição, interagindo muito bem com a água do sistema e deslocando o equilíbrio $\text{CH}_4 + n \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ para a esquerda.

3.4.3.3 Comparativo entre propilenoglicol e glicerol

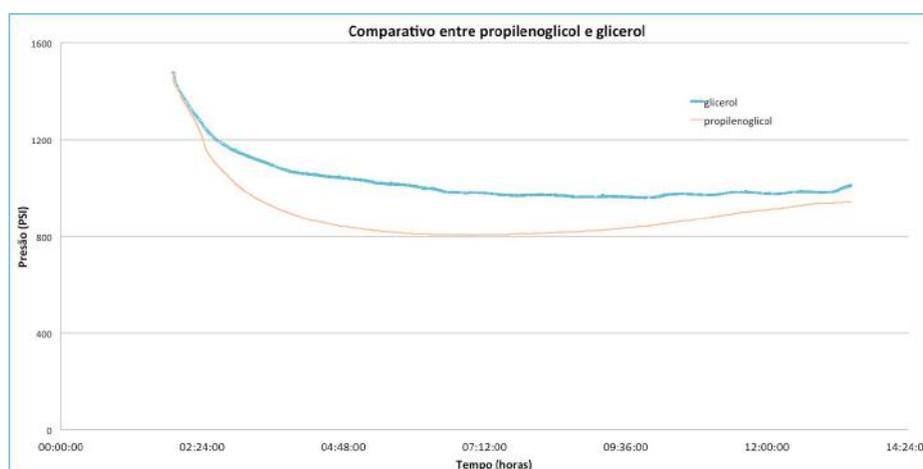


Gráfico 16: Comparativo da variação de pressão de metano nos testes com propilenoglicol e glicerol

O Gráfico 16 mostra um comparativo da variação de pressão de metano nos testes com propilenoglicol/glicerol e a água.

A diferença de atuação entre ambos é notável, embora seja necessário um estudo mais criterioso com respeito a solvólise e miscibilidade das soluções para serem injetadas nos poços.

Do ponto de vista industrial e econômico podemos afirmar que o glicerol é a melhor opção dos candidatos a inibidores testados.

3.4.4 Sorbitol

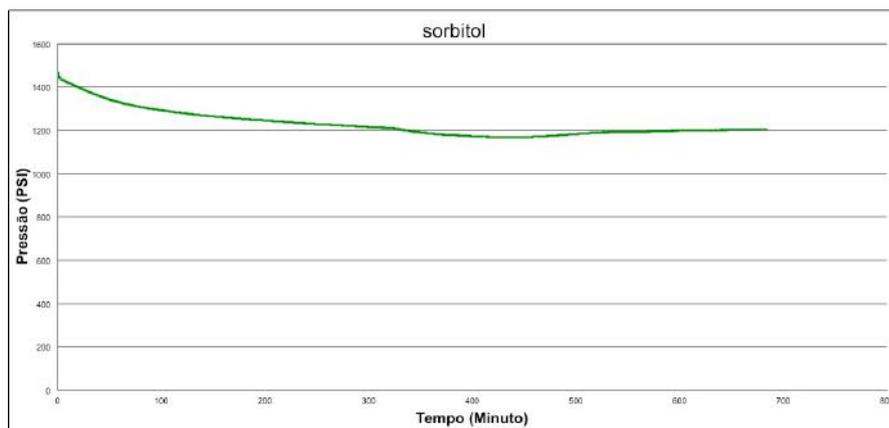


Gráfico 17: Variação de pressão de metano no teste com sorbitol como inibidor

O Gráfico 17 mostra a variação de pressão de metano no teste com sorbitol como inibidor termodinâmico. Ele estabiliza por volta de 1200 PSI após cerca de 350 minutos de teste. O sorbitol foi analisado separadamente dos outros compostos por possuir aspectos físicos diferentes e um resultado bem acima da média.

A molécula de sorbitol é um poliálcool com 6 hidroxilas cada uma delas ligadas a um dos 6 átomos de carbono presentes em uma estrutura linear, como podemos ver na figura 10:

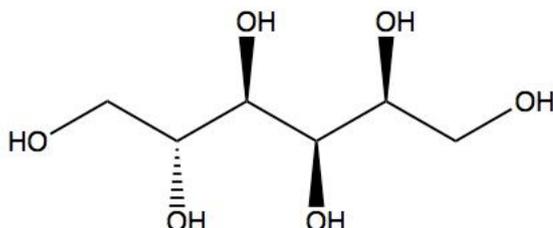


Figura 10: Estrutura molecular do sorbitol

Também chamado de glucitol, é muito parecido com açúcares e é um composto sólido de altíssima solubilidade em água. Devido a esta enorme solubilidade com a água, era de se esperar que seu desempenho fosse ímpar e seu poder de inibição se mostrou o maior dentre os compostos testados.

4. Parte Teórica e Computacional

Este capítulo tem como objetivo tentar compreender, do ponto de vista molecular, como funciona o mecanismo de inibição para diferentes inibidores através de simulações de dinâmica molecular simulando o ambiente de estudo. Para isto foi lançado mão de técnicas e métodos computacionais para calcular, o que acontece dentro do reator e assim propor alguns mecanismos de inibição.

4.1 Equipamentos e Softwares

Equipamentos e softwares utilizados para realizar os cálculos.

4.1.1 Hardware

1. Apple Mac Pro *mid* 2010: 2x Quad-Core Intel Xeon @2.4 GHz 8 cores, 6GB RAM DDR3 1066MHz, ATI Radeon HD 5770 1GB RAM DDR5, Mac OS X Server 10.7.2
2. Apple Macbook Pro 17" *early* 2011: Intel Core i7 Sandy Bridge @2,2GHz 4 cores, 8GB RAM DDR3 1333MHz, GPU AMD Radeon HD 6750M 1GB RAM DDR5, Mac OS X 10.7.3
3. Intel Core i7 CPU @2.67GHz 4 cores, 6GB RAM DDR3 1066MHz, openSUSE 11.1
4. Intel Core i7 CPU @2.67GHz 4 cores, 6GB RAM DDR3 1066MHz, Ubuntu 10.04

4.1.2 Softwares

1. GROMACS 4.5.5 (Linux e Mac OS X): todos os cálculos de dinâmica molecular e correlacionados
2. VMD 1.8.7 & 1.9.1 para Mac OS X: pacote usado para visualização dos resultados das dinâmicas moleculares
3. GaussView 5.0 para Windows: pacote usado para montar estruturas
4. Gaussian '09 para Linux: pacote usado para calcular algumas estruturas

4.2 Métodos Computacionais

Nesta seção será detalhado as técnicas, parâmetros e metodologias utilizadas para a realização dos cálculos computacionais.

4.2.1 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular clássica é uma técnica que permite, com base na Mecânica Clássica, estudar o comportamento dinâmico de um sistema molecular (microscópico) que é simulado através da integração numérica das equações de movimento clássicas. (Karplus e Petsko, 1990) Com auxílio da mecânica estatística, é possível o cálculo de propriedades observáveis macroscópicas (pressão, energia interna, volume, temperatura, entropia, energia livre, etc.), a partir de outras microscópicas – obtidas pelos cálculos de dinâmica clássica. Neste tipo de abordagem, os átomos e interações entre os átomos são descritas como um conjunto de partículas mantidas unidas por forças harmônicas ou elásticas e estas informações são armazenadas em um “campo de força”. (Leach, 2001; Frenkel e Smit, 2002; Allen e Tildesley, 2007).

Como não existem quebras/formações de ligações químicas, esta técnica é uma boa aproximação para analisarmos o problema apresentado e calcular o que for necessário. Porém, campos de força modificados são necessários para apresentar resultados melhores e mais próximos da realidade física.

Se pudéssemos exemplificar uma dinâmica molecular como um programa bem simples, a ideia geral seria a seguinte:

```
1  ### programa md                                como funciona uma dinâmica molecular
2
3  call init                                       inicializa
4  t=0
5  do while (t.lt.tmax)                          loop de MD
6      call force (f,en)                         determina as forças
7      call integrate (f,en)                    integra as equações de movimento
8      t=t+delt
9      call sample
10 enddo
11 stop
12 end
13
14 #####
```

Figura 11: dinâmica molecular como se fosse um programa simples

O programa inicializa e começa um *loop* de dinâmica molecular até convergir em um determinado tempo *tmax*; em seguida ele determina as forças (que são função da energia também) e integra em um tempo $t+\Delta t$. Por fim, assim como em um experimento real, ele pega uma amostra para análise que será feita posteriormente.

4.2.2 Metodologia utilizada nas simulações de dinâmica molecular

Primeiramente montava-se uma caixa triclínica 1 com o inibidor em questão. Em seguida monta-se outra caixa a partir desta primeira adicionando metano e água, formando a caixa 2. Da caixa 2 monta-se outra caixa maior, a caixa 3, com cerca de 27 moléculas de inibidor e o equivalente em água e metano para que esteja na mesma concentração do procedimento experimental. A caixa 3 passa por um loop de minimização de energia (que é iterativo) até este procedimento não varie mais. Após atingir a auto-consistência, a caixa resultante passa por um pequeno loop de dinâmica molecular para dar a energia inicial para o sistema. Por fim são realizadas as simulações de dinâmica molecular que geram os resultados finais.

4.2.3 Campo de Força

As técnicas de dinâmica molecular clássicas consistem em resolver as equações de Newton ou outras relacionadas para uma coleção de partículas, obtendo assim a velocidade e a posição de cada partícula que compõe o sistema em cada instante da simulação. O potencial de interação entre as partículas que compõe o sistema é calculado com base em parâmetros tabelados para cada uma delas e então calcula-se a força resultante sobre cada partícula através do gradiente do potencial:

$$F_i = -\nabla U_i$$

Equação 1: Gradiente de Potencial

onde F_i é a força resultante sobre a partícula i e o potencial U_i é a soma de todas as interações de pares entre a partícula i e as demais partículas do sistema, sendo essas divididas em interações ligantes, relacionadas com a energia de estiramento de ligações, deformações angulares e rotação de diedros, e interações não-ligantes, ou seja, interações entre a partícula i e todas as partículas com as quais não possui interação de ligação, ângulo ou diedro:

$$U_{pares} = \sum U_{ligações} + \sum U_{ângulos} + \sum U_{diedros} + \sum U_{interações\ não-ligantes}$$

Equação 2: Termos que representam U

O conjunto dos parâmetros ligantes e não-ligantes utilizados em uma simulação de dinâmica molecular é denominado Campo de Força. Um campo de força que é muito empregado é o OPLS¹, otimizado para reproduzir entalpias de vaporização e de hidratação.

4.2.4 Modelo de água tip4p-ice²

Em Química Computacional, modelos de água clássicos são utilizados para a simulação de aglomerados de água, água líquida, e soluções aquosas com solvente explícito. Estes modelos utilizam as aproximações de mecânica molecular. Muitos modelos diferentes têm sido propostos, pois eles podem ser classificadas pelo número de pontos utilizados para definir o modelo (átomos + *dummy sites*), se a estrutura é rígida ou flexível e se o modelo inclui efeitos de polarização.

Nos modelos mais simples, a molécula de água “rígida” usa somente as interações não-ligadas. A interação eletrostática é modelada utilizando a lei de Coulomb e as forças de dispersão e repulsão, utilizando o potencial de Lennard-Jones. O potencial para modelos como tip3p e tip4p (que deram origem ao tip4p-ice) é representado por

$$E_{ab} = \sum_i^{\text{on } a} \sum_j^{\text{on } b} \frac{k_C q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{OO}^{12}} - \frac{B}{r_{OO}^6}$$

Equação 3: Potencial para modelos tip3p e tip4p da água.

onde k_C (constante eletrostática) é 332,1 ang.kcal/mol; q_i são as cargas parciais em relação à carga do elétron; r_{ij} é a distância entre dois átomos/íons; e A e B são os parâmetros Lennard-Jones. Na maioria dos modelos de água, os termos de Lennard-Jones aplicam-se apenas à interação entre os átomos de oxigênio.

O tip4p-ice é uma modelo que utiliza 4 pontos (3 átomos da água e um átomo *dummy*). Esse átomo fictício possui uma carga negativa e fica perto do átomo de oxigênio (bem no meio do ângulo H-O-H) que melhora a distribuição eletrostática em volta da molécula de água.

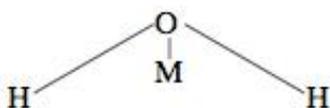


Figura 12: Modelo da água tip4p-ice

O tip4p-ice é uma reparametrização do tip4p e é utilizado para simular água no estado sólido. Na tabela abaixo vemos os parâmetros para a água no modelo tip4p-ice:

r(OH), Å	0.9572
HOH, deg	104.52
r(OM), Å	0.1577
A × 10⁻³, kcal Å¹²/mol	857.9
B, kcal Å⁶/mol	850.5
q(M)	-1.1794
q(H)	+0.5897

Tabela 1: Parâmetros para o modelo tip4p-ice para água

4.2.5 Função de distribuição radial³

A função de distribuição radial ($g(r)$) descreve como a densidade de um sistema de partículas varia em função da distância de uma determinada partícula. Em outras palavras, é a medida da probabilidade de encontrar uma partícula a uma dada distância r a partir de uma partícula de um dado referencial. O algoritmo geral busca determinar quantas partículas estão dentro de uma distância entre r e $r+dr$ da partícula em questão. Pode-se dizer que a função de distribuição radial leva em conta as forças que as moléculas fazem umas sobre as outras ao calcular as correlações da distribuição.

$$g(r)_I = 4\pi r^2 \rho dr$$

Equação 4: Definição geral de função de distribuição radial

A Equação 4 mostra a definição geral matemática da função de distribuição radial. Porém, é comum encontrarmos a sua versão em que foi aplicada a distribuição de Boltzmann:

$$g(r) = \exp \left[-\frac{u(r)}{kT} \right] y(r)$$

Equação 5: Função de distribuição radial aplicando a Distribuição de Boltzmann

A equação 5 se assemelha a equação do virial pois $y(r)$ é:

$$y(r) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \rho^n y_n(r).$$

Equação 6: Termo $y(r)$ da função de distribuição radial com a distribuição de Boltzmann aplicada

Para uma dada energia potencial, a função de distribuição radial pode ser calculada por diversos métodos computacionais; neste caso foram usados os métodos de mecânica estatística implementados no VMD, que é capaz de calcular a função de distribuição radial a partir das trajetórias obtidas nos resultados das simulações de dinâmica molecular.

