

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

WESLEY FERRARI

ANÁLISE REOLÓGICA DE HIDRATO DE CICLOPENTANO

VITÓRIA
2022

WESLEY FERRARI

ANÁLISE REOLÓGICA DE HIDRATO DE CICLOPENTANO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares

Coorientador: Prof. Dr. Fábio de Assis Ressel Pereira

VITÓRIA

2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

F375a Ferrari, Wesley, 1994-
Análise Reológica de Hidrato de Ciclopentano / Wesley Ferrari. - 2022.
55 f. : il.

Orientador: Edson José Soares.
Coorientador: Fábio de Assis Ressel Pereira.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Hidratos. 2. Reologia. 3. Emulsão. 4. Hidrocarbonetos. I. José Soares, Edson. II. de Assis Ressel Pereira, Fábio. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 621



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

ANÁLISE REOLÓGICA DE HIDRATO DE CICLOPENTANO

WESLEY FERRARI

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Edson José Soares
Orientador (PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Fabio de Assis Ressel Pereira
Co-orientador (PPGEN/UFES)

Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
Examinador Interno (PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Roney Leon Thompson
Examinador Externo (PEM-COPPE/UFRJ)

Prof. Dr. Gustavo Alonso Barrientos Sandoval
Examinador Externo (PUC-RIO)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 11 de fevereiro de 2022.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EDSON JOSE SOARES - SIAPE 2365438
Departamento de Engenharia Mecânica - DEM/CT
Em 11/02/2022 às 12:47

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/358399?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
FABIO DE ASSIS RESSEL PEREIRA - SIAPE 1721466
Departamento de Tecnologia Industrial - DTI/CT
Em 11/02/2022 às 13:36

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/358437?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
RENATO DO NASCIMENTO SIQUEIRA - SIAPE 99992560
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM/CT
Em 11/02/2022 às 17:26

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/358744?tipoArquivo=O>

A meu pai, minha mãe e minha irmã.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela força, coragem e persistência, que me permitiram seguir em frente e alcançar mais essa conquista.

Agradeço a minha família — meu pai Marcelo Ferrari, minha mãe Riclinda do Patrocínio Ferrari e minha irmã Marcela Ferrari — pela estrutura familiar, pelo amor incondicional e pelo apoio dado.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de curso, Guilherme Rainho Melhorim, Will Anderson Grippa, Kelvin Cristien de Oliveira Barbosa, Eduardo Spalenza Caser, Rômulo Fieni Fejoli, Ícaro Coelho, Ivanor Martins da Silva e Natiely Pereira do Santos, pela amizade, companheirismo e pelos bons momentos que passamos juntos.

Agradeço ao grupo de estudos do projeto “Análise Reológica de Formação e Inibição de Hidratos de Gás” pelo trabalho em equipe. Agradeço à Petrobras por financiar o projeto de Hidratos e à Fundação Espírito-santense de Tecnologia pelo incentivo dado a pesquisa e ensino.

Se estiver passando pelo inferno, continue caminhando.

Winston Churchil

RESUMO

O trabalho estudou a reologia das pastas de hidrato de ciclopentano. Desenvolveu-se um fluido modelo com água, ciclopentano e óleo, emulsionados com Monooleato de sorbitano e Sal de sódio de dioctil sulfossuccinato. Visualizaram-se a estabilidade da emulsão e a sua capacidade de formar cristais de hidrato por meio da microscopia. Usou-se a emulsão para formar pastas de hidrato de ciclopentano. Utilizaram-se as pastas de hidrato de ciclopentano em testes de reologia rotativa com concentrações de 30% e 40% em volume de água. Os testes reológicos executados foram curvas de fluxo com controle de tensão e controle de taxa de cisalhamento, curvas em *loop* e testes oscilatórios com varredura de tensão, deformação e varredura de frequência. Realizou-se uma grande quantidade de curvas de fluxo para identificar a tensão limite de escoamento do material, curvas com tensão de cisalhamento em função de taxas de cisalhamento baixas (10^{-4}s^{-1}), rampas de tensão em função da deformação do material e, no fim, os testes oscilatórios com G' e G'' . Também se observou a viscoelasticidade do material por meio de curvas de fluxo que tiveram um incremento de tempo para entrarem em regime permanente, depois com as curvas em *loop* (ida-volta) para identificar a capacidade do fluido de se reestruturar. No final, com os procedimentos descritos, observou-se um limite de escoamento alto para todas as pastas, com um grau de elasticidade e reestruturação parcial. Para as tensões limites encontrados, o modelo de Herschel-Bulkley se ajustou melhor aos dados, enquanto G' e G'' se comportaram como um sólido viscoelástico conforme o modelo de Kelvin-Voig.

Palavras chaves: Hidratos; Ciclopentano; Reologia; Emulsão.

ABSTRACT

The work studied the rheology of cyclopentane hydrate pastes. A model fluid was developed with water, cyclopentane and oil, emulsified with Sorbitan Monooleate and Sodium Salt of Dioctyl Sulphosuccinate. The stability of the emulsion and its ability to form hydrate crystals were visualized by microscopy. Emulsion was used to form cyclopentane hydrate pastes. Cyclopentane hydrate pastes were used in rotary rheology tests with concentrations of 30% and 40% water volume. The rheological tests performed were flow curves with stress control and shear rate control, loop curves and oscillatory tests with stress, strain and frequency sweep. A large number of flow curves were performed to identify the yield point stress of the material, curves with shear stress as a function of low shear rates (10^{-4}s^{-1}), stress ramps as a function of material deformation and, finally, the oscillatory tests with G' and G'' . The viscoelasticity of the material was also observed through flow curves that had an increase in time to steady state, then with loop curves (running in both ways) to identify the fluid's ability to restructure. In the end, with the described procedures, a high yield strength was observed for all pastes, with a degree of elasticity and partial restructuring. For the yield stresses that were found, the Herschel-Bulkley model fits better the data, while G' and G'' behaved as a viscoelastic solid like in the Kelvin-Voig model.

Keywords: Hydrate; Cyclopentane; Rheology; Emulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação mecânica do material de Kelvin-Voig	17
Figura 2 – Varredura de tensão com indicação do regime viscoelástico linear	19
Figura 3 – Estrutura molecular plana do ciclopentano	24
Figura 4 – Estrutura molecular plana do AOT	25
Figura 5 – Estrutura molecular plana do Span 80	25
Figura 6 – Geometria <i>vane</i>	27
Figura 7 – Geometria placa-placa.....	27
Figura 8 – Pasta de hidrato de ciclopentano depois de um teste no reômetro rotativo	29
Figura 9 – Microscópio Óptico – Pax-it!.....	30
Figura 10 – Micrografia da emulsão de 30% em volume de água	31
Figura 11 – Distribuição de tamanho de gota: 30% em volume de água	32
Figura 12 – Evolução do tamanho de gota (30% de volume): 6h e 24h.....	33
Figura 13 – Micrografia da emulsão 40% de volume de água	34
Figura 14 – Distribuição de tamanho de gota: 40% de volume de água	34
Figura 15 – Foto das gotas de hidrato de ciclopentano	35
Figura 16 – Diferença entre gelo e hidrato	36
Figura 17 – Processo de formação da pasta de hidrato de ciclopentano	37
Figura 18 – Curvas de fluxo em regime permanente.....	38
Figura 19 – Curvas de fluxo, controle de tensão e de taxa de cisalhamento	38
Figura 20 – Análise de reconstrução dos hidratos de CP através de uma curva de fluxo ascendente e descendente	39
Figura 21 – Curva de fluxo das pastas de hidrato com 30% e 40% de volume de água	40
Figura 22 – Teste de deformação das pastas de hidrato com 30% e 40% de volume de água.	41
Figura 23 – Varredura de tensão, em azul a emulsão com 30% em volume de água e em vermelho a emulsão de 40% em volume de água	42
Figura 24 – Varredura de frequência: em vermelho 40% em volume de água, em azul 30% em volume de água.....	43
Figura 25 – G' e G'' ao longo de deformações e tensões oscilatórias para quatro frequências diferentes – 30% em volume de água.....	45
Figura 26 – G' e G'' ao longo de deformações e tensões oscilatórias para quatro frequências diferentes – 40% em volume de água.....	45
Figura 27 – Tensão crítica em função da frequência.....	46

Figura 28 – Curva de fluxo da emulsão com 30% em volume de água com geometria placa-placa e palheta47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Balanço de massa e volume das emulsões de 30 % em volume de água (30 % ($V_{\text{água}}$), 32,4 % ($V_{\text{óleo}}$), 32,4 % (V_{CP}), 5 % ($V_{\text{Span 80}}$) e 0,15 g AOT)	28
Tabela 2 – Balanço de massa e volume das emulsões de 40 % em volume de água (40 % ($V_{\text{água}}$), 22,4 % ($V_{\text{óleo}}$), 32,4 % (V_{CP}), 5 % ($V_{\text{Span 80}}$) e 0,15 g AOT)	28
Tabela 3 – Ajuste de dados medidos ao modelo de Herschel-Bulkley	41

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

$\dot{\gamma}$	Taxa de Deformação
μ	Viscosidade Dinâmica
AOT	Sal de sódio de dioctil sulfossuccinato
atm	Pressão atmosférica
CP	Ciclopentano
DTG	Distribuição de tamanho de gota
f	Frequência
G	Módulo Elástico ou Módulo de Young
G'	Módulo de Elasticidade ou Módulo de Armazenamento
G''	Módulo Viscoso ou Módulo de Perda
HB	Herschel-Bulkley
HLB	Equilíbrio Hidrófilo Lipófilo
γ	Deformação
δ	Ângulo de fase
τ	Tensão Cisalhante
τ_0	Tensão Limite de Escoamento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 MOTIVAÇÃO.....	15
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
1.2.1 Reologia	16
1.2.2 Pasta de hidrato de ciclopentano	20
1.3 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	23
2 ABORDAGEM EXPERIMENTAL	24
2.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	24
2.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	26
2.3 PREPARO DAS EMULSÕES E PROCEDIMENTO DOS TESTES	27
2.4 MICROSCOPIA DAS EMULSÕES E DOS CRISTAIS DE HIDRATO	29
3 RESULTADOS	31
3.1 MICROSCOPIA.....	31
3.2 ANÁLISE REOLÓGICA	37
4 COMENTÁRIOS FINAIS	48
REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Esta seção é dividida em três segmentos: (1.1) motivação, (1.2) revisão bibliográfica e (1.3) caracterização do problema. Na seção 1.1, serão abordadas as razões para estudar hidrato e as aplicações do hidrato de ciclopentano. Na seção 1.2, serão abordados temas como reologia e pastas de hidrato de ciclopentano. Na seção 1.3, são apresentados os objetivos deste trabalho.

1.1 MOTIVAÇÃO

Na indústria do petróleo, existem três aplicações importantes envolvendo hidratos: garantia de fluxo, recursos energéticos e mudanças climáticas. As três aplicações interessam à indústria do petróleo, mas a garantia de fluxo é listada como a maior preocupação de empresas de energia *offshore*.

Os hidratos de gás natural têm um impacto significativo na exploração de petróleo em águas profundas. A formação de tampões de hidrato pode acontecer muito rápido de maneira imprevisível e a remediação pode levar semanas ou meses. Esses tampões de hidrato são formados a baixas temperaturas e elevadas pressões. Meios de produção, como tubulações, conexões e válvulas abaixo do mar e acima do poço de petróleo, apresentam as condições necessárias para a formação de hidrato de gás.

Para evitar a formação de tampões de hidrato (em inglês *plugs*), a determinação das propriedades reológicas da suspensão de hidratos é fundamental para o gerenciamento do risco de garantia de escoamento em partidas e paradas de produção. Para análise reológica de hidratos de gás, o uso da reometria à alta pressão se tornou comum, mas necessita de uma estrutura laboratorial complexa. Os primeiros testes com hidratos de gás usavam gases inorgânicos. Depois, hidrocarbonetos foram usados.

Os formadores de hidrato não se limitam a hidrocarbonetos gasosos, compostos líquidos foram testados. Em 1987, o hidrato de ciclopentano foi descoberto (RIPMEESTER *et al.*, 1987) e estudos como a caracterização do ciclohexano, ciclopentano e neopentano foram desenvolvidos (TOHIDI *et al.*, 1996).

O ciclopentano se tornou um composto formador de hidrato muito comum na literatura. O uso do ciclopentano se deve a algumas características: é capaz de formar hidrato a temperaturas de

até 7,7°C a pressão atmosférica; é capaz de formar a estrutura cristalina do tipo sII; é fácil de se manusear, pois é líquido até 49,2°C; por fim, o ciclopentano (CP) é imiscível em água, o que permite o estudo da formação de hidratos por meio da difusão (SLOAN; KOH, 2008).

Inicialmente, hidrocarbonetos como o ciclopentano eram usados somente como aditivo para formação de hidratos, junto com um gás, para acelerar o processo de formação de hidratos na célula de pressão e para formar hidratos do tipo sH (RIPMEESTER *et al.*, 1987). Também é usado para a microscopia de estruturas cristalinas, graças à interface água e óleo formados em emulsões. Por fim, para a formação de hidratos de água em óleo, o hidrato de ciclopentano é importante para investigar o fenômeno da difusão, o teste de inibidores e surfactantes.

Também são desenvolvidas aplicações para o hidrato de ciclopentano, como processos de dessalinização, ciclos de refrigeração, armazenamento e transporte de gás. Entre as aplicações tecnológicas, o processo de dessalinização é o mais encontrado na literatura (LI *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2019; LEE; KIM; SEO, 2019).

