



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

ICARO COELHO

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SOLUÇÕES DE HIDRATOS DE
TETRAHIDROFURANO**

Vitória

2022

ICARO COELHO

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SOLUÇÕES DE HIDRATOS DE
TETRAHIDROFURANO**

Versão original

Dissertação apresentada ao Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Dinâmica dos Fluidos.

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares

Coorientador: Prof. Dr. Roney Leon Thompson

Vitória

2022

Ficha catalográfica



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

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SOLUÇÕES DE HIDRATOS DE TETRAHIDROFURANO

ICARO COELHO

COMISSÃO EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Roney Leon Thompson
Co-orientador (PEM-COPPE/UFRJ)

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

Prof. Dr. Fabio de Assis/Ressel Pereira
Examinador Externo (PPGEN/UFES)

Prof. Dr. Cezar Otaviano Ribeiro Negrão
Examinador Externo (PPGEM-UTFPR)

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), 18 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 19/02/2022 às 11:04

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/363796?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 20/02/2022 às 08:02

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/363847?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 22/02/2022 às 14:12

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/365355?tipoArquivo=O>

Agradecimentos

Durante esses anos de mestrado, de muito trabalho, estudo e dedicação, trilhei uma trajetória de muitos desafios. Passei por momentos de alegrias e conquistas, mas também vivi dificuldades e incertezas. Nesse período tive o apoio de pessoas que foram essenciais para que essa trajetória se concretizasse. Dessa maneira, aqui deixo os meus profundos agradecimentos e em poucas palavras expresso o quanto fizeram por mim.

Agradeço primeiramente aos meus pais, Janecelia e Paulo, e ao meu irmão Caio por toda paciência, apoio e suporte necessários para que esse projeto fosse concluído. Gostaria de agradecer também à minha namorada, Ana Luiza, por me dar apoio moral, além de me ajudar nas correções ortográficas finais.

Agradeço também à FEST e Petrobrás pela oportunidade que me foi dada de participar do projeto no qual me baseei para realizar o presente trabalho, além do apoio financeiro que foi de grande importância nesse período.

Agradeço ao meu orientador Edson e ao meu coorientador Roney, pela paciência e pelos ensinamentos concedidos, que foram essenciais para a minha linha de pesquisa.

Finalmente agradeço aos meus colegas de laboratório Wesley, Kelvin e Guilherme pela camaradagem, apoio mútuo e companhia durante todo esse tempo de trabalho.

“Boa coisa faz, quem, podendo mandar, pede”

(Geraldo Fernandes Pignaton)

Resumo

COELHO, Icaro. **Título do trabalho:** subtítulo do trabalho. 2022. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Tecnológico Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2022

O presente trabalho tem como objetivo dissertar sobre os resultados adquiridos dos ensaios reológicos de amostras de hidratos de tetrahidrofurano com concentrações molares acima da saturação (1:17). Os procedimentos metodológicos fizeram parte também dos resultados preliminares, tendo em vista a influência do método de nucleação dos hidratos de THF nas características reológicas das amostras ensaiadas. Os procedimentos utilizados para induzir a formação dos hidratos de THF foram a perturbação mecânica e o subresfriamento, sendo o último responsável por resultados experimentais com maior grau de repetibilidade. As concentrações mássicas de THF iguais a 30, 35 e 40% foram utilizadas em ensaios de deformação no reômetro, utilizando geometria do tipo vane. O aumento da concentração de tetrahidrofurano da amostra apresentou correlação na redução da tensão limite de escoamento e do módulo de cisalhamento. As amostras de THF de concentração mássica iguais a 40% foram submetidas a curvas de escoamento, as quais foram observadas características de fluido afinante e viscoplasticidade. Os fatores principais de influência nas características reológicas dos hidratos foram a concentração mássica de THF, a taxa de cisalhamento durante a formação dos cristais de hidrato, a temperatura de subresfriamento e o intervalo de repouso após o protocolo de nucleação dos cristais.

Palavras-chaves: Hidratos. Tetrahidrofurano. Reologia. Viscoplasticidade

Abstract

COELHO, Icaro. **Título do trabalho:** subtítulo do trabalho. 2022. 73 f. Dissertation (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Tecnológico Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2022

The present work discusses the results obtained from rheometry of samples of tetrahydrofuran hydrates with molar concentrations above saturation (1:17). The methodological procedures were also part of the preliminary results because of the influence of the THF hydrates nucleation method in the rheological characteristics of the samples tested. The techniques used to induce the formation of THF hydrates were mechanical disturbance and subcooling, the latter responsible for experimental results with a higher degree of repeatability. The vane geometry was used for the deformation tests with the mass concentrations of THF equal to 30, 35, and 40%. The increased concentration of tetrahydrofuran in the sample showed a correlation in reducing the yield stress and shear modulus. The mass concentration of THF s equal to 40% were used to build flow curves, showing shear-thinning and viscoplasticity. The main factors influencing the rheological characteristics of the hydrates were the mass concentration of THF, the shear during the formation of hydrate crystals, the subcooling temperature, and the rest time after the crystal nucleation protocol.

Keywords: Hydrates. Tetrahydrofuran. Rheology. Viscoelasticity.

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Região típica do diagrama de fase de formação de hidrato entre o metano e água. | 19 |
| Figura 2 – Tipos de cavidades e estruturas intermoleculares que os hidratos podem se dispor. | 21 |
| Figura 3 – Fórmula química condensada linear da molécula de tetrahidrofurano. | 22 |
| Figura 4 – Diagrama de fases da mistura água e tetrahidrofurano desenvolvida pelo método DSC. "H(s)" representa a composição de hidratos, a "L" representa o estado líquido dos componentes, a "V" indica THF em estado de vapor e "H ₂ O(s)" indica presença de gelo. | 23 |
| Figura 5 – Ilustração didática exemplificando os comportamentos da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento em modelos de fluidos não-newtoniano puramente viscosos. | 24 |
| Figura 6 – Tensão de cisalhamento em função do tempo, durante a formação dos hidratos com a imposição de diferentes taxas de cisalhamento | 26 |
| Figura 7 – Viscosidade aparente medida a 5 e -10°C antes e após a formação dos hidratos, com a imposição de diferentes taxas de cisalhamento | 27 |
| Figura 8 – Ensaio de deformação realizado nas amostras de fluido perfurante puro e hidratos de THF com fluido perfurante, com diferentes tempos de repouso antes dos inícios dos ensaios | 28 |
| Figura 9 – Curva de escoamento decrescente de soluções de hidrato de THF de concentrações mássicas iguais a 30, 35 e 40% | 29 |
| Figura 10 – Reômetro Haake Mars III utilizado nos ensaios | 31 |
| Figura 11 – Representações ilustrativas fora de escala dos sistemas correspondente ao copo e a geometria <i>vane</i> , com as cotas das referências na Tabela 1 | 33 |
| Figura 12 – Exemplo de registro da viscosidade de uma solução de tetrahidrofurano e água durante a formação de hidratos em um reômetro rotacional, utilizando o método de perturbação mecânica para promover os primeiros cristais da amostra. | 36 |

| | |
|--|----|
| Figura 13 – Exemplo de registro da viscosidade de uma solução de tetrahidrofurano e água durante a formação de hidratos em um reômetro rotacional, utilizando-se o método de variação de temperatura para promover os primeiros cristais da amostra. | 37 |
| Figura 14 – Exemplo de registro da tensão de cisalhamento imposta pelo reômetro e as frequências de dados adquiridos distribuídos de forma linear e logarítmica. | 39 |
| Figura 15 – Três ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 30%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo A. | 43 |
| Figura 16 – Resultados dos três ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 30%, com hidratos promovidos pelo método tipo A. | 43 |
| Figura 17 – Três ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 30%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo B. | 44 |
| Figura 18 – Resultados dos três ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 30%, com hidratos promovidos pelo método tipo B. | 45 |
| Figura 19 – Quatro ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 30%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo C. | 46 |
| Figura 20 – Resultados dos quatro ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 30%, com hidratos promovidos pelo método tipo C. | 46 |
| Figura 21 – Resultados dos seis ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 30%, com hidratos promovidos pelo método tipo C, com diferentes tempos de repouso para cada amostra | 47 |
| Figura 22 – Quatro ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 35%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo C. | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 – Resultados dos quatro ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 35%, com hidratos promovidos pelo método tipo C. | 50 |
| Figura 24 – Quatro ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 40%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo C. | 51 |
| Figura 25 – Resultados dos quatro ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 40%, com hidratos promovidos pelo método tipo C. | 52 |
| Figura 26 – Comparação dos ensaios de deformação das diferentes concentrações das amostras de hidratos de THF | 53 |
| Figura 27 – Comparação dos módulos de cisalhamento das diferentes concentrações das amostras de hidratos de THF | 54 |
| Figura 28 – Imagens capturadas das amostras de hidratos de THF, dispostas no copo do reômetro após as realizações dos ensaios | 54 |
| Figura 29 – Dois ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 40%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo D. | 56 |
| Figura 30 – Resultados dos dois ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 40%, com hidratos promovidos pelo método tipo D. | 57 |
| Figura 31 – Ensaios de deformação realizados em amostras de hidratos de THF com concentrações mássica iguais a 40%, submetidas a diferentes taxas de cisalhamento durante a nucleação | 58 |
| Figura 32 – Valores das tensões limite de cisalhamento registradas nos ensaios ilustrados na Figura 31, em função de $\dot{\gamma}_f$ utilizada na promoção dos hidratos | 59 |
| Figura 33 – Taxas de cisalhamento registradas das amostras de hidratos de THF com concentrações mássica iguais a 40%, submetidas a diferentes tensões de cisalhamento constante. | 60 |
| Figura 34 – Comparação de duas flow curves e as médias das taxas de cisalhamento, registradas nos ensaios de tensão constante. | 62 |

| | |
|--|----|
| Figura 35 – Dois ensaios compostos por três rampas de deformação, realizados consecutivamente com intervalos de repouso de 600 segundos entre cada imposição de curva. As duas amostras dos ensaios são de hidrato de tetrahidrofurano de concentração mássica iguais a 40%. | 63 |
| Figura 36 – Resultados das deformações experimentadas pelas amostras, referentes aos ensaios de rampas de deformação consecutivas ilustradas na Figura 35. | 64 |
| Figura 37 – Resultados dos módulos de cisalhamento das amostras, referentes aos ensaios de rampas de deformação consecutivas ilustradas na Figura 35. | 65 |
| Figura 38 – Dois ensaios compostos por três <i>flow curves</i> controladas por $\dot{\gamma}$, realizados consecutivamente com intervalos de repouso de 600 segundos entre cada imposição de curva. As duas amostras dos ensaios são de hidrato de tetrahidrofurano de concentração mássica iguais a 40%. | 66 |
| Figura 39 – Resultados das deformações experimentadas pelas amostras, referentes aos ensaios de <i>flow curves</i> consecutivas ilustradas na Figura 38. | 67 |
| Figura 40 – Valores registrados da viscosidade das amostras, referentes aos ensaios de rampas de deformação consecutivas ilustradas na Figura 35. | 68 |
| Figura 41 – Valores registrados da viscosidade das amostras, referentes aos ensaios de <i>flow curves</i> consecutivas ilustradas na Figura 38 | 68 |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Dimensões e principais características da geometria utilizada nos ensaios reológicos presentes. | 33 |
| Tabela 2 – Classificação e características dos métodos da promoção dos hidratos de tetrahidrofurano. | 38 |
| Tabela 3 – Estatísticas presente nos ensaios de tensão constante, ilustrados na Figura 34 | 61 |

Lista de símbolos

| | |
|----------------------|---|
| η | Viscosidade |
| γ | Deformação |
| γ_o | Deformação limite de escoamento |
| τ | Tensão de cisalhamento |
| τ_o | Tensão limite de escoamento |
| $\dot{\gamma}$ | Taxa de cisalhamento |
| $\dot{\gamma}_f$ | Taxa de cisalhamento na promoção do hidrato |
| $\bar{\dot{\gamma}}$ | Média da taxa de cisalhamento |
| σ | Desvio padrão |

Sumário

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | Introdução | 18 |
| 1.1 | Motivação | 18 |
| 1.2 | Revisão Bibliográfica | 19 |
| 1.2.1 | Hidratos | 20 |
| 1.2.2 | Fluidos Viscoplasticos | 23 |
| 1.2.3 | Ensaio Reológico dos Hidratos de Ciclopentano e THF | 25 |
| 1.3 | Descrição do Problema | 29 |
| 2 | Abordagem Experimental | 30 |
| 2.1 | Descrição dos Equipamentos e das Amostras Utilizados | 30 |
| 2.2 | Nucleação dos Hidratos de Tetrahydrofurano | 34 |
| 2.3 | Características Gerais dos Ensaio Reológico | 38 |
| 2.4 | Avaliação dos Métodos de Nucleação dos Hidratos | 40 |
| 2.5 | Descrição dos Demais Ensaio Realizados | 40 |
| 3 | Resultados | 42 |
| 3.1 | Análise dos Métodos de Formação de Hidrato De THF | 42 |
| 3.2 | Análise das Concentrações de Tetrahydrofurano | 48 |
| 3.3 | Outras Caracterizações Reológica das Soluções de 40% de Tetrahydrofurano | 55 |
| 4 | Conclusão | 70 |
| | REFÊRENCIAS | 72 |

1 Introdução

O presente capítulo aborda três assuntos. A seção 1.1. trata da contextualização dos hidratos e a motivação dos estudos reológicos com esses fluidos. A seção 1.2. aborda uma revisão bibliográfica de trabalhos realizados sobre os hidratos e a reologia de hidratos considerados fluidos-modelos. Já na seção 1.3. descreve-se a caracterização do problema e os objetivos propostos.

1.1 Motivação

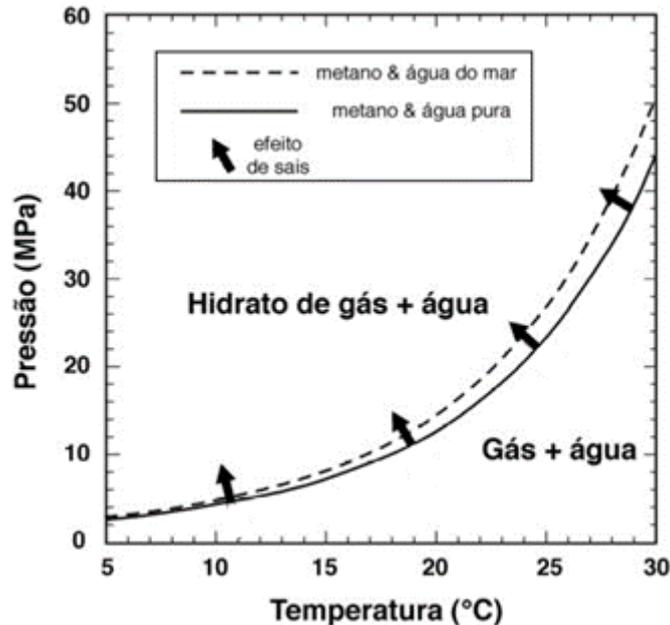
Diante da demanda mundial contemporânea no setor energético, o setor de extração de petróleo e gás está buscando cada vez mais a modernização de sua produção, por meio de recursos que possam otimizar seus processos, sofisticando a sua oferta e se adequando ao ambiente de competição de fontes de energia alternativa. Uma frente de estudos de modernização das linhas de produção se dá no âmbito da supervisão e garantia do escoamento do petróleo e gás extraídos em plataformas marítimas. A análise e o monitoramento do escoamento de petróleo e gás é de grande relevância nos estudos de viabilidade de produção em determinadas bacias petrolíferas, impactando diretamente nos rendimentos e custos do processo de extração.

Nos campos petrolíferos, dependendo das condições de produção, um dos problemas que se observa é o da formação de clatratos de gases, como o clatrato de metano, comumente chamados de hidratos de gás. Em diversos casos de formação de hidratos em linhas de escoamentos de produção e perfuração de poços de petróleo e gás, a solução comum é a parada total da linha de produção para a remoção dos "plugs" formados. Buscando evitar esse problema, a utilização de recursos para controle de inibição e prevenção da formação dos hidratos estão sendo gradualmente inseridos na extração e, portanto, investimentos em pesquisas que abordam a problemática vem se tornando cada vez mais necessários.

Observando a Figura 1, diagrama de fase termodinâmico de formação e dissociação dos hidratos de gás metano, nota-se que essas estruturas são formadas em pressões relativamente mais altas do que a pressão atmosférica padrão. Diante desse fato, os estudos das características físicas e termodinâmicas dos hidratos de gás necessitam de bancadas

laboratoriais adequadas para pressões maiores que a atmosférica, podendo demandar custos adicionais ou limitar determinados ensaios laboratoriais.

Figura 1 – Região típica do diagrama de fase de formação de hidrato entre o metano e água.



Fonte: [Clennell \(2000\)](#)

Uma alternativa para os estudos dos hidratos é a substituição do gás metano por uma outra substância que também pode ser encapsulada em forma de hidrato em pressões iguais ou próximas à atmosfera padrão (1 atm). Duas substâncias que vêm sendo muito utilizadas em estudos, por possuírem características semelhantes às dos hidratos formados pelos componentes do gás natural, são o tetrahydrofurano (THF) e o ciclopentano (CP). O tetrahydrofurano possui miscibilidade relativamente alta em água, já o ciclopentano é hidrofóbico. Ambas as substâncias podem formar hidratos em temperaturas acima do ponto de fusão do gelo (0°C) e pressão igual ou próxima à atmosférica. Diante da demanda do setor energético e a produtiva contribuição da caracterização do hidrato de THF, o presente trabalho tem como objetivo analisar as características reológicas e os métodos de formação desse hidrato.