Plotou-se gráficos de função de distribuição radial contra distância de cada um dos átomos de carbono dos inibidores até os átomos de oxigênio das moléculas de água. Com isso pode-se verificar a solvatação de cada um desses átomos de carbono e aferir os mecanismos de inibição.

4.3 Resultados e discussão da parte teórica e computacional

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos pela simulações de dinâmica molecular para cada um dos inibidores testados, assim como os vídeos no disco em anexo a este trabalho. Serão discutidos como foram realizadas as simulações de dinâmica molecular, o comportamento dos inibidores e propostos os mecanismos de inibição caso a caso.

O sistema básico para a formação de hidratos é de água e gás. Simulações teste foram feitas simulando um ambiente com água e gás, mas com pressão e temperatura ambiente.

Quando estudamos o metano em água podemos ver que há uma dispersão molecular devido a baixa interação entre a água e o gás. Porém, ainda assim há uma pequena mistura e algumas moléculas de gás tendem a se aglomerar, formando “bolhas”:

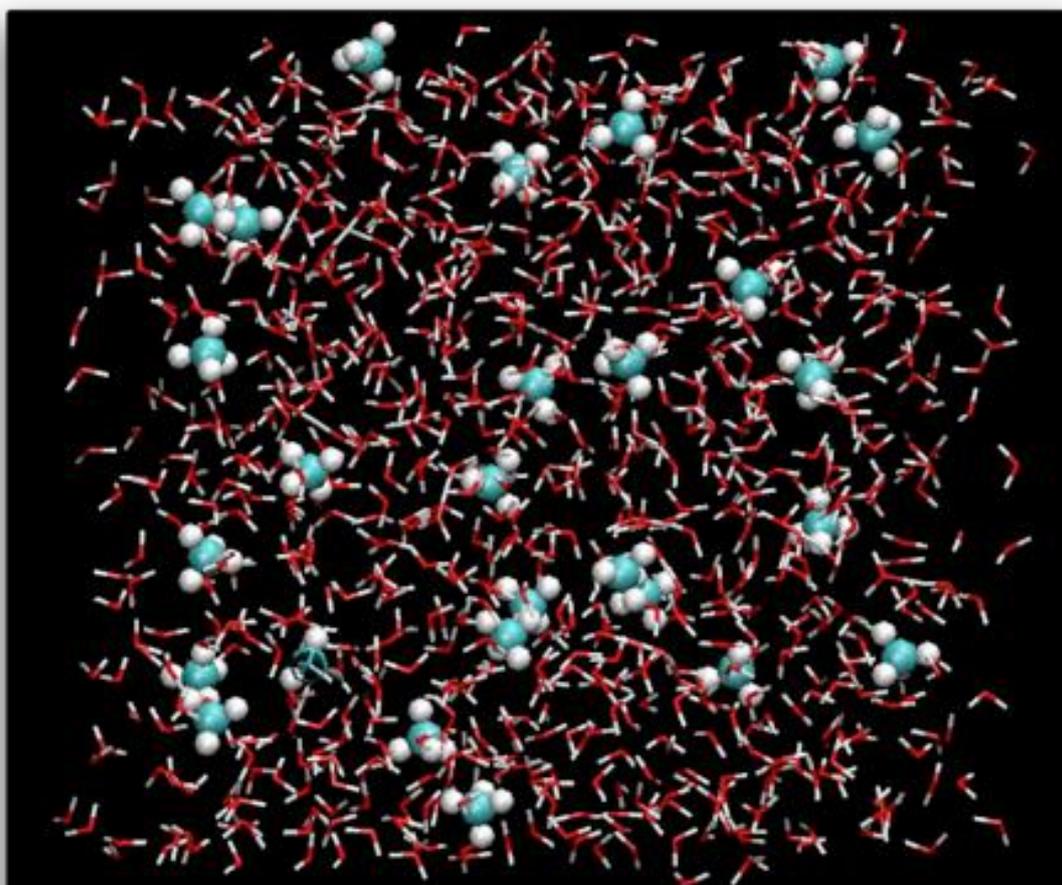


Figura 13: *Snapshot* inicial da interação de metano com a água.

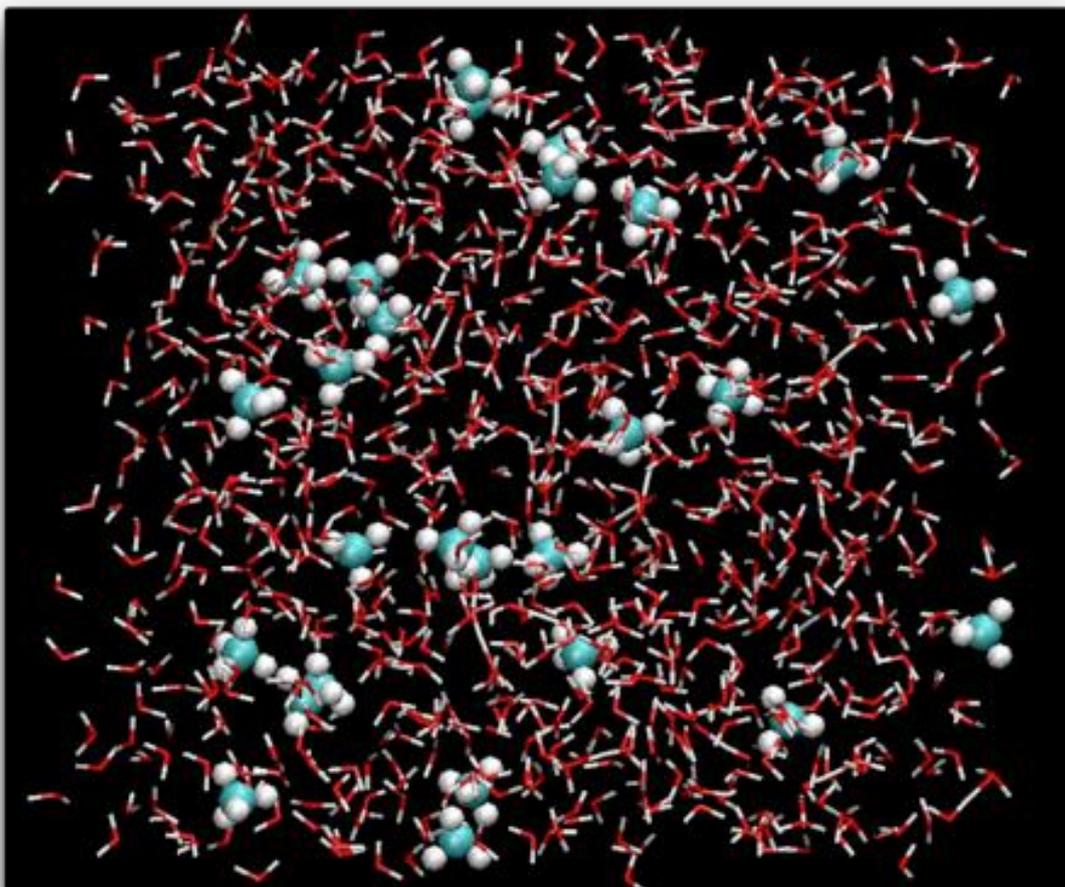


Figura 14: *Snapshot* final da interação de metano com a água.

Os sistemas apresentados a seguir podem ser constituídos de:

- 1 Resultados parciais: água e inibidor ou água, metano e inibidor, nas mesmas proporções (ou em proporções próximas) em que foram realizados os experimentos;
2. Resultados finais: água, metano e inibidor, nas mesmas proporções (ou em proporções próximas) em que foram realizados os experimentos. Além disso, todos eles consideram o tipo tip4p-ice para a água, pressão de 100 bar e temperatura igual a 4° C.

4.3.1 Metanol

Nos resultados finais para o metanol em água (usando o modelo tip4p-ice) com gás metano, pressão de 100 bar e temperatura de 4°C, temos:

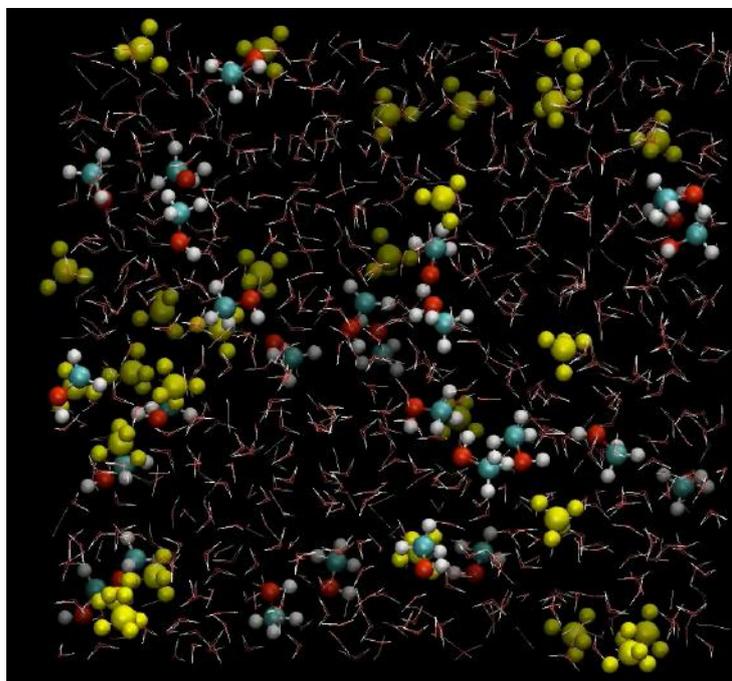


Figura 15: *Snapshot* inicial da interação do metanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

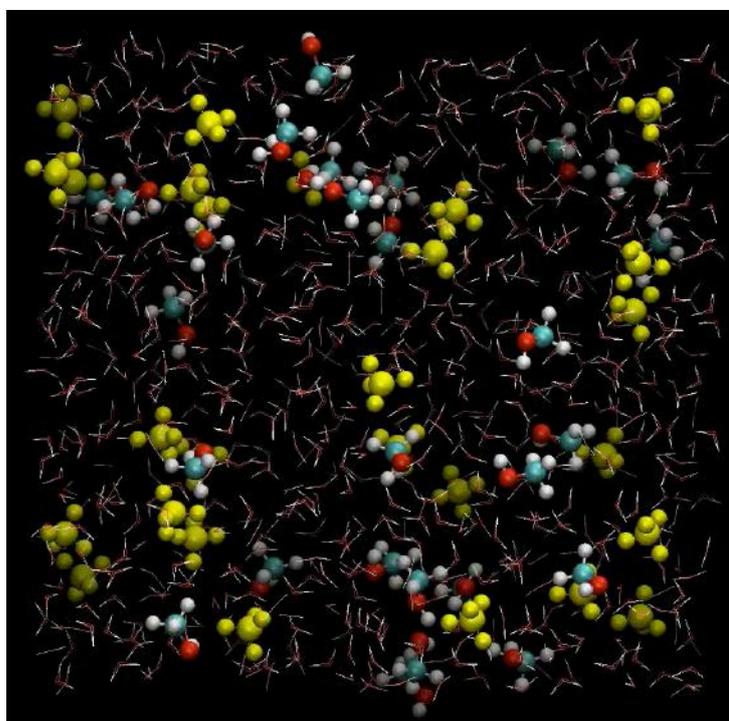


Figura 16: *Snapshot* final da interação do metanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

Na sequência pode-se conferir o gráfico da função de distribuição radial, $g(r)$, da ligação C do MeOH à OH da água:

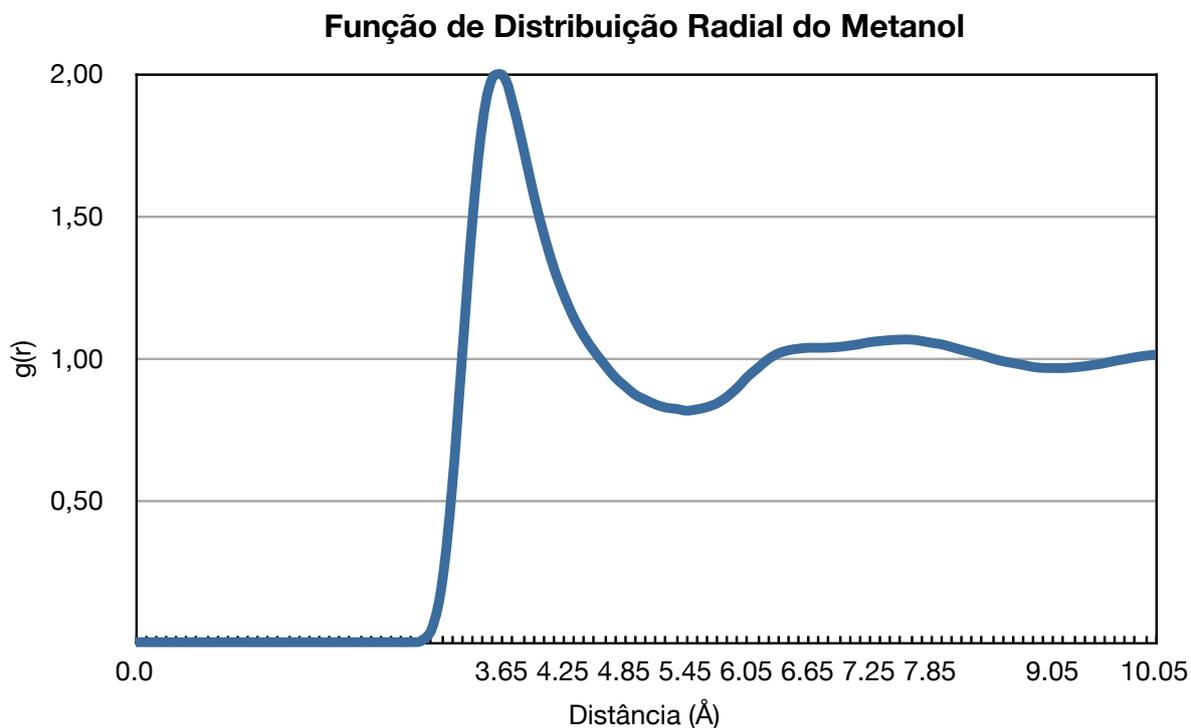


Figura 17: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o MeOH

Com base nestes resultados podemos notar que o metanol está bem disperso na água, formando uma espécie de dímero na maior parte dos casos como podemos ver na Figura 16. Isso indica que a fração alquílica da molécula dificulta a formação da célula primária que viria a formar o cristal de hidrato (a entropia do sistema é favorecida, o que inibe a formação de um possível hidrato). Como essa primeira formação é inibida, consequentemente os aglomerados também o são, sugerindo que este possa ser o mecanismo inibição do metanol, do ponto de vista molecular. Esta hipótese é corroborada pelos resultados experimentais, que mostram que é necessário concentrações altas de metanol para que ocorra a inibição. Outra hipótese seria que o hidrato se formaria envolvendo o metanol e sua cadeia alquílica ficaria na cavidade do hidrato. Entretanto, como o álcool faz menos ligações de hidrogênio que a água, sua participação na formação do hidrato atrapalharia o crescimento do cristal.