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção é dividida em duas partes. A seção 1.2.1 trata de conceitos de reologia. Na seção 1.2.2, é feita uma revisão sobre hidrato de ciclopentano.

1.2.1 Reologia

Na literatura, o conceito de material viscoplástico aparece com frequência para descrever o hidrato de ciclopentano. O modelo de Herschel-Bulkley (HB) é um exemplo de modelo matemático para o fluido viscoplástico. Sua equação é dada abaixo:

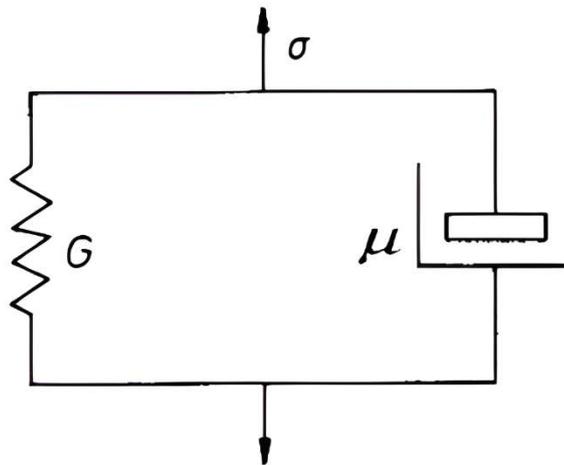
$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n, & \text{se } \tau \geq \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0, & \text{se } \tau < \tau_0 \end{cases} \quad (1)$$

Na Equação (1), k é o índice de consistência, n o índice de potência e τ_0 a tensão limite de escoamento. O modelo de HB pode ser ajustado às curvas de fluxo (em inglês *flow curve*). O ajuste de dados fornece os coeficientes da Equação (1).

Os materiais viscoelásticos são aqueles que apresentam características viscosas e elásticas simultaneamente, que, dependendo do estado de deformação em que se encontram, apresentam ou um ou outro efeito com mais evidência (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1993). Entre os materiais viscoelásticos, a classe mais simples é a dos viscoelásticos lineares, em que a tensão só depende do tempo e da taxa de deformação. O desenvolvimento da teoria matemática da viscoelasticidade linear é baseado em um "princípio de superposição". Entende-se o que é a superposição por meio da representação de elementos mecânicos, usando-se a mola e o amortecedor para fazer combinações que representam os elementos elásticos e viscosos. A combinação de elementos mecânicos permite desenvolver modelos que descrevem o comportamento viscoelástico linear.

O exemplo da Figura 1 mostra a representação de um sólido viscoelástico. O sólido viscoelástico é aquele em que a tensão aplicada não vai a zero depois de um intervalo de tempo grande, em que a tensão tem uma queda, mas tende a assintotizar. A resposta da tensão está entre um comportamento puramente elástico e puramente viscoso e acontece porque a mola e o amortecedor estão em paralelo; quando sofrem uma deformação, a tensão do amortecedor vai para zero e a da mola não se anula, portanto, não há relaxação total (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1993).

Figura 1 – Representação mecânica do material de Kelvin-Voig



Fonte: Barnes (1997).

A representação mecânica do modelo de Kelvin-Voigt é dada pela Equação (2). Em relação aos seus elementos mecânicos, a mola tem deformação proporcional à tensão aplicada, com resposta elástica imediata, expressa pela lei de *Hooke* ($\tau = G\gamma$); já o amortecedor representa o

comportamento puramente viscoso, no qual a tensão é proporcional à taxa de deformação de acordo com a lei de *Newton* ($\tau = \mu\dot{\gamma}$).

$$\tau(t) = G\gamma + \mu \frac{d\gamma}{dt} \quad (2)$$

Uma condição importante para os modelos de viscoelasticidade linear aplicado a determinado material é estar submetido a uma região de pequenas amplitudes em que a tensão varia linearmente com a deformação. Há uma série de experimentos de reologia para avaliar a viscoelasticidade linear de um material, sendo o experimento de oscilação a técnica mais comum.

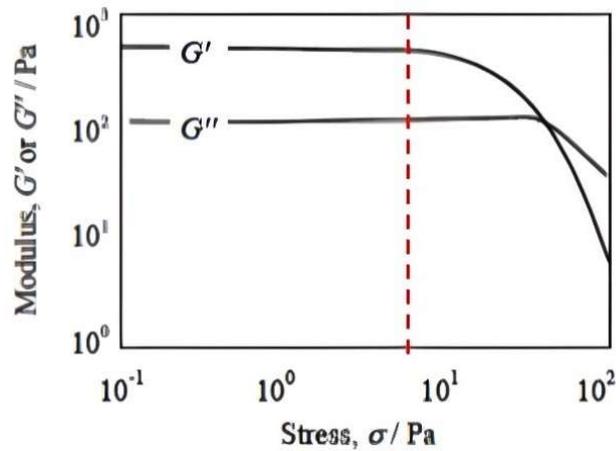
O teste oscilatório consiste em aplicar um movimento senoidal à amostra, com a possibilidade de controlar a frequência, as amplitudes de deformação e de tensão de forma independente. Quando aplicamos um movimento oscilatório do tipo $\gamma(t) = \gamma_a \text{sen}(\omega t)$, com γ_a pequeno em uma frequência fixa ω , no modelo de Kelvin-Voig, temos uma expressão para a tensão:

$$\tau(t) = G\gamma_a \text{sen}(\omega t) + \mu\gamma_a\omega \text{cos}(\omega t) \quad (3)$$

A expressão para a tensão na Equação (3) tem os termos $G\gamma_a$ e $\mu\gamma_a\omega$ definidos como G' e G'' , módulo de armazenamento e de dissipação. O primeiro caso possível seria de um sólido elástico perfeito (Sólido de Hook), nesse caso o segundo termo não existe. O segundo caso ocorre quando o primeiro termo é nulo e o fluido é puramente viscoso (Fluido de *Newton*).

Se o fluido for viscoelástico, o que se espera é um comportamento misto, um ângulo de fase δ entre 0 até 90° de defasagem, entre os movimentos oscilatórios da tensão e da deformação, com valores de G' e G'' (Figura 2), em que $\delta = 0^\circ$, $G' = G$ e $G'' = 0$ (Sólido de Hook), para $\delta = 90^\circ$, $G' = 0$ e $G'' = \mu\omega$ (Líquido Newtoniano).

Figura 2 – Varredura de tensão com indicação do regime viscoelástico linear



Fonte: Rabinowitsch (1929).

Em relação ao controle do reômetro, é possível realizar testes usando a imposição de tensão, embora seja comum ver curvas em função da taxa de cisalhamento. Usar a tensão oferece valores mais precisos, fazendo um controle direto. Aplica-se uma tensão que é medida e, em consequência, ocorre uma deformação. Já se sabe a tensão que será aplicada e a deformação depende do módulo da elasticidade do material. A consequência do que foi afirmado é que se pode ir incrementando aos poucos os valores de tensão até o material ficar estável.

O controle de taxa de deformação funciona quando se impõe um valor de deformação e o sistema de controle do reômetro realiza o controle por realimentação até chegar no valor desejado. Dependendo da complexidade do material, do seu grau de estruturação e do nível de deformação, é possível fazer medições do comportamento da curva tensão e deformação, mas é necessário ter consciência das limitações existentes. Tarcha *et al.* (2015) fizeram testes com óleo parafínico e, aplicando taxas de deformação constantes durante o tempo, foi possível ver que, para valores muito baixos de deformação, é difícil obter a resposta esperada, com a dificuldade ficando maior quando os valores de taxa são menores. Sabendo dessa dificuldade, ainda é possível afirmar que, dependendo do material, é possível obter um valor para a tensão limite de cisalhamento de escoamento, pois o controle de tensão não possibilita a sua medição. Acontece que, na quebra do material, há uma redução na tensão necessária para o material escoar. Essa faixa do escoamento não é possível ser capturada com o controle de tensão (CHANG; BOGER; NGUYEN, 1998). Observa-se que, perto da região de quebra, não há novos pontos de medição dos valores de tensão constante, mas sim um salto ou uma faixa, decorrente do aumento rápido da tensão para um patamar acima do valor-limite.

1.2.2 Pasta de hidrato de ciclopentano

Hidratos de gás natural são sólidos cristalinos compostos de água e gás em que as moléculas de gás (hóspede) ficam presas nas cavidades da água (hospedeiro) que são compostas por moléculas de água ligadas por hidrogênio (SLOAN; KOH, 2008). Ainda de acordo com Sloan e Koh (2008), eles são um subconjunto de compostos conhecidos como clatratos ou compostos de inclusão. Um composto clatrato é aquele em que uma molécula de uma substância é encerrada em uma estrutura construída a partir de moléculas de outra substância. O hidrato de ciclopentano, como é citado na literatura, pode ser chamado de forma mais formal de hidrato de clatrato de ciclopentano, mas também é conhecido apenas por hidrato de ciclopentano.

A nucleação de hidratos é o processo durante o qual pequenos aglomerados de água e uma molécula (núcleos de hidratos) crescem e se dispersam em uma tentativa de atingir um tamanho crítico para um crescimento contínuo (SLOAN; KOH, 2008). A etapa de nucleação é um fenômeno microscópico que envolve dezenas a milhares de moléculas (MULLIN; 1993) e é difícil de observar experimentalmente. A nucleação é responsável pelo surgimento de cristais de hidrato, que ocorre na interface óleo e água, enquanto a pasta de hidrato é o produto de uma pasta de óleo com uma fase aquosa hidratada (KHURANA; YIN; LINGA, 2017). A pasta de hidrato de ciclopentano é uma mistura de hidrato de ciclopentano e de emulsão de água em óleo. Para o presente trabalho, o fluido utilizado foi baseado no modelo proposto por Delgado-Linares e al (2012).

Os testes com pastas de hidrato de ciclopentano são obtidos por um processo dividido em três etapas: choque térmico, formação da pasta e teste no reômetro. Esse procedimento é muito comum na literatura. É claro que, além do corte de água e surfactantes usados no preparo da emulsão, as três etapas também influenciam significativamente nos resultados.

A formação do cristal de hidrato de ciclopentano, como qualquer outro, depende da temperatura e pressão aos quais está sujeito, então não é novidade que um *subcooling* elevado forme cristais (PEIXINHO *et al.*, 2010), porém a forma como esses cristais crescem ainda é investigada (KARANJKAR; LEE; MORRIS, 2012). Atualmente o mais aceito é que uma variação brusca da temperatura leva a formação de cristais com um tempo de formação menor e mais heterogêneo, enquanto a utilização de um choque com temperaturas menores levaria a uma formação mais lenta e homogênea. O choque térmico da emulsão, em temperaturas menores de 0° C, pode formar cristais de gelo antes da nucleação, porém a presença do gelo não anula a

nucleação de hidratos. Alguns pesquisadores consideram que o gelo acelera a taxa com que hidratos são formados, perdendo somente pela presença de cristais de hidrato, mas é esperado que, depois do choque térmico, em temperaturas acima de 0° C, a formação de cristais de hidrato volte a acontecer, o que é um fator que explica, por exemplo, múltiplos picos de viscosidade.

A formação da pasta de hidrato de ciclopentano não é instantânea. Depois que a nucleação é iniciada, a emulsão passa por um período de 30 até 100 minutos em uma temperatura acima de 0° C (AHUJA; ZYLYFTARI; MORRIS, 2015). Durante a formação da pasta, a água da emulsão é consumida e o tempo necessário pode variar dependendo da quantidade de água disponível e do *subcooling* usado (ZYLYFTARI ET AL, 2015). A agitação mecânica da geometria é outro fator usado. É comum aplicar taxas de cisalhamento constantes para acelerar a formação da pasta, que espalham os cristais ou as sementes de hidrato e servem como aceleradores do processo de nucleação. A técnica de usar emulsão e agitação durante o processo para a formação de hidrato se baseia na ideia de que a turbulência e os sítios de nucleação existentes no fluido-modelo são aceleradores do processo (SLOAN; KOH, 2008).

Outro fenômeno que merece atenção é a aglomeração dos cristais de hidrato. Os picos de viscosidade registrados no reômetro, depois do choque térmico, têm origem na nucleação de cristais de hidrato. A aglomeração aparece por forças capilares entre os cristais de hidrato e afeta a viscosidade da pasta (AUSTVIK, XIAOYUN; GJERTSEN, 2006). A aglomeração é uma consequência das forças capilares devido à estrutura cristalina do hidrato e pode mudar com a adição de surfactantes, interferindo no comportamento mecânico do material. Já a nucleação só acontece com certa temperatura e pressão do sistema (COLOMBEL *et al.*, 2009).

Os surfactantes usados com ciclopentano (CP) e água têm a função básica de estabilizar a emulsão de água e óleo. Conforme citado por Charin and Sum (2017), a formação de hidratos se dá, inicialmente, por meio de emulsões estáveis, por isso, o uso de tensoativos é importante. A classe de tensoativos usados nas emulsões com CP são: surfactantes aniônicos que aumentam a taxa de formação de hidratos (KARAASLAN; PARLAKTUNA, 2000), como o sal de sódio de dioctil sulfossuccinato (AOT), que é um promotor de hidratos (RODRIGUES; NACCACHE; MENDES, 2019), enquanto os não iônicos como Span 80 também são utilizados, mas com a função de antiaglomerante. Além disso, a forma com que os cristais crescem tem influência dos surfactantes como AOT e Span 80, que acabam refletindo em seu comportamento

reológico, conforme citado por Peixinho, Ageorges e Duchemin (2018) e Karanjkar e outros (2016).