1.2 Revisão Bibliográfica

A revisão da literatura apresentada nessa seção é dividida em três tópicos principais. Aborda-se as principais características dos hidratos na primeira subseção. No segundo tópico descreve-se as características reológicas de fluidos modelados como tipo Herschel-

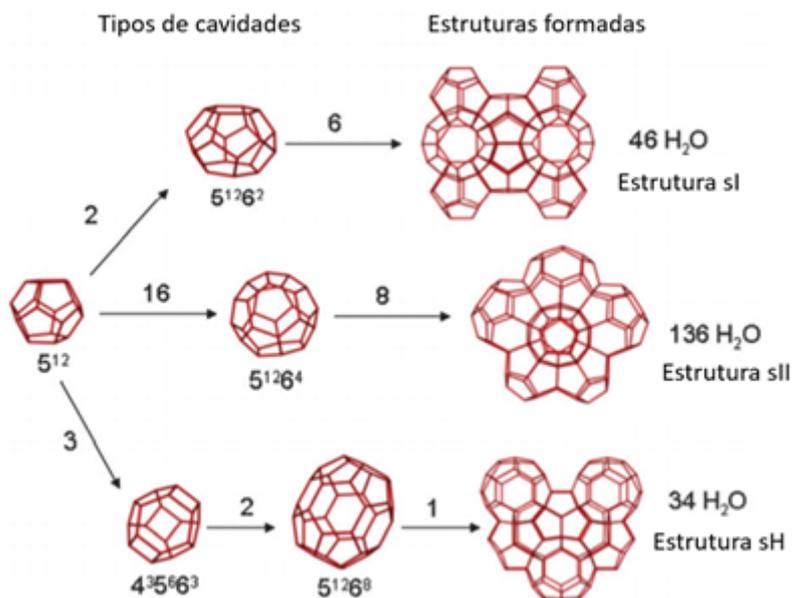
Bulckley, cujo parâmetros são utilizados em alguns modelos de trabalhos sobre a reologia de hidratos. Por fim, na última subseção discorre-se brevemente sobre resultados de pesquisas reológicas dos hidratos de tetrahydrofurano e ciclopentano.

1.2.1 Hidratos

De acordo com Sloan (1998), hidrato de gás ou clatratos, que em latim significa "gaiola", é um composto cristalino no qual as moléculas de água, associadas umas às outras por ligações de hidrogênio, encapsulam moléculas de gases, como metano e dióxido de carbono. Esse tipo de interação química se caracteriza por ligações intermoleculares entre as moléculas de água e a molécula encapsulada, comumente chamada de "hospedeira".

Segundo Follmann (2015), para se formarem, os clatratos dependem das condições termodinâmicas locais e das composições dos elementos presentes. Ainda segundo a autora, as cavidades unitárias formadas são classificadas como: 5^{12} (estrutura que possui 12 faces pentagonais) $5^{12}6^2$ (estrutura que possui 12 faces pentagonais e duas faces hexagonais), $5^{12}6^4$ (4 faces hexagonais e 12 pentagonais), $5^{12}6^8$ (8 faces hexagonais e 12 pentagonais) e $4^35^66^3$ (3 faces hexagonais, 6 pentagonais e 3 tetragonais). A união entre estas cavidades unitárias formam estruturas multicristalinas, que são denominadas de "sI" (formadas com cavidades 5^{12} e $5^{12}6^2$), "sII" (formadas com cavidades 5^{12} e $5^{12}6^4$) e "sH" (formadas com cavidades 5^{12} , $4^35^66^3$ e $5^{12}6^8$). A Figura 2 mostra simplificada estas cavidades e as estruturas formadas por elas.

Figura 2 – Tipos de cavidades e estruturas intermoleculares que os hidratos podem se dispor.



Fonte: Adaptado de [Steed e Atwood \(2009\)](#)

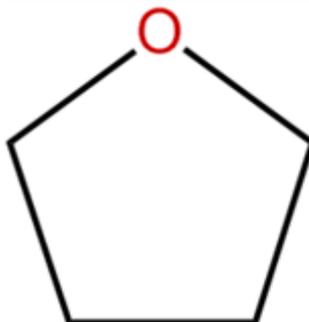
Uma das principais linhas de pesquisa sobre hidratos nos últimos anos foi a abordagem da análise da nucleação, tempo de indução de cristalização e inibidores dos hidratos de gases. Segundo [Sloan \(1998\)](#), a taxa de nucleação e formação dos cristais de hidratos são dependentes de alguns fatores tais como: nível de agitação molecular, subresfriamento, substâncias inibidoras ou promotoras. Os mecanismos de promoção e inibição dos hidratos são compreendidos nas análises do processo de nucleação dos cristais. [Kashchiev e Firoozabadi \(2002\)](#) desenvolveram em seus estudos a correlação empírica entre a equação geral da taxa de nucleação de cristais e os dados experimentais de tempo total de formação. Esses estudos mostram que a força motriz para o processo de nucleação está compreendida na concentração e fugacidade do gás dissolvido na fase líquida. Seguindo a mesma linha, [Baek et al. \(2020\)](#) presume que o processo de nucleação ocorre após as variáveis intermoleculares do sistema entre água e gás atingirem ou acumularem um potencial de cristalização em um determinado ponto crítico.

Além dos hidratos formados por água e gases de baixo peso molecular, a estrutura pode também ser constituída por água e outras substâncias líquidas sob pressão atmosférica. Dentre essas substâncias, o tetrahydrofurano e o ciclopentano são compostos alternativos comumente utilizados como moléculas hospede em pesquisas de hidratos. As três principais diferenças entre elas quando se trata de formação dos hidratos são: o grau de miscibilidade em água, o método de promoção e o tipo de estrutura formada dos hidratos. Optando-se

pela substância de alta miscibilidade em água e utilizando um método mais simples de promoção da síntese dos hidratos, o tetrahidrofurano possui ambas as características e foi selecionado como a molécula hospede no presente trabalho.

O tetrahidrofurano (THF) é classificado como uma substância orgânica heterocíclica, formada por quatro átomos de carbono, oito de hidrogênio e um de oxigênio. Os carbonos e o oxigênio se dispõem em forma de cadeia fechada em suas ligações, dando ao THF a classificação de éter cíclico como função química. Sua fórmula estrutural condensada pode ser ilustrada como a Figura 3. Em pressão atmosférica padrão, o tetrahidrofurano possui um ponto de fusão de $-108,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ebulição de 66°C . Sua miscibilidade em água é alta, onde ocorrem ligações intermoleculares do tipo ponte de hidrogênio.

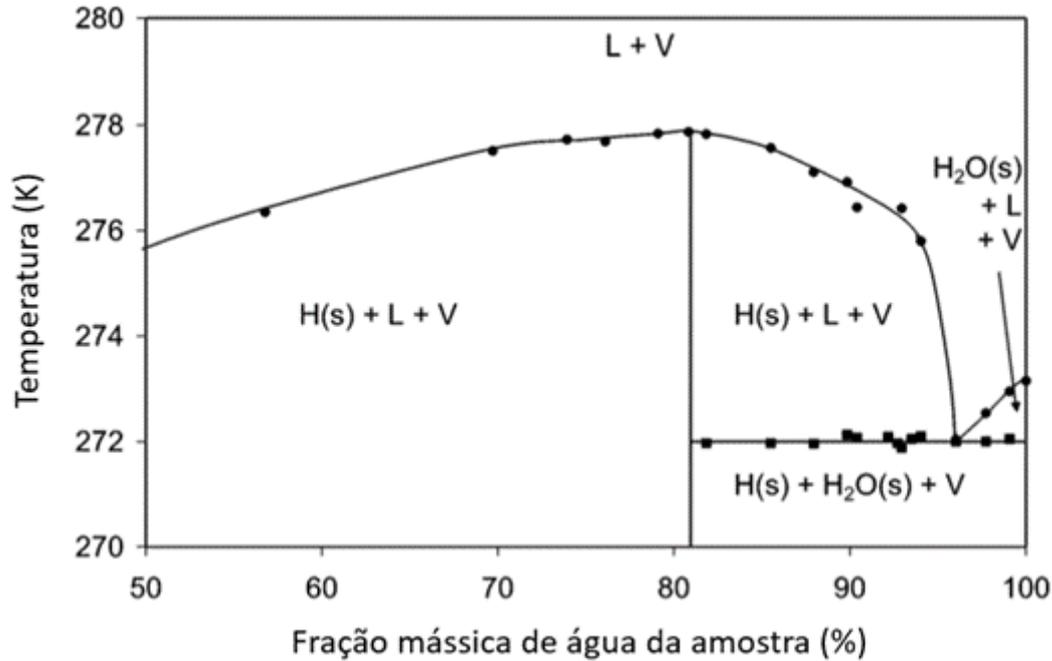
Figura 3 – Fórmula química condensada linear da molécula de tetrahidrofurano.



Apesar de possuir massa molar relativamente alta ($72,12\text{ g/mol}$), o tetrahidrofurano forma hidratos quando presente em solução aquosa, sob pressão atmosférica e em temperaturas abaixo de $277,5\text{ K}$ (IIDA *et al.*, 2001). Quando os hidratos de THF são formados, a estrutura apresentada é classificada como tipo II e, por conta do seu tamanho, suas moléculas ocupam apenas as cavidades do tipo $5^{12}6^4$, deixando vagas as cavidades do tipo 5^{12} (MAKINO; SUGAHARA; OHGAKI, 2005). Para que a estrutura unitária do hidrato de THF seja formada, 136 moléculas de água se dispõem formando as gaiolas e 8 moléculas de tetrahidrofurano são enclausuradas, totalizando então uma razão estequiométrica igual a 1:17. Nesse caso, quando uma solução aquosa de THF possui essa fração molar, todo o tetrahidrofurano é teoricamente consumido na formação do hidrato.

Utilizando o método de calorimetria de varredura diferencial, com sigla em inglês DSC, Delahaye *et al.* (2006) mapearam parte do diagrama de fases da mistura entre água e tetrahidrofurano. A Figura 4 ilustra os resultados adquiridos com os estudos. Os parâmetros variáveis utilizados são a temperatura e a fração mássica de água da mistura sob pressão atmosférica.

Figura 4 – Diagrama de fases da mistura água e tetrahidrofurano desenvolvida pelo método DSC. "H(s)" representa a composição de hidratos, a "L" representa o estado líquido dos componentes, a "V" indica THF em estado de vapor e "H₂O(s)" indica presença de gelo.



Fonte: Adaptado de Delahaye *et al.* (2006)

Segundo Devarakonda, Groysman e Myerson (1999), a solução de água e THF possui metainstabilidade termodinâmica antes da formação e cristalização do hidrato, assim como as soluções de gases e água. Nesse cenário, a solução de THF se encontra no estado termodinâmico necessário para que haja nucleação dos cristais de hidrato, porém, o tempo necessário para que ocorra o fenômeno é longo. Para que a nucleação aconteça de maneira efetiva, um desequilíbrio termodinâmico no sistema deve ser induzido. Três técnicas geralmente utilizadas para acelerar o processo de formação dos cristais de hidrato de THF são a agitação da amostra, o subresfriamento do sistema e a associação de ambos os métodos.

1.2.2 Fluidos Viscoplasticos

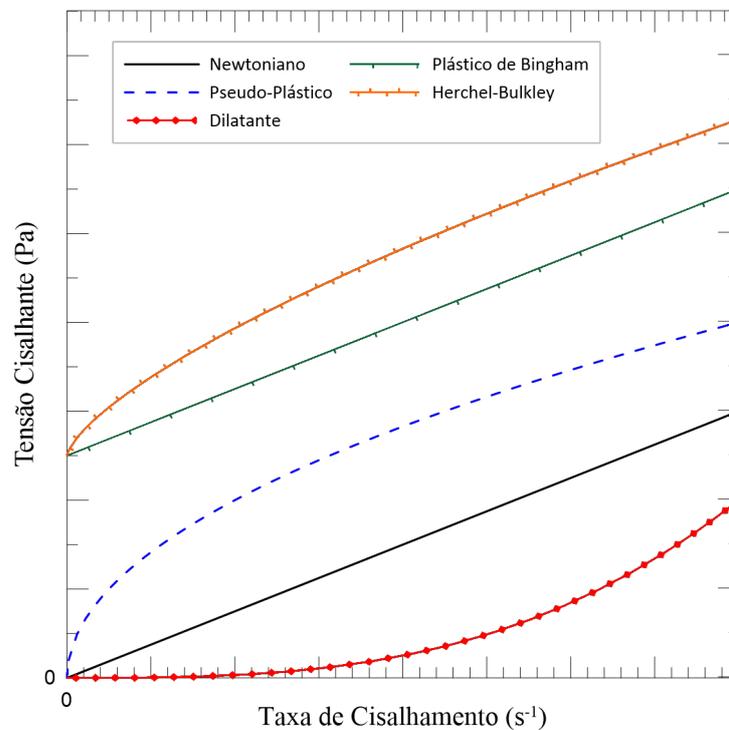
Dentro dos conjuntos de qualidades que os fluidos podem assumir, o comportamento denominado como viscoplasticidade é dado a um fluido viscoso que solicita uma tensão de cisalhamento mínima para iniciar o seu escoamento. Esse valor de tensão é chamado de tensão limite de cisalhamento (τ_o). O modelo de Herchel-Bulkley é um exemplo dos

diversos modelos matemáticos para os fluidos viscoplásticos. Além de possuir tensão limite de escoamento, sua viscosidade após o escoamento é função da taxa de cisalhamento experimentada pelo fluido, sendo que esse pode assumir característica dilatante ou afinante (pseudoplástico). A tensão (τ) descrita por esse tipo de fluido pode ser modelada como na Equação 1.

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

O parâmetro "k" é chamado de índice de consistência e "n" é denominado como índice de potência. Os fluidos que apresentam comportamento afinante possuem "n" menor que 1, os dilatantes têm valores de "n" maiores que 1 e caso o fluido seja um plástico de Bingham, $n=1$. A Figura 5 exemplifica o comportamento gráfico das chamadas curvas de escoamento, em inglês *flow curve*, descrevendo o comportamento da tensão de cisalhamento experimentada pelos fluidos em função da taxa de cisalhamento aplicada.

Figura 5 – Ilustração didática exemplificando os comportamentos da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento em modelos de fluidos não-newtoniano puramente viscosos.



1.2.3 Ensaios Reológicos dos Hidratos de Ciclopentano e THF

Estudos reológicos de hidratos são encontrados em diferentes sistemas nas literaturas, no entanto, a utilização de gases como metano e dióxido de carbono nos ensaios de reologia demandam geralmente equipamentos mais complexos e relativamente limitados. Como já mencionado, o tetrahidrofurano é uma substância formadora de hidrato e pode ser utilizado como ferramenta de estudo alternativa, devido a pressurização do sistema não ser necessária.

Utilizando amostras de emulsões, [Peixinho *et al.* \(2010\)](#) realizaram ensaios reológicos de pastas de hidratos de ciclopentano em água. Nesse estudo foi aplicado o método de subresfriamento da amostra para a promoção dos hidratos. A principal observação dos autores foi o tempo crítico, em que os valores de viscosidade e elasticidade aumentam consideravelmente. Esse efeito foi correlacionado à mudança de fase da amostra durante a nucleação e coalescência dos cristais de hidratos.

Outras avaliações reológicas relevantes dos hidratos de ciclopentano foram conduzidas por [Ahuja, Zylyftari e Morris \(2015\)](#). Segundo os autores, as amostras experimentadas possuíam característica afinante, além de comportamento semelhante aos materiais tixotrópicos. Outra observação importante feita no trabalho foi a do efeito de escorregamento nos ensaios com geometria lisa. Os valores de tensão limite de escoamento foram adquiridas utilizando a geometria do tipo aletada (*vane*) combinada com o copo de superfície rugosa.

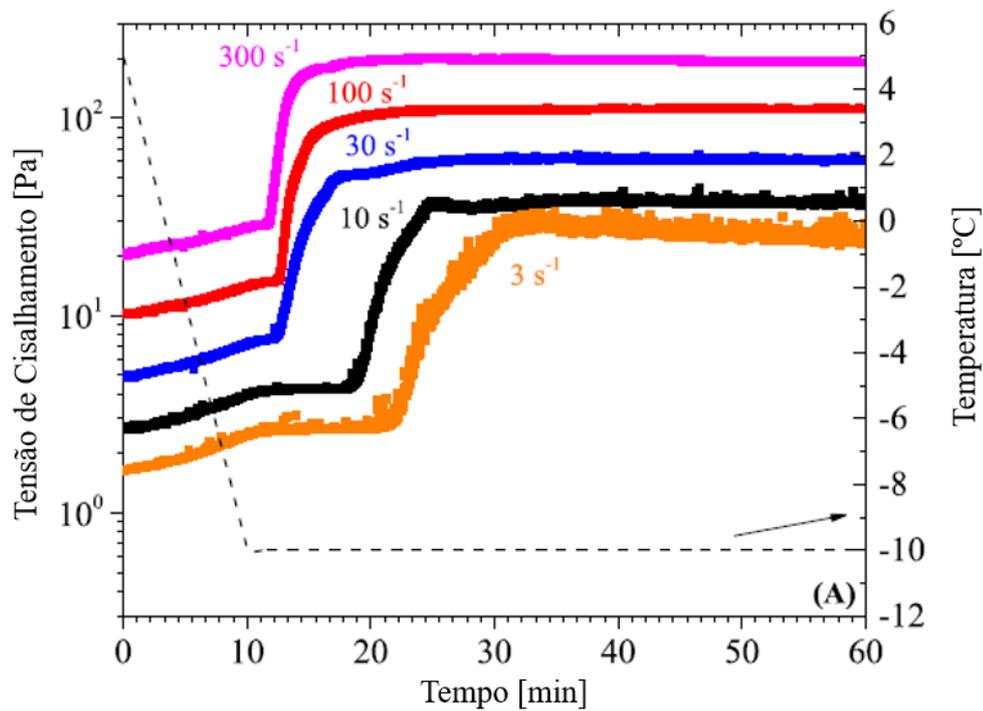
Para analisar os mecanismos de bloqueio de dutos por hidratos, [Wang *et al.* \(2010\)](#) realizaram estudos utilizando tetrahidrofurano, água e óleo em um circuito de escoamento. Por meio da análise visual e a perda de carga do sistema, foi observado que os hidratos de tetrahidrofurano iniciam pequenas nucleações individuais durante o escoamento e quando o hidrato de THF atingia 50,6% do volume total do sistema, em um breve período o sistema era totalmente bloqueado. Os autores também perceberam que os escoamentos turbulentos podem acelerar o processo de formação de hidratos e conseqüentemente o de bloqueio dos dutos.

Abordando fluidos semelhantes aos encontrados na indústria petrolífera, [Muhlstedt *et al.* \(2021\)](#) conduziram ensaios reológicos da solução de fluido de perfuração à base de água e tetrahidrofurano. A composição mássica do fluido de perfuração foi de 79% de água, 14% de cloreto de sódio e 7% de outros compostos, como: calcário, estabilizantes, lubrificantes,

goma xantana e óxidos de magnésio. Com intuito de se obter uma fração volumétrica de 40% de hidrato, foi adicionado uma fração mássica de 6,94% de tetrahidrofurano à solução de fluido de perfuração. Acopladas a um reômetro rotativo, as geometrias utilizadas foram as do tipo cilindros concêntricos de superfície serrilhada e do tipo aletada (*vane*). Para formar os hidratos de THF, as amostras foram resfriadas de 5°C a -10°C, a uma taxa de cisalhamento constante, durante uma hora.