A função de distribuição radial mostra que ocorre a formação da primeira camada de solvatação a uma distância de aproximadamente 4 Å do carbono. Como pode-se notar, com o aumento da distância, ocorre arranjos desorganizados em volta da parte hidrofóbica do metanol.

4.3.2 Butanol

A Figura 18 mostra os resultados parciais do butanol em água.

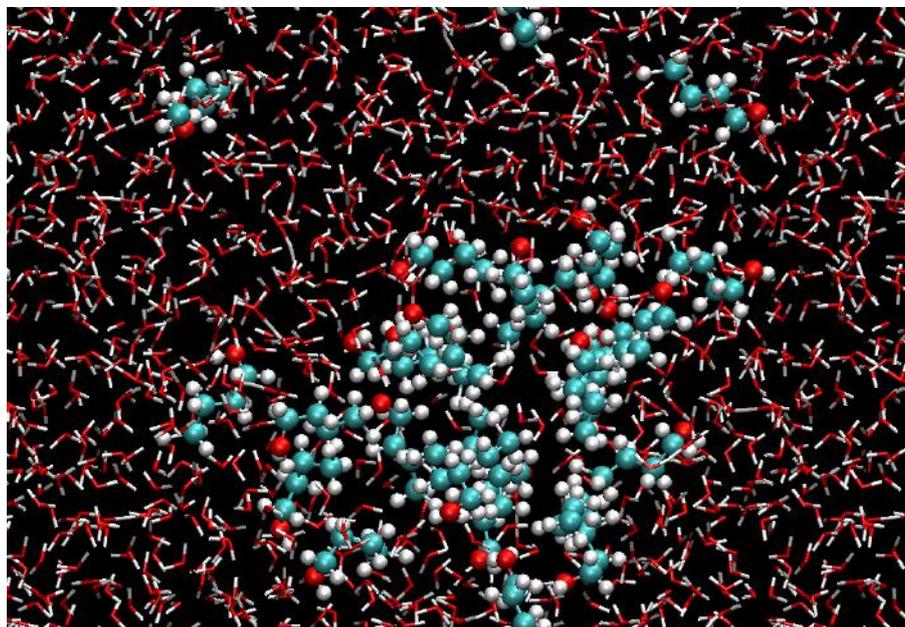


Figura 18: *Snapshot* final da interação do butanol com a água.

As Figuras 19 e 20 mostram os resultados finais para o butanol em água (usando o modelo tip4p-ice) com gás metano, pressão de 100 bar e temperatura de 4°C.

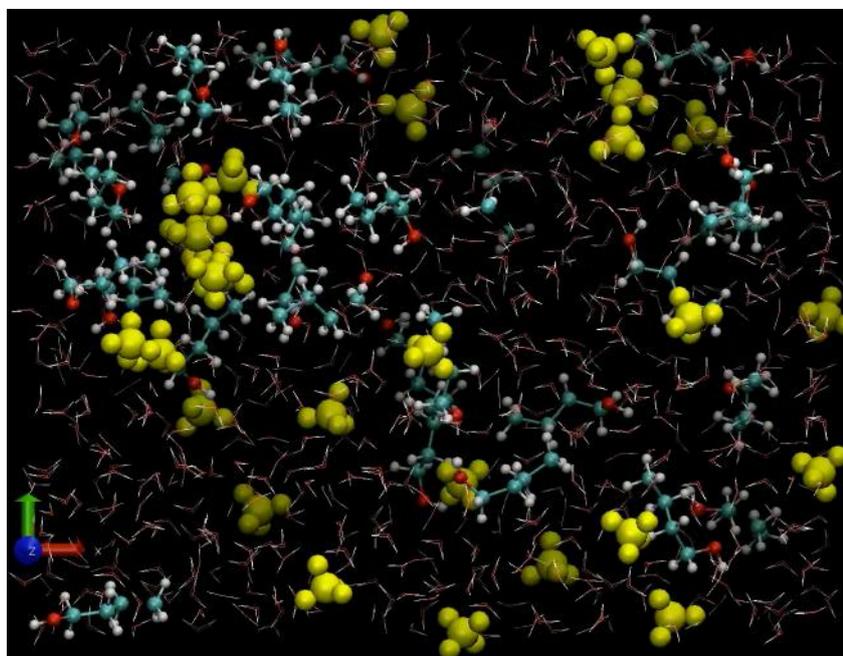


Figura 19: *Snapshot* inicial da interação do butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

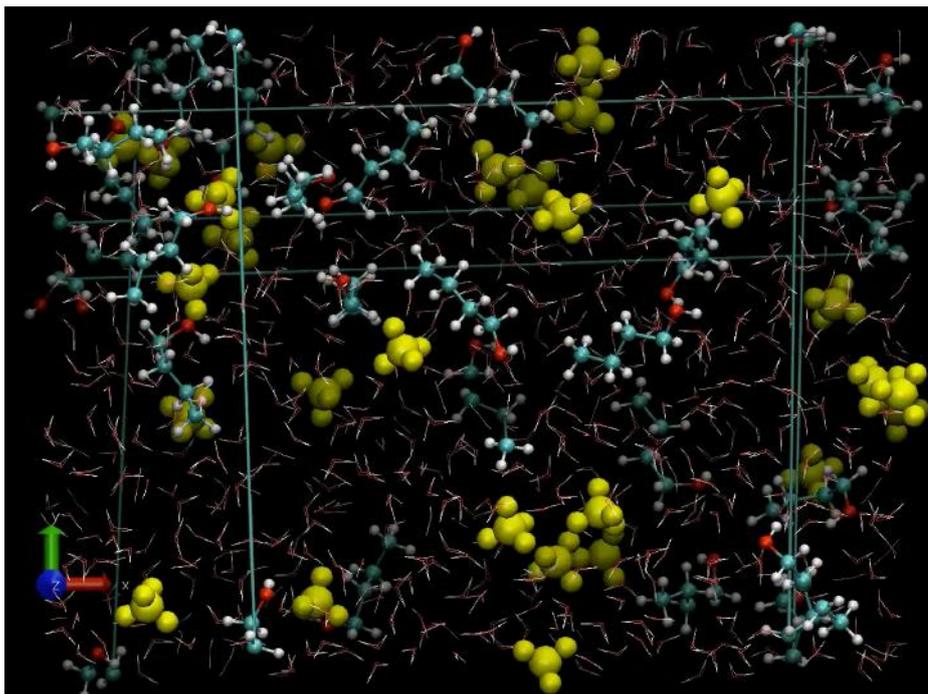


Figura 20: Snapshot final da interação do butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

Nota: as ligações químicas "estiradas" do butanol são assim representadas devido às condições periódicas de contorno.

Na Figura 21 pode-se conferir o gráfico da função de distribuição radial, $g(r)$, da distância de cada um dos carbonos do ButOH à OH da água:

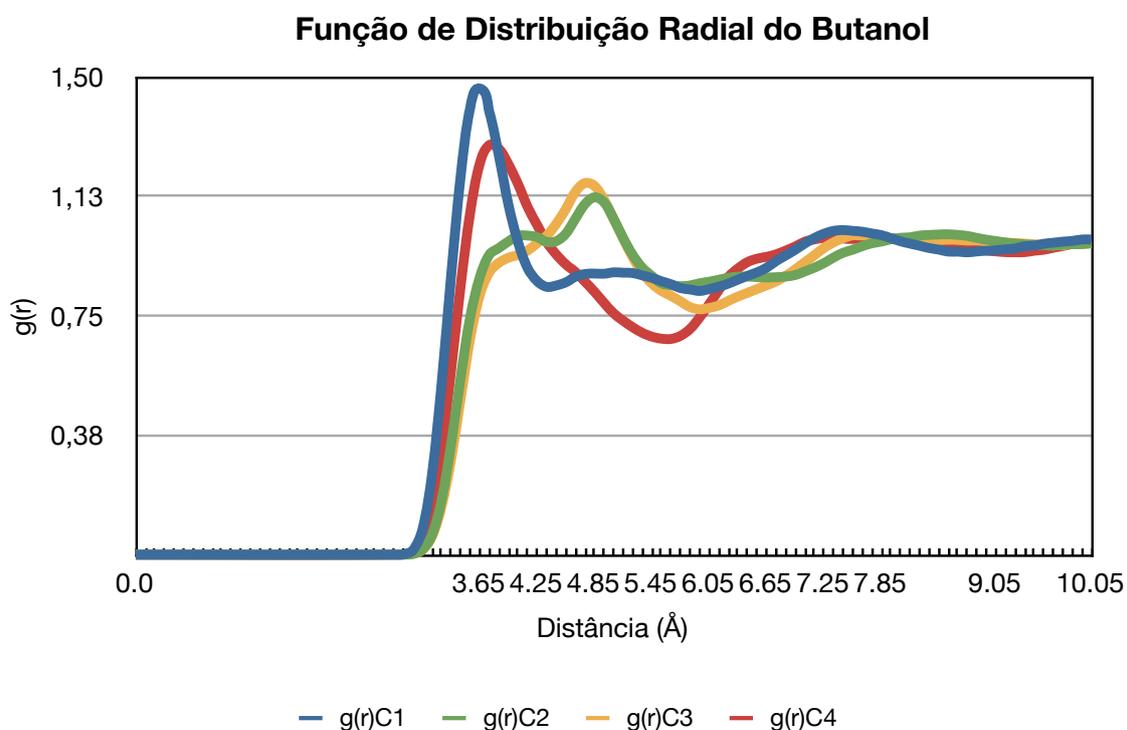


Figura 21: Gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o ButOH

Na Figura 20, é possível ver que o metano se aglomera parcialmente em alguns pontos e no canto superior esquerdo temos a formação de uma “bolha” de butanol que age como uma micela separando parte do metano da água. Isso acontece pela interação entre as cadeias carbônicas das moléculas de butanol, de caráter hidrofóbico.

A função de distribuição radial mostra que a solvatação da molécula de álcool ocorre mais próximo ao carbono 1, por este estar ligado à hidroxila. Com o aumento da distância do carbono à hidroxila, diminui a organização da água a seu redor, como mostra o gráfico da Figura 21.

O butanol apresenta um comportamento indefinido, por ficar parcialmente solúvel no meio. Ele pode inibir a formação de hidratos da mesma forma que o metanol, fazendo menos ligações de hidrogênio que a água e atrapalhando a formação da gaiola. Ele também age extraíndo parte do metano presente no meio. Entretanto, ele é ineficiente em ambas formas de inibição e por este motivo, os dados experimentais mostram que o butanol não é um bom inibidor para a formação de hidratos de metano. Embora seja classificado apenas como um inibidor termodinâmico, o butanol também apresenta comportamento parecido com o de inibidores cinéticos.

4.3.3 *sec*-Butanol

Nas Figuras 22 e 23 são apresentados os resultados finais com *sec*-butanol em água (usando o modelo de água tip4p-ice) com gás metano, pressão de 100 bar e temperatura de 4°C:

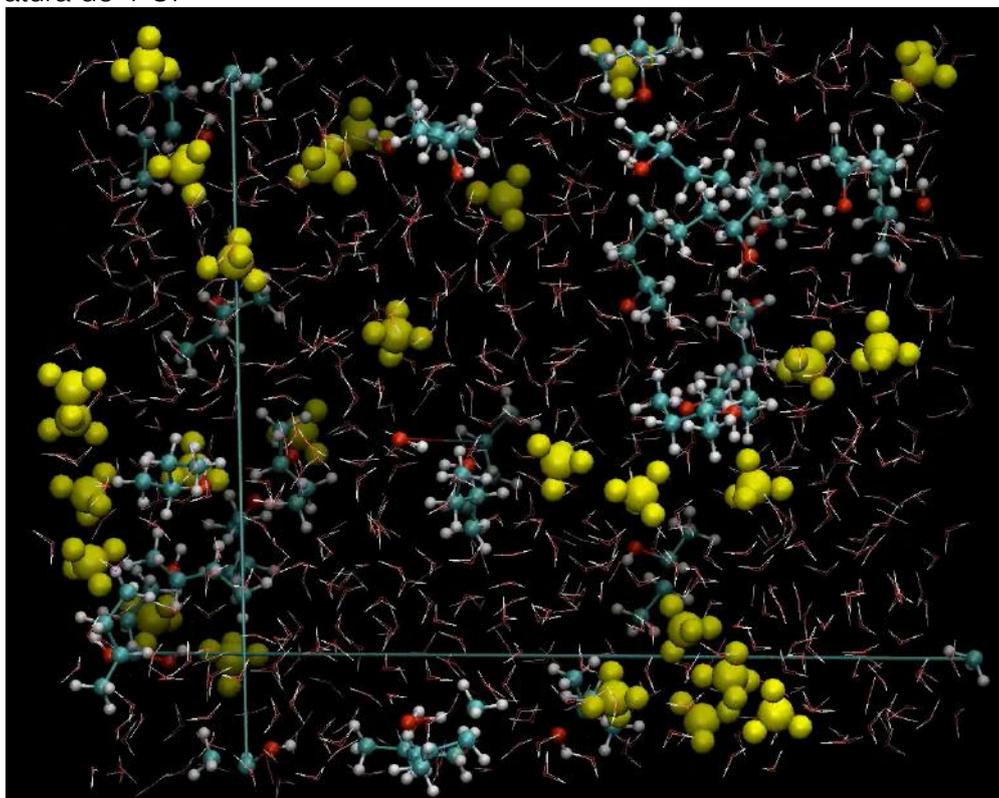


Figura 22: *Snapshot* inicial da interação do *sec*-butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