A análise reológica das pastas de hidrato de ciclopentano é feita usando geometrias ranhuradas para evitar o fenômeno do deslizamento. A geometria de palhetas (em inglês *vane*), com copo rugoso ou Taylor Couette rugosas, é mais usada. A geometria de palhetas com copo liso é menos indicada que as outras pela sua superfície lisa. A geometria placa-placa rugosa também é usada, mas não é muito popular devido ao vazamento lateral de fluido em taxas mais elevadas (Silva *et al.*, 2017).

Ahuja, Zylyftari e Morris (2015) e Zylyftari, Ahuja e Morris (2015) investigaram a tensão mínima de escoamento (em inglês *yield stress*), para as pastas de hidrato de ciclopentano. Os autores chegaram à conclusão de que as pastas variaram cerca de 5 Pa até 4600 Pa entre 16% e 30 % da fração de volume de água, com 16 % sendo a fração de água mínima para a qual existe qualquer tensão de escoamento mensurável. Ainda de acordo com os autores, o módulo de armazenamento e a tensão de escoamento atingem um pico entre 0,85 e 0,95 (fração de massa) de conversão de água em hidrato, indicando uma influência mecânica da formação da ponte capilar. O aumento na fração de volume efetivo foi especulado como a origem do limite de escoamento da pasta de hidrato.

Outro fator importante característico do hidrato de ciclopentano é a quantidade de água consumida para produzir hidrato. Segundo Zylyftari, Lee e Morris (2013) e Zylyftari, Ahuja e Morris (2014), a nucleação do hidrato de ciclopentano só acontece quando há difusão da molécula de CP com a fase aquosa. Geralmente nem toda a água presente na emulsão é consumida durante a formação do hidrato. Como consequência dessa sobra, além da aglomeração das gotas de água, entende-se que duas emulsões com o mesmo corte de água podem ter valores de *yield stress* diferentes devido à formação de cristais em quantidades diferentes.

O grau de elasticidade em pastas de ciclopentano também depende do volume de água das emulsões, com valores dos módulos de armazenamento e dissipação podendo variar, desde valores pequenos para baixas quantidades de água até valores mais altos. Em relação ao comportamento de G' e G'' , para fluidos com *yield stress*, é comum observar valores mais altos de módulo de armazenamento e mais baixos para o módulo de dissipação, com um paralelismo enquanto estão na sua fase elástica.

Em geral, podemos definir que o clatrato de hidrato de ciclopentano ou simplesmente hidrato de ciclopentano é encontrado na forma de uma pasta e apresenta um comportamento complexo de material viscoelastoplástico (SILVA *et al.*, 2017). Além disso, com grandes quantidades de hidrato formado, é comum que o material necessite de uma tensão mínima para escoar, pois, quando submetidos a baixas tensões, tem o comportamento similar ao de um sólido (AHUJA; ZYLYFTARI; MORRIS, 2015). A pasta de hidrato apresenta afinamento por cisalhamento e reestruturação parcial, com diminuição da viscosidade do primeiro para o segundo ciclo (ZYLYFTARI; AHUJA; MORRIS, 2015).

1.3 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

A maioria dos estudos relacionados à análise reológica de hidratos utilizam gás e uma célula de pressão. O ciclopentano é mencionado como aditivo, mas poucos trabalhos são encontrados sobre a reologia do hidrato de ciclopentano em emulsões de água e óleo.

Desse modo, o objetivo deste trabalho consiste em realizar a análise reológica do hidrato de ciclopentano, através de uma emulsão de água em óleo, estável e capaz de formar uma pasta de hidrato à temperatura ambiente. A pasta será usada para testes em um reômetro rotativo.

2 ABORDAGEM EXPERIMENTAL

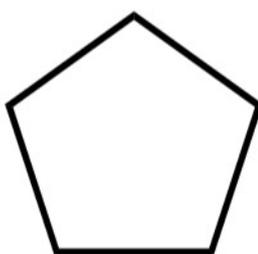
Nesta seção, são apresentados os equipamentos, os reagentes e os procedimentos utilizados no trabalho. Na seção 2.1 e 2.2, são detalhados os materiais usados e os equipamentos. Na seção 2.3, é descrito o preparo das emulsões e dos testes. A seção 2.4 aborda a microscopia das emulsões e dos cristais de hidrato.

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados neste trabalho são ciclopentano, óleo mineral leve, dioctil sulfossuccinato de sódio, monooleato de sorbitano e água deionizada. A água deionizada foi fornecida pelo êxodo científica, os demais reagentes foram adquiridos pela Sigma Aldrich.

O ciclopentano (CAS number: 287-92-3) é um hidrocarboneto alicíclico extremamente volátil, com fórmula química C_5H_{10} (Figura 3), totalmente solúvel em óleo. Sua miscibilidade na água é muito baixa, com apenas 0,156 g/L. Seu peso molecular é de 70,1 g/mol. O CP é um conhecido agente formador de hidrato de estrutura II e apresenta viscosidade de 0,44 cp a 20°C e massa específica de 0,751 g/cm³. A temperatura de ebulição do CP é de 49,2 °C e 1 atm. A pureza do ciclopentano era de 98%.

Figura 3 – Estrutura molecular plana do ciclopentano

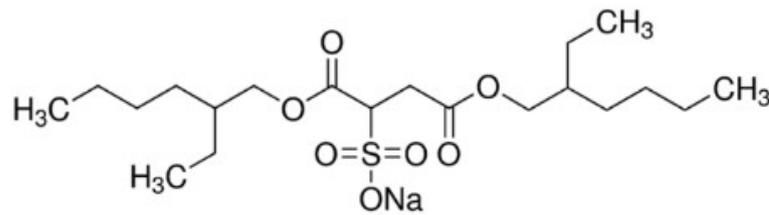


Fonte: Cyclopentane (acesso em 15 jan. 2022).

O óleo mineral leve (CAS number: 8042-47-5), também chamado de parafina líquida, petrolato líquido pesado, óleo branco ou vaselina líquida é um produto secundário derivado do petróleo. É um óleo transparente, incolor e quimicamente quase inerte, feito pelo beneficiamento por aditivos.

O dioctil sulfossuccinato (CAS number: 577-11-7) de sódio (Figura 4) é um surfactante aniônico sólido, com uma extremidade polar (hidrofílica) e duas cadeias hidrofóbicas. O AOT possui densidade de $1,1 \text{ g/cm}^3$, seu peso molecular é de $444,56 \text{ g/mol}$ e sua fórmula química é $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$.

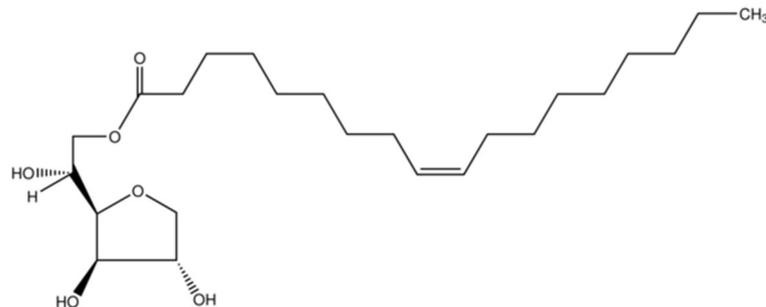
Figura 4 – Estrutura molecular plana do AOT



Fonte: Dioctyl... (acesso em 15 jan. 2022).

O monooleato de sorbitano (CAS number: 1338-43-8), conhecido comercialmente como Span 80 (Figura 5), é um surfactante não iônico, derivado do sorbitol (adoçante de produtos alimentícios industrializados – álcool de açúcar). O Span 80 tem massa molar de $428,62 \text{ g/mol}$ e sua fórmula química é $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$. Por ser um tensoativo lipofílico, possui baixo valor de equilíbrio hidrófilo-lipófilo (*HLB*), sendo solúvel em óleo, o que favorece o seu emprego em emulsões do tipo A/O, veja (SHIAU et al, 1994).

Figura 5 – Estrutura molecular plana do Span 80



Fonte: Span® 80 (acesso em 15 jan. 2022).

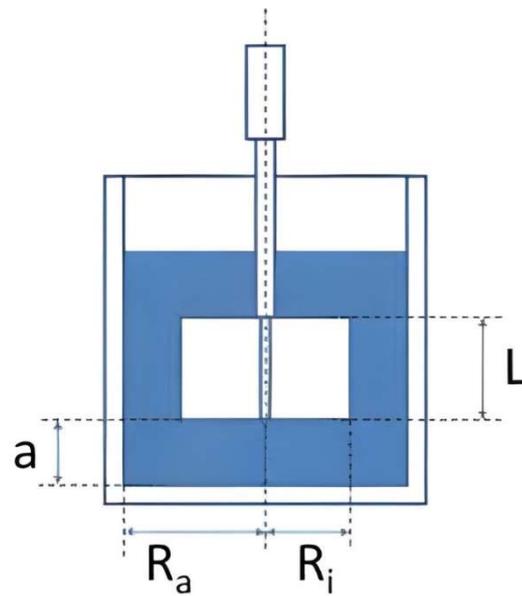
A água deionizada tem todos os sais minerais removidos, sendo própria para ser utilizada em processos químicos. A desmineralização da água é o processo de remoção praticamente total dos íons presentes na água. Todos os testes foram feitos com água deionizada, dando preferência ao mesmo fabricante.

2.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para execução dos testes, foram utilizados os seguintes equipamentos: Agitador Magnético, Agitador mecânico – Ultra-Turrax (IKA Modelo T25), Reômetro Haake Mars III – Thermo Scientific, Peltier tipo C – ThermoScientific, Microscópio óptico – Pax-it!, Termômetro infravermelho tipo pistola, Balança de precisão – Kern (4 casas decimais de precisão) e TECNAL (2 casas decimais de precisão), acessórios e descartáveis (béquer, pipeta, lâminas para microscopia, capela, pinça, vidro relógio e frascos de borosilicato e plásticos em geral). Destacam-se o reômetro, a placa peltier e o microscópio.

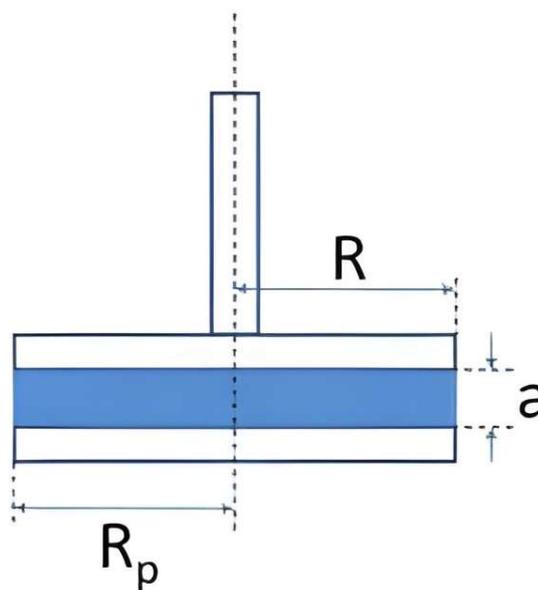
O reômetro Haake Mars III usado nos experimentos é da marca ThermoScientific e utiliza controle de tensão. O controle de temperatura é feito por um banho Haake EZ COOL 80, diretamente ligado em uma base com uma placa de peltier modelo TM-PE-C. Dependendo da geometria usada, pode chegar até -40°C , conforme o manual de instruções. A placa peltier foi usada em todos os testes, sendo responsável por controlar a temperatura das pastas de hidrato, sempre a 1°C com o reômetro funcionando. Por esse motivo, a placa peltier foi uma ferramenta de trabalho muito importante, pois o banho mantinha a placa resfriada, mas não era capaz de controlar a temperatura do fluido com tanta precisão e agilidade.

A geometria de palhetas foi usada em testes rotacionais e a geometria placa-placa ranhurada foi usada nos testes oscilatórios. Para evitar problemas de evaporação, foi utilizada uma capa de teflon para proteção da emulsão, mas como a temperatura dos testes era baixa e a emulsão estável com fase contínua de óleo, esse não foi considerado um grande problema. As dimensões das geometrias utilizadas são apresentadas conforme a Figura 6 e a Figura 7:

Figura 6 – Geometria *vane*

Geometria FL22 - R_i é o raio das lâminas das palhetas; R_a é o raio interno do recipiente de amostra; L é a altura das lâminas da vane; a lacuna axial entre o rotor da palheta e o fundo do recipiente de amostra
 Fonte: Haake Mars III (2021).

Figura 7 – Geometria placa-placa



Geometria P60 Ti L e TMP60 - R é o raio do rotor; a é a lacuna entre as placas e R_p é o raio da placa inferior.
 Fonte: Haake Mars III (2021).

2.3 PREPARO DAS EMULSÕES E PROCEDIMENTO DOS TESTES

A emulsão é preparada com a seguinte ordem: os materiais que compõem a emulsão foram pesados; a fase aquosa e a fase oleosa foram pesadas com um *becker* e uma balança com

precisão de duas casas decimais; o AOT foi pesado numa balança de maior precisão e foi usada uma concentração em massa muito pequena, de até 0,17% (0,15g) em massa do total da emulsão; o Span 80 foi introduzido na emulsão usando-se uma seringa descartável simples de 5ml.

Depois de pesar os materiais, a fase oleosa foi preparada com a mistura do CP e do óleo mineral leve em um frasco de boro silicato de 100ml ou 200ml. O surfactante AOT foi então adicionado à fase oleosa. Em seguida, adicionou-se Span80 e a mistura foi agitada em um agitador magnético com uma barra magnética (peixinho) a 1.400 rpm. Para evitar perdas por evaporação, a mistura da fase oleosa não foi esquentada (preparado a temperatura ambiente). Como o óleo mineral leve e o ciclopentano são miscíveis, a agitação tem como objetivo dissolver o AOT e misturar o Span 80. O processo de agitação teve duração de 1h.