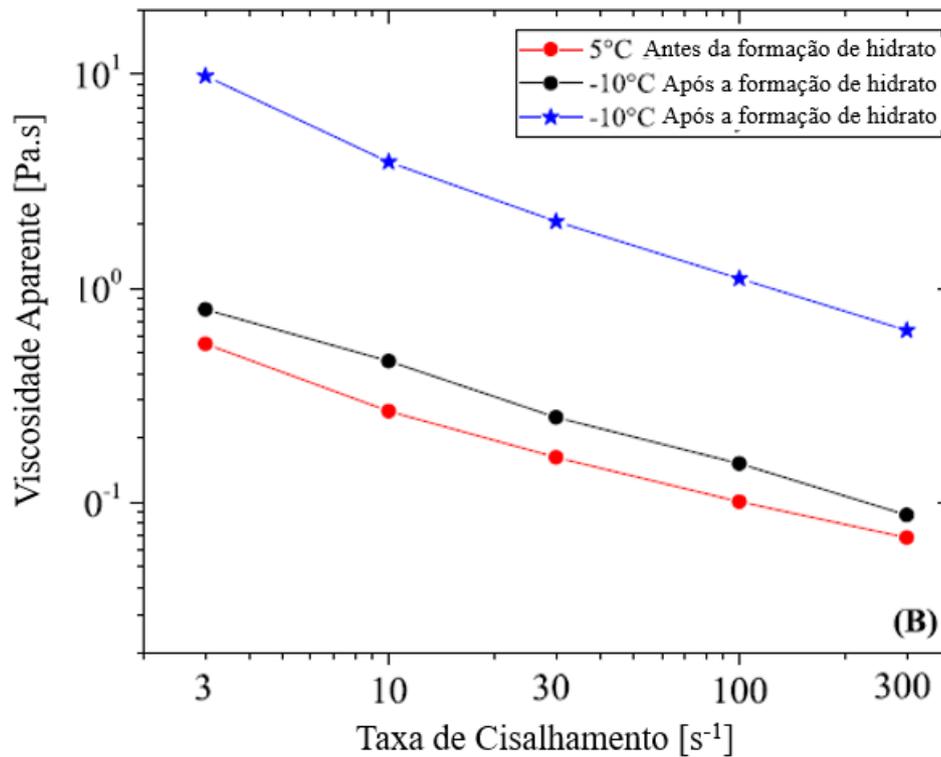
A Figura 6 ilustra os resultados obtidos durante o processo de formação dos hidratos, utilizando diferentes taxas de cisalhamento. Os autores observaram que o tempo de formação do hidrato de THF decresce com taxas de cisalhamento maiores. Além disso, a viscosidade aparente calculada nos ensaios indicaram que o material apresentou comportamento de fluido afinante durante todo o ensaio, como apresentado na Figura 7.

Figura 6 – Tensão de cisalhamento em função do tempo, durante a formação dos hidratos com a imposição de diferentes taxas de cisalhamento



Fonte: Adaptado de Muhlstedt *et al.* (2021)

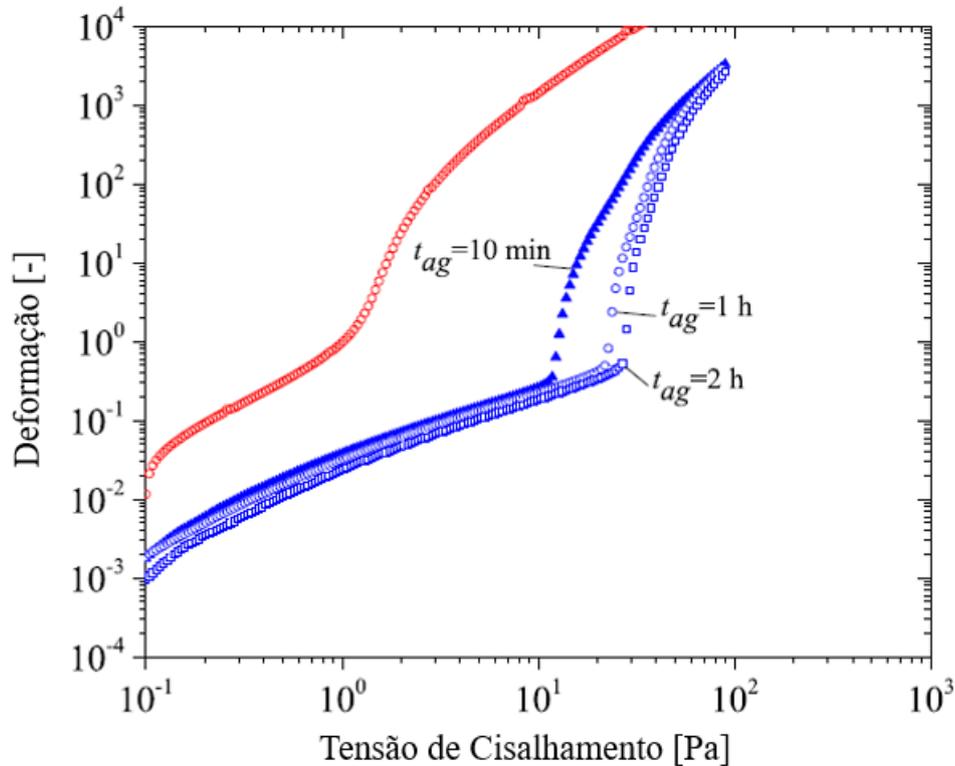
Figura 7 – Viscosidade aparente medida a 5 e -10°C antes e após a formação dos hidratos, com a imposição de diferentes taxas de cisalhamento



Fonte: Adaptado de [Muhlstedt et al. \(2021\)](#)

Outro tipo de ensaio realizado por [Muhlstedt et al. \(2021\)](#) foi o do tipo deformação. As amostras foram inicialmente submetidas a uma taxa de cisalhamento constante igual a 100s^{-1} por uma hora, com a temperatura do sistema igual a -10°C durante todo o processo. Após as amostras descansarem por 10, 60 e 120 minutos, foi imposta a tensão de cisalhamento de forma crescente. A Figura 8 ilustra os resultados adquiridos com os ensaios realizados, cujo símbolos vermelhos são os resultados com o fluido perfurante sem THF e os azuis são resultados com os hidratos de THF. Os autores observaram que a tensão limite de cisalhamento para o ensaio que descansou durante 10 minutos foi igual a 13 Pa. Já os ensaios com tempo em repouso igual ou acima de uma hora, a tensão limite de escoamento observada foi acima de 20 Pa.

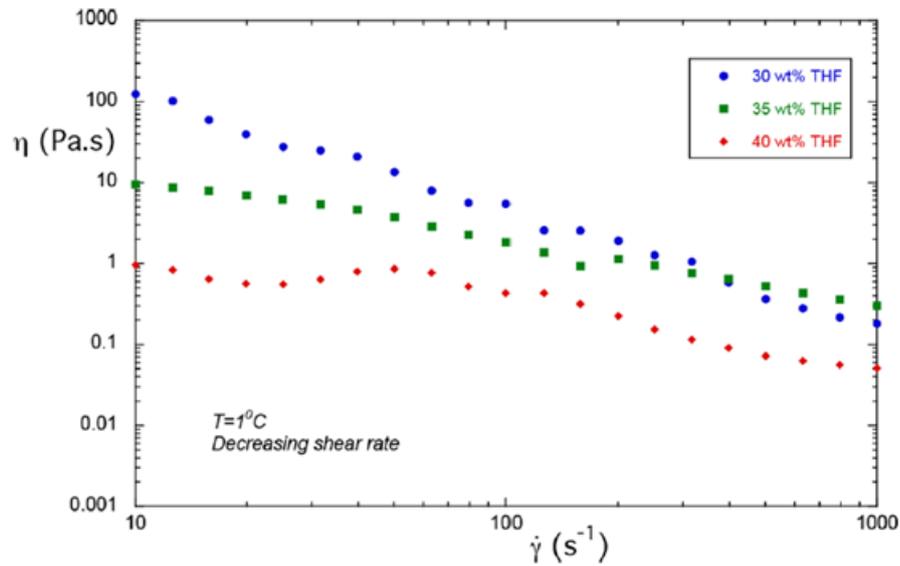
Figura 8 – Ensaio de deformação realizado nas amostras de fluido perfurante puro e hidratos de THF com fluido perfurante, com diferentes tempos de repouso antes dos inícios dos ensaios



Fonte: Adaptado de [Muhlstedt et al. \(2021\)](#)

Nos ensaios de [Silva et al. \(2017\)](#), os hidratos de THF foram caracterizados sob a ótica reológica. Com os sistemas de geometrias de placas paralelas e cilindros concêntricos, foram analisadas a viscosidade, elasticidade e plasticidade do material. Os hidratos foram promovidos por uma perturbação mecânica de uma haste flexível, com a amostra já disposta no reômetro, a uma temperatura de 1°C . Com soluções de concentração mássica de THF iguais a 30, 35 e 40%, os autores obtiveram resultados reológicos diferentes. As tensões limite de cisalhamento encontradas para a concentrações de THF iguais a 40% foram menores que 20 Pa e para concentrações iguais a 35% obtiveram valores entre 400 e 600 Pa. Para amostras de concentrações iguais a 30% não se obteve resultado, visto que o reômetro não possuía capacidade de iniciar o escoamento do material. Para soluções com maiores concentrações mássica de THF, os autores observaram que as amostras apresentaram valores de viscosidade menores na maior parte das taxas de cisalhamento aplicadas. A Figura 9 ilustra os resultados obtidos das curvas de escoamento decrescente para cada concentração de THF utilizadas nos ensaios.

Figura 9 – Curva de escoamento decrescente de soluções de hidrato de THF de concentrações mássicas iguais a 30, 35 e 40%



Fonte: Silva *et al.* (2017)

Silva *et al.* (2017) concluem também que as características reológicas dos hidratos de THF estudados são dependentes das geometrias utilizadas no reômetro, da taxa e do histórico de cisalhamento em que o material é submetido. Ainda segundo os autores, o nível de repetibilidade dos testes foi considerado satisfatório e as amostras ensaiadas apresentaram comportamento complexo de viscoelastoplasticidade.

1.3 Descrição do Problema

Foi observada na literatura atual a falta de estudos sobre as influências do método de nucleação dos hidratos de THF e da utilização de outras geometrias de medição nos ensaios reológicos. Diante disso, o presente trabalho aborda e discute resultados de ensaios reológicos realizados em soluções de hidratos de THF, que foram submetidas a diferentes métodos de nucleação dos cristais, utilizando uma geometria de medição (*vane*).

As principais características analisadas são a tensão limite de escoamento do material e taxa de repetibilidade de suas propriedades, observada na metodologia dos ensaios realizados. Foram utilizados dois métodos de promoção de hidratos de THF: o subresfriamento e a perturbação mecânica das amostras, abordados em métodos experimentais, conduzidos por reometria rotacional.

2 Abordagem Experimental

Esse capítulo é dividido em cinco seções. A seção 2.1. descreve as especificações do reômetro e a geometria de medição utilizadas, assim como a preparação das soluções de tetrahidrofurano e as procedências dos insumos. A seção 2.2. aborda as principais particularidades dos métodos de promoção dos hidratos de THF. Na seção 2.3. são expostos os parâmetros de imposição e aquisição de dados nos ensaios executados. Já a seção 2.4. trata das características da análise dos métodos de nucleação dos hidratos. Por fim, a seção 2.5. descreve como e em qual sequência as demais caracterizações das amostras foram feitas.

2.1 Descrição dos Equipamentos e das Amostras Utilizados

Os ensaios foram realizados com o reômetro rotacional Haake Mars III, fabricado pela Thermo Scientific, Alemanha. Conectado a um computador, o equipamento tem capacidade de realizar diversos experimentos de reometria rotacional. Além da multifuncionalidade de tarefas, o equipamento possui bases modulares, possibilitando a utilização de um controlador de temperatura e suporte para diferentes diâmetros de placas e copos.

Figura 10 – Reômetro Haake Mars III utilizado nos ensaios



Os dados processados são extraídos através da plataforma desenvolvida pelo próprio fabricante do reômetro chamada de RheoWin. O comando de imposição do equipamento é referenciado pelo torque do motor, retornando ao sistema como dados primários o torque realizado, a posição do ângulo do seu eixo principal e o tempo entre cada sinal. O sistema de controle de deslocamento e velocidade angular são feitos por retroalimentação, conhecido como controle por *feedback*, cujo sinal de correção é função da resistência viscosa do fluido. Para que os dados coletados sejam calculados e registrados como parâmetros reológicos, o programa utiliza as Equações 2, 3 e 4:

$$\tau = N \cdot M_d \quad (2)$$

$$\gamma = M \cdot \varphi \quad (3)$$

$$\dot{\gamma} = M \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta t} \quad (4)$$

M_d é o torque realizado pelo reômetro, N é um fator geométrico característico de cada geometria e τ é a tensão de cisalhamento experimentada pela amostra em análise. A deformação por cisalhamento γ depende do parâmetro φ que é o ângulo registrado pelo reômetro e M é outra variável geométrica característica da geometria utilizada. Como o equipamento registra o tempo entre cada aquisição, pode-se calcular a deformação em forma de taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, utilizando $\Delta\varphi$ e Δt , que representam as variações registradas pelo equipamento de ângulo e tempo, respectivamente. O valor do módulo viscoso do fluido em análise, representado por η , é descrito como produto secundário e calculado pelo próprio reômetro como na Equação 5.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5)$$

Um dos acessórios essenciais para os ensaios no reômetro utilizado é a base modular de controle de temperatura, TM-PE-C. Essa base controladora possui módulo Peltier de geometria cilíndrica capaz de controlar a temperatura da amostra em uma faixa ampla de temperatura de -40°C a 200°C , com taxas de até 60 K/min , segundo o próprio fabricante. Sua retroalimentação de controle é realizada através de um termopar situado na interface do orifício base e o módulo Peltier.

Para garantia do alcance de temperatura estabelecida pelo fabricante, um trocador de calor, alimentado por um banho termostático modelo Haake EZ COOL 80, realiza a troca de calor na superfície externa do Peltier. O fluido utilizado para a troca de calor foi uma solução de água deionizada e monoetilenoglicol, com concentração de 50% em volume. Ambos os equipamentos citados foram também fabricados pela Thermo Scientific.

Os ensaios reométricos foram realizados com geometria do tipo *vane* (FL 22). Três características do *vane* motivaram sua seleção. A princípio, o *vane* possui boa performance em evitar efeitos de escorregamento nas interfaces entre a amostra e as superfícies do copo e da geometria. O segundo motivo se dá pela acurácia do *vane* para medir valores de tensão limite de escoamento dos materiais. Como as amostras de hidratos ensaiadas são consideradas soluções do tipo suspensão, utilizar a configuração placa-placa pode não garantir uma concentração fixa e o preenchimento total do volume da amostra durante o ensaio (o THF excedente não encapsulado em hidrato é transbordado para fora da

geometria), provocando erros de medição. Apesar da geometria placa-placa com ranhuras estar disponível para os ensaios, a mesma foi descartada no último critério de utilização adequada.

Em todos os ensaios reológicos realizados foi utilizado um único modelo de copo (CCB25 DIN). Todos os instrumentos descritos foram fabricados pela Thermo Scientific. As dimensões, os detalhes característicos são descritas na Tabela 1 e o sistema copo e geometria são ilustrados na Figura 11, incluindo informações necessárias para a caracterização dos ensaios.

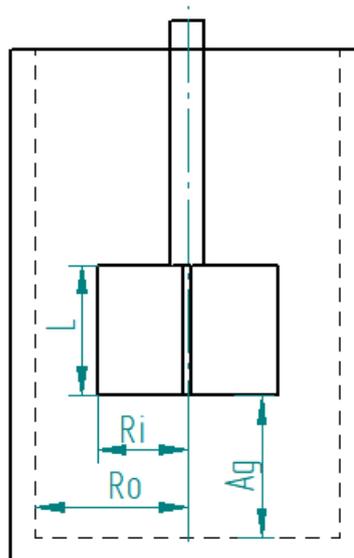
Tabela 1 – Dimensões e principais características da geometria utilizada nos ensaios reológicos presentes.

| Informações Características | Símbolo da Cota | Dimensões (<i>vane FL 22</i>) |
|--|-----------------|---------------------------------|
| Raio Externo (mm) | Ro | 13,6 |
| Raio Interno (mm) | Ri | 11,0 |
| Comprimento (mm) | L | 16,0 |
| Gap Axial (mm) | Ag | 11,0 |
| Número de Pás (un.) | N/A* | 4 |
| Fator Geométrico "N" ($Pa \cdot Nm^{-1}$) | N/A* | 56370 |
| Fator Geométrico "M" ($s^{-1} \cdot rad^{-1}$) | N/A* | 1,0 |
| Material de Fabricação | N/A* | Aço Inoxidável (R303) |

Fonte: Thermo Fisher Scientific Inc., 2017

(N/A*): Referência não aplicável.

Figura 11 – Representações ilustrativas fora de escala dos sistemas correspondente ao copo e a geometria *vane*, com as cotas das referências na Tabela 1



As amostras produzidas para a formação de hidrato de Tetrahidrofurano utilizadas nos ensaios reométricos e de visualização microscópica foram preparadas com dois componentes básicos: água deionizada, fornecida pela Laborvit e Tetrahidrofurano, fornecida

pela Sigma Aldrich, com teor de pureza mínimo de 99,5%. As concentrações das soluções formadas foram baseadas nas massas de soluto e solvente. Cada solução foi preparada individualmente com massa total de 100 gramas. Armazenadas em um frasco de vidro de borossilicato, foi determinado um período máximo de 7 dias de vencimento das amostras, evitando ao máximo qualquer tipo de alteração das amostras armazenadas.