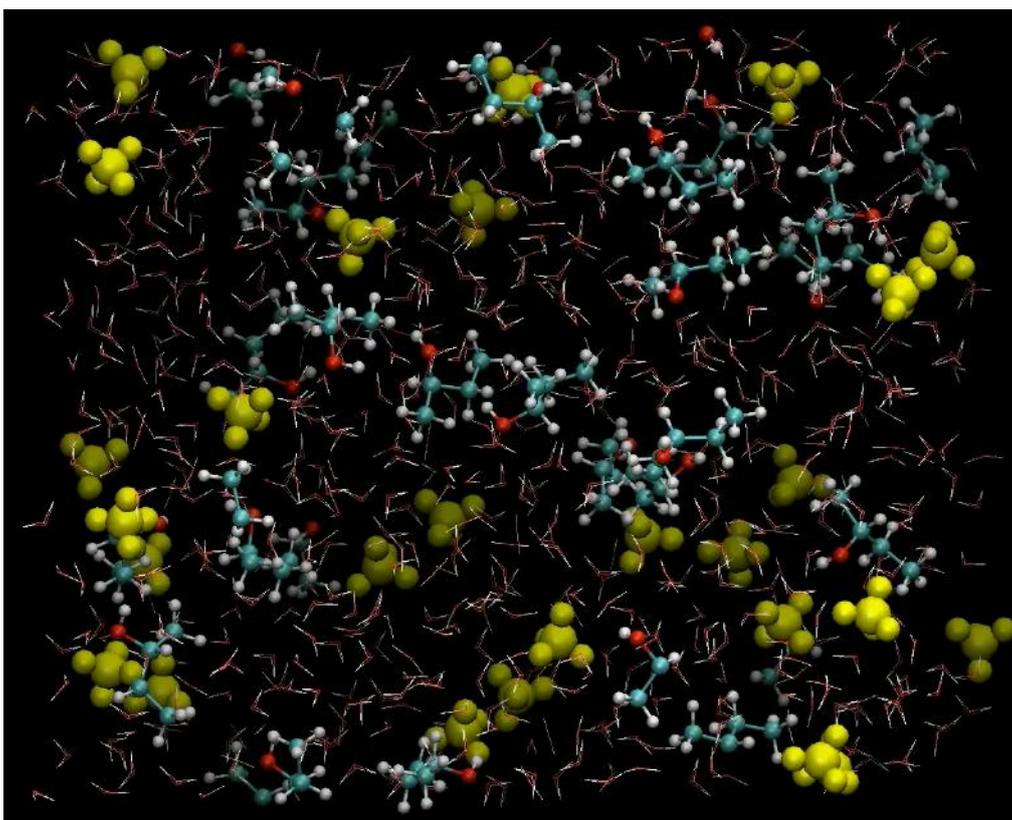


Figura 23: *Snapshot* final da interação do *sec*-butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

A estrutura molecular do *sec*-butanol atrapalha a interação entre as suas próprias cadeias alquílicas (de diferentes moléculas). Sendo assim, este se aglomera menos e atrapalha cineticamente a formação dos hidratos, de forma mais eficiente do que o butanol.

Na sequência pode-se conferir o gráfico da função de distribuição radial, $g(r)$, (Figura 24) da distância de cada um dos carbonos do *sec*-ButOH ao oxigênio da hidroxila da água.

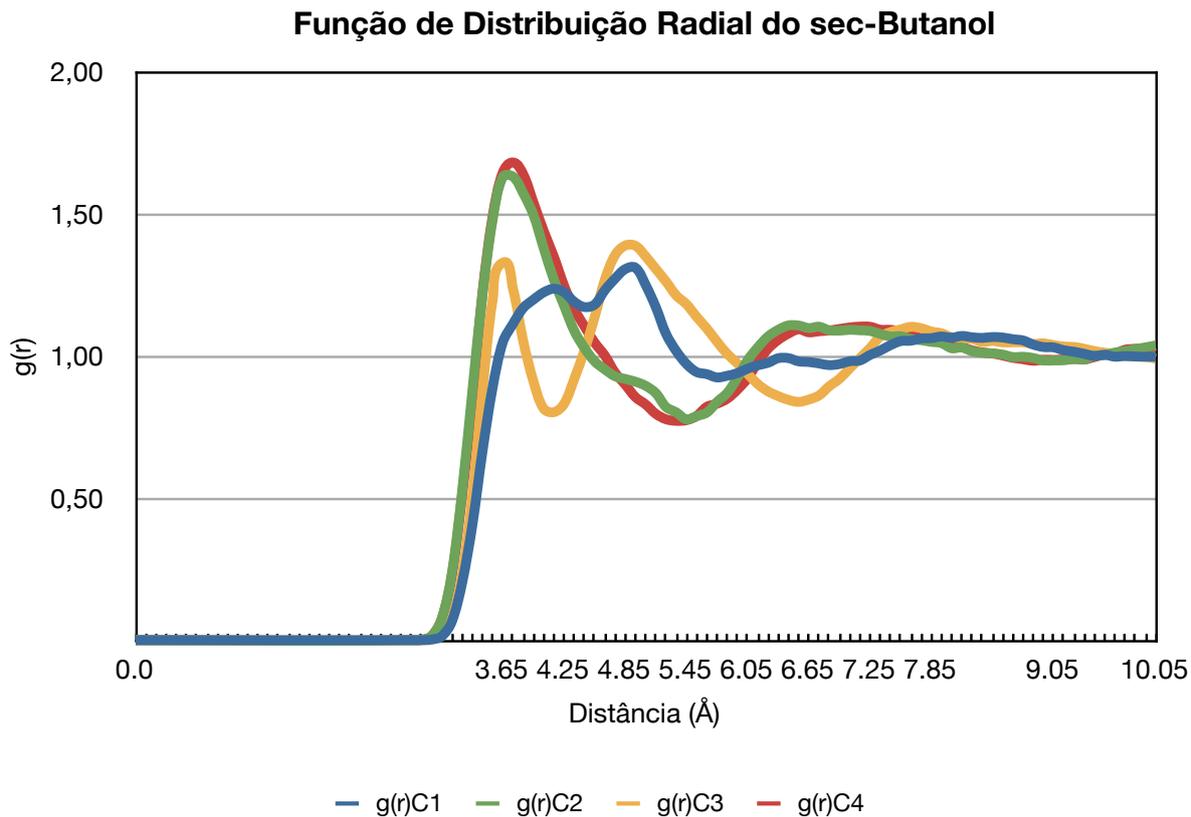


Figura 24: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o sec-ButOH

Vemos que o C2 e C4 possuem comportamentos parecidos em relação à sua interação com a água. O átomo de carbono 1 não apresenta organização de água a seu redor, enquanto o átomo de carbono 3 apresenta duas distâncias onde existem moléculas de água organizadas a seu redor, estas duas distâncias devem ser relativas às águas organizadas perto de C2 e C4.

4.3.3 *tert*-Butanol

Na Figura 25 são apresentados os resultados de *tert*-butanol em água (usando o modelo tip4p-ice) com gás metano, pressão de 100 bar e temperatura de 4°C:

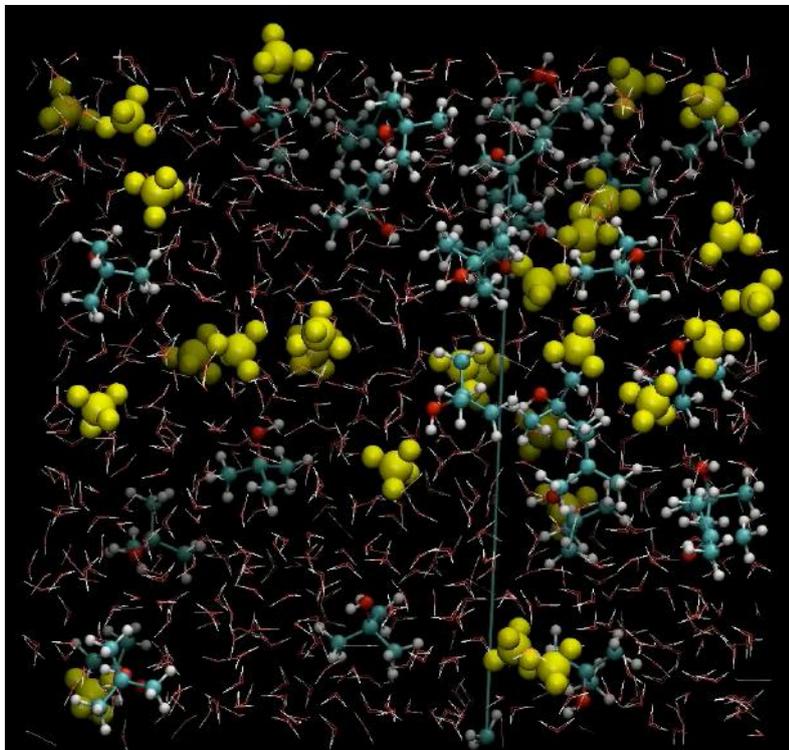


Figura 25: *Snapshot* inicial da interação do *tert*-butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

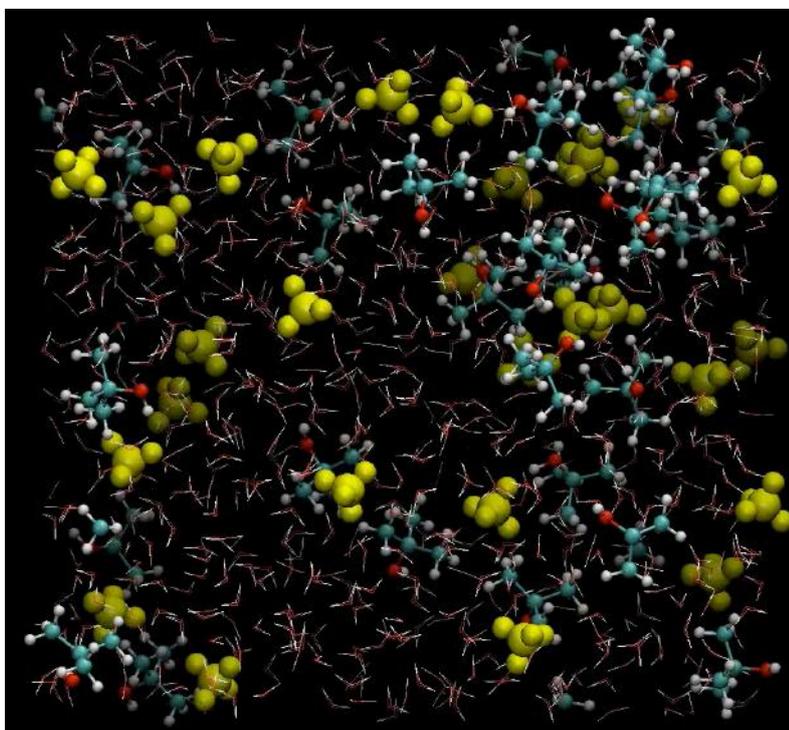


Figura 26: *Snapshot* final da interação do *tert*-butanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

Na sequência pode-se conferir o gráfico da função de distribuição radial, $g(r)$, da distância de cada um dos carbonos do *terc*-ButOH à OH da água:

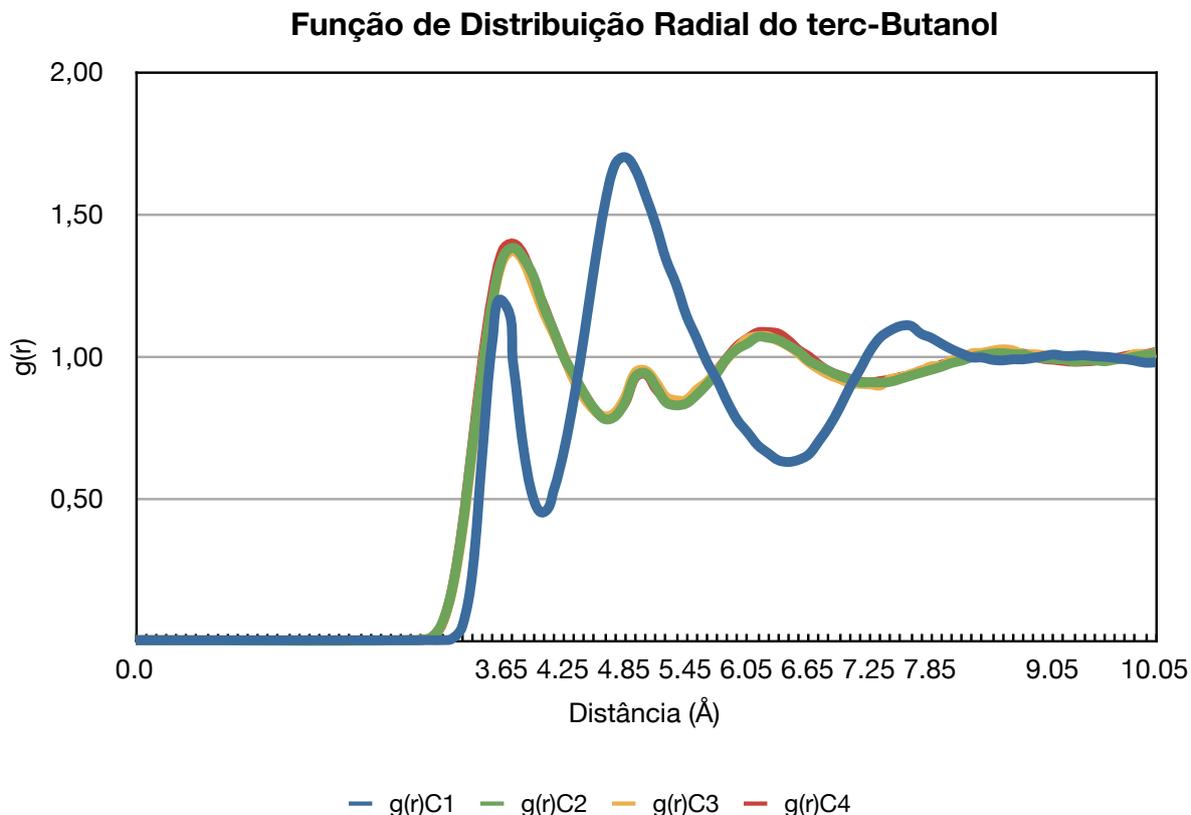


Figura 27: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o *terc*-ButOH

Como visto na parte experimental, *terc*-butanol não mostra ser um bom inibidor. O gráfico da Figura 27 mostra que os átomos C2, C3 e C4 possuem o mesmo comportamento com relação à solvatação. Sua primeira camada de solvatação se dá por volta de 4 Å de distância. Porém, o átomo C1, que possui a hidroxila, possui um comportamento completamente diferente dos outros vistos até agora: atinge uma primeira camada de solvatação em aproximadamente 3,5 Å. A aproximadamente 5 Å aparece uma segunda organização do solvente, com uma permanência maior do que a primeira, isso faz sentido com estrutura molecular do *terc*-butanol: C1 está menos disponível à interações com outras moléculas já está cercado de grupos metila e uma hidroxila.