Durante a agitação com a barra magnética, a água foi adicionada lentamente e misturada junto à fase oleosa, formando um líquido de cor acinzentada ou até esbranquiçada. Depois que o AOT foi totalmente dissolvido, um dispersor de alto desempenho foi usado para a emulsificação final da emulsão de água em óleo. Durante 5 minutos, o fluido foi misturado a uma rotação de 5.000 rpm. A emulsão então ficou em repouso por 1h antes de ser usada para qualquer teste. A quantidade de reagentes usado no preparo das emulsões é apresentada na Tabela 1 e Tabela 2.

Tabela 1 – Balanço de massa e volume das emulsões de 30 % em volume de água (30 % ($V_{\text{água}}$), 32,4 % ($V_{\text{óleo}}$), 32,4 % (V_{CP}), 5 % ($V_{\text{Span 80}}$) e 0,15 g AOT)

Materiais	Volume [ml]	Densidade [g/ml]	Massa [g]
Água	30	0,99	29,94
Óleo Mineral Leve	32,4	0,83	27,23
Ciclopentano	32,4	0,75	24,40
AOT	0,13	1,1	0,15
Span 80	5,0	0,98	4,93

Fonte: Elaboração do autor com dados da pesquisa (2021).

Tabela 2 – Balanço de massa e volume das emulsões de 40 % em volume de água (40 % ($V_{\text{água}}$), 22,4 % ($V_{\text{óleo}}$), 32,4 % (V_{CP}), 5 % ($V_{\text{Span 80}}$) e 0,15 g AOT)

Materiais	Volume [ml]	Densidade [g/ml]	Massa [g]
Água	40	0,99	39,92
Óleo Mineral Leve	22,4	0,83	18,85
Ciclopentano	32,4	0,75	26,24
AOT	0,13	1,1	0,15
Span 80	5,0	0,98	4,93

Fonte: Elaboração do autor com dados da pesquisa (2021).

A formação da pasta de hidrato segue os seguintes passos: a amostra foi colocada no reômetro para levar um choque térmico de 25°C até -30°C (resfriamento de -0,068°C/s); a emulsão foi mantida por 5 minutos na temperatura de -30°C. Depois a temperatura da emulsão foi ajustada em 1°C (instantaneamente). Um tempo de repouso de 30 minutos com a geometria parada e com a emulsão a 1°C foi necessário para formação da pasta de hidrato, conforme ilustra a Figura 8: a) 30% em volume de água e b) 40% em volume de água.

Figura 8 – Pasta de hidrato de ciclopentano depois de um teste no reômetro rotativo



Fonte: Elaboração do autor com dados da pesquisa (2021).

2.4 MICROSCOPIA DAS EMULSÕES E DOS CRISTAIS DE HIDRATO

Para análise das emulsões, o método de análise de DTG (Distribuição de Tamanho de Gota) foi usado para controlar a estabilidade das emulsões. Para tirar fotos com qualidade e fazer a contagem precisa, foi utilizado um microscópio óptico para realização da microscopia digital.

Foram usadas lâminas no padrão (26x76mm) para microscopia com uma platina de microscópio (construída pelos alunos), na qual passava a luz gerada por uma fonte. Existem dois modos de funcionamento do microscópio óptico: o modo de luz transmitida e o de luz refletida. Não foi usado nenhum tipo de polarizador e o aumento padrão da lente era de 40 vezes, chegando até 100 vezes.

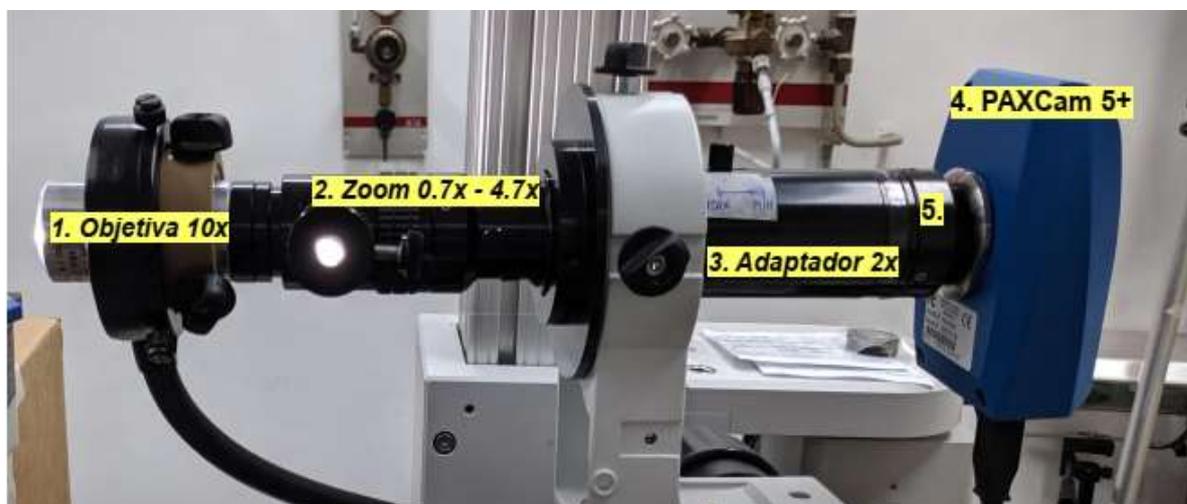
A amostra foi colocada em uma lâmina, com uma colher dosadora na forma de uma gota e nunca espalhada na lâmina, para evitar deformação das gotas. Por fim, outra lâmina foi colocada sob amostra para evitar a evaporação e para gerar uma camada uniforme de amostra entre as lâminas.

Para avaliar os cristais de hidrato, foram usadas as mesmas lâminas de microscopia. As lâminas foram colocadas em cima da placa *peltier*, para o choque térmico da amostra. O microscópio óptico (Figura 9) usado foi suspenso por um braço que possibilitava uma grande mobilidade. A platina usada nesse tipo de teste foi a própria placa *peltier*. A luz usada foi a luz refletida, pois era a única disponível. Fontes de luz adicionais foram utilizadas conforme a necessidade. O uso de adaptadores ficou refém da quantidade de luz disponível. Por fim, para tratamento das imagens e contagem do tamanho de gota, foi usado um *software* desenvolvido para essa função, o *Vision Assistant*, da *National Instrument*.

O Módulo de Desenvolvimento de Visão da *National Instruments* fornece um conjunto de algoritmos de processamento de imagem para desenvolver *scripts* simples. O desenvolvimento do *Vision Script* é feito na seguinte ordem: a seleção da imagem; a calibração da imagem; a extração do plano de cor; aplicação de escala de cinza; visão de máquina e análise de partículas.

Em relação aos filtros e funções, a calibração da imagem é necessária para o *software* calcular o diâmetro equivalente da gota. As funções de cor (extração, operadores e correspondência de padrões) são usadas conforme a necessidade, para criar um contraste de cinza. A visão de máquina tem ferramentas de morfologia avançada, para implementar e buscar a detecção de bordas, padrões e geometrias. A análise de partículas é feita para contar as gotas finais e calcular o seu diâmetro. A inversão binária de imagens pode ser usada, mas micrografias das emulsões fotografadas não demonstraram diferença nas análises das DTG. As figuras com cristais de hidrato receberam apenas uma escala de cinza para facilitar sua identificação.

Figura 9 – Microscópio Óptico – Pax-it!



Fonte: Elaboração do autor da pesquisa (2022).

3 RESULTADOS

Esta seção apresenta dois segmentos. A seção 3.1, chamada microscopia, aborda a estabilidade das emulsões e a formação de cristais de hidrato. Em seguida, a seção 3.2 apresenta os resultados da reológicos rotacionais e oscilatórios.

3.1 MICROSCOPIA

A formação de hidrato de ciclopentano foi feita por meio de emulsões estáveis. As DTG e imagens de microscopia são avaliadas para obter uma emulsão estável por pelo menos 24h. É considerada estável a emulsão que, durante um período mínimo de 24h, não apresente variação significativa do tamanho de gota e nem decantação. Para a análise das DTG, foram usadas duas emulsões, uma emulsão com 30% em volume de água e outra com 40% em volume de água. O resultado da microscopia da emulsão com 30% em volume de água é mostrado na Figura 10 e Figura 11.

Figura 10 – Micrografia da emulsão de 30% em volume de água

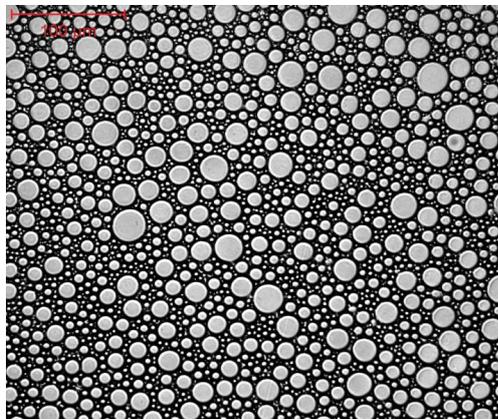
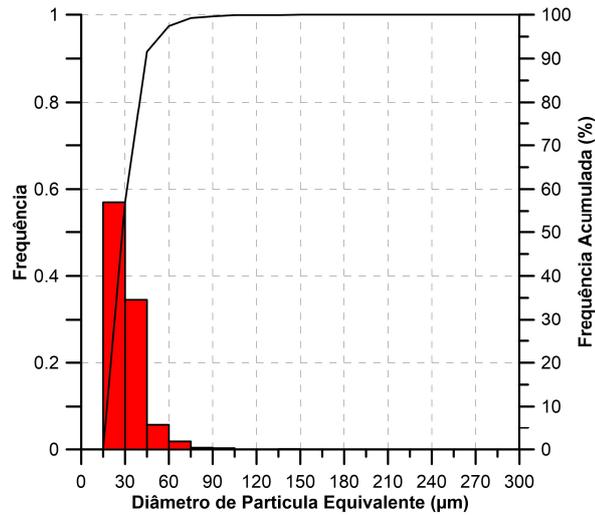


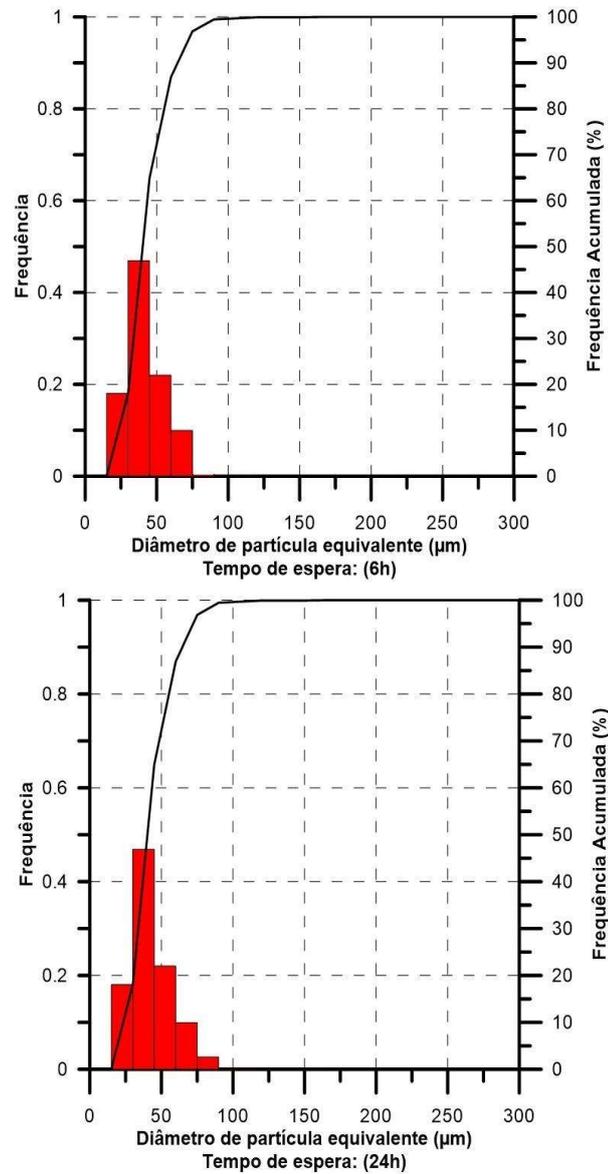
Figura 11 – Distribuição de tamanho de gota: 30% em volume de água



A Figura 10 mostra a microscopia da emulsão e a DTG é mostrada na Figura 11. O primeiro histograma de tamanho de gota foi feito depois de 1h de repouso da emulsão. A imagem do histograma da Figura 11 teve uma média de tamanho de gota de 28,03 µm de diâmetro a 25°C.

Analisando a DTG por 6 h, não foi possível ver mudanças significativas no tamanho médio de gota, então foram feitos novos histogramas para um período de 24h e depois por 48h.

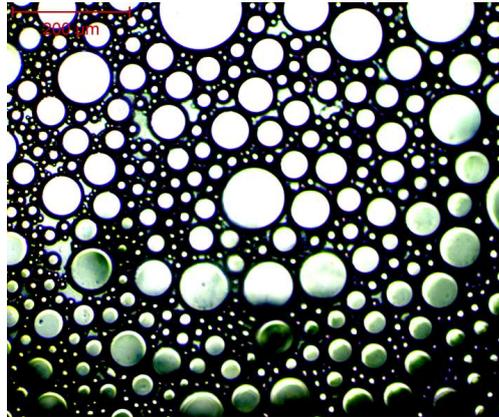
Figura 12 – Evolução do tamanho de gota (30% de volume): 6h e 24h



Analisando as DTG de 6h e 24h da Figura 12, o maior tamanho de gota é observado depois de 24h, com valor de 37,07 μm . As emulsões foram consideradas estáveis por um tempo mínimo de 24h, depois de 48h foi observada decantação.