A solução com concentração mássica de THF igual a razão estequiométrica (aproximadamente igual a 19%) forma apenas sólidos cristalinos de hidratos em rendimento teórico. Com intuito de produzir amostras semelhantes aos fluidos viscoplásticos presentes nos problemas enfrentados na extração do petróleo e gás, foram preparadas soluções com concentrações supersaturadas. Nesse caso, as amostras apresentam excesso de THF após a formação de hidratos. As concentrações utilizadas foram 30, 35 e 40% em massa de THF. Para o preparo das amostras, foi utilizado o método de diluição simples, visto que ambos os componentes químicos (THF e água deionizada) são miscíveis.

2.2 Nucleação dos Hidratos de Tetrahidrofurano

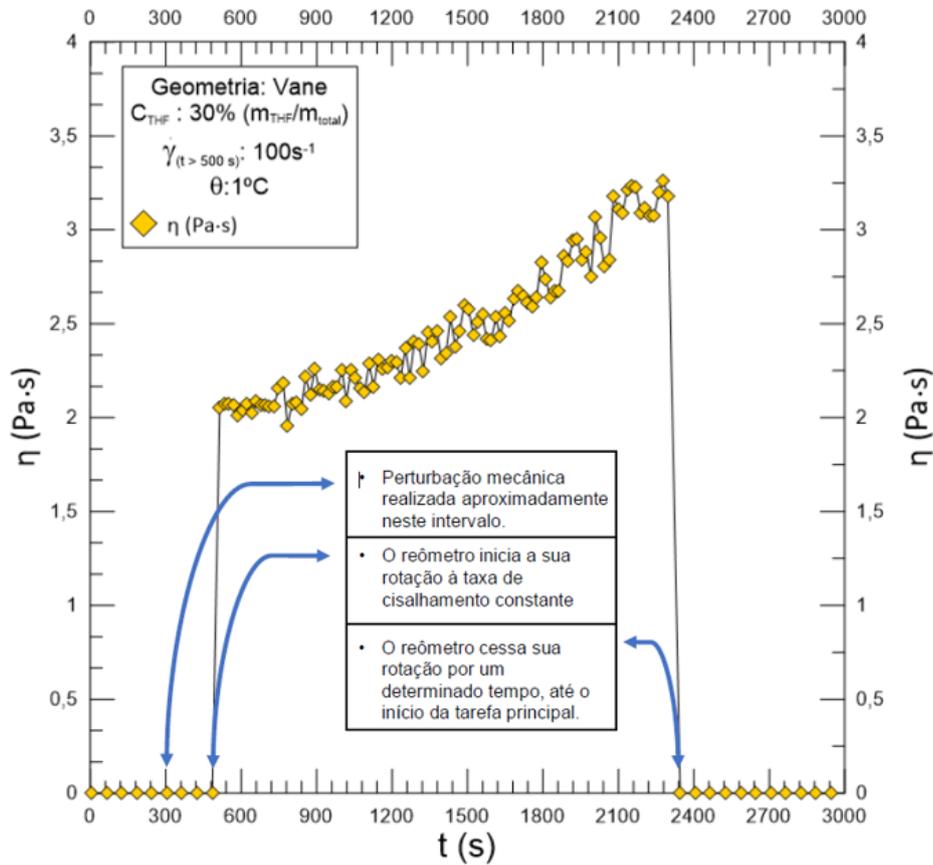
Com base na informação da ocorrência de metaestabilidade na formação dos hidratos de THF, as soluções em análise necessitam de um desequilíbrio termodinâmico ou mecânico no sistema para que os primeiros cristais de hidratos comecem a se formar, dando sequência no experimento reológico escolhido. Portanto, foram analisados os parâmetros metodológicos para a formação do hidrato de THF para os quais houvesse repetibilidade suficiente da formação dos cristais de hidratos e dos dados reológicos registrados durante os experimentos. Após a definição do método de formação de hidratos considerada com o melhor desempenho nos parâmetros analisados, os ensaios reológicos foram realizados posteriormente pelas mesmas etapas previamente definidas.

Foram utilizados dois métodos para desequilibrar a reação, no sentido de iniciar a formação do hidrato: a perturbação mecânica, com uma espátula de metal (visto previamente que o próprio movimento da geometria não foi capaz de induzir a formação dos hidratos), e o subresfriamento imediato, alterando o ponto de ajuste da temperatura da base Peltier com o reômetro em operação. Para o método de perturbação mecânica as etapas foram as seguintes:

- i: Introdução de 24 mililitros de amostra no copo da geometria encaixada na base Peltier do reômetro, com o auxílio de uma pipeta de vidro.
- ii: Ajuste da sequência de tarefas no software RheoWin. Nesse caso, os passos seguintes com controles de temperatura e rotação são automatizados pelo reômetro.
- iii: A geometria é posicionada de forma automática para o gap desejado pelo reômetro. No caso da geometria tipo *vane*, o gap utilizado foi de 11 milímetros.
- iv: Um comando é realizado, alterando a temperatura do sistema para 1°C e são aguardados 300 segundos com o reômetro estático, garantindo o equilíbrio térmico do sistema.
- v: Após esse processo e ainda com o reômetro estático, agita-se manualmente a solução com uma espátula de metal até que se perceba visualmente a formação dos primeiros cristais de hidrato. A perturbação então é cessada e aguarda-se cerca de 200 segundos para o começo da tarefa a seguir.
- vi: Após a perturbação, é imposta uma taxa de cisalhamento constante igual a $100s^{-1}$ durante 1800 segundos, a fim de dar continuidade à formação dos hidratos e homogeneidade às amostras. Logo em seguida, o reômetro cessa a rotação e aguarda-se um determinado tempo de descanso, viabilizando a reestruturação da rede cristalina dos hidratos.
- vii: O experimento reológico principal é conduzido no passo seguinte automaticamente.

Os registros da viscosidade em relação ao tempo e as características dos procedimentos abordados estão na Figura 12:

Figura 12 – Exemplo de registro da viscosidade de uma solução de tetrahidrofurano e água durante a formação de hidratos em um reômetro rotacional, utilizando o método de perturbação mecânica para promover os primeiros cristais da amostra.



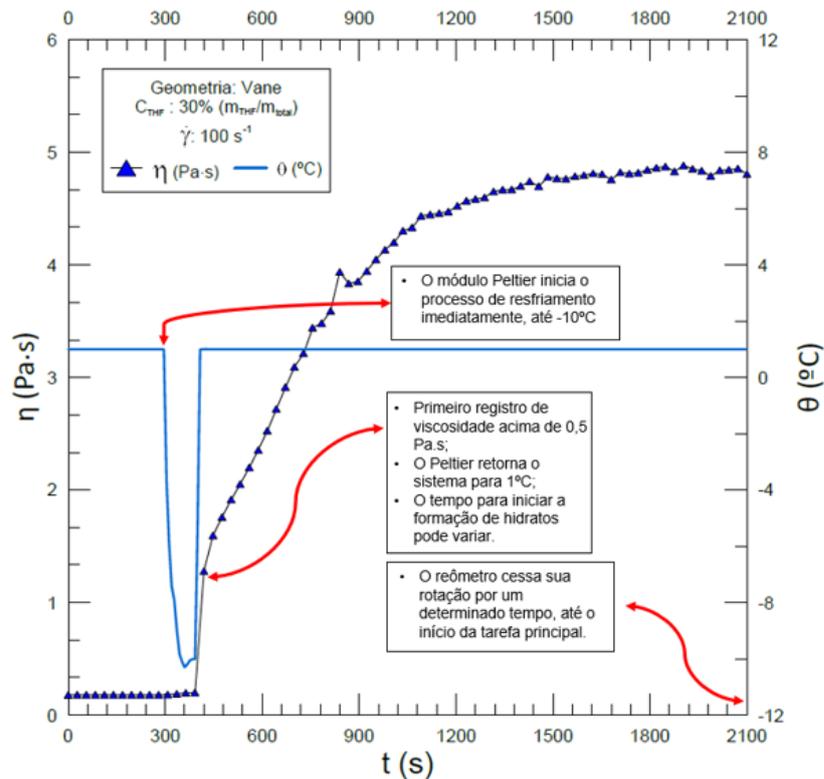
Para o método de subresfriamento da amostra, as etapas 1, 2, 3 seguiram idênticas a do método anterior. As etapas distintas são descritas da seguinte maneira:

- iv: Após o sistema alcançar o equilíbrio térmico, o reômetro inicia a sua rotação em regime de taxa de cisalhamento constante durante mais 300 segundos.
- v: O programa automaticamente impõe uma variação de temperatura, de 1°C até uma menor temperatura determinada, com a maior taxa de temperatura que o módulo Peltier suporta e mantendo a temperatura até os primeiros cristais de hidratos serem promovidos.
- vi: O primeiro indício de formação de hidratos de THF é dado pelo aumento brusco da viscosidade da amostra. Uma condicional nessa tarefa é utilizada para prosseguir. O programa possui um sistema automático de sequência, sendo que, caso o registro de viscosidade ultrapasse um determinado valor, o reômetro automaticamente prossegue para a tarefa seguinte. Nesse caso, foi determinado o valor limite condicional de viscosidade de 0,5 Pa.s para que o programa comandasse a tarefa seguinte.

- vii: Após os registros de viscosidades superiores a de 0,5 Pa.s, automaticamente o programa comanda o módulo Peltier para que retorne a temperatura do sistema para 1°C. A taxa de cisalhamento e a temperatura permanecem constantes durante todos os processos anteriores e durante um determinado tempo nessa etapa.
- viii: O reômetro cessa a rotação e aguarda um tempo de descanso variável até que se inicie o ensaio reológico principal.

Os registros da viscosidade em relação ao tempo e as características dos procedimentos abordados são exemplificados na Figura 13:

Figura 13 – Exemplo de registro da viscosidade de uma solução de tetrahidrofurano e água durante a formação de hidratos em um reômetro rotacional, utilizando-se o método de variação de temperatura para promover os primeiros cristais da amostra.



Buscando avaliar os diferentes hidratos formados e seus efeitos, a temperatura de subresfriamento, o tempo em que a amostra permanece em cisalhamento e o método de promoção dos cristais foram variados entre os ensaios e um sistema de intitulação dos métodos é descrito na Tabela 2, com seus respectivos parâmetros característicos.

Tabela 2 – Classificação e características dos métodos da promoção dos hidratos de tetrahidrofurano.

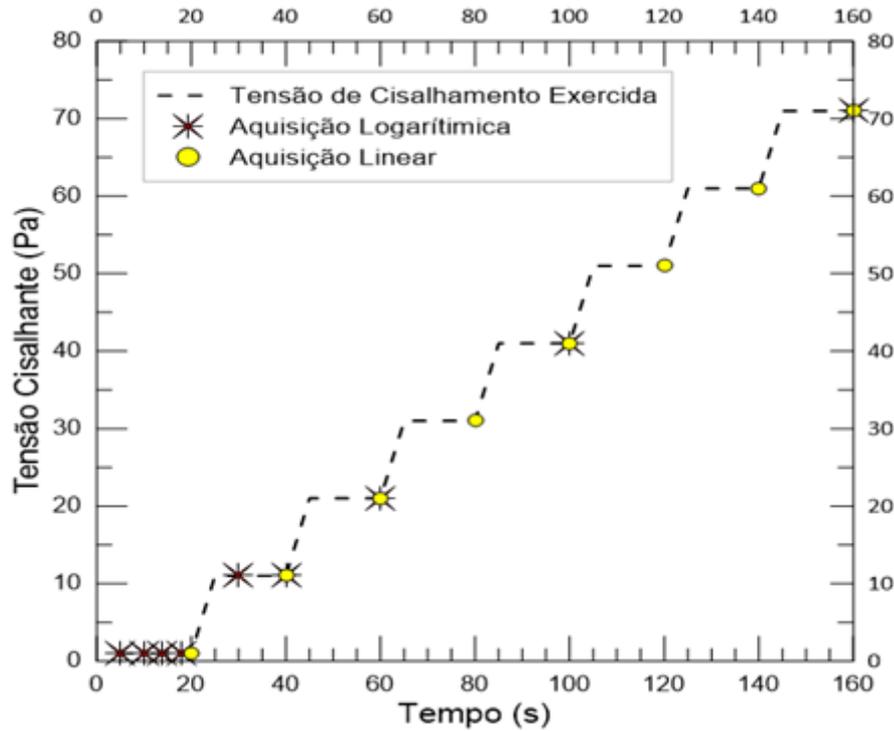
| Classificação dos Métodos de Promoção de Hidratos | A | B | C | D |
|--|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Método de Promoção dos Cristais de Hidrato | Perturbação Mecânica | Subresfriamento | Subresfriamento | Subresfriamento |
| Taxa de Cisalhamento Durante o Processo (s^{-1}) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Temperatura de Subresfriamento ($^{\circ}C$) | N/A* | -3 | -10 | -10 |
| Temperatura Após a Promoção e Durante os Ensaios ($^{\circ}C$) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Tempo em Cisalhamento Após Promoção do Hidrato (s) | 1800 | 1800 | 1800 | 7500 |

Fonte: Icaro Coelho, 2022
(N/A*): Referência não aplicável.

2.3 Características Gerais dos Ensaios Reológicos

Os dois principais tipos de ensaios reológicos utilizados foram: o *flow curve* e o ensaio de deformação. Suas principais diferenças são: o parâmetro de imposição do reômetro e os dados de aquisição e o método de incremento do parâmetro. Os dois parâmetros que o reômetro pode impor à amostra são os de tensão ou taxa de cisalhamento. Já para os registros dos dados adquiridos foram utilizados dois métodos: linear, em que o tempo entre cada registro foi de 20 segundos, e logarítmico, cujo tempo de cada aquisição dos dados varia em relação à quantidade de pontos adquiridos no experimento e ao tempo total de ensaio. A Figura 14 mostra um diagrama de tensão de cisalhamento imposta pelo reômetro e as frequências de dados adquiridos distribuídos de forma linear e logarítmica.

Figura 14 – Exemplo de registro da tensão de cisalhamento imposta pelo reômetro e as frequências de dados adquiridos distribuídos de forma linear e logarítmica.



Como já mencionado, o reômetro utilizado possui sistema de controle de imposição direta de torque, porém, a velocidade angular e, conseqüentemente, a taxa de cisalhamento são controladas pelo sistema *feedback*. Por esse fato, em bandas de baixas taxas de cisalhamento, para que o controlador do reômetro possua tempo suficiente para atingir a estabilidade da taxa imposta e registrar os dados, o método mais eficiente de incremento e controle da taxa de cisalhamento é do tipo logarítmico, utilizado então em todos os ensaios categorizados como *flow curve*.

Nos ensaios classificados como *flow curve*, a taxa de cisalhamento inicial a qual as amostras foram submetidas foi de $10^{-4} s^{-1}$. Já a maior taxa de cisalhamento imposta durante os ensaios foi a de $100 s^{-1}$. A ordem de imposição das taxas de cisalhamento foi selecionada como crescente. Os intervalos de tempo para aquisição de dados foram definidos como linear e o método de imposição das taxas de cisalhamento como logarítmico. Com essa configuração, a exposição dos resultados em eixos logarítmicos ficou com melhor distribuição para todas as faixas de taxas de cisalhamento impostas.

No teste de deformação, o parâmetro de imposição do reômetro é a tensão de cisalhamento, cujo controle é direto. Além disso, os dados resultantes registram a deformação " γ " experimentada pela amostra. O incremento das tensões de cisalhamento é do

tipo linear, crescente e inicialmente igual a 1 Pa. A maior tensão aplicada foi determinada exclusivamente para cada ensaio e amostra, devido aos diferentes comportamentos entre eles. O tempo de aquisição entre cada registro de deformação foi determinado como linear ou logarítmico, dependendo da natureza da amostra.

2.4 Avaliação dos Métodos de Nucleação dos Hidratos

Para analisar o método de nucleação dos hidratos, o primeiro ensaio reológico determinado foi o de imposição gradativa de tensões de cisalhamento, após os hidratos de THF serem formados com o determinado protocolo. O método utilizado de incremento das tensões impostas foi linear. Os critérios de eleição do método mais adequado para ser utilizado como padrão para a formação dos hidratos de tetrahidrofurano nos ensaios subsequentes foram: a repetibilidade dos valores de viscosidade ao final de cada ensaio de nucleação dos hidratos e a da deformação total no ensaio realizado após a promoção do hidrato. Foi avaliada também a fidelidade em reproduzir igualmente cada etapa estabelecida em cada método.

Com o método de promoção dos hidratos avaliado como o mais adequado para a continuação dos ensaios, foram observadas as influências do tempo em que a amostra permaneceu em repouso. Esse tempo é definido como o intervalo entre o ensaio de promoção dos cristais de hidratos e o ensaio reológico principal, visando a recuperação estrutural do material antes do ensaio, evitando elevada transiência das estruturas do fluido. Ainda utilizando concentrações mássicas de 30% de THF nas amostras, foram realizados ensaios de deformação em diferentes amostras, as submetendo a diferentes tempos de repouso. Para escolher o melhor tempo de descanso, primeiramente foi selecionado um conjunto de ensaios que resultaram em boa repetibilidade (diferença de deformação final de até 10%). Desse conjunto, foi determinado como padrão para os outros ensaios o menor dos tempos de descanso.

2.5 Descrição dos Demais Ensaio Realizados

Após a definição do tempo em que as amostras repousariam e eleito um único método para a nucleação dos hidratos, foram realizados os ensaios de deformação com soluções de concentrações mássicas iguais a 30%, 35% e 40% de THF. Um dos subprodutos

dos resultados que também foi comparado foi o módulo de cisalhamento, comumente simbolizado por G . Em baixas deformações, os materiais viscoplásticos podem reagir de maneira semelhante a um Sólido Hookeano, portanto o módulo de cisalhamento é expresso e calculado pela Equação 6.

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (6)$$

Realizados os ensaios de deformação das amostras de diferentes concentrações de tetrahidrofurano, foi dado prosseguimento aos outros ensaios. A primeira avaliação foi a da influência do tempo total em cisalhamento após a indução de formação de hidratos, observando os valores de viscosidade e o ensaio de deformação realizado logo em seguida, visto que a ocorrência de volatilização da amostra é fator de grande atenção na reometria. O método de promoção dos hidratos utilizado para essa análise foi intitulado como do tipo D cujo o tempo em cisalhamento constante durante a promoção do hidrato é de 7500 segundos.

Com intuito de estratificar os efeitos da taxa de cisalhamento utilizada durante a promoção dos cristais de hidratos de THF, foram realizados ensaios de deformação em diferentes amostras de hidratos promovidos sob diferentes taxas de cisalhamento constante. É importante destacar que, mesmo após a realização dessa série de ensaios e avaliados os efeitos de interesse, a taxa de cisalhamento constante igual a $100s^{-1}$ foi escolhida como padrão para os ensaios subsequentes.