4.3.5 Octanol

4.3.5.1 Resultados Parciais para o Octanol

Nos resultados parciais do octanol em água temos:

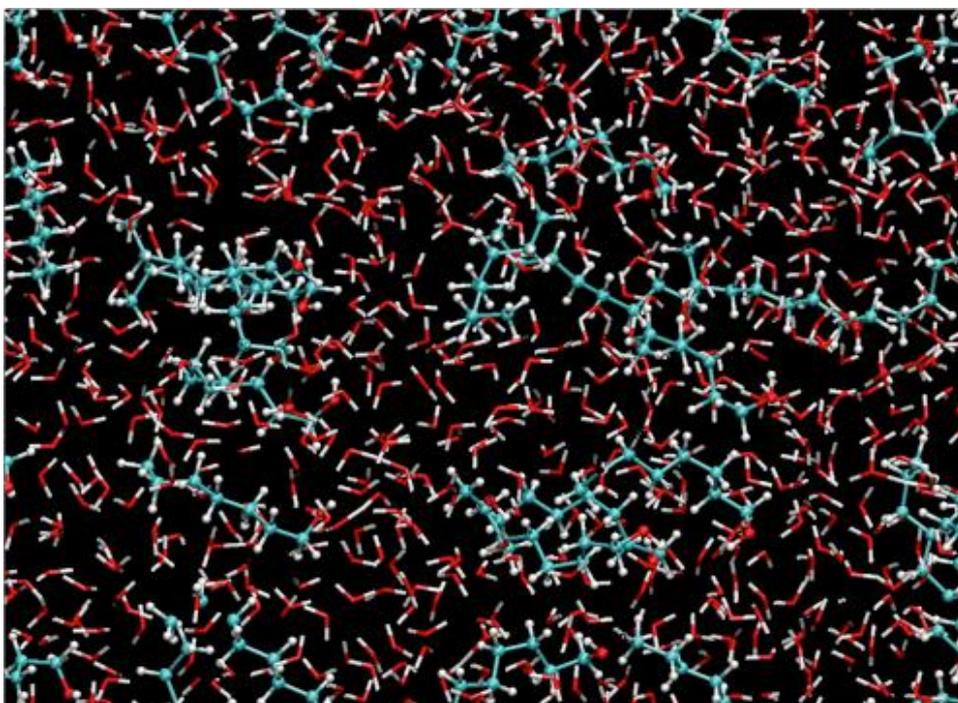


Figura 28: *Snapshot* inicial da interação do octanol com a água.

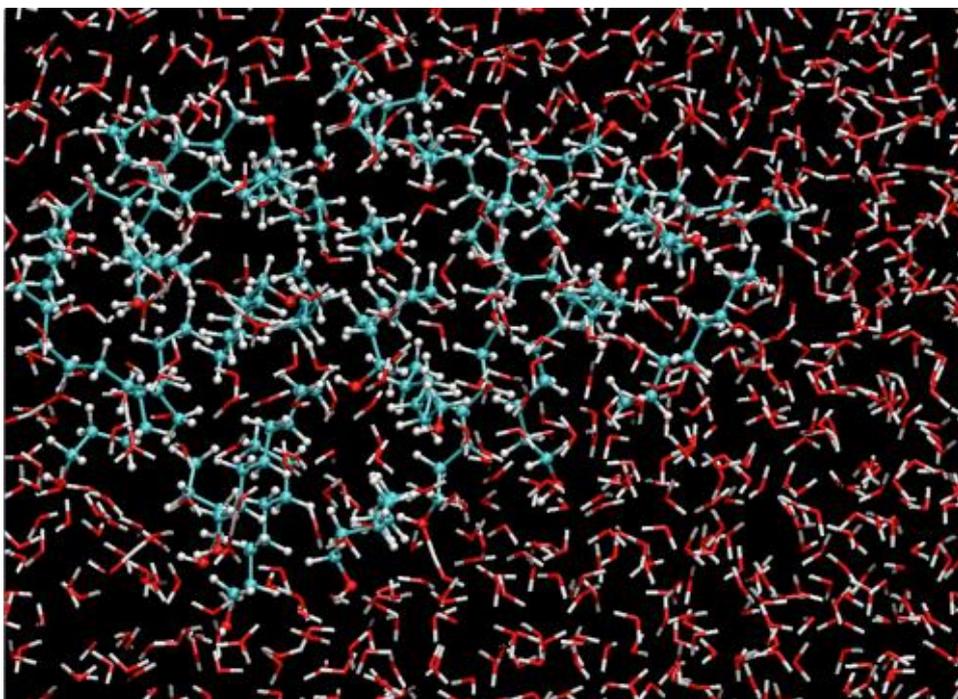


Figura 29: *Snapshot* final da interação do octanol com a água.

No começo as moléculas estão dispersas, porém conforme o sistema evolui o octanol tende a formar uma espécie de conglomerado como uma “gota”, que interage muito bem com a água (através da sua hidroxila) e ainda melhor com o gás metano (através da cadeia alquílica), encapsulando-o e separando da fase aquosa, agindo como um excelente inibidor de hidratos de metano. É bom frisar que este tipo de mecanismo de inibição é particularmente interessante, pois atua em ambas as moléculas de interesse, separando-as de muito bem.

Se deixarmos o sistema octanol-água evoluir temos a separação de fases:

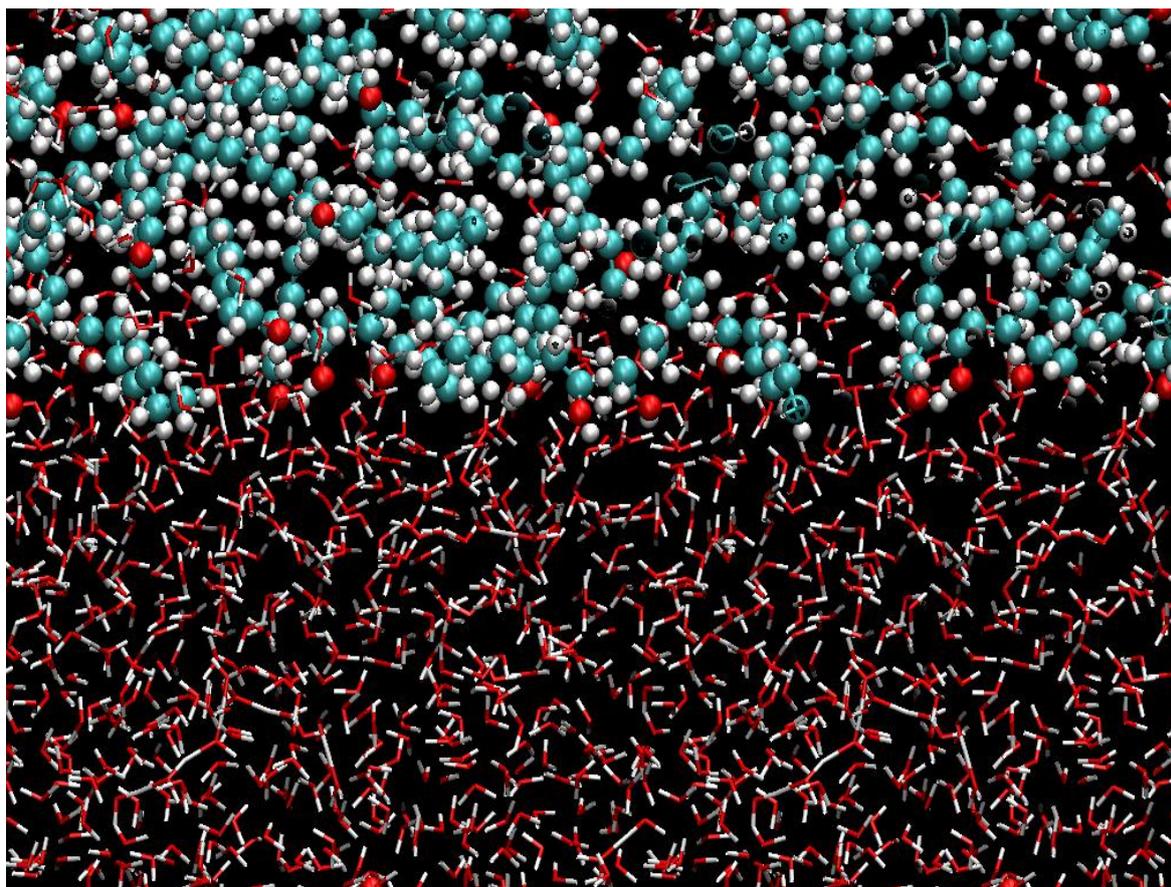


Figura 30: *Snapshot* final da interação do octanol com a água mostrando a separação de fases

Para o sistema octanol-água há uma separação de fases completa, fato que pôde ser visto tanto no procedimento experimental (grande bolsa de octanol no fundo do reator) e nos cálculos das simulações de dinâmica molecular.

Abaixo vemos os resultados para o sistema octanol-água-gás:

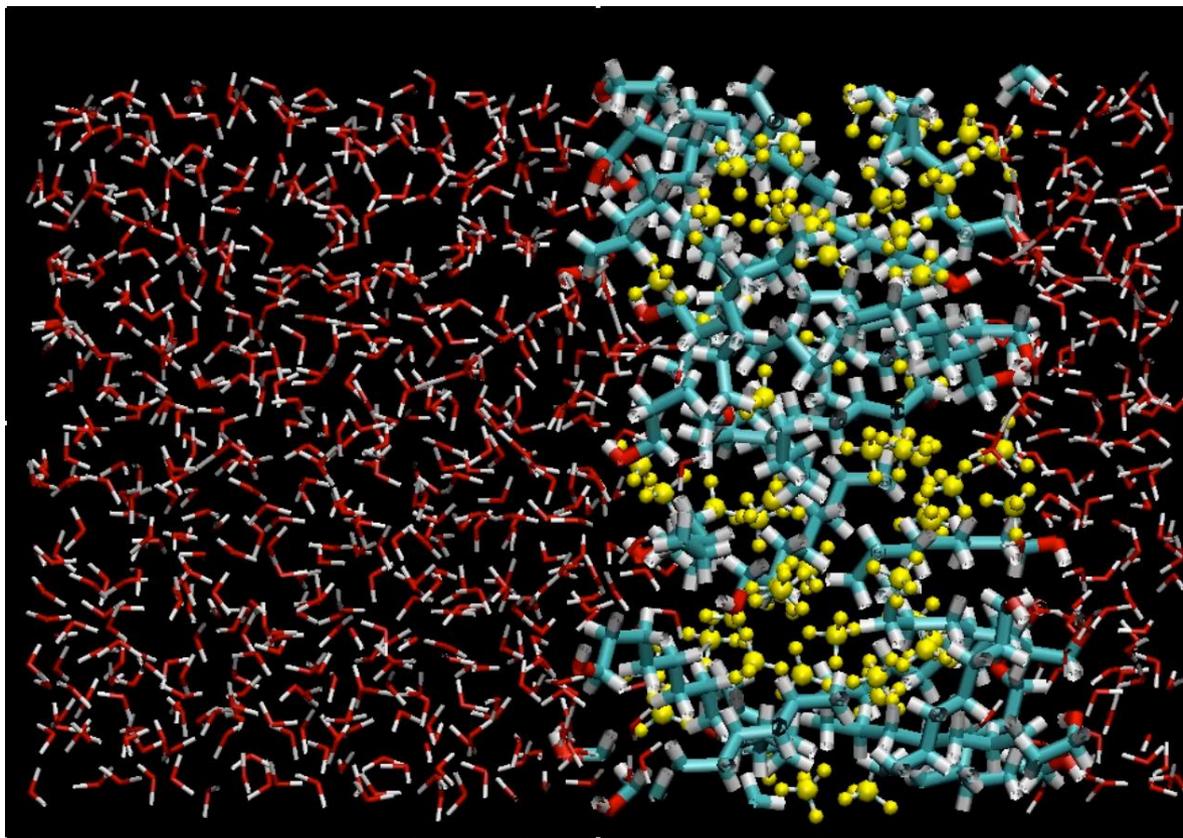


Figura 31: *Snapshot* final do sistema OctOH-água-metano mostrando a extração do metano da água

A separação de fases que o octanol promove é crítica para o mecanismo de inibição de hidratos de metano. No sistema OctOH-água-metano vemos que o octanol faz uma espécie de extração do metano da água para a fase orgânica (fase do octanol). Isto faz com que não exista a possibilidade de formar hidratos de metano já que não há metano presente na água.