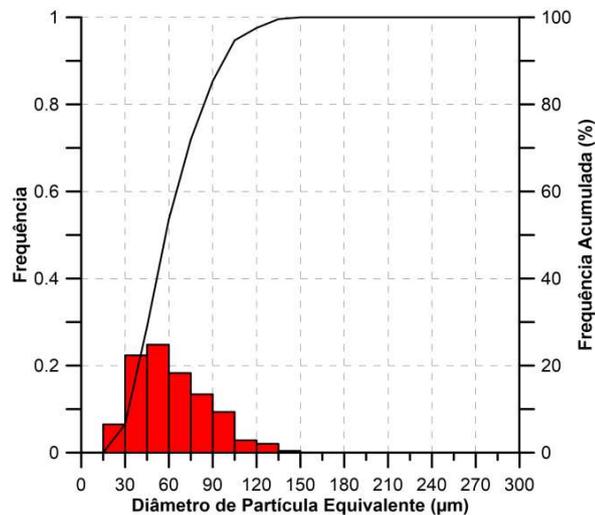
Uma nova emulsão com 40% em volume de água foi feita, cuja microscopia e seu histograma são mostrados na Figura 13 e Figura 14.

Figura 13 – Micrografia da emulsão 40% de volume de água



A imagem obtida da Figura 13 tem uma fração de água maior, a hipótese de que mais água tenha gerado um tamanho médio de gota maior. A análise da DTG mostrada na Figura 14 tem um tamanho de gota médio de 58,81 μm , superior à média de distribuição para a emulsão com 30% em volume de água (Figura 11).

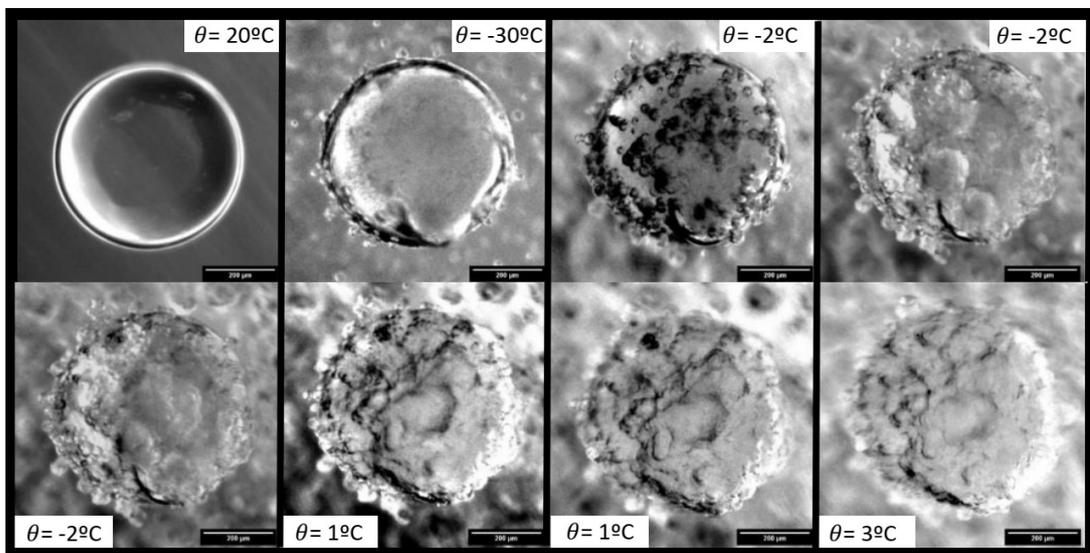
Figura 14 – Distribuição de tamanho de gota: 40% de volume de água



A emulsão com 40% em volume de água foi observada durante o mesmo tempo que a emulsão de 30%, feitas com as mesmas quantidades de surfactante e agitadas durante o mesmo tempo e intensidade. Depois de 24h, não foram encontradas mudanças significativas que mostrassem evidências da separação da fase aquosa e oleosa em nenhuma das emulsões.

Com a finalidade de verificar a confiabilidade das emulsões em formar hidrato, foram feitos testes para verificar a presença de cristais de hidrato nas emulsões. A visualização por gota única (gota de água em ciclopentano), conhecida como *single drop*, é usada como modelo simplificado de uma emulsão de CP com um surfactante solúvel em óleo. Um protocolo de temperatura foi feito durante o ensaio com o objetivo de formar cristais de hidrato de ciclopentano. A mistura de ciclopentano e água da Figura 15 foi submetida a um choque térmico. O mesmo *subcooling* foi usado em todos os testes de formação de hidrato.

Figura 15 – Foto das gotas de hidrato de ciclopentano

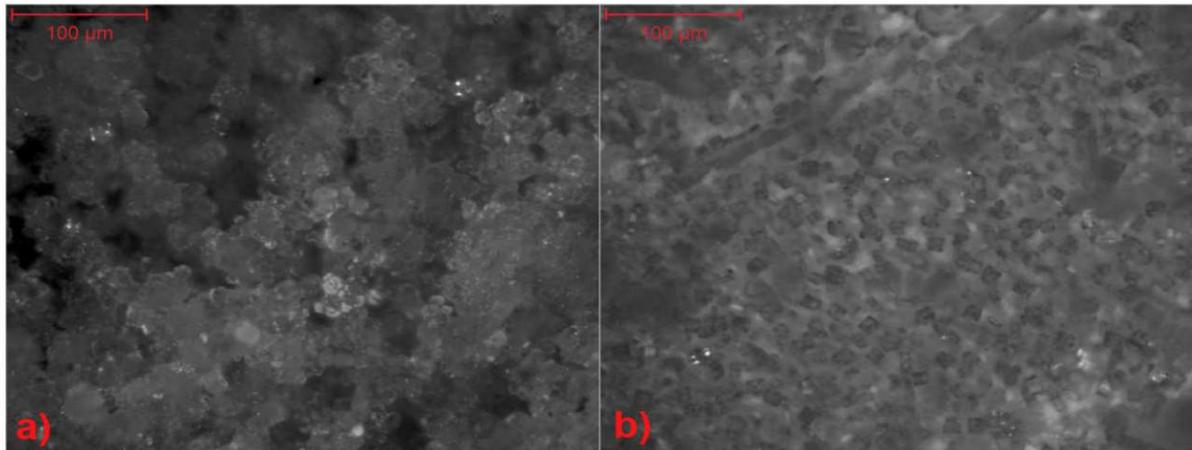


Fonte: Elaboração do autor da pesquisa (2021).

Como observado na Figura 15, a gota d'água em óleo (não-emulsionada) mantém uma interface entre fase aquosa e fase oleosa, o que facilita a formação de hidrato. A mesma interface de uma gota de água em óleo foi usada nas emulsões. Inicialmente, com a temperatura de -30 °C a mistura está congelada, com intervalos de tempo de 1 minuto a temperatura é ajustada para -2 °C. Na temperatura de -2 °C a mistura começa a descongelar, os pontos escurecidos aparecem devido a água do ambiente que se condensou. A gota que podemos observar de -2 °C até 3 °C, com estrutura porosa parecida com gelo foi considerada hidratada acima de 0 °C.

Após o teste em *single drop*, um teste mais complexo foi realizado. Na Figura 16, uma amostra da emulsão com 30% em volume de água foi usada para formar cristais de hidrato. Não foi feita a visualização de gota única. Espalhou-se a amostra na lâmina e observou-se a formação de cristais de hidrato.

Figura 16 – Diferença entre gelo e hidrato



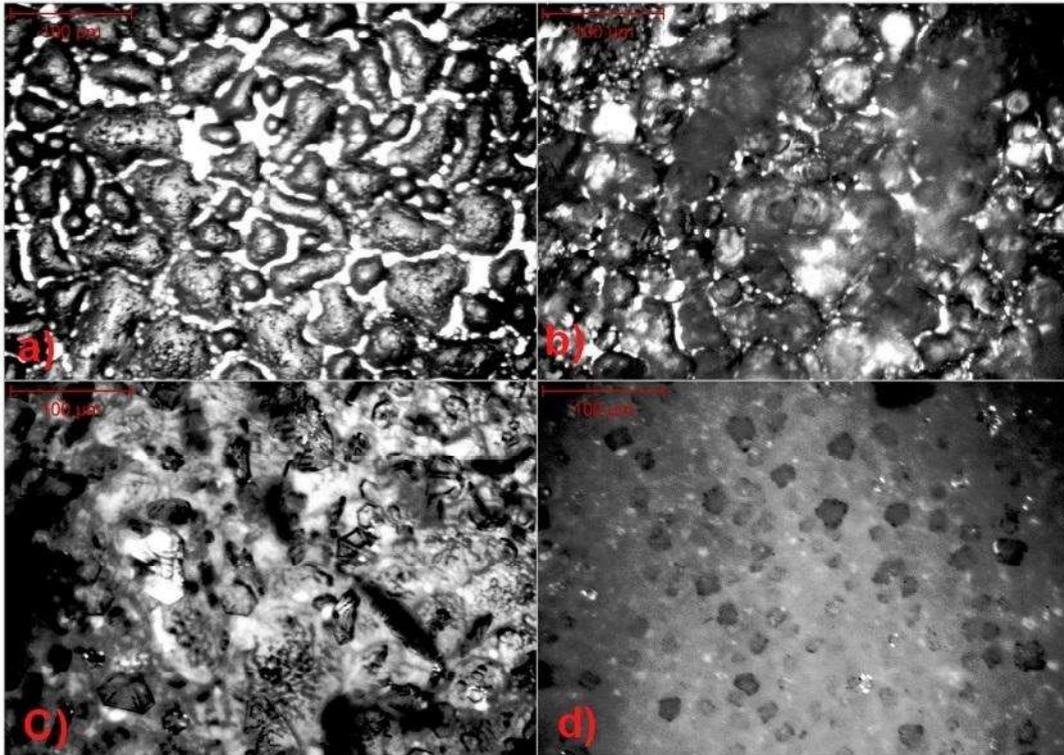
a) Gelo puro (-30°C); b) Pasta de hidrato de emulsões de ciclopentano, água e óleo mineral leve (1°C).

A Figura 16-a mostra a presença de gelo e a Figura 16-b, a de cristais de hidrato de ciclopentano. Ambas as imagens têm a formação de cristais. O gelo (Figura 16-a) forma uma estrutura contínua, na qual os cristais são unidos. Os cristais de hidrato (Figura 16-b) formam estruturas em forma de pequenos diamantes, mais espalhados do que os cristais de gelo.

O procedimento de choque térmico também foi registrado. A Figura 17 mostra as etapas do choque térmico: emulsão congelada (a); emulsão descongelando (b); cristais em formação (c); cristais de hidrato (d).

A imagem da Figura 16-a lembra a estrutura hexagonal do gelo conforme é possível encontrar em (SLOAN; KOH, 2008), representada com autorização de Durant and Durant (1962). Os cristais de hidrato de ciclopentano da Figura 16-b lembram a forma cônica dos cristais de hidrato encontrados por (KARANJKAR; LEE; MORRIS, 2012). A ausência da micrografia de um cristal unitário de ciclopentano dificulta a comparação, porém, é atribuído a forma dos cristais e sua estrutura não aglomerada, como visto no gelo, a presença do Span 80, conforme foi estudado pelos autores.

Figura 17 – Processo de formação da pasta de hidrato de ciclopentano



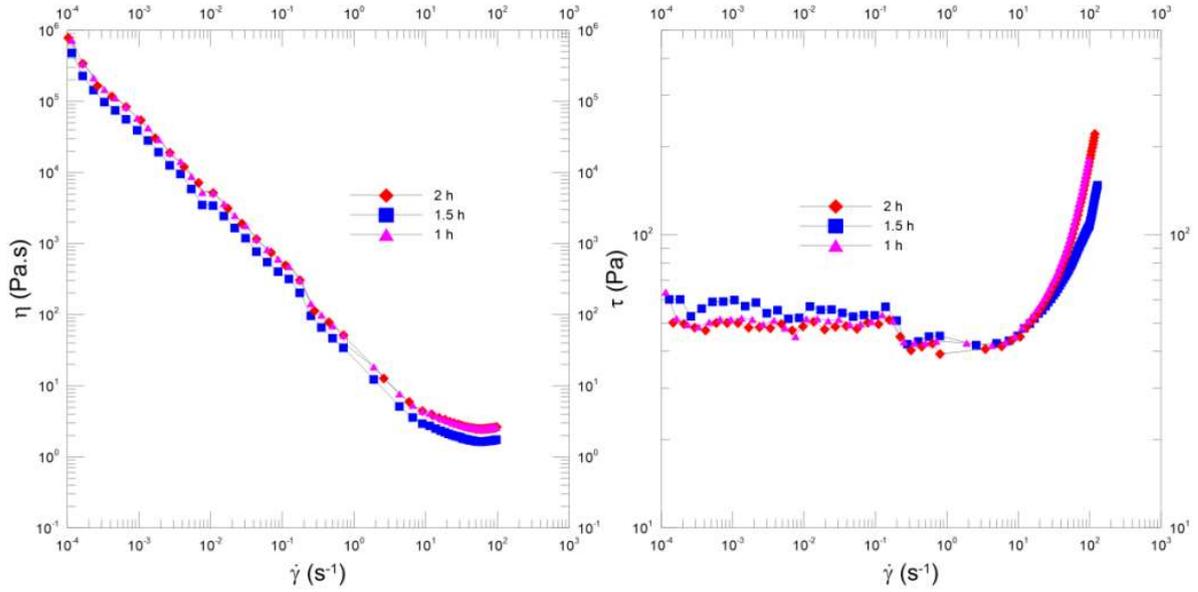
a) emulsão congelada (-30°C); b) emulsão descongelando (-20°C); c) gelo e cristais de hidrato (-2°C); d) hidrato de clatrato de ciclopentano (1 ° C).