Para analisar a transiência das soluções de hidratos de THF e sua dependência temporal quando submetidas a tensões cisalhantes, foram realizados ensaios de tensão de cisalhamento constante durante 1800 segundos em amostras produzidas igualmente com o mesmo método de promoção determinado como padrão. Após as observações sobre a dependência temporal nos ensaios de tensão constante, foi dada a continuação aos ensaios de *flow curve*.

Para estudar o nível de recuperação das estruturas cristalinas das amostras, foram realizados dois tipos de ensaios: três *flow curves* e três rampas de deformação. As três rampas foram impostas em sequência. Ao final de cada ciclo de imposição, a amostra repousou durante o período determinado como o suficiente. Os resultados adquiridos foram graficados em termos de tensão de cisalhamento, módulo viscoso e módulo de cisalhamento, em função da taxa de cisalhamento e da deformação.

3 Resultados

Os resultados presentes neste capítulo estão divididos em três seções. A seção 3.1. trata sobre as análises dos métodos de nucleação dos hidratos de THF, como proposto na abordagem experimental. Após a avaliação do método de promoção dos hidratos e a classificação do mais adequado para realizar os ensaios reológicos, a seção 3.2. apresenta os primeiros ensaios, comparando os comportamentos das amostras com diferentes concentrações de tetrahidrofurano. A seção 3.3. trata dos demais ensaios reométricos, que foram realizados com amostras de concentração mássica de THF iguais a 40%.

3.1 Análise dos Métodos de Formação de Hidrato De THF

Como já descrito, foram utilizados dois métodos para induzir a formação dos cristais de hidrato de tetrahidrofurano: o de perturbação mecânica manual e o de subresfriamento sob cisalhamento constante. O critério avaliado para a seleção do método mais adequado para dar prosseguimento aos outros ensaios foi o de análise da repetibilidade sob ensaio de deformação. A concentração mássica de THF na solução utilizada para essa análise foi de 30%. Foram realizados três ensaios utilizando o método de perturbação mecânica para verificar o grau de repetibilidade dos resultados. A Figura 15 exibe a aquisição dos dados de viscosidade durante a formação do hidrato por indução mecânica manual, já a Figura 16 mostra a aquisição dos dados do ensaio de deformação mecânica após as amostras serem submetidas a esse método.

Figura 15 – Três ensaios distintos da solução de tetrahydrofurano com concentração mássica de 30%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo A.

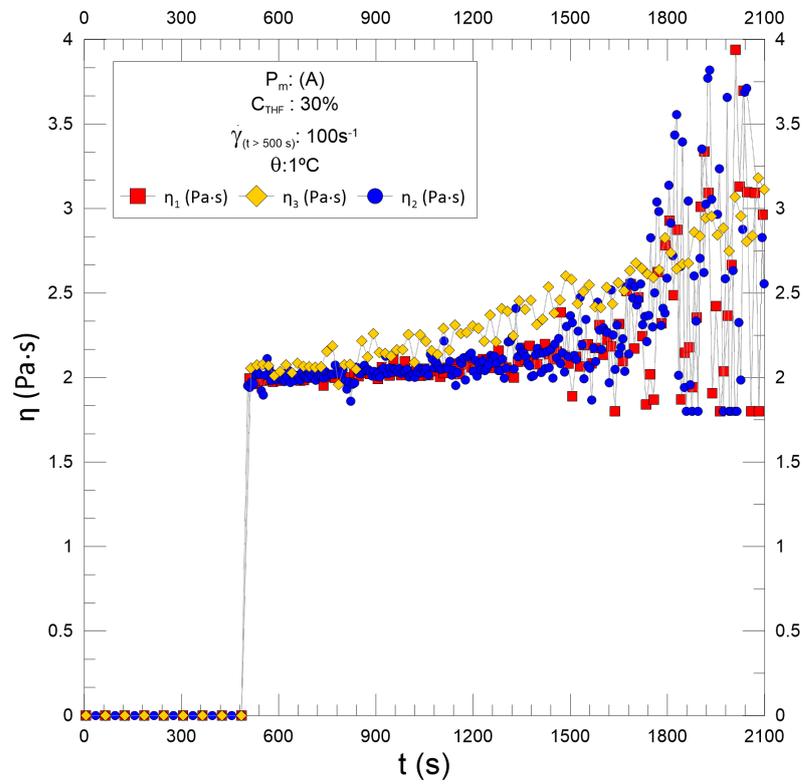
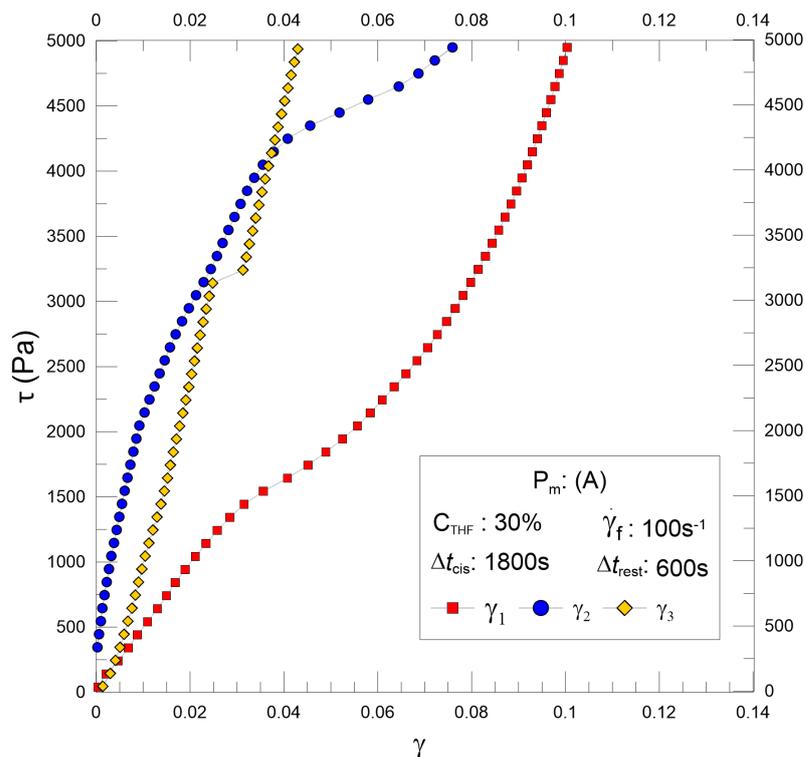


Figura 16 – Resultados dos três ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 30%, com hidratos promovidos pelo método tipo A.



Os três ensaios de deformação com o método de promoção por subresfriamento, classificado como tipo B, foram realizados logo em seguida. É possível visualizar os dados adquiridos no processo de promoção do hidrato na Figura 17 e os dados do ensaio de deformação, realizados em seguida, na Figura 18.

Figura 17 – Três ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 30%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo B.

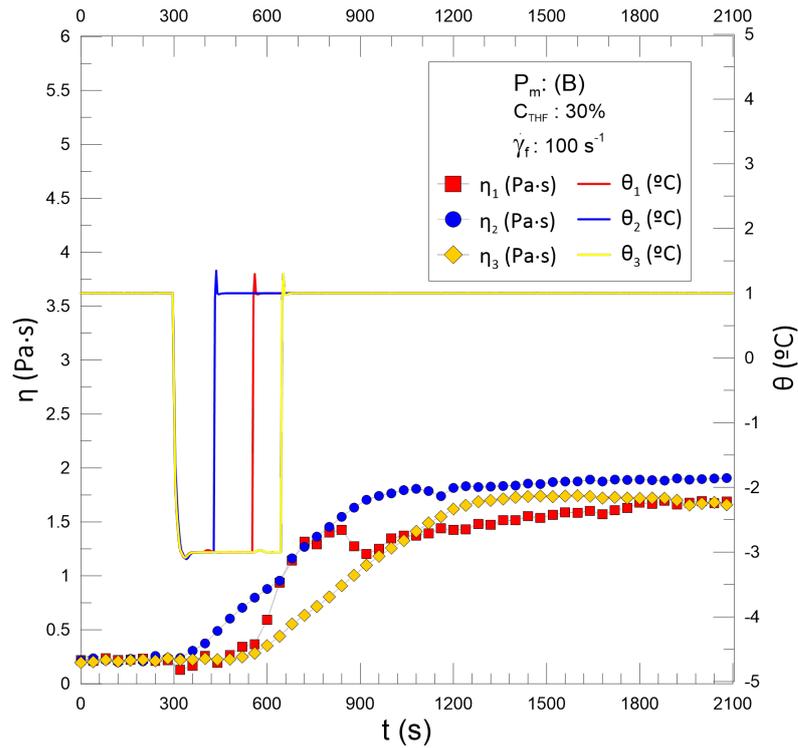
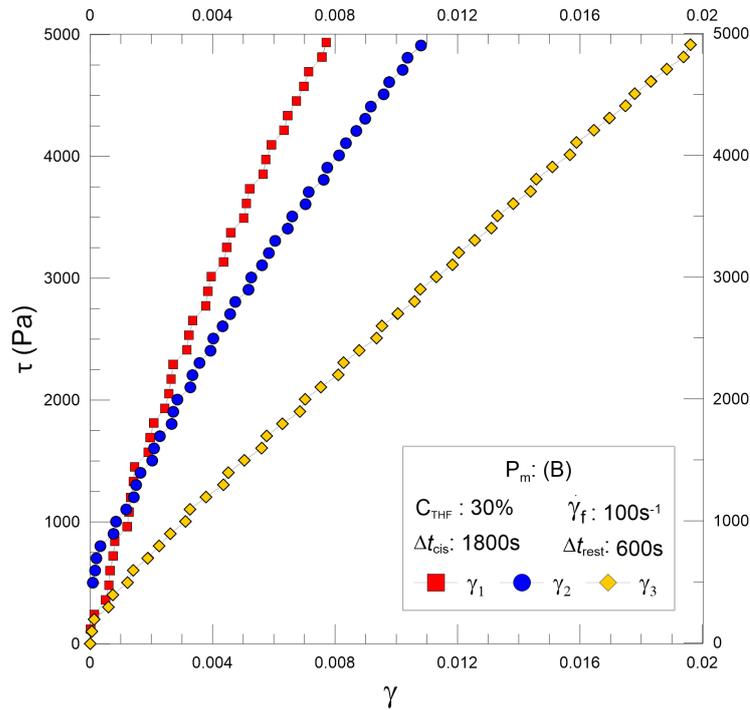


Figura 18 – Resultados dos três ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 30%, com hidratos promovidos pelo método tipo B.



Os resultados adquiridos foram comparados. Visto que ambos os ensaios de tipo A não obtiveram um nível de repetibilidade adequado, tal método foi desconsiderado para dar prosseguimento aos ensaios. De maneira consideravelmente oposta, a nucleação dos hidratos pelo método de subresfriamento (tipo B) indicaram resultados das viscosidades com uma ordem de desvio menor entre os ensaios, se comparados ao do tipo A. Mas, em relação ao maior desempenho de repetibilidade, o método do tipo C foi considerado como método ideal para dar prosseguimento aos experimentos.

Dando continuidade às considerações sobre o método de tipo C, cuja indução para a formação do hidrato de THF é feita por subresfriamento a uma temperatura de $-10^{\circ}C$, na Figura 19 são ilustrados os resultados de quatro ensaios realizados utilizando esse método. Após 600 segundos, com o reômetro em regime estático, foi realizado o ensaio de deformação dessas amostras e os resultados foram apresentados na Figura 20.

Figura 19 – Quatro ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 30%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo C.

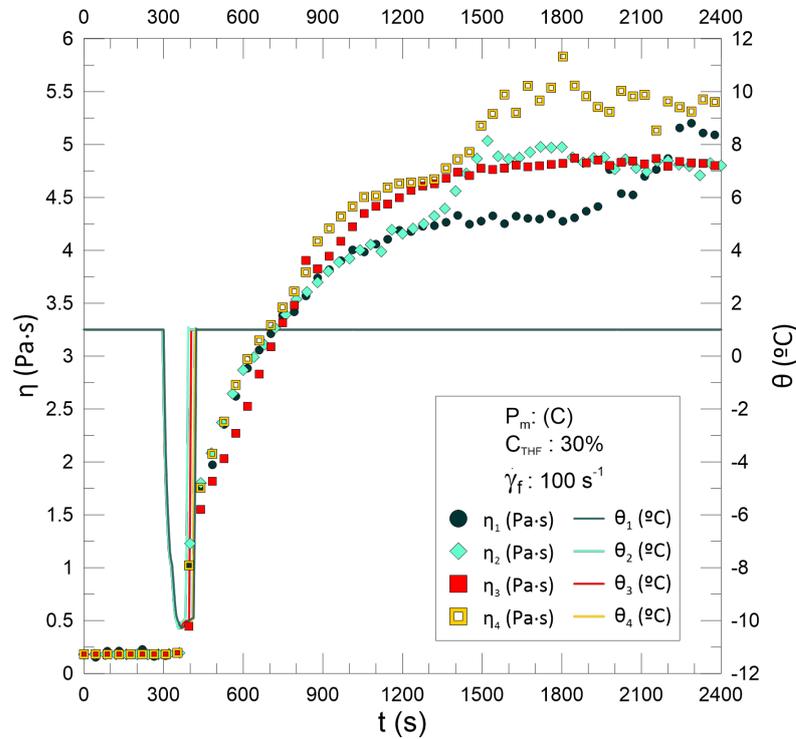
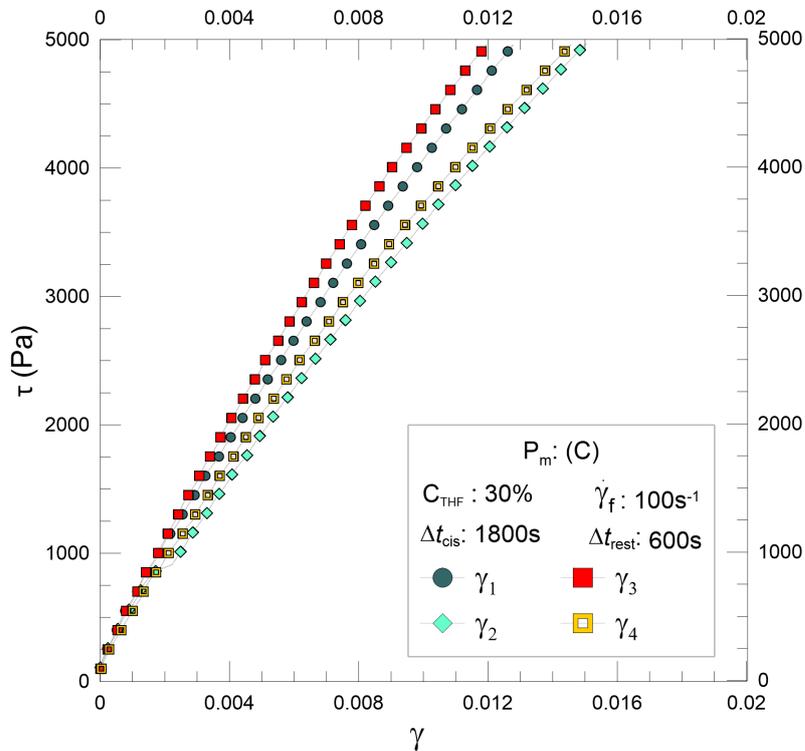


Figura 20 – Resultados dos quatro ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 30%, com hidratos promovidos pelo método tipo C.

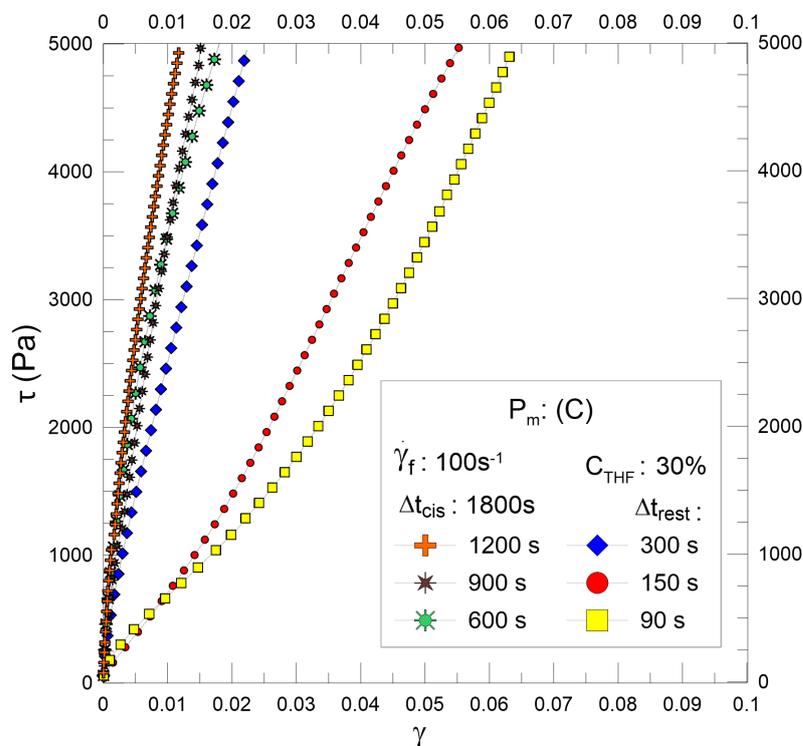


Nos resultados adquiridos pode-se observar que no método que foi utilizado o subresfriamento na temperatura de -10°C , após induzida a formação dos hidratos, as

viscosidades das amostras estão relativamente aumentadas se comparadas às dos ensaios realizados com subresfriamento de -3°C . Apesar dessa diferença, os ensaios de deformação das amostras submetidas ao método de promoção tipo C indicaram maior repetibilidade se comparados ao do tipo B, o que confirma a consideração de que tal método é o mais adequado para prosseguimento dos demais ensaios de promoção dos cristais de hidratos de THF.

Para estratificar os efeitos do tempo em que a amostra permanece em repouso após o protocolo de nucleação, seis ensaios de deformação utilizando o método de promoção tipo C foram realizados. Em cada um dos ensaios realizado foi determinado um período de repouso diferente e realizado um ensaio de deformação em seguida. A Figura 21 exibe os resultados obtidos nesses ensaios de deformação, em que cada sequência de símbolos representa um ensaio. É descrito na legenda o tempo em que a amostra permaneceu em repouso.