4.3.5.2 Resultados Finais para o Octanol

Nos resultados finais para o octanol em água (usando o modelo tip4p-ice) com gás metano, pressão de 100 bar e temperatura de 4°C, temos:

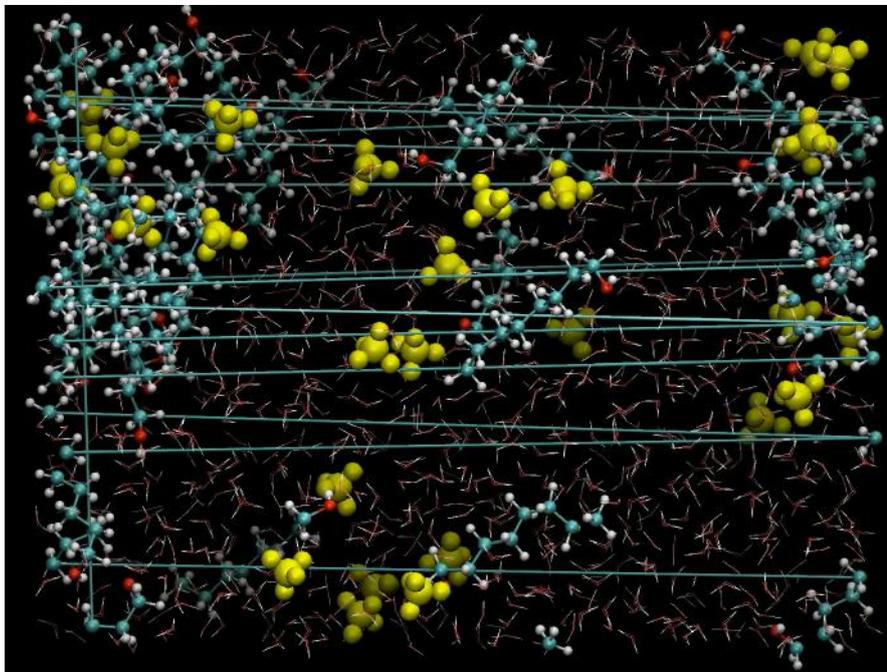


Figura 32: *Snapshot* inicial da interação do octanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

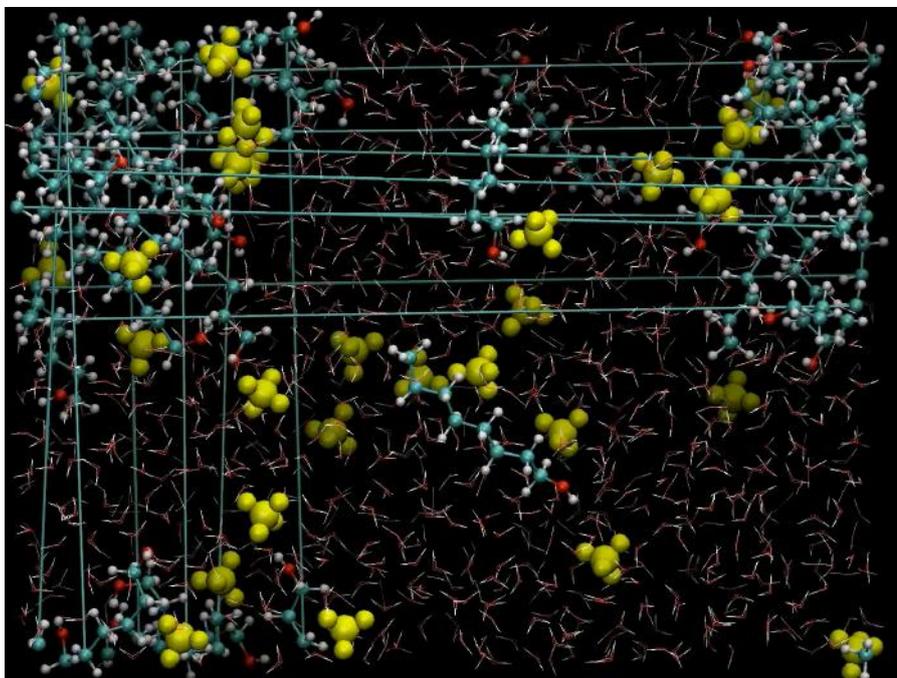


Figura 33: *Snapshot* final da interação do octanol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

Nota: as ligações químicas "estiradas" do octanol são assim representadas devido às condições periódicas de contorno.

Na sequência pode-se conferir o gráfico da função de distribuição radial, $g(r)$, da distância de cada um dos carbonos do Octanol à OH da água:

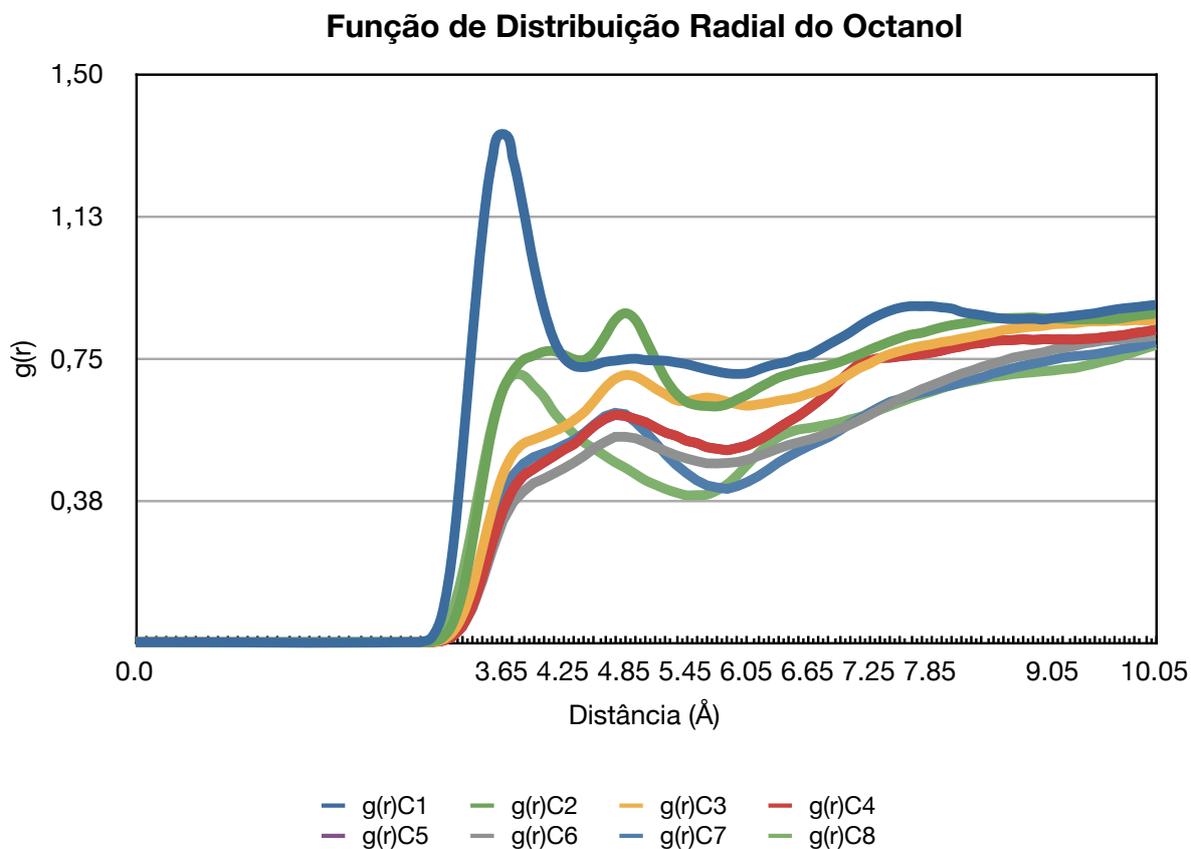


Figura 34: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o OctOH

Analisando o gráfico da Figura 34 vemos que ao contrário do metanol, e assim como o butanol, a primeira camada de solvatação do octanol se dá por volta dos 3,7 Å e após isso o solvente não mostra qualquer organização. Além disso, para álcoois com 4 átomos de carbono ou mais (*terc*-butanol não segue este raciocínio) geralmente pode-se ver que o álcool tende a se agregar formando um sistema bifásico com a água. O fato de apenas o C1 possuir uma primeira camada de solvatação bem definida e todos os outros átomos de carbono não possuírem boa organização com o solvente corrobora a ideia de que o octanol interage com a água pela hidroxila e com o metano pela cadeia alquílica. Com isto podemos pensar que a definição de inibidores termodinâmicos ou cinéticos é uma questão a se pensar visto que um mesmo inibidor pode agir das duas maneiras.

O mecanismo de inibição do octanol é diferente dos demais compostos orgânicos testados e é especialmente interessante pois pode nos levar a pensar em novos e melhores inibidores de hidratos de metano.

4.3.6 Propilenoglicol

Para o propilenoglicol são apresentados os resultados em água (usando o modelo tip4p-ice) com gás metano, pressão de 100 bar e temperatura de 4°C:

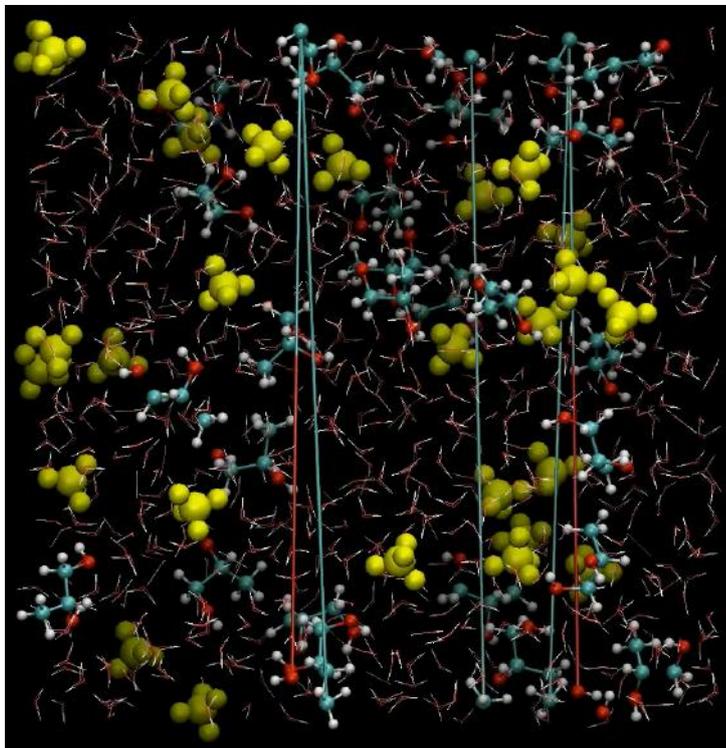


Figura 35: *Snapshot* inicial da interação do propilenoglicol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

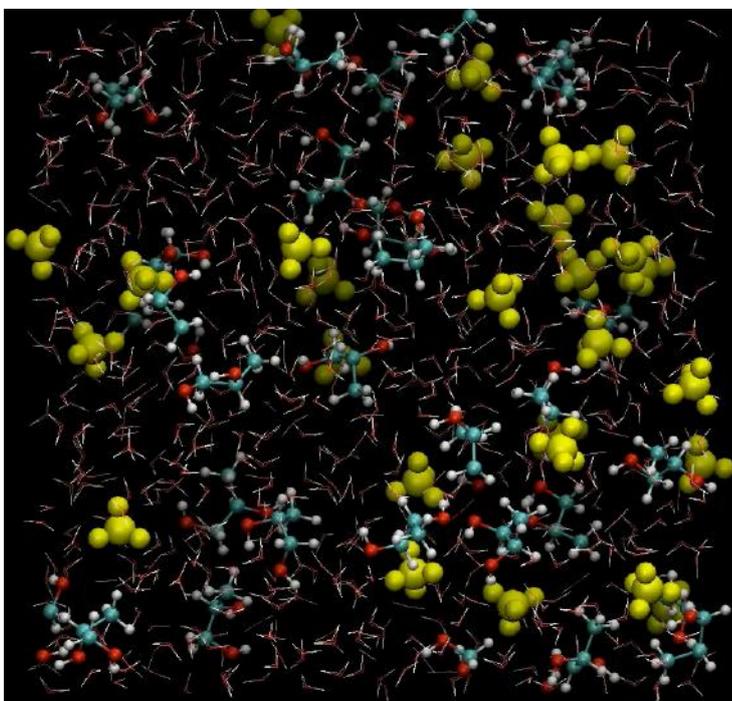


Figura 36: *Snapshot* final da interação do propilenoglicol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

Na sequência pode-se conferir o gráfico da função de distribuição radial, $g(r)$, da distância de cada um dos átomos de carbono do Propilenoglicol ao oxigênio da hidroxila da água:

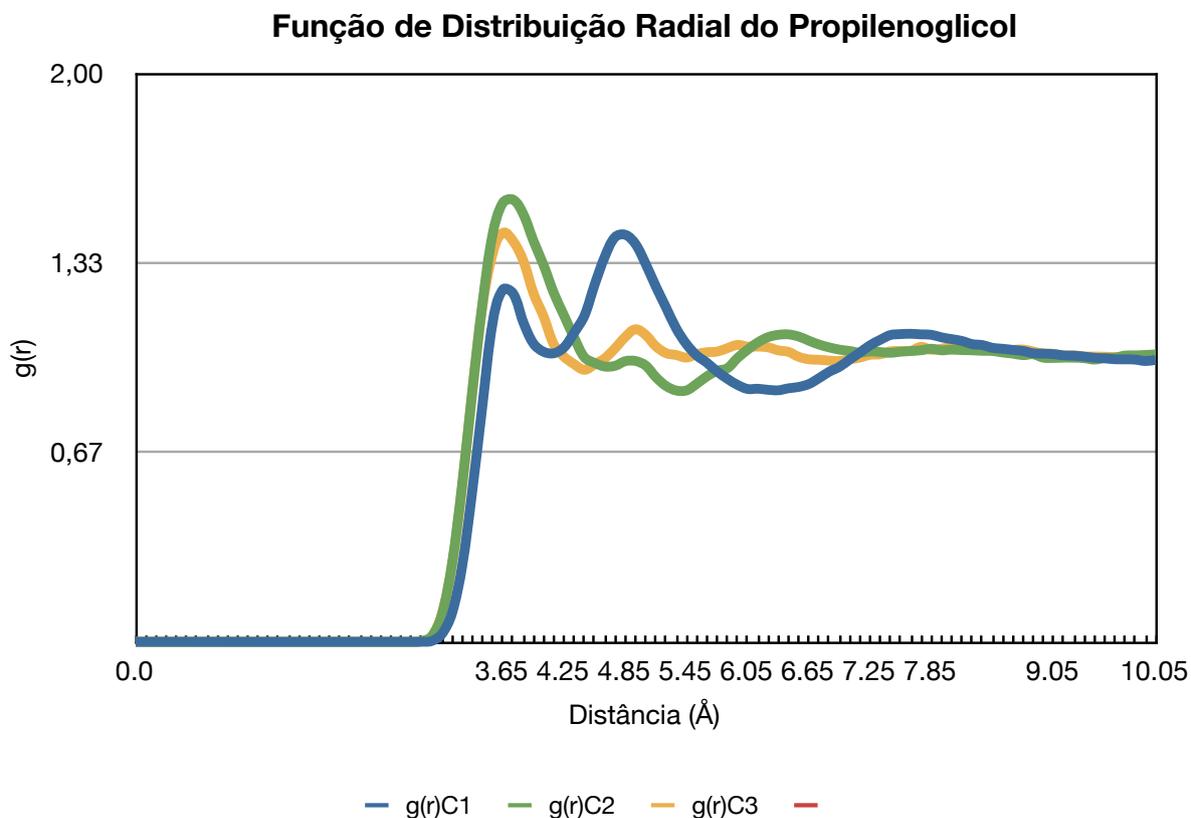


Figura 37: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o propilenoglicol

A Figura 37 mostra que as primeiras solvatações dos átomos C2 e C3 são parecidas e possuem um comportamento bastante regular: após esta etapa a organização do solvente é bem comportada. Entretanto, C1 possui duas camadas de solvatação como o C1 do *terc*-butanol, porém são bem mais fáceis de se atingir. A primeira ocorre por volta de 3,5 Å e a segunda por volta dos 5 Å e ambas possuem um $g(r)$ menor do que as primeiras solvatações de C2 e C3 o que sugere que a solvatação desta molécula é bastante regular. Isto corrobora o mecanismo proposto de que o propilenoglicol interage bem com a água impedindo que ela se arranje com o metano para vir a formar hidratos e, assim como o metanol, algumas das suas moléculas tendem a ficar próximas umas das outras em pares que otimizam a sua ação.

4.3.7 Glicerol

Para o glicerol são apresentados os resultados em água (usando o modelo tip4p-ice) com gás metano, pressão de 100 bar e temperatura de 4°C:

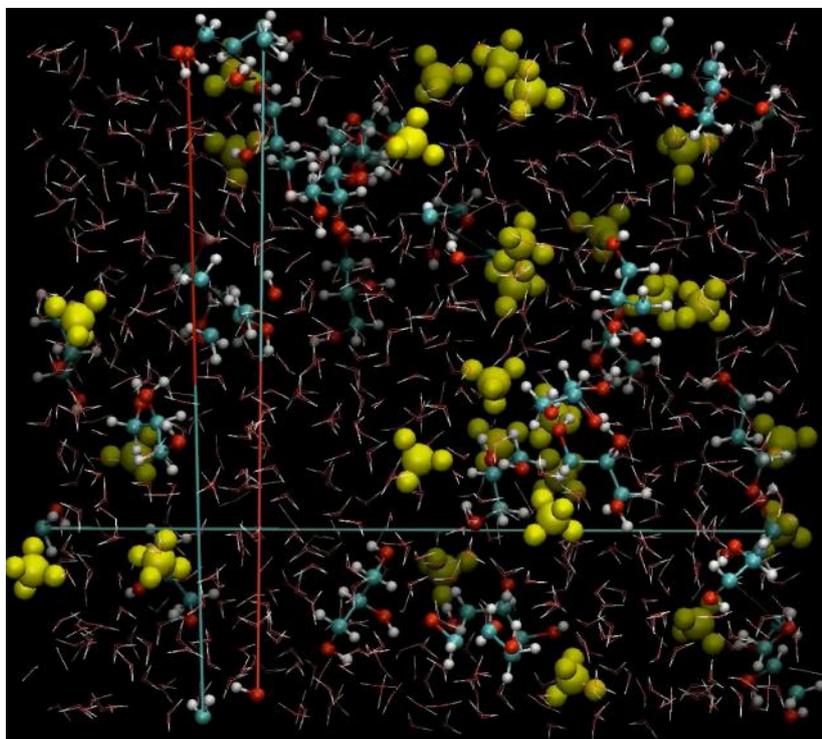


Figura 38: *Snapshot* inicial da interação do glicerol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

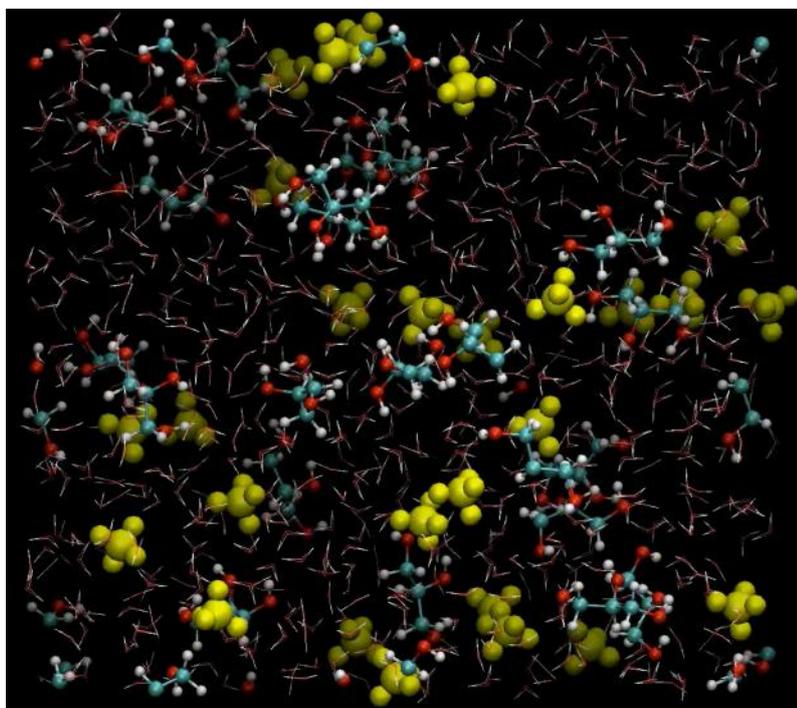


Figura 39: *Snapshot* final da interação do glicerol com a água tip4p-ice + gás, pressão e temperatura

Na sequência pode-se conferir o gráfico da função de distribuição radial, $g(r)$, da distância de cada um dos carbonos do Glicerol ao oxigênio da hidroxila da água:

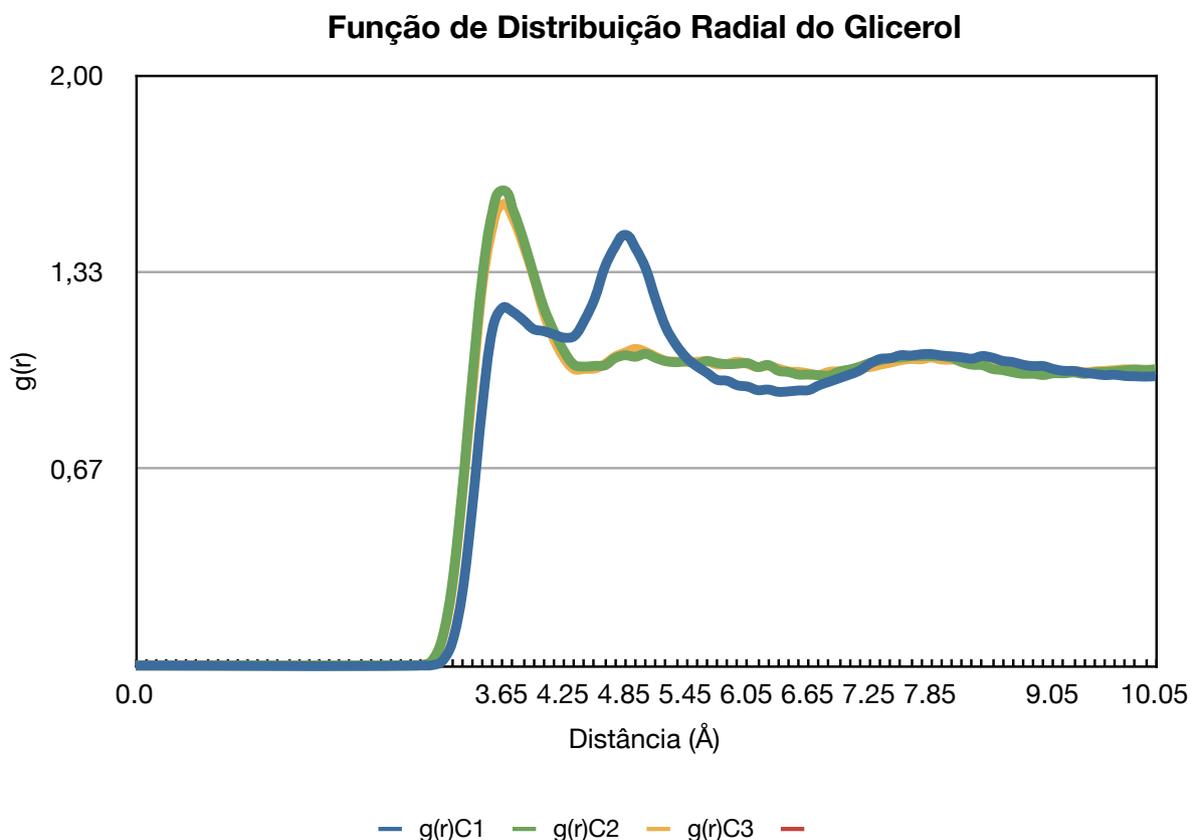


Figura 40: gráfico de $g(r)$ x distância de ligação em Å para o glicerol

Experimentalmente verificou-se um alto poder de inibição para o glicerol, sem contar que precisa-se de poucas quantidades para que sua ação como inibidor seja vista. Os resultados das simulações de dinâmica molecular sugerem que seu mecanismo é bem parecido com o mecanismo do metanol, mas há algumas diferenças substanciais que o fazem singular.

Na Figura 39 podemos notar que as moléculas de glicerol tendem a ficar próximas umas das outras, interações intermoleculares que se dão pela face alquílica da molécula; ao mesmo tempo as 3 hidroxilas podem interagir fortemente com muitas moléculas de água ao mesmo tempo, impedindo que um arranjo se forme e dê origem a uma semente. Além disso, as moléculas de metano tendem a ficar no meio do cinto que se formam entre as moléculas de glicerol.

Com isto podemos pensar que o mecanismo de inibição do glicerol é similar ao do metanol nas interações fortes com a água e similar do do sec-butanol nas interações com o gás metano. Vemos que C2 e C3 atingem sua primeira camada de solvatação por volta dos 4 Å de distância enquanto o C1 atinge a primeira camada de solvatação por volta de 5 Å. Após estas primeiras camadas de solvatação o sistema atinge um equilíbrio e alto nível de organização. Isto é esperado pela alta interação do glicerol com a água e corrobora a ideia de mecanismo de inibição que temos para esta molécula.

5. Conclusões

Com os resultados experimentais pôde-se comparar o desempenho dos diversos compostos orgânicos propostos a se comportarem como inibidores de hidratos de metano. Com isso vemos que a o poder de inibição depende de uma série de variáveis, tais como: interações intermoleculares com a água, o gás metano e entre as moléculas de inibidor.

Sorbitol mostrou-se um excelente inibidor por interagir fortemente com a água e assim impedir que a interação da água com metano (e posterior formação de hidratos) fosse favorecida. Já octanol mostrou ser um inibidor interessante por agir extraíndo o metano da água, um mecanismo diferente dos propostos. Esta ideia é interessante pois um composto que favorecesse a formação de um sistema bifásico e fosse menos denso que octanol teria capacidade de ser um inibidor excepcional.

Pelo fato de ser produzido em grandes quantidades como subproduto do biodiesel, glicerol seria uma proposta economicamente inteligente já que é um inibidor bem melhor do que os usados atualmente (metanol e etanol) e não necessita de grandes quantidades em solução para que sua ação seja garantida.

As simulações de dinâmica molecular mostraram um ponto de vista molecular fiel ao que ocorre dentro do reator. Utilizando as mesmas condições termodinâmicas e um modelo de água que é uma excelente aproximação para o caso, pôde-se propor alguns mecanismos de inibição caso a caso. O mecanismo proposto para octanol foi corroborado pelos fatos experimentais visíveis e abriu alguns caminhos para novas ideias de inibidores.

Já o metanol mostrou um comportamento interessante ao se organizar, em alguns casos, como dímeros. O mesmo foi visto para outros inibidores e percebeu-se que este tipo de organização se dá principalmente para os compostos menores. A partir desta ideia pôde-se perceber que glicerol tende a se comportar da mesma maneira, porém se organiza melhor e consegue interagir com metano ao mesmo tempo. Talvez seja possível que glicerol (ou moléculas semelhantes) formem sítios “tipo-micelas” que prendam as moléculas de metano organizando-se pelas hidroxilas que estão interagindo com as moléculas de água.

6. Perspectivas

1. Reproduzir os procedimentos experimentais utilizando um segundo método de análise ou medição para a eficiência dos inibidores testados. Um método que não dependesse exclusivamente da variação de pressão seria o ideal.
2. Testar outras moléculas que possuem características similares às do octanol e sorbitol mas ainda com certa solubilidade em água. Testar um poliálcool de 7 átomos de carbono e 2 ou 3 hidroxilas, dependendo da sua solubilidade.
3. Sintetizar, partindo do glicerol, uma molécula ainda mais hidroxilada para testar como inibidor.
4. Realizar simulações de dinâmica molecular para etanol e principalmente sorbitol.