Na Figura 17, em semelhança a Figura 15, uma amostra da emulsão entre placas de microscopia foi fotografada durante o processo de choque térmico, para avaliar o crescimento de cristais com a variação da temperatura. Na Figura 17-a temos a emulsão congelada a -30 °C. Depois a -20 °C (Figura 17-b), vemos manchas acinzentadas devido ao condensado sob as lâminas. À medida que a amostra é descongelada (Figura 17-c), vemos cristais de hidrato de ciclopentano que aparecem tomando forma. Por fim, na Figura 17-d, cristais da cor cinza, dos mais variados tamanhos aparecem em contraste com e emulsão na cor branca, conforme a pasta hidratada.

3.2 ANÁLISE REOLÓGICA

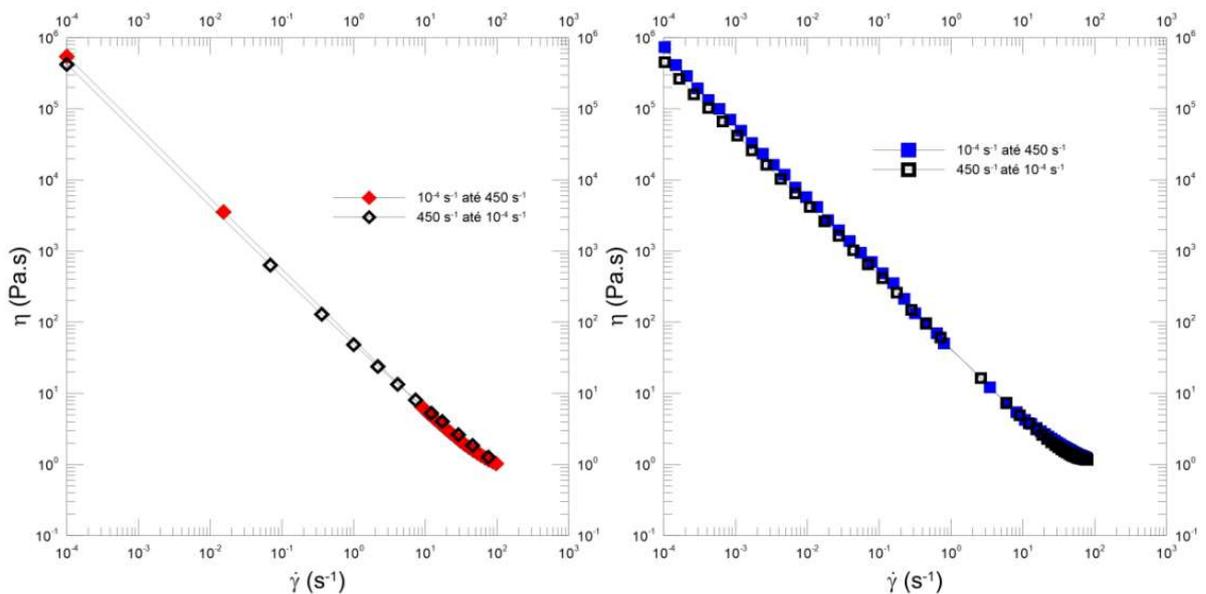
Os primeiros testes foram feitos com a emulsão de 30% em corte de volume de água. Foi dado um tempo de 30 minutos depois do choque térmico para formação completa da pasta de hidrato. As amostras usadas eram de 20 ml e sempre eram trocadas para o próximo teste. As primeiras *flow curves* foram feitas com um tempo de 1,5h, o suficiente para que as curvas estivessem todas em regime permanente (Figura 18).

Figura 18 – Curvas de fluxo em regime permanente



Na Figura 18, vemos as curvas de fluxo feitas. É dado o intervalo de tempo necessário para as curvas atingirem o regime permanente, antes de mudar a taxa de cisalhamento. O incremento de taxa usado foi do tipo *step*. Para as curvas de 1,5h, foi dado um incremento de taxa a cada 9s, tempo necessário para as curvas atingirem o regime permanente.

Figura 19 – Curvas de fluxo, controle de tensão e de taxa de cisalhamento

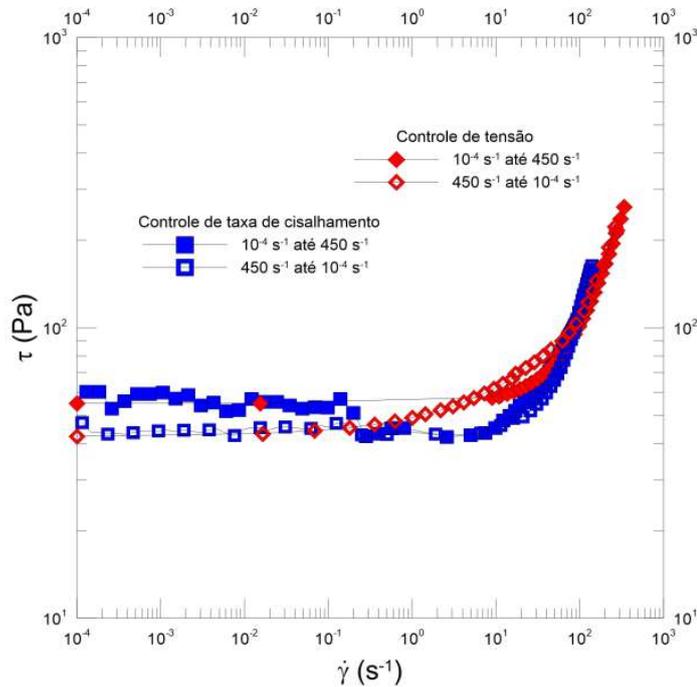


Na Figura 19, à esquerda, os dados em vermelho mostram uma curva de fluxo com controle de tensão. À direita, os dados em azul mostram uma curva de fluxo com controle de taxa e cisalhamento. O teste com controle de taxa mostrou ser melhor para abranger mais pontos. O teste com controle de tensão obteve um comportamento menos aleatório, pois reômetro é do tipo controle de tensão. Foi observado um nível de viscosidade parecido para as duas formas de controle.

Ainda na Figura 19, é possível ver testes com dados na cor preta, indicando uma curva de fluxo feita com taxa decrescente, depois da primeira *flow curve* ter sido feita (ida-e-volta). O teste decrescente é usado para demonstrar a capacidade de reestruturação do material.

Na Figura 20, com a tensão no lugar da viscosidade, vemos curvas de fluxo de ida-e-volta, assim como na Figura 19, percebemos com mais riqueza de detalhes os valores de tensão.

Figura 20 – Análise de reconstrução dos hidratos de CP através de uma curva de fluxo ascendente e descendente



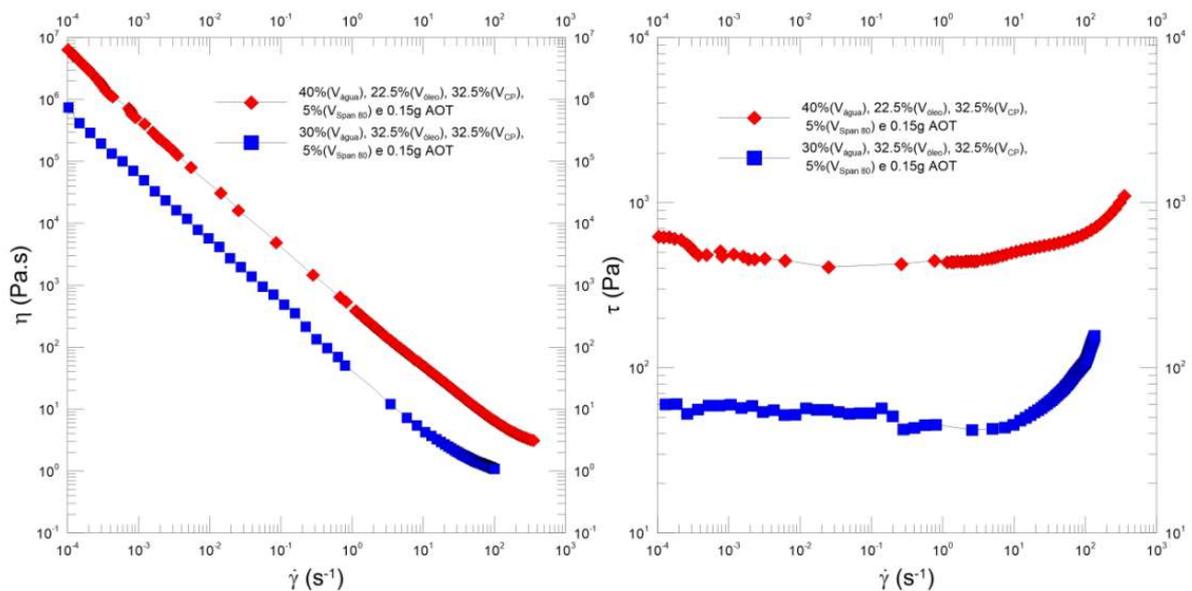
Ao contrário do que é possível observar na Figura 19, na Figura 20, quando se realizou um segundo teste decrescente de curva de fluxo (ida-e-volta), foi visto que há uma pequena queda na tensão do material, que é difícil perceber olhando somente para a Figura 19. A hipótese inicial é de reestruturação parcial do material. Autores como Zylyftari, Ahuja e Morris também

investigaram a reconstrução de hidratos, usando curvas de fluxo com um tempo de ida-e-volta menores e chegaram a conclusão de que o material é não tixotrópico.

Os próximos testes tiveram o objetivo de determinar o *yield stress* do material. As curvas feitas estiveram em regime permanente, conforme determinado na Figura 18. As emulsões na Tabela 1 e Tabela 2 foram usadas e comparadas.

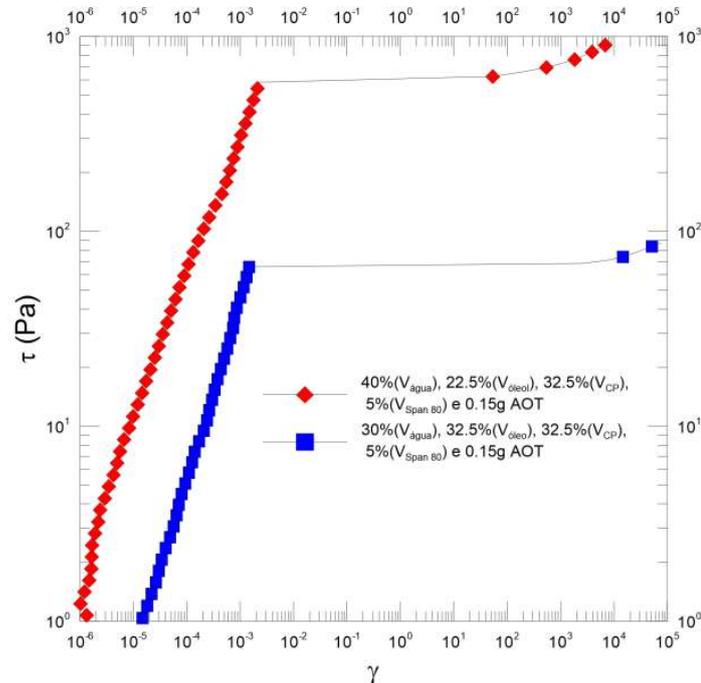
Na Figura 21, comparando as pastas de hidrato, foi possível ver um grande aumento na viscosidade e na tensão de escoamento na pasta com 40% de água. Conforme esperado, com mais água disponível na emulsão, maior é a quantidade de hidrato na pasta. É possível perceber que as curvas tem um comportamento mais aleatório, com pequenos picos e vales. Esse comportamento é atribuído a instabilidades geradas pela geometria de palhetas, porém, também é esperado que o material, ao quebrar suas estruturas pode ter quedas na viscosidade e tensão. As duas hipóteses são consideradas, mas o fato do reômetro usar o controle da taxa para realizar as curvas é mais provável e pode explicar a dificuldade em fazer medições em taxas pequenas (10^{-4}s^{-1}).

Figura 21 – Curva de fluxo das pastas de hidrato com 30% e 40% de volume de água



Fonte: Elaboração do autor com dados da pesquisa (2021).

Figura 22 – Teste de deformação das pastas de hidrato com 30% e 40% de volume de água



Na Figura 22, com a curva de tensão e deformação, podemos ver a tensão de ruptura do material quando submetido a uma rampa de tensão. A emulsão de 30% em volume de água teve um valor de tensão limite de 69 Pa e a emulsão com 40% em volume de água obteve 597 Pa.

Com os resultados disponíveis, o modelo de Herschel-Bulkley apresentou um bom ajuste de dados (Tabela 3) usando os valores de tensão de escoamento obtidos da Figura 22 e os dados da *flow curve* da Figura 21. Os coeficientes foram calculados pelo método dos mínimos quadrados. O valor de tensão limite de escoamento em *flow curves* obtidas com controle de taxa de cisalhamento são menos confiáveis que aquelas feitas com controle de tensão, por isso, o teste com imposição de uma rampa de tensão foi escolhido.