Figura 21 – Resultados dos seis ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 30%, com hidratos promovidos pelo método tipo C, com diferentes tempos de repouso para cada amostra



Pelos dados obtidos, a comparação entre os seis ensaios demonstra que o tempo de repouso – quando utilizados os métodos previamente descritos – possui correlação com o grau de deformação da amostra, indicando que há um período transiente de recristalização da amostra após sua submissão a um processo de cisalhamento. No caso em que se utiliza

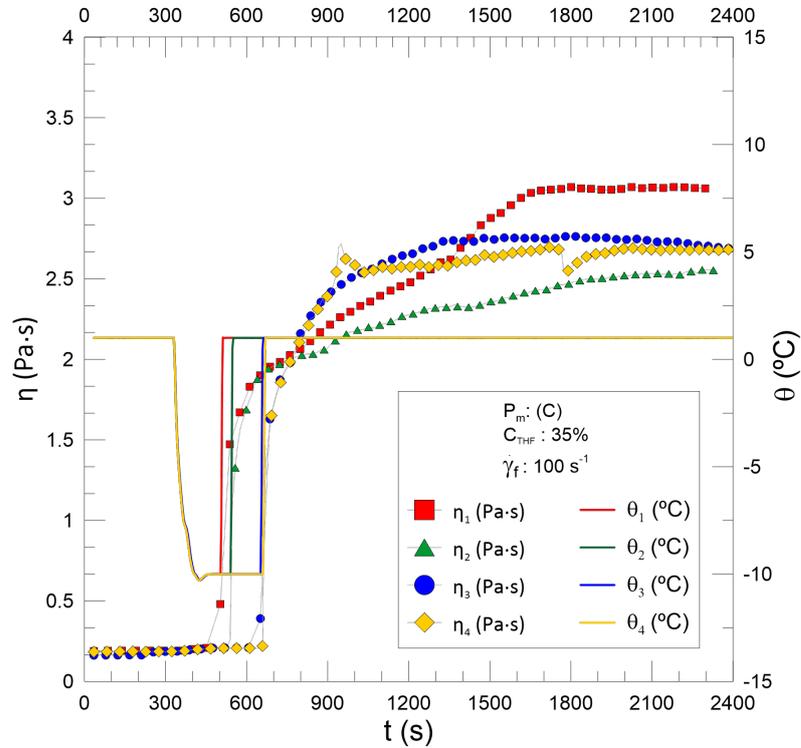
o método de promoção do tipo C, com os tempos para repouso de 90, 150 e 300 segundos, as amostras experimentam maiores deformações, seguindo um padrão a cada menor tempo de repouso determinado. Nos ensaios em que as amostras foram submetidas aos tempos de repouso de 600, 900 e 1200 segundos, as deformações até as tensões de cisalhamento próximas de 2000 Pa indicaram diferenças na ordem de até 10^{-3} . Entre tensões de 2000 a 5000 Pa, a maior diferença entre as deformações foi da ordem de 10^{-2} .

Ainda nessa linha de observação, a maior diferença relativa percentual da deformação entre os ensaios com o tempo de 600 e 1200 segundos foi da ordem de 7,91% e entre os ensaios de 900 e 1200 segundos foi de 5,67%. Tendo em vista ambas as diferenças, e que o tempo total influencia a evaporação total da amostra, o tempo de repouso eleito para o prosseguimento dos outros ensaios permaneceu o de 600 segundos, visto que a diferença absoluta entre ambos não foi considerada significativa, sendo então tempo suficiente para a reestruturação dos arranjos cristalinos da solução de hidrato antes do ensaio subsequente.

3.2 Análise das Concentrações de Tetrahidrofurano

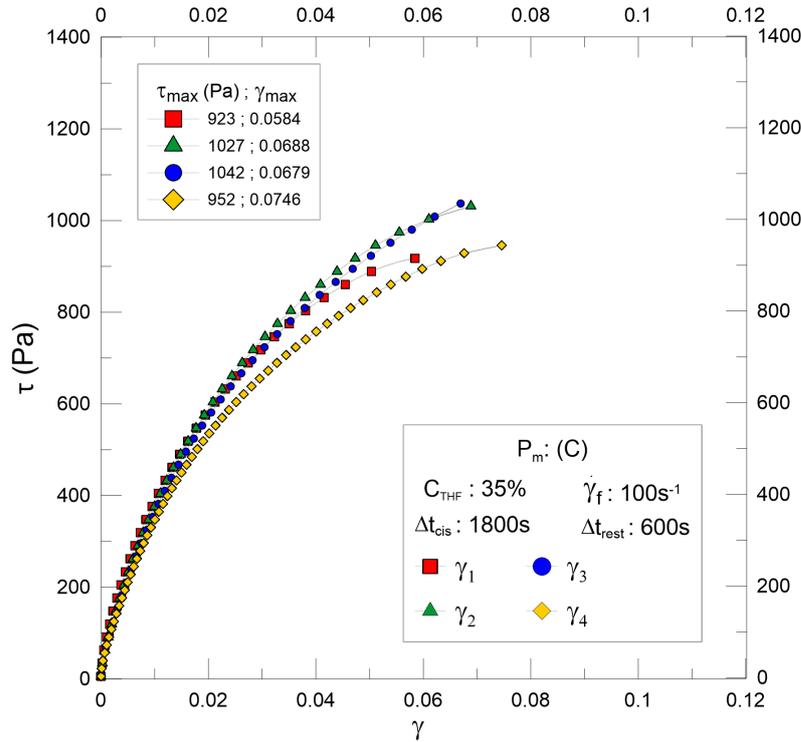
Após a definição do tempo de repouso e do método de promoção, foi feita a análise da influência da concentração das amostras nos ensaios de deformação. Com o método de nucleação do tipo C, foram analisadas as amostras de concentração mássica de THF a 35 e a 40% e comparadas aos ensaios já realizados com as de 30%. A Figura 22 mostra os resultados da viscosidade de quatro pré ensaios de promoção dos hidratos do tipo C, com amostras de concentração mássica de THF igual a 35%. A primeira diferença observada entre as amostras de concentração 30% e 35% é o valor da viscosidade final do pré ensaio, com os valores de viscosidade das amostras, após 2100 segundos de ensaio, variando entre 4,72 e 5,21 $Pa \cdot s$ para concentrações de 30%, e, 2,55 e 3,06 $Pa \cdot s$ para concentrações de 35%.

Figura 22 – Quatro ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 35%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo C.



Assim como nos outros resultados já discutidos, após a promoção dos hidratos, as amostras repousaram por 600 segundos e o ensaio de deformação foi realizado. Os resultados são ilustrados na Figura 23.

Figura 23 – Resultados dos quatro ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 35%, com hidratos promovidos pelo método tipo C.

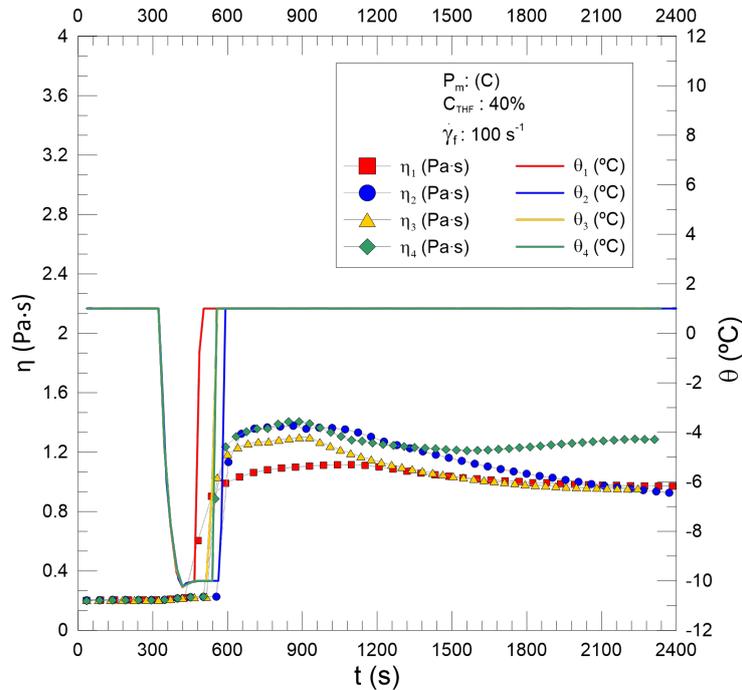


Com os resultados obtidos, é notório que todos os ensaios não ultrapassaram registros de tensões de cisalhamento superiores a 1027 Pa. Na Figura 23, o quadro superior esquerdo mostra registros das tensões e deformações máximas experimentadas pelas amostras. Quando o reômetro impôs tensões acima dessas que foram registradas nas amostras, a velocidade angular máxima suportada pelo equipamento foi atingida, sem tempo de realizar novos registros. Ao analisar o grau de repetibilidade nas quatro vezes em que foram realizados os ensaios, supõe-se que a rede cristalina dos hidratos foi rompida quando a tensão máxima de cisalhamento foi alcançada. A partir disso, a amostra apresentou baixa resistência viscosa, caracterizando o material como um sólido frágil, impossibilitando nesse caso que outras caracterizações reológicas desejadas fossem feitas em amostras com concentrações mássicas de 35% de THF. É importante mencionar que as conclusões dos trabalhos de [Muhlstedt et al. \(2021\)](#), mesmo utilizando soluções de composições diferentes e hidratos de THF, descrevem fenômenos semelhantes às essas observações.

Os mesmos ensaios foram aplicados em amostras de concentração de 40% de THF. A Figura 24 representa os quatro resultados dos pré ensaios para amostras com a concentração mássica de THF a 40%. É possível constatar que os valores de viscosidade final foram

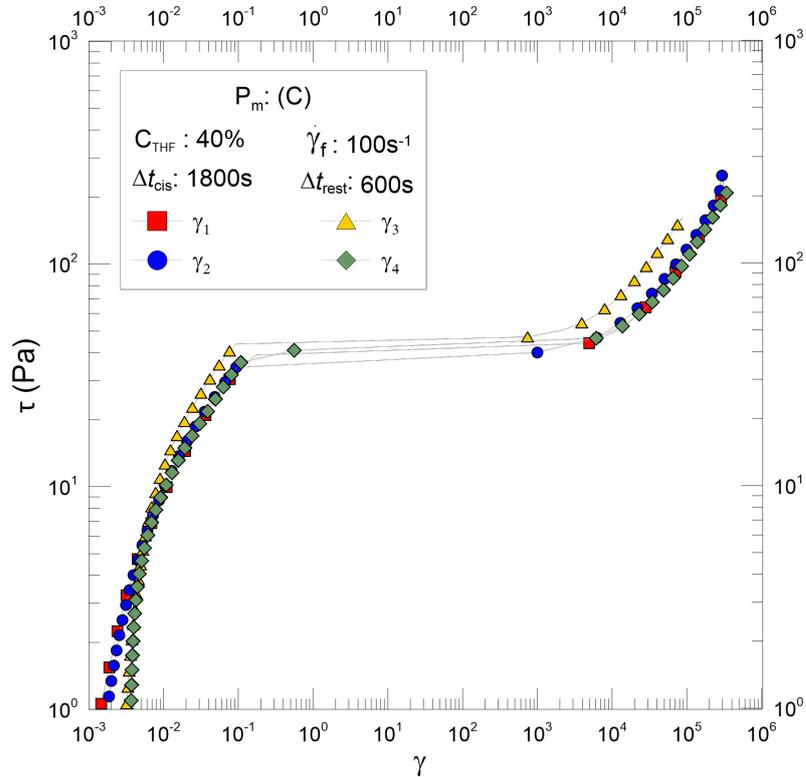
ainda menores que a dos ensaios com concentrações de THF de 30 e 35%, variando entre 0,88 e 1,29 Pa · s após 2100s de ensaio.

Figura 24 – Quatro ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 40%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo C.



Na Figura 25, os resultados dos ensaios subsequentes aos pré ensaios realizados são ilustrados. Levando em consideração que os valores de deformação obtidos possuem razão de ordens superiores a 10^8 , a aquisição foi configurada para a forma logarítmica para se obter registros em uma ampla escala de valores de forma mais distribuída.

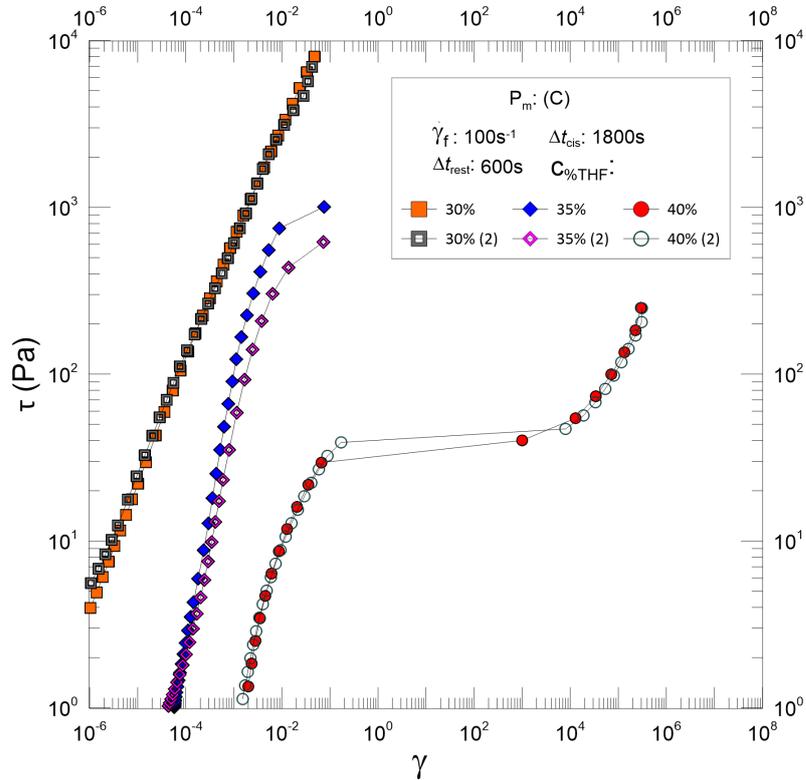
Figura 25 – Resultados dos quatro ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 40%, com hidratos promovidos pelo método tipo C.



A primeira distinção pode ser visualizada nos comportamentos das amostras ensaiadas, nas quais há registros de deformação na ordem de até 10^5 . Por esse fato, pode-se dizer que as amostras se comportaram com características classificadas primariamente como as de um fluido viscoplástico, tendo essa uma tensão limite de escoamento, que, quando superada, o material escoou com determinada resistência viscosa ao cisalhamento. Os resultados também indicaram que as tensões limites de escoamento foram próximas de 35 a 44 Pa, para a menor e maior tensão limite registradas, respectivamente.

A fim de realizar uma comparação das três concentrações de THF analisadas em um mesmo plano gráfico, também foram realizados mais dois ensaios de deformação utilizando as soluções de concentração de 30 e 35% de THF, com as aquisições na forma logarítmica. Os resultados então são comparados na Figura 26, na qual os dois ensaios para concentração de 40% são os mesmos já registrados como γ_1 e γ_3 . Esses dois resultados foram escolhidos para essa comparação, pois indicaram maior diferença das tensões limites de escoamento dentre os quatro ensaios realizados.

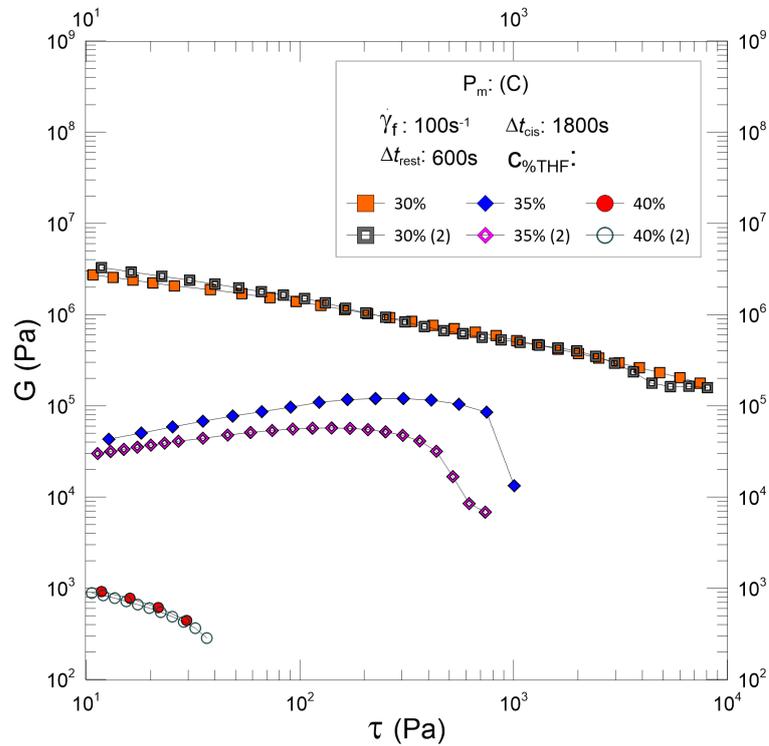
Figura 26 – Comparação dos ensaios de deformação das diferentes concentrações das amostras de hidratos de THF



A primeira comparação a ser ressaltada é a da diferença da deformação total em relação às diferentes concentrações de THF das amostras. Pode ser inferido também que a aquisição dos dados de forma logarítmica não resultou em diferenças significativas nos registros máximos das tensões. Para as concentrações de 30% de THF, foi aplicado um novo limite máximo de tensão de cisalhamento de $10^4 Pa$, visando verificar qual a tensão máxima limite de escoamento do material. No entanto, até o limite máximo de tensão configurado pelo reômetro e o *vane*, os resultados indicaram que o material possui tensão limite de escoamento ainda superior a $10^4 Pa$. [Silva et al. \(2017\)](#) também relatam fenômeno semelhante cuja a tensão limite de escoamento dos hidratos com concentração de 30% de de THF. Em contrapartida, as tensões limite de escoamento registradas nos ensaios das concentrações de 35 e 40% de THF são consideravelmente diferentes, comparadas aos trabalhos de [Silva et al. \(2017\)](#).

Utilizando os resultados ilustrados na Figura 26, também puderam ser calculados e analisados os módulos de cisalhamento, simbolizada por G . Ilustrada na Figura 27, o regime de deformação em análise foi de até 10^{-2} (região registrada comum entre todos os ensaios). Compara-se de maneira análoga e qualitativa as diferenças dos módulos de elasticidade entre cada amostra de concentração diferente.