7. Referências Bibliográficas

- ❖ Carver, T., Drew, M. e Rodger, P., J. Chem. F. Trans., 1995, 95(19), 3449.
- ❖ Chang, Ji, Ahmedi, G., e Smith, D.H. Chem. Eng. Sci., 2001, 56, 5801.
- ❖ Fenniri, H. Combinatorial Chemistry: A Practical Approach, University Press, Oxford, 2000
- ❖ Frenkel, D., Smit, B. Academic Press, San Diego, 1996.
- ❖ Freer, E.M., Salim, M.S. e Sloam, E.D. Jr. Fluid Phase Equil., 2001, 185, 65.
- ❖ Haile, P. Johns Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1992.
- ❖ Koh, C.A., Westacott, R.E., Zhang, W. e Hirachand, K., Creek, J.L. e Soper, A.K., Fluid Phase Equil. 2002, 194-197, 143.
- ❖ Lee, S.Y., Holder, G.D. Fuel Process Tech., 2001, 71, 181.
- ❖ Mayo, S., Olafson, B. e Goddard III., J. Chem. Phys., 1990, 94, 8897.
- ❖ Reed, R.L., Kelly, L.R., Neumann, D.L., Oelfke, R.H. e Young, W.D., Intern. Conf. On Gas Hydrates, Annals of NY Acad. Sci., 1994, v 715, 430.
- ❖ McMullan, R., Jeffrey, G., J. Chem. Phys., 1965, 42, 2725.
- ❖ Sivakumar, S., e Sloan, D. E. Jr., J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 4348.
- ❖ Sloan, E.D. Offshore hydrate engineering handbook, ARCO, 1999.
- ❖ Sloan, E.D. Clathrate hydrates of natural gases, 2nd ed, Marcel Dekker, N.Y., 1999.
- ❖ Takeya, S., Ebinuma, T., Uchida, T., Nagao, J., e Narita, H., J. Crystal Growth, 2002, 379.
- ❖ Westacott, R.E. e Rodger, P.M., Chem. Phys. Letters, 1996, 262, 47.
- ❖ "The Challenging Landscape of Physical Chemistry at the Beginning of the 21st Century", Somorjai, G. A.; Levine, R. D. J. Phys. Chem. 2005, ASAP.
- ❖ Borowski, 2003, Wu et al, 2004
- ❖ Amadeu K. Sum et al. - Center for Hydrate Research Overview, 2011
- ❖ Walsh et al. Science 326, 1095 (2009)
- ❖ <http://kaliibn.wordpress.com/dinamica-molecular-conceitos-fundamentais/> acessado em 23 de maio de 2012
- ❖ 1 - Jorgensen WL, Maxwell DS, Tirado-Rives J (1996). "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids". J. Am. Chem. Soc. 118 (45): 11225–11236. doi:10.1021/ja9621760
- ❖ 2 - J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández, and C. Vega. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. J. Chem. Phys. 2005, 122, 234511. doi:10.1063/1.1931662
- ❖ 3 - McQuarrie, D. A. (1976). Statistical Mechanics. Harper Collins Publishers
- ❖ 3 - Chandler, D. (1987). Introduction to Modern Statistical Mechanics. Oxford University Press.
- ❖ Morgon, N. H., Coutinho, K. (Eds), Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007
- ❖ van der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B., van Buuren, A. R., Apol, E., Meulenhoff, P. J., Tieleman, D. P., Sijbers, A. L. T. M., Feenstra, K. A., van Drunen, R., Berendsen, H. J. C., Gromacs User Manual version 4.0, disponível na página www.gromacs.org, 2005
- ❖ Estudo Teórico de Reações de Substituição - GUEDES, F. O.
- ❖ Estudo da inibição da formação de hidrato de metano - FERREIRA, J.C.
- ❖ Apostila Escola de Estudos Avançados em Termodinâmica Aplicada - Statistical Thermodynamics: Molecular Dynamics do Prof. Edward Maginn da University of Notre Dame, EUA

8. Material Suplementar e Extras

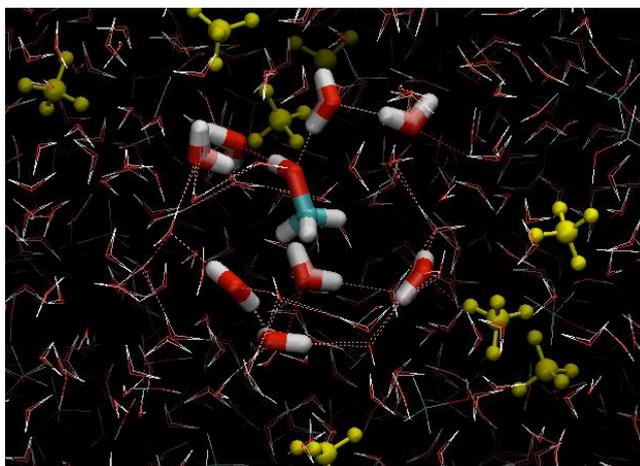
8.1 Material Suplementar

Em anexo a este trabalho está o material suplementar com contém um DVD com todos os vídeos das dinâmica molecular apresentadas aqui.

8.2 Extras

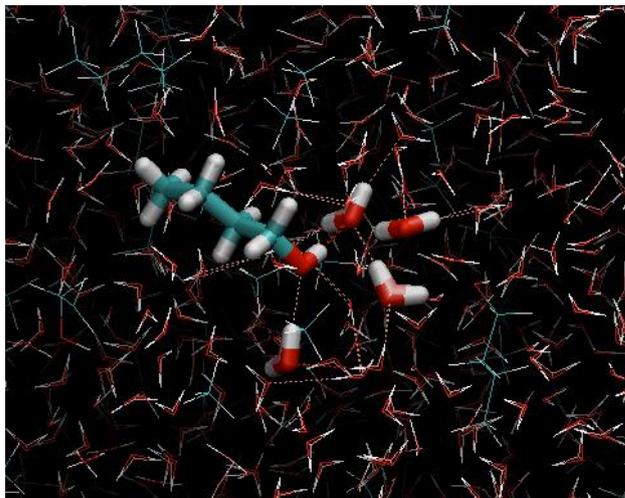
Os extras deste trabalho visam as análises de Função de Distribuição Radial e das moléculas de água no arranjo formado das interações entre elas e as moléculas de álcool:

a) Metanol



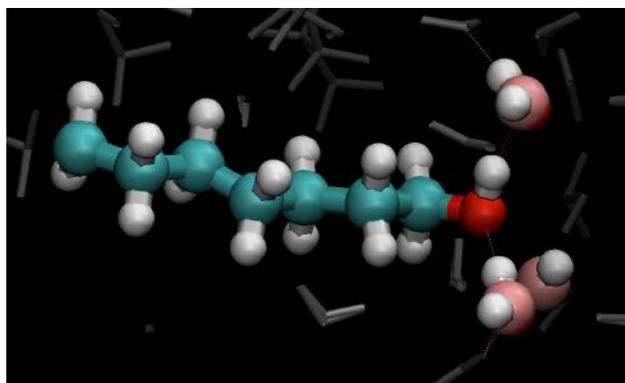
Pela integração da Função de Distribuição Radial para as interações do metanol com as moléculas de água em sua volta vemos que há aproximadamente 6 moléculas de água no arranjo. Este arranjo bem definido mostra que a molécula de metanol está bem solvatada o que ajuda no processo de inibição impedindo que a água se organize em volta do metano e forme as células que dão origem ao hidrato.

b) Butanol



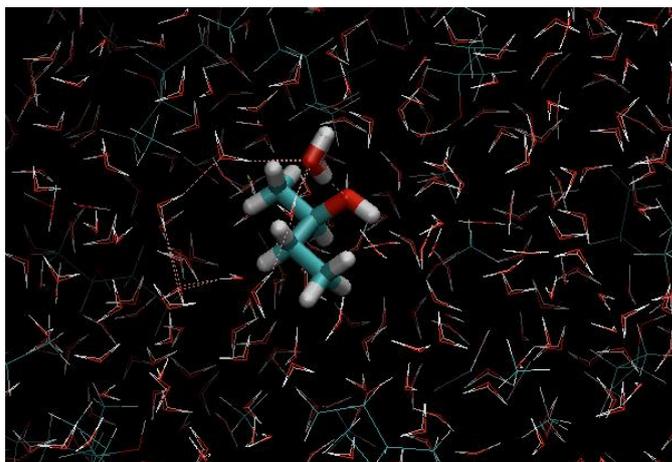
Pela integração da Função de Distribuição Radial para as interações do butanol com a água em sua volta podemos ver que há aproximadamente 2 moléculas de água interagindo com o átomo C1 do álcool. Esta interação não é forte suficiente para que este álcool (em especial sua hidroxila) impeça que as moléculas de água interajam com as moléculas de metano. Como dito anteriormente, o mecanismo de inibição do butanol é semelhante ao do metanol e portanto acaba não tendo a mesma eficiência.

c) Octanol



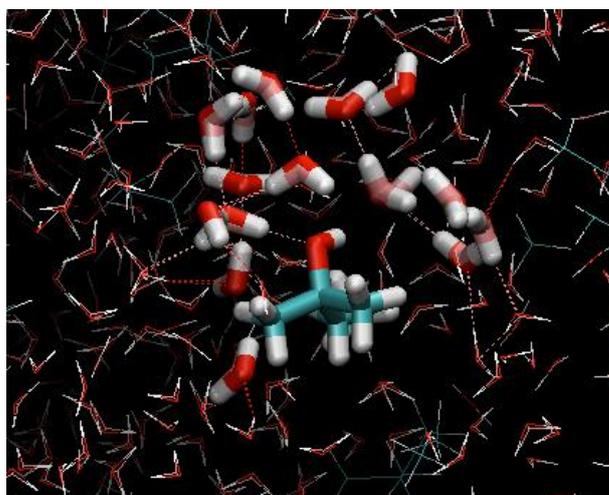
Pela integração da Função de Distribuição Radial para as interações do octanol com a água em sua volta podemos ver que há aproximadamente 2 moléculas de água interagindo com o átomo C1 deste álcool. Porém, diferentemente dos casos a e b, como o mecanismo do octanol envolve sua interação com o metano através da cadeia alquílica extraindo-o da solução, a interação com água acaba por ter um efeito mínimo (mas não dispensável) neste processo.

d) *sec*-butanol



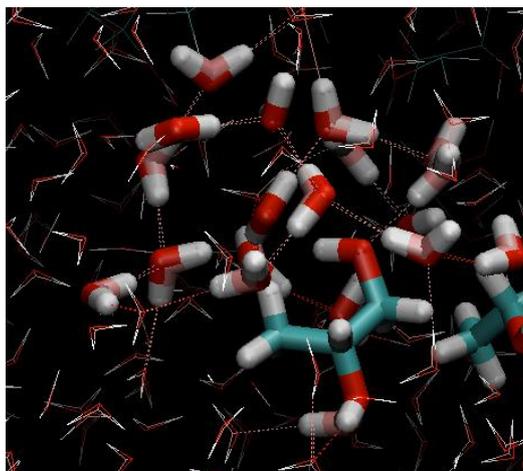
Pela integração da Função de Distribuição Radial para as interações do *sec*-butanol com a água em sua volta podemos ver que há 1 molécula de água interagindo com o átomo C2 deste álcool. Isto era completamente esperado visto que a estrutura do *sec*-butanol não permite muitas interações deste tipo. Por conta disso e pelo arranjo das outras moléculas de água em volta do álcool em questão há baixa inibição.

e) *terc*-butanol



Pela integração da Função de Distribuição Radial para as interações do *terc*-butanol com a água em sua volta podemos ver que há 1 molécula de água organizada à 3,65 angstroms do átomo C1 e 9 moléculas de água organizadas à 4,85 angstroms do C1. Por ser espacialmente similar ao metano, é provável que o *terc*-butanol aja interagindo com a água da mesma forma que o gás e acaba sendo encapsulado formando pseudo-hidratos.

f) Propilenoglicol

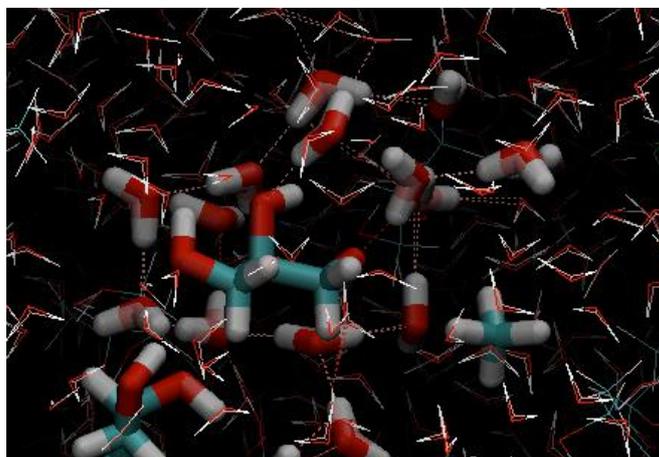


Pela integração da Função de Distribuição Radial para as interações do propilenoglicol com a água em sua volta podemos ver que há:

- 2 moléculas de água organizadas em volta de C1 a 3,65 angstroms;
- de 2 a 3 moléculas de água organizadas em volta de C2 e C3 a 3,65 angstroms;
- de 8 a 9 moléculas de água organizadas em volta de C1 a 4,85 angstroms.

Todas estas interações com a água são parte fundamental do mecanismo de inibição de hidratos de metano que o propilenglicol possui. Com isto a água não consegue interagir bem consigo mesma e se organizar em volta das moléculas de metano.

g) Glicerol



Pela integração da Função de Distribuição Radial para as interações do glicerol com a água em sua volta podemos ver que há:

- de 1 a 2 moléculas de água organizadas em volta de C1 a 3,65 angstroms;
- de 2 a 3 moléculas de água organizadas em volta de C2 e C3 a 3,65 angstroms;
- 11 moléculas de água organizadas em volta de C1 a 4,85 angstroms.

Todas estas interações com a água são parte fundamental do mecanismo de inibição de hidratos de metano que o glicerol possui. Com isto a água não consegue interagir bem consigo mesma e se organizar em volta das moléculas de metano.