Tabela 3 – Ajuste de dados medidos ao modelo de Herschel-Bulkley

Corte de água	Tensão Limite de Escoamento (Pa)	k	n	R ²	Modelo de fluido
30%	69	0,72	0,85	0,990	Herschel-Bulkley
40%	597	1,12	0,73	0,980	Herschel-Bulkley

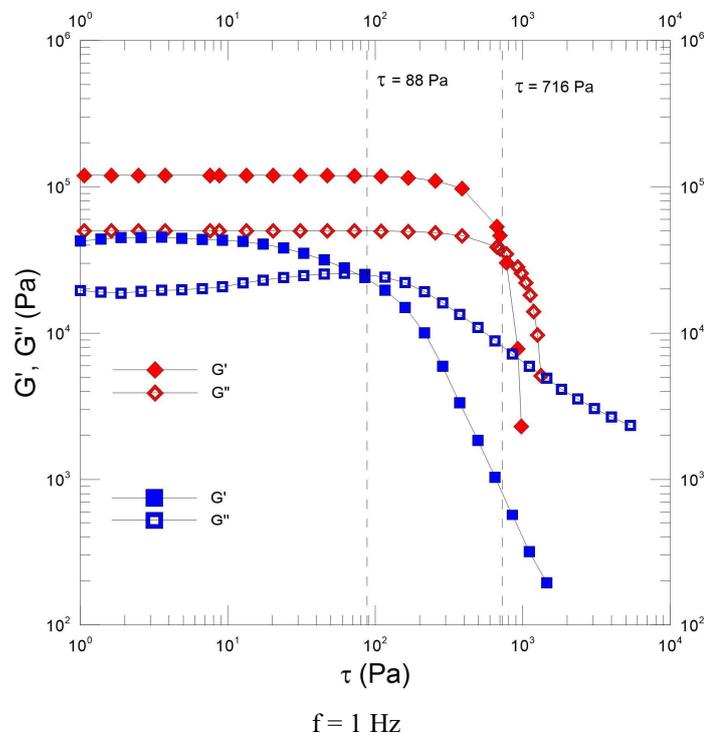
Fonte: Elaboração do autor com dados da pesquisa (2021).

A medição do *yeild stress* do material também foi feita por Ahuja e outros autores (2015), que obtiveram valores de tensão de escoamento maiores do que as medidas nas pastas de hidrato de

ciclopentano desse trabalho, as diferenças iniciais encontradas podem ser decorrentes do deslizamento, em inglês *wall slip*. No entanto, de acordo com os testes de Zylyftari (2015), podemos ver que a conversão de água em hidrato também influencia no *yield stress* do material. É provável que ao utilizar o copo liso para realizar os testes algum efeito de deslizamento possa aparecer, mas não foi abordado no presente trabalho a quantidade de água consumida para formar hidrato, o que deixa uma dúvida sobre a primeira hipótese. É esperado com o tempo de descanso, depois do choque térmico, que a maior parte d'água seja consumida, mas ainda assim seria interessante que haver um controle sobre a água convertida em hidrato para fazer comparações sobre os valores de tensão de escoamento.

Testes oscilatórios também foram feitos para determinar o valor de tensão de limite de escoamento. O módulo elástico G' e o módulo viscoso G'' foram medidos realizando-se varreduras de frequência, deformação e tensão. Para os testes oscilatórios, foram usadas as mesmas emulsões dos testes rotacionais, conforme mostrado nas Tabelas 1 e 2.

Figura 23 – Varredura de tensão, em azul a emulsão com 30% em volume de água e em vermelho a emulsão de 40% em volume de água

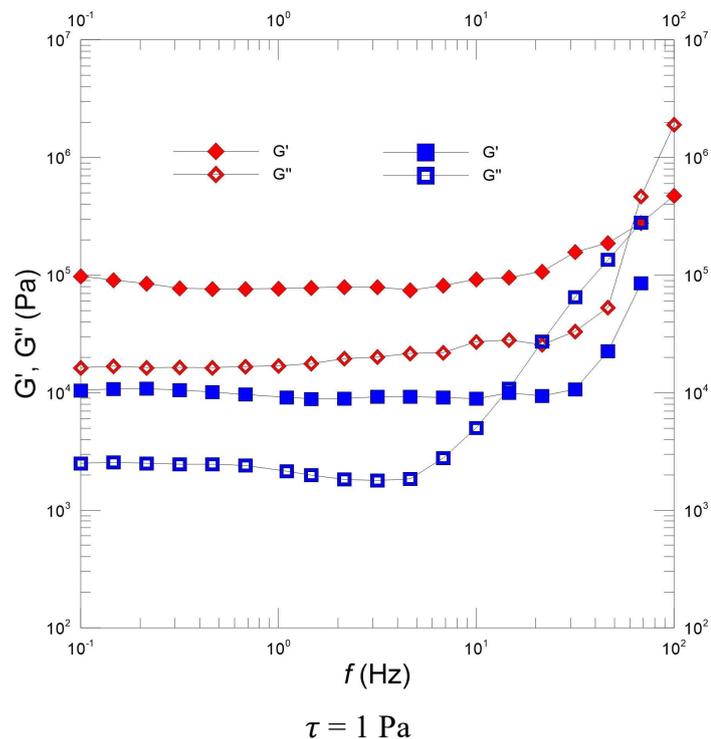


Como pode ser observado, na Figura 23, as concentrações de 30% (em azul) e 40% (em vermelho) em volume de água apresentaram módulo elástico maior que o módulo viscoso. A

emulsão de 40% mostrou-se mais rígida que a emulsão de 30%, que era mais pastosa. Os valores de tensão encontrados nos testes oscilatórios foram maiores que os registrados em testes anteriores, conforme foi possível observar na Figura 23.

Uma varredura de frequência também foi realizada. A varredura de frequência da Figura 24 confirma a predominância do módulo elástico sobre o módulo viscoso.

Figura 24 – Varredura de frequência: em vermelho 40% em volume de água, em azul 30% em volume de água



Testes oscilatórios adicionais foram efetuados e a dependência da tensão e da deformação com a frequência é verificada. Foram realizadas varreduras de tensão e deformação, conforme a Figura 25 e a Figura 26. As frequências usadas foram: 0,5 Hz, 1 Hz, 2 Hz e 5 Hz.

Para ambas as emulsões, podemos definir que o comportamento dos ensaios oscilatórios mostrou dependência entre os módulos viscoso e elástico, com a frequência imposta ao reômetro. A tensão é mais sensível à frequência do que a deformação, ao mesmo tempo que o ponto de encontro entre G' e G'' tende a ser crescente com o aumento da frequência, no teste de varredura de tensão. A deformação parece não variar com a frequência, portanto, deve ser menos sensível.

O aumento dos módulos G' e G'' com a frequência é atribuído a uma maior taxa de deformação imposta por frequências mais altas, que incrementa os valores dos módulos de elasticidade e viscosidade durante a varredura de tensão, enquanto que para a varredura de deformação, as curvas são interrompidas pois o reômetro não aumenta a amplitude de deformação, possivelmente devido a sua dificuldade de controlar uma grande deformação em tempos curtos, veja Alicke (2013).

Além disso, os testes de varredura de deformação das Figuras 25 e 26, quando comparado a Figura 22, apresentam algumas inconsistências. Embora os níveis de deformação da emulsão de 40% em volume de água estejam parecidos, a emulsão com 30% em volume de água tem uma deformação muito maior na varredura de deformação (Figura 26) do que no teste de rampa de tensão (Figura 22). É possível ver que os valores de G' e G'' perdem sua linearidade na emulsão com 30% de água antes de se cruzarem, tendo um comportamento menos constante do que a emulsão de 40%, a hipótese de que a pasta de hidrato não esteja no regime elástico quando ocorre queda dos módulos de G' e G'' , essa afirmação sugere que o valor de tensão de escoamento encontrada no teste oscilatório da emulsão de 30% em volume de água possa não ser tão confiável, porém os níveis de deformação entre os testes (Figura 22 e 26) se aproximam. Diferenças assim não foram encontradas na emulsão de 40% de volume de água, que apresentou níveis tensão e deformação parecidas. A queda dos módulos viscoso e elástico na emulsão de 30% de volume de água precisam de mais investigação e no momento é um obstáculo sem resposta.

Figura 25 – G' e G'' ao longo de deformações e tensões oscilatórias para quatro frequências diferentes – 30% em volume de água

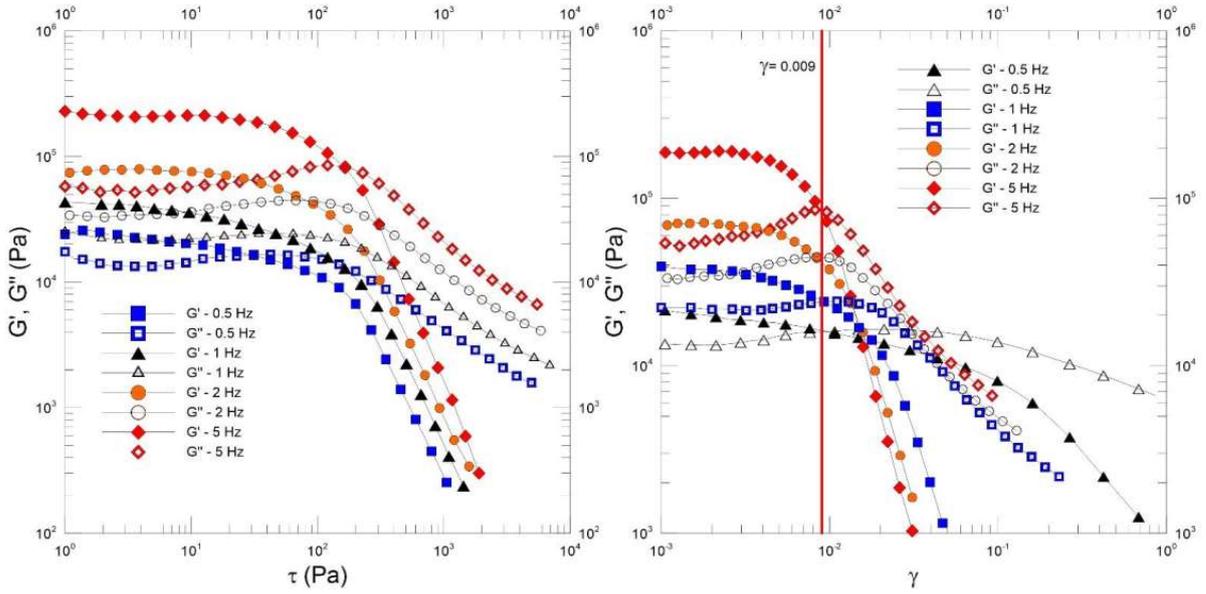


Figura 26 – G' e G'' ao longo de deformações e tensões oscilatórias para quatro frequências diferentes – 40% em volume de água

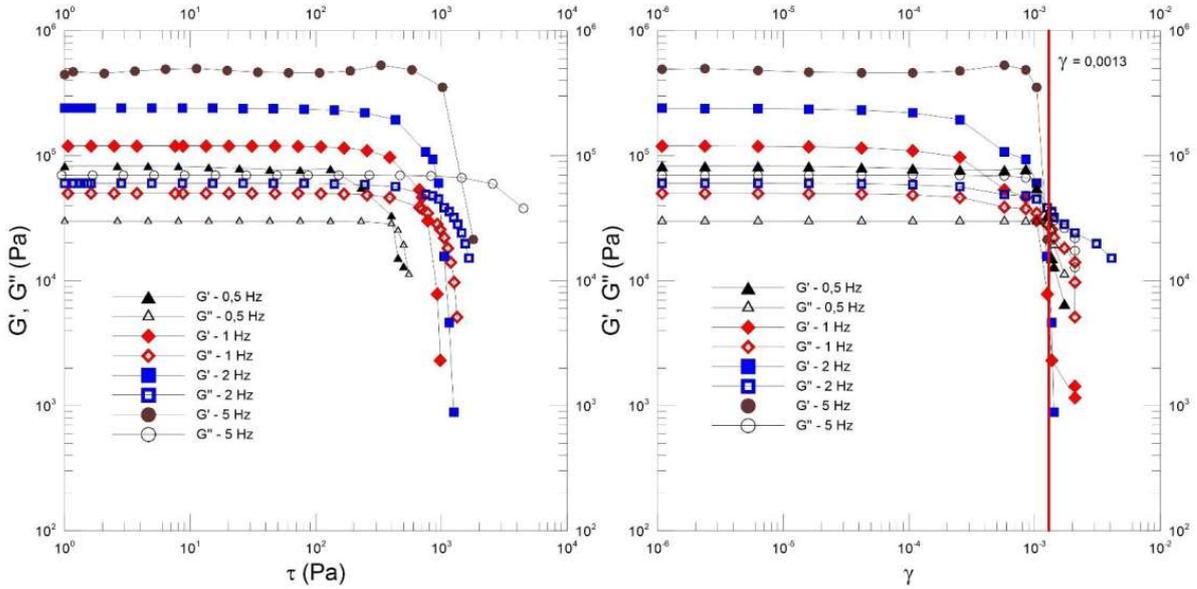
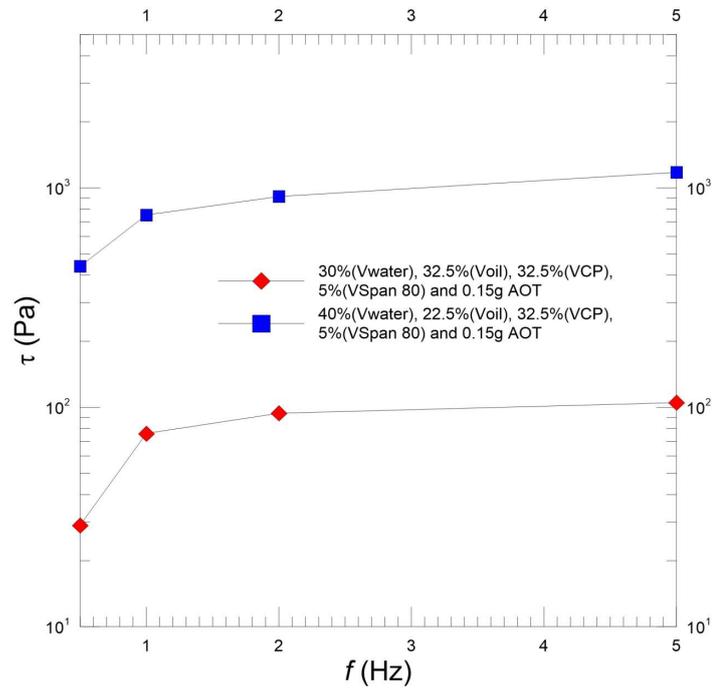
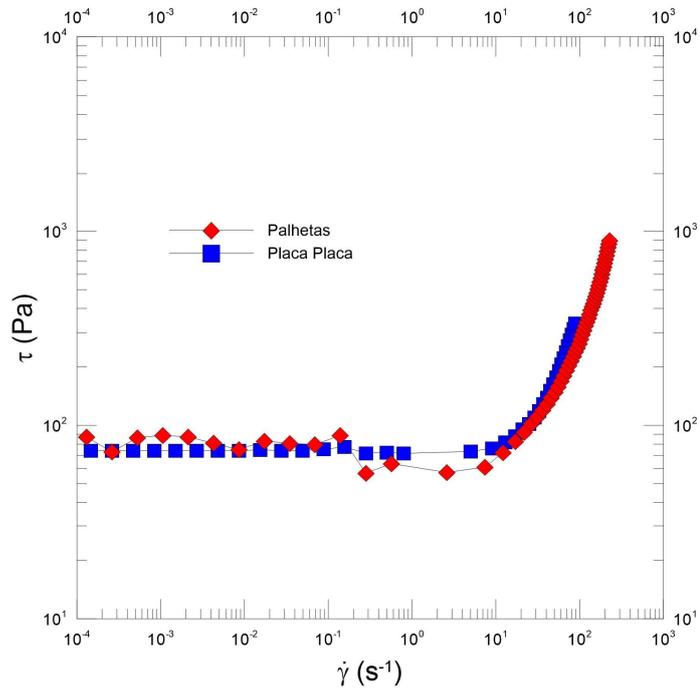