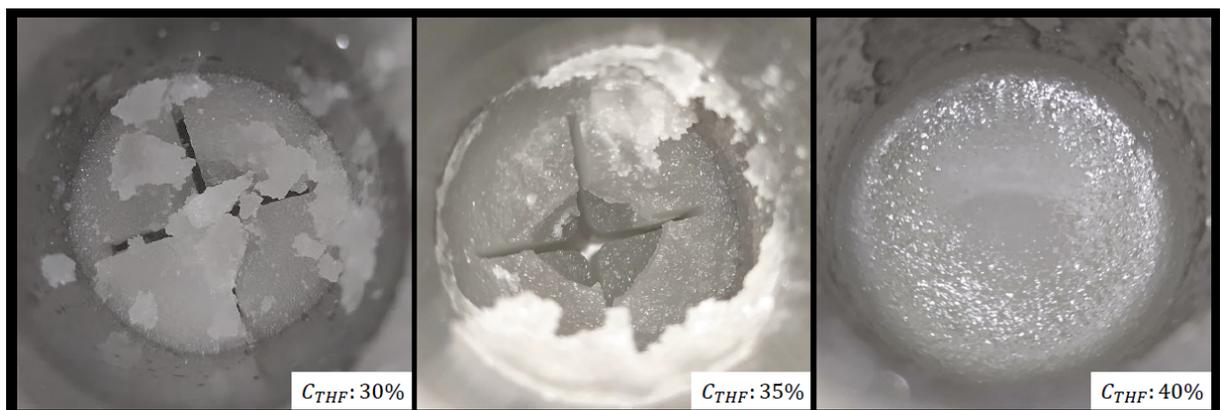
Figura 27 – Comparação dos módulos de cisalhamento das diferentes concentrações das amostras de hidratos de THF



Com os resultados dispostos dessa maneira, pode-se concluir que em nenhum dos ensaios a razão entre tensão e deformação é constante. No entanto, de maneira qualitativa, constata-se que há uma correlação entre a concentração da amostra e a rigidez elástica entre os materiais diante dos regimes analisados.

Além dos registros adquiridos pelo reômetro, após cada ensaio foram realizadas capturas de imagens das amostras dispostas no copo sob a base do reômetro, mantidas ainda na temperatura de 1°C. A Figura 28 mostra três dessas imagens de três amostras de concentrações diferentes de THF utilizadas.

Figura 28 – Imagens capturadas das amostras de hidratos de THF, dispostas no copo do reômetro após as realizações dos ensaios



No que tange às diferenças observadas nos aspectos das soluções de hidratos, na imagem da solução de concentração de 30% de THF a amostra tem características visuais de um aglomerado rígido de sólidos. A imagem contendo a amostra de concentração de 35% também possui aspectos semelhantes à imagem da amostra de 30%, porém sua superfície superior é um pouco mais irregular. Nota-se que em ambas as imagens, os vãos cruzados foram formados pela retirada da geometria *vane* sem que houvesse o preenchimento do material no espaço. Na imagem registrada da amostra de concentração de 40% de THF, sua aparência se diferencia de ambas as outras soluções. Foi observado que nesse caso a solução não apresentou marcas deixadas pelo *vane* e sedimentos aglomerados.

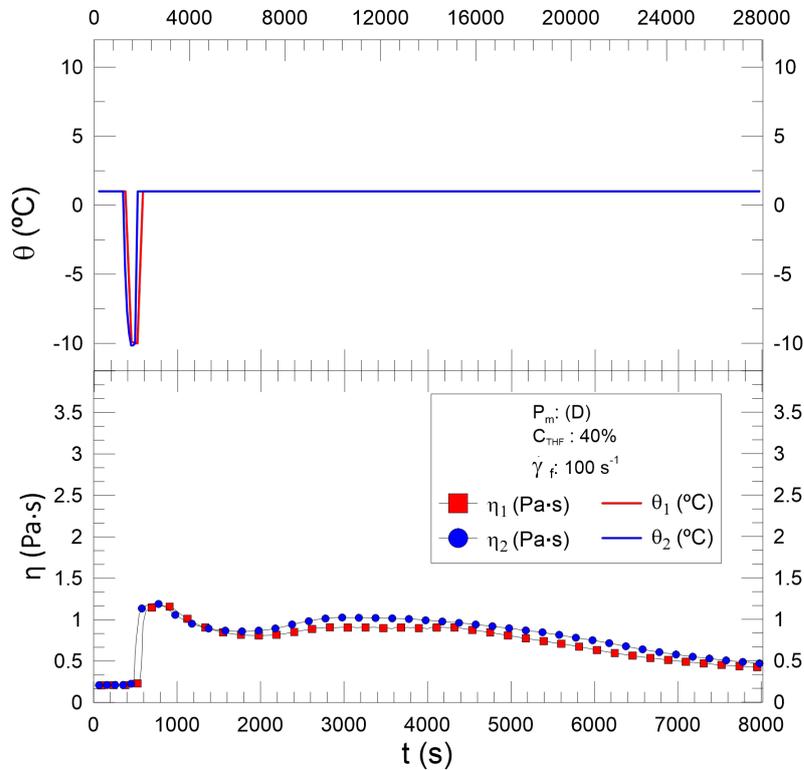
Silva et al. (2017) também descrevem essas mudanças de comportamentos e aparências, citando que a solução de hidrato com concentração de 30% de THF se assemelha a um sólido frágil. Já as soluções com as concentrações de 35 e 40% de THF, os autores descrevem o comportamento similar a um gel.

Ainda comparando todos os resultados pelas concentrações utilizadas, é notável que as amostras de concentração mássica iguais a 30% e 35% de THF indicam resultados muito diferentes em relação às amostras de concentração de 40%. Diante das configurações e métodos utilizados, não foi possível analisar as características da região de escoamento das soluções de 30% e 35% de THF. Portanto, somente as amostras com concentração de 40% de THF foram utilizadas nos demais ensaios realizados.

3.3 Outras Caracterizações Reológica das Soluções de 40% de Tetrahidrofurano

Tomando as observações já discutidas, foram realizados ensaios com objetivos voltados para análise do intervalo de tempo em que as soluções foram submetidas à taxa de cisalhamento constante. A Figura 29 exhibe os resultados de dois ensaios com o método de promoção de hidratos intitulado como tipo D, nos quais o tempo total em cisalhamento após a nucleação dos hidratos foi de 7500 segundos.

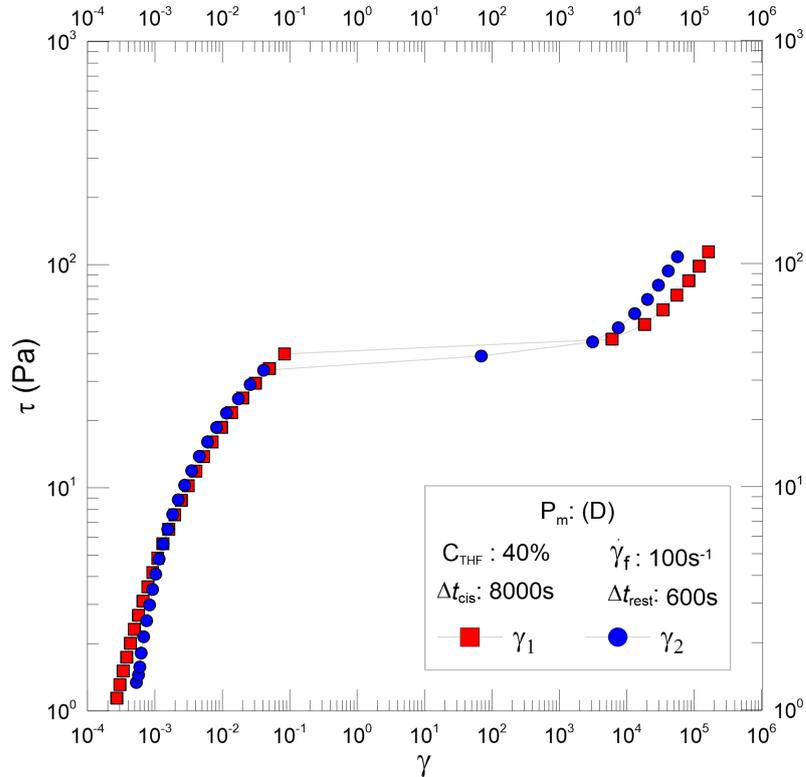
Figura 29 – Dois ensaios distintos da solução de tetrahidrofurano com concentração mássica de 40%, com registro da viscosidade durante a formação de hidratos, utilizando o método tipo D.



Dando continuidade às análises, é visível que as últimas viscosidades registradas foram iguais a $0,447 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, no primeiro ensaio realizado, e $0,469 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, no segundo ensaio realizado. A média aritmética entre essas viscosidades é igual a $0,458 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Já a média aritmética das últimas viscosidades registradas dos 4 ensaios realizados com o protocolo de promoção dos hidratos, com tempo em cisalhamento igual a 1800 s , foi de $0,998 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. A diferença relativa percentual entre essas medidas aritméticas é de $54,10\%$.

Após cada um dos dois ensaios realizados, o tempo de repouso de 600 segundos também foi aguardado e logo em seguida foram realizados os ensaios de deformação. A Figura 30 apresenta os resultados desses dois ensaios de deformação após a aplicação do método de promoção dos hidratos.

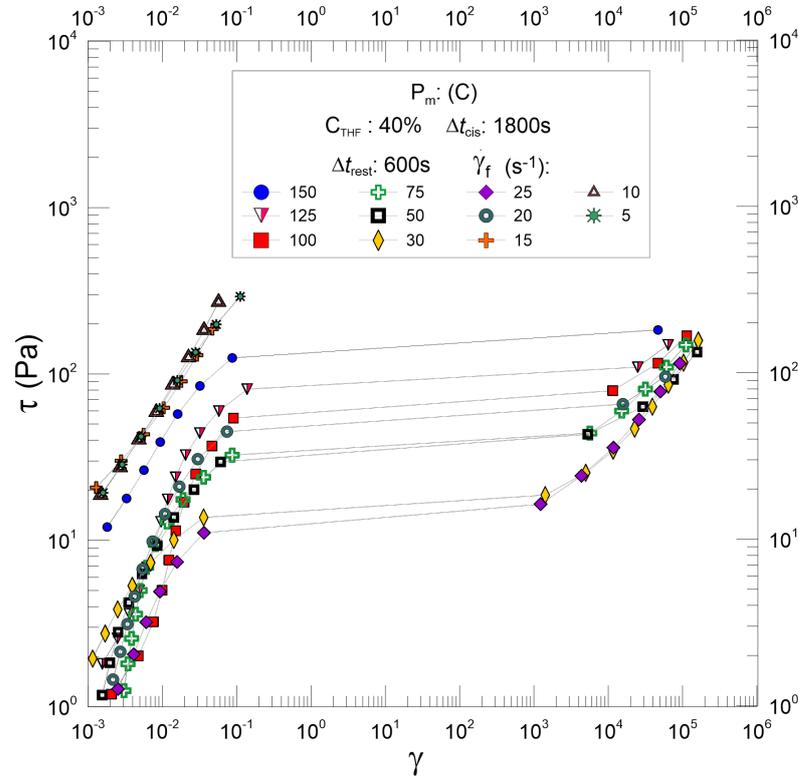
Figura 30 – Resultados dos dois ensaios distintos de deformação da solução de THF com concentração mássica de 40%, com hidratos promovidos pelo método tipo D.



Dos dados registrados nesses resultados, se destacam as tensões limite de escoamento de 39 Pa no primeiro ensaio e 35 Pa no segundo ensaio. Em comparação aos resultados anteriores, utilizando o método de promoção tipo C, ambos os valores de tensão limite de escoamento encontram-se entre os valores máximo e mínimo de τ_o registrados nos ensaios antecessores (35 e 44 Pa). Constata-se então que, apesar dos valores de viscosidades que diminuiriam ao se aplicar um tempo maior de promoção de hidratos, não foram observadas grandes diferenças nos resultados dos ensaios de deformação registrados.

Tomando a sequência de resultados adquiridos, são analisados os dos ensaios de deformação, dispostos na Figura 31, cujo objetivo foi analisar os efeitos da taxa de cisalhamento durante o processo de promoção dos cristais de hidratos da amostra. Exibidos em eixos de tensão e deformação, os símbolos explícitos no plano são diferenciados de acordo com a taxa de cisalhamento, denotada como $\dot{\gamma}_f$, imposta previamente no ensaio de processo de indução da formação do hidrato.

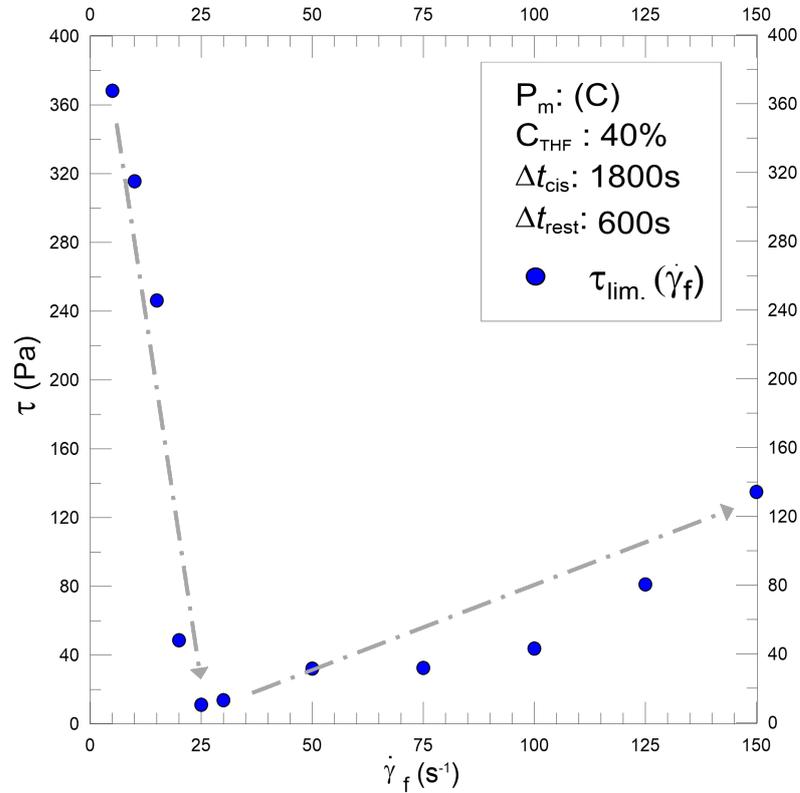
Figura 31 – Ensaio de deformação realizados em amostras de hidratos de THF com concentrações mássica iguais a 40%, submetidas a diferentes taxas de cisalhamento durante a nucleação



É notório que as amostras submetidas ao ensaio de deformação obtiveram valores de tensão limite de escoamento distintas de acordo com cada $\dot{\gamma}_f$ imposta. Vale ressaltar que as amostras submetidas às taxas de 5, 10 e 15s^{-1} indicaram registros semelhantes aos ensaios de deformação para amostras de concentração mássica igual a 35% de THF, ou seja, semelhante a um sólido frágil de baixa deformação e limite de tensão de cisalhamento superior aos demais.

Os registros das tensões limite de escoamento de cada ensaio realizado podem ser observados na Figura 32. O eixo horizontal representa linearmente as taxas de cisalhamento impostas durante a formação do hidrato das amostras e o eixo vertical representa a tensão limite de escoamento registrada durante os ensaios de deformação realizados após a promoção. As setas pontilhadas em cinza não fazem parte do registro qualitativo. São apenas indicativos de apoio para a compreensão dos efeitos analisados.

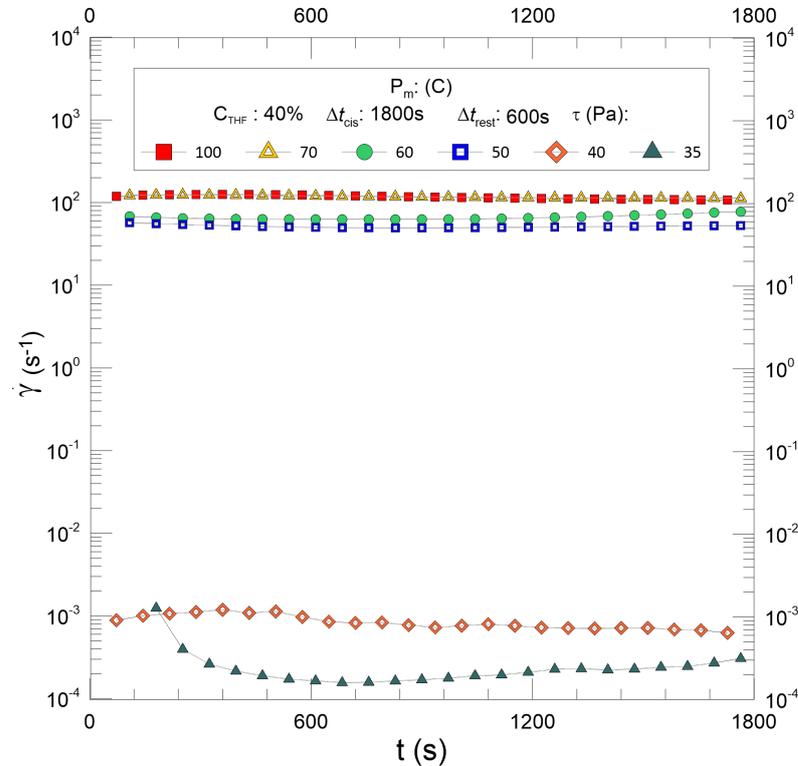
Figura 32 – Valores das tensões limite de cisalhamento registradas nos ensaios ilustrados na Figura 31, em função de $\dot{\gamma}_f$ utilizada na promoção dos hidratos



É possível inferir que a tensão limite de escoamento decresce até $\dot{\gamma}_f$ igual a $25s^{-1}$ e possui tendência de aumento até $\dot{\gamma}_f$ igual a $150s^{-1}$. Pode ser observado também a maior sensibilidade das tensões limites no decréscimo, para as amostras que experimentaram $\dot{\gamma}_f$ entre 5 e $25s^{-1}$. Nessa faixa, a diferença das tensões limite foi igual a 357,13 Pa. Em contrapartida, entre $\dot{\gamma}_f$ 25 a $150s^{-1}$, a tensão limite de escoamento aumentou em 123,81 Pa.