Figura 27 – Tensão crítica em função da frequência



Na Figura 27, vemos a tensão crítica ($G'/G'' = 1$), plotada em função da frequência em que cada teste foi feito para as duas emulsões. As duas curvas cresceram devagar conforme a frequência aumentava, tendendo a um valor assintótico. Foram plotados somente quatro pontos para formar a curva da Figura 27, então não é possível dizer o que ocorre depois de 5Hz. Também não há como saber em detalhes o que acontece nos intervalos de cada ponto.

Figura 28 – Curva de fluxo da emulsão com 30% em volume de água com geometria placa-placa e palheta



Os testes oscilatórios foram feitos com a geometria placa-placa ranhurada e *gap* de 0,5mm. Para buscar alguma inconsistência gerada pelo uso de geometrias diferentes, outra curva de fluxo foi desenvolvida.

Os testes da Figura 28 foram feitos com uma emulsão de 30% em volume de água. A geometria de palhetas gerou mais instabilidades, ao passo que a geometria placa-placa ofereceu bons resultados em baixas taxas.

4 COMENTÁRIOS FINAIS

O presente trabalho refere-se ao estudo de materiais viscoelastoplásticos. O fluido utilizado neste trabalho foi composto de ciclopentano, água e óleo mineral leve emulsionado com AOT e Span 80. A emulsão foi submetida a um choque térmico para formar pastas de hidrato para posterior análise reológica. Foram efetuados testes para frações de 30% e 40% de água. Para todas as emulsões, foram estudados o *yield stress* τ_0 das pastas e o módulo de armazenamento G' e de dissipação G'' . Por fim, as pastas foram classificadas em relação a sua plasticidade e viscoelasticidade.

A aplicação de choques térmicos mostrou-se eficiente durante os testes para a formação de hidratos, sem a necessidade de interferência externa, por promover a formação mais controlada das pastas de hidrato.

A utilização de AOT para emulsionar e estabilizar o ciclopentano, a água e o óleo mineral leve obteve bons resultados, sendo capaz de emulsionar a mistura com diferentes frações de água. A rotação e a adição de surfactantes na quantidade certa pôde criar uma emulsão estável por um longo período de tempo. Embora o AOT seja um surfactante, a massa de hidrato apresentou um estado sólido, que não é viável para análise reológica. O emprego do Span 80 ajudou a dar consistência mais pastosa ao hidrato formado, evitando a aglomeração dos cristais.

Foram realizadas emulsões de 30% e 40% de volume de água (Tabela 1 e Tabela 2). Notou-se que o volume de água teve efeito sobre as pastas e emulsões formadas. Quanto maior a quantidade de água disponível, maior o aumento de viscosidade e da tensão limite de escoamento.

A microscopia das emulsões apresentou bons resultados em relação à estabilidade das emulsões e à detecção de cristais de hidrato, porém o estudo da morfologia dos cristais requer testes mais bem elaborados para melhor visualização.

A aplicação de um tempo de descanso para formação das pastas de hidrato foi necessária, para que a água na emulsão seja consumida, além disso, um tempo mínimo para cada teste foi observado para evitar efeitos elásticos da pasta durante o teste. Os testes em *loop* com as curvas de escoamento relevaram um pouco de irreversibilidade das pastas, uma reestruturação parcial do material.

Os testes oscilatórios apresentaram valores de módulo elástico superiores aos de módulo viscoso, lembrando o comportamento de um sólido viscoelástico. Além disso, os testes com varredura de tensão mostraram uma dependência maior de G' e G'' com a mudança da frequência.

A geometria usada nos testes oscilatórios foi diferente da dos testes rotacionais. O teste com a geometria placa-placa, ao ser comparado com o *vane*, apresentou boa repetibilidade. A geometria placa-placa ranhurada não foi muito explorada, porém é possível perceber que teve bom desempenho em baixas taxas e alta viscosidade. O fator negativo é que os testes feitos em altas rotações tendem a jogar material fora da área de contato das placas.

Em relação ao reômetro rotativo, seguem as sugestões: utilizar geometria de *Taylor Couette* e de Palhetas, com a geometria e o copo ranhurados, para verificar a possibilidade de deslizamento na parede do copo liso; efetuar testes de formação de pasta de hidrato usando o choque térmico com temperaturas mais próximas de 0°C e verificar o impacto que ocorre na formação de cristais de hidrato; verificar a influência da taxa de cisalhamento constante na formação de pastas de hidrato durante o tempo de espera, logo após o choque térmico.

Em relação às emulsões de ciclopentano, sugere-se fazer emulsões com frações de água menores usando-se outros tipos de surfactantes não iônicos e aniônicos. Por fim, para visualização no microscópio, uma objetiva de maior abertura poderia ser usada, para tirar fotos com maior resolução, com canhões de luzes auxiliares.

REFERÊNCIAS

- ALICKE, ALEXANDRA ARAUJO. **LAOS Rheological Characterization of an ElastoViscoplastic Material** / Alexandra Araujo Alicke; advisor: Paulo Roberto de Souza Mendes, 2013.
- AHUJA, A.; ZYLYFTARI, G.; MORRIS, J. F. Yield stress measurements of cyclopentane hydrate slurry. **Journal of non-Newtonian fluid mechanics**, v. 220, p. 116–125, 2015.
- AUSTVIK, T.; XIAOYUN, L.; GJERTSEN, L. H. Hydrate plug properties: Formation and removal of plugs. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GAS HYDRATES, 3., 2006, Salt Lake City. **Annals of the New York Academy of Sciences** 200, v. 912, p. 294-393, 2006.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F., WALTERS, K. **Introduction to Rheology**. [S.l.]: Elsevier, v.3, 1993.
- CHANG, C; BOGER, D. V.; NGUYEN, Q. D. The yielding of waxy crude oils. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 1551–1559, 1998.
- CHARIN, R. M. AND SUM, A. K. Steady-state and transient studies of gas hydrates formation in non-emulsifying oil systems. **Energy Fuels**, 31:2548-2556, 2017.
- COELHO, Icaro. **Caracterização reológica de soluções de hidratos de tetrahidrofurano**. 2021. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2021.
- COLOMBEL, E. *et al.* Discussion of agglomeration mechanisms between hydrate particles in water in oil emulsions. **Oil & gas science and technology**, v. 64, n. 5, p. 629–636, 2009.
- CYCLOPENTANE. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/cyclopentane7013287923>. Acesso em: 5 jan. 2022.
- DELGADO-LINARES, J. G. *et al.* Model water-in-oil emulsions for gas hydrate studies in oil continuous systems. **Energy & fuels: an American Chemical Society journal**, v. 27, n. 8, p. 4564–4573, 2012.
- DIOCTYL sulfosuccinate sodium salt. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/323586>. Acesso em: 5 jan. 2022.
- HERSCHEL, W. H.; BULKLEY, R. Konsistenzmessungen von gummi-benzollosungen. **Kolloid Zeitschrift**, v. 39, p. 291–300, 1926.
- KARAASLAN, U.; PARLAKTUNA, M. Surfactants as hydrate promoters? **Energy & fuels: an American Chemical Society journal**, v. 14, n. 5, p. 1103–1107, 2000.
- KARANJKAR, P. U. *et al.* Rheology of cyclopentane hydrate slurry in a model oil-continuous emulsion. **Rheologica acta**, v. 55, n. 3, p. 235–243, 2016.

KARANJKAR, P. U.; LEE, J. W.; MORRIS, J. F. Surfactant Effects on Hydrate Crystallization at the Water-Oil Interface: Hollow Conical Crystals. **Crystal Growth and Design**, v. 12, p. 3817-3824, 2012.

KHURANA, M.; YIN, Z.; LINGA, P. A review of clathrate hydrate nucleation. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 5, n. 12, p. 11176–11203, 2017.

LEE, J.; KIM, K.-S.; SEO, Y. Thermodynamic, structural, and kinetic studies of cyclopentane + CO₂ hydrates: Applications for desalination and CO₂ capture. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 375, n. 121974, p. 121974, 2019.

LI, F. *et al.* Promotion effect of graphite on cyclopentane hydrate based desalination. **Desalination**, v. 445, p. 197–203, 2018.

MULLIN, J.W., *Crystallization, 3rd Edition*, Butterworth-Heinmann, Oxford, U.K, 1993.

PEIXINHO, J. *et al.* Rheology of hydrate forming emulsions. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 26, n. 14, p. 11699–11704, 2010.

PEIXINHO, J.; AGEORGES, V.; DUCHEMIN, B. Growth of clathrate hydrates from water drops in cyclopentane. **Energy & fuels: an American Chemical Society journal**, v. 32, n. 3, p. 2693–2698, 2018.

RABINOWITSCH, B. Über die Viskosität und Elastizität von Solen. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, Frankfurt am Main, Germany, v. 145A, n. 1, p. 1-26, 1929.

RIPMEESTER, J. A. *et al.* A new clathrate hydrate structure. **Nature**, v. 325, n. 6100, p. 135–136, 1987.

RODRIGUES, R. K.; NACCACHE, M. F.; MENDES, P. R. S. Effect of cyclopentane hydrates on the stability of dodac and aot structures. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 36, n. 4, p. 1727–1738, 2019.

SILVA, P. H. L. *et al.* Rheology of Tetrahydrofuran Hydrate Slurries. **Energy Fuels**, v. 31, p. 14385-14392, 2017.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3. ed. CRC Boca Raton: Press Taylor & Francis Group, 2008.

SPAN® 80. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigma/s6760>. Acesso em: 5 jan. 2022.

SHIAU, BOY-JIER; SABATINI, DAVID A.; HARWELL, JEFFREY H. **Solubilization and Microemulsification of Chlorinated Solvents using direct food additive (edible) surfactants**. *Ground Water*. v. 32. Estados Unidos. n. 4, p. 561-569, 1994.

TARCHA, B. A. *et al.* Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils. **Appl. Rheol.**, v. 54, p. 479–499, 2015.

TOHIDI, B. *et al.* Equilibrium data and thermodynamic modelling of cyclohexane gas hydrates. **Chemical engineering science**, v. 51, n. 1, p. 159–163, 1996.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO. **Conjunto óptico**. Vitória: Ufes/Cnpq, 2019.

ZHENG, J. *et al.* Progress and trends in hydrate-based desalination (HBD) technology: A review. **Chinese journal of chemical engineering**, v. 27, n. 9, p. 2037–2043, 2019.

ZYLYFTARI, G.; AHUJA, A.; MORRIS, J. F. Modeling oilfield emulsions: Comparison of cyclopentane hydrate and ice. **Energy & fuels: an American Chemical Society journal**, v. 29, n. 10, p. 6286–6295, 2015.

ZYLYFTARI, G.; AHUJA, A.; MORRIS, J. F. Nucleation of cyclopentane hydrate by ice studied by morphology and rheology. **Chemical engineering science**, v. 116, p. 497–507, 2014.

ZYLYFTARI, G.; LEE, J. W.; MORRIS, J. F. Salt effects on thermodynamic and rheological properties of hydrate forming emulsions. **Chemical engineering science**, v. 95, p. 148–160, 2013.