Dando prosseguimento aos experimentos, foram realizados os ensaios de tensão constante das amostras de hidrato, utilizando ainda o método do tipo C para nucleação dos hidratos. No intuito de observar o nível de variação da taxa de cisalhamento experimentada pela amostra sujeita a uma tensão constante, a Figura 33 apresenta os valores adquiridos para cada ensaio realizado durante 1800 segundos. O eixo das abscissas representa o tempo decorrido durante o processo e o eixo das ordenadas determina a taxa de cisalhamento registrada pelo reômetro ao impor a tensão de cisalhamento determinada em cada ensaio. Cada símbolo diferenciado representa os registros dos diferentes ensaios nas tensões de cisalhamento constantes aplicadas.

Figura 33 – Taxas de cisalhamento registradas das amostras de hidratos de THF com concentrações mássica iguais a 40%, submetidas a diferentes tensões de cisalhamento constante.



Nos ensaios de tensões constantes iguais a 35 e 40 Pa nota-se a certa diminuição da ordem de grandeza da taxa de cisalhamento comparada a dos outros ensaios realizados. É observável também, nesses dois ensaios, a inconstância dos valores das taxas adquiridos. A constatação desses dois fatos pode ser explicada pela hipótese de que em ambos os ensaios a tensão limite de escoamento dos materiais foram superiores à tensão de cisalhamento aplicada, impedindo o completo escoamento do material, registrando taxas de cisalhamento muito inferior às dos outros ensaios, com valores variando ao longo do período ensaiado.

Na Tabela 3, em função das tensões de cisalhamento aplicadas, os valores da média aritmética da taxa de cisalhamento ($\bar{\gamma}$), desvio padrão (σ) e razão percentual entre ambos os valores ($\sigma/\bar{\gamma}$), esclarecem os resultados adquiridos quantitativamente. Pode-se notar também o aumento progressivo dos valores da média das taxas de cisalhamento registradas, de acordo com o aumento da tensão de cisalhamento aplicada.

Após a verificação dos valores adquiridos dos ensaios de tensão constante, foram realizados mais dois ensaios de deformação, com aquisição de taxas de cisalhamento, nos quais previamente o método tipo C foi aplicado nas amostras. Depois da aquisição dos

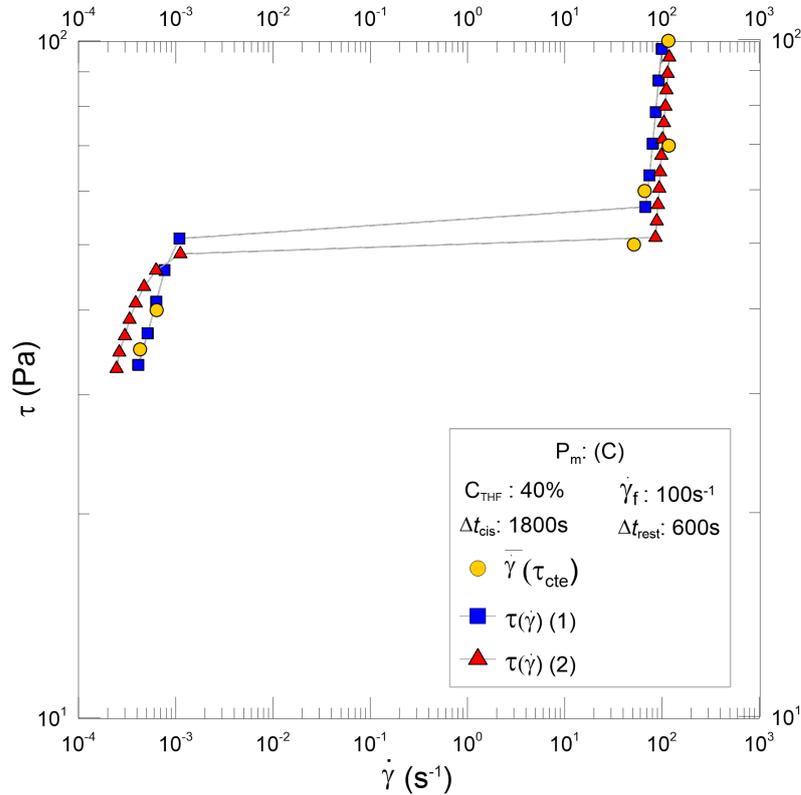
Tabela 3 – Estatísticas presente nos ensaios de tensão constante, ilustrados na Figura 34

| τ (Pa) | $\bar{\dot{\gamma}}$ (s^{-1}) | σ (s^{-1}) | $\sigma/\bar{\dot{\gamma}}$ (%) |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 35 | 0,00043 | 0,0001 | 14 |
| 40 | 0,00064 | 0,0001 | 14 |
| 50 | 52 | 2 | 4,1 |
| 60 | 66 | 5 | 6,8 |
| 70 | 118 | 4 | 3,2 |
| 100 | 122 | 6 | 5,3 |

dados, os dois ensaios foram comparados com os valores de $\bar{\dot{\gamma}}$ calculados dos ensaios de tensão de cisalhamento constante.

A Figura 34 exibe os valores adquiridos, dispostos em eixos de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento. Apesar dos ensaios de deformação terem sido realizados com tensão inicial de 1 Pa, os dados registrados até 30 Pa não foram exibidos, visto que os dados registrados têm por objetivo a comparação com os dos ensaios sob tensão constante. Com os símbolos de círculos amarelos, nota-se que os valores de $\bar{\dot{\gamma}}$ dos ensaios sob tensão constante possui tendência semelhante aos valores dos pontos registrados das duas flow curves anteriores, mesmo que haja certa discordância entre os dados registrados para uma tensão de cisalhamento específica. Constata-se também que o valor de tensão limite de escoamento na curva de escoamento 1 (em legenda: $\tau(\dot{\gamma})(1)$) foi maior, $\tau_o(1)=55$ Pa, que a da curva 2, $\tau_o(2)=48$ Pa.

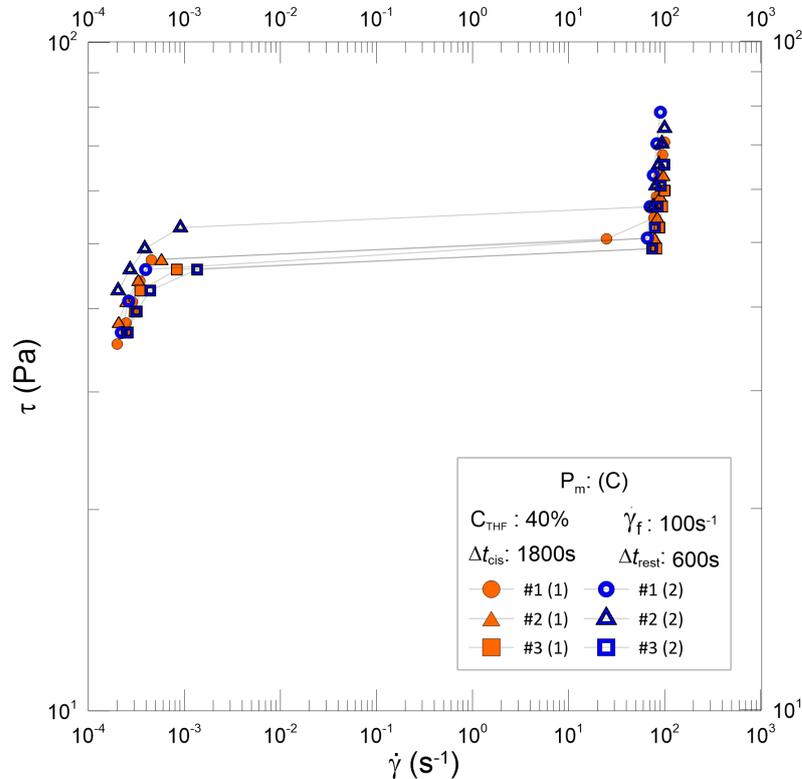
Figura 34 – Comparação de duas flow curves e as médias das taxas de cisalhamento, registradas nos ensaios de tensão constante.



Seguindo os objetivos da caracterização reológica do material estudado, foi dado prosseguimento aos ensaios de *flow curves*. Foram conduzidos quatro ensaios, utilizando os dois métodos de controle do reômetro, totalizando dois ensaios utilizando o controle de tensão e dois utilizando controle de taxa de cisalhamento. Cada um dos ensaios realizou três curvas de escoamento, separadas por períodos iguais ao tempo de descanso determinado de 600 segundos.

Na Figura 35, os resultados dos dois ensaios utilizando controle de tensão são apresentados em cores distintas de símbolos. Já a forma geométrica dos símbolos distingue a ordem de cada curva realizada. Apesar do ensaio também ter sido iniciado na tensão de cisalhamento igual a 1 Pa, os resultados são ilustrados a partir de tensões superiores a 30 Pa, visto que os valores de taxa de cisalhamento não são confiáveis, quando registrados em tensões menores que τ_o . Portanto, os registros desses dados foram ilustrados próximos ao do limite de escoamento em comum, apenas com o intuito de indicar o início do escoamento do material.

Figura 35 – Dois ensaios compostos por três rampas de deformação, realizados consecutivamente com intervalos de repouso de 600 segundos entre cada imposição de curva. As duas amostras dos ensaio são de hidrato de tetrahidrofurano de concentração mássica iguais a 40%.

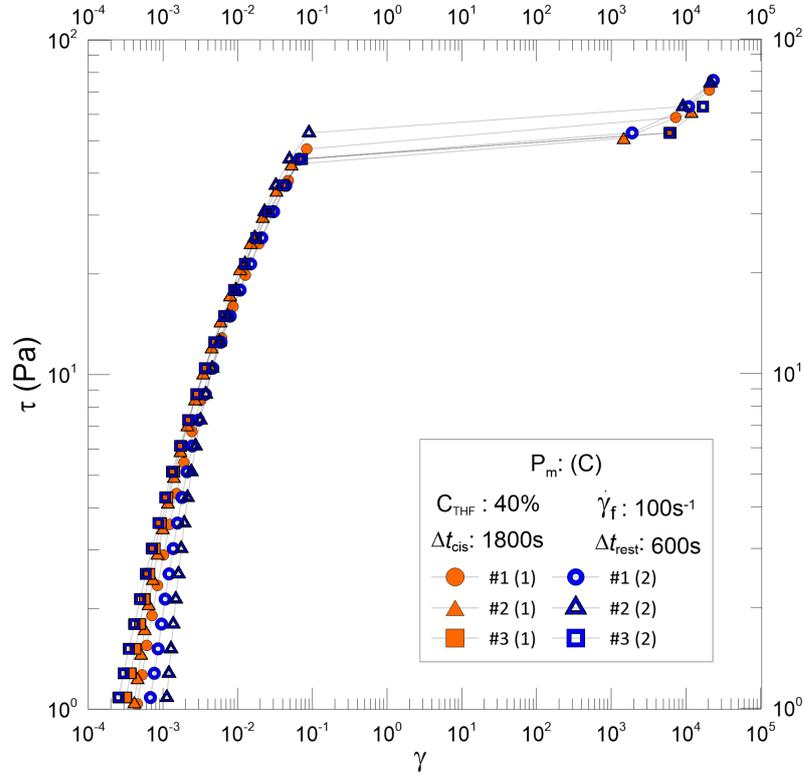


Os dados apresentados demonstraram uma vaga de pontos não registrados na faixa de taxa de cisalhamento compreendida entre $0,002$ e $30s^{-1}$. Essa constatação pode ser associada ao controle designado à tensão de cisalhamento, somado a uma queda da resistência ao cisalhamento, após a ruptura estrutural do material. É notável também as semelhanças dos registros em tensões de cisalhamento maiores que 50 Pa. A hipótese da observação se dá pela homogeneidade estrutural das amostras após o início do escoamento, resultando em resistências ao escoamento semelhantes, mesmo que previamente cisalhado e reestruturado por duas vezes.

A Figura 36 ilustra um dos subprodutos desse ensaio nos quais foram registrados as deformações experimentadas pelas amostras a partir do início do ensaio, em função da tensão de cisalhamento aplicada pelo reômetro. Nos registros de deformação constata-se que, nos dois ensaios realizados, as deformações registradas próximas ao limite de escoamento possuem valores mais similares em relação aos outros registros, indicando a hipótese de que as amostras também possuem deformações limite (γ_o) semelhantes, mesmo que previamente cisalhados e reestruturados. Observa-se também a baixa dispersão dos

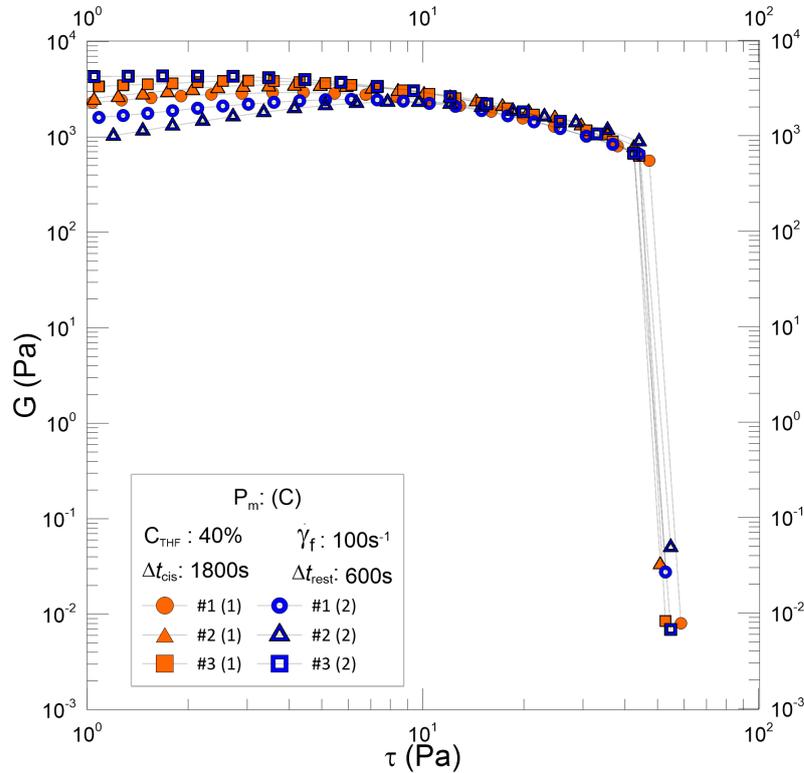
registros entre $\tau=10$ Pa até $\tau \approx \tau_o$, indicando que o módulo de cisalhamento (G) sugere semelhanças da resposta elástica do material nessa faixa de tensão.

Figura 36 – Resultados das deformações experimentadas pelas amostras, referentes aos ensaios de rampas de deformação consecutivas ilustradas na Figura 35.



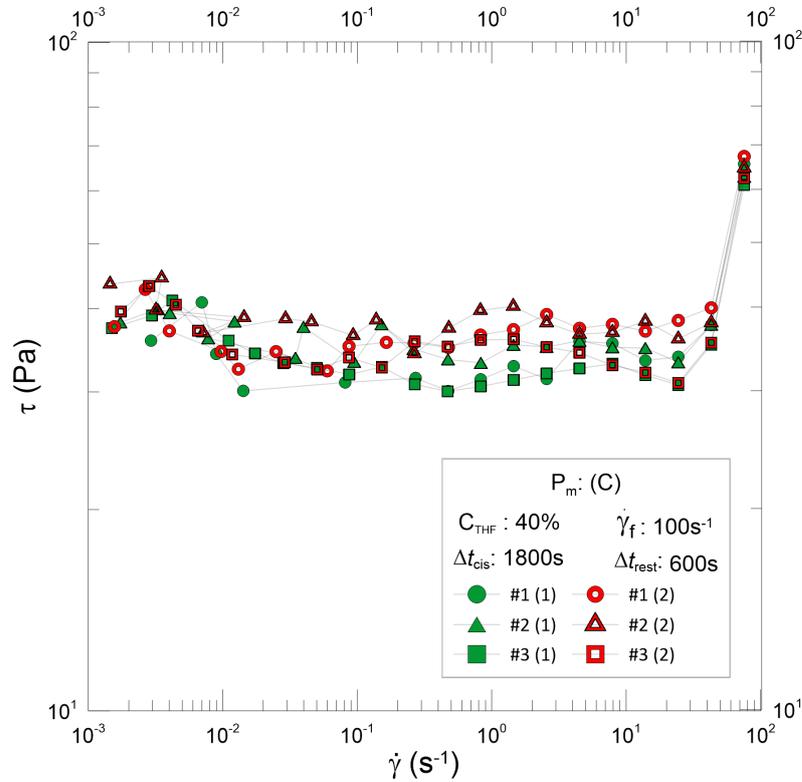
Outro subproduto desses resultados pode ser mostrado na Figura 37: o módulo de cisalhamento, o qual foi registrado até a tensão limite de escoamento ser alcançada. Apesar da tendência de convergência dos valores registrados entre $\tau=10$ Pa até $\tau \approx \tau_o$, pode ser observado que o valor do módulo G não apresentou constância em função do incremento de tensão.

Figura 37 – Resultados dos módulos de cisalhamento das amostras, referentes aos ensaios de rampas de deformação consecutivas ilustradas na Figura 35.



Com o intuito de avaliar o comportamento reológico das amostras de hidrato, na faixa de taxas de cisalhamento nas quais os ensaios de *flow curve* controlados via tensão não obtiveram êxito em registrar dados, foram realizadas curvas de escoamento controladas através da taxa de cisalhamento. Utilizando os mesmos parâmetros de formação, com o mesmo roteiro das curvas e intervalos entre si do ensaio antecessor, a Figura 38 ilustra dois ensaios compostos por três *flow curves* controladas por taxa de cisalhamento, sob os eixos de τ x $\dot{\gamma}$. Apesar dos ensaios terem sido iniciados em $\dot{\gamma} = 10^{-4}s^{-1}$, somente os resultados com $\dot{\gamma} > 10^{-3}s^{-1}$ foram exibidos, partindo do mesmo princípio de caracterização reológica utilizado no ensaio antecessor.

Figura 38 – Dois ensaios compostos por três *flow curves* controladas por $\dot{\gamma}$, realizados consecutivamente com intervalos de repouso de 600 segundos entre cada imposição de curva. As duas amostras dos ensaios são de hidrato de tetrahidrofurano de concentração mássica iguais a 40%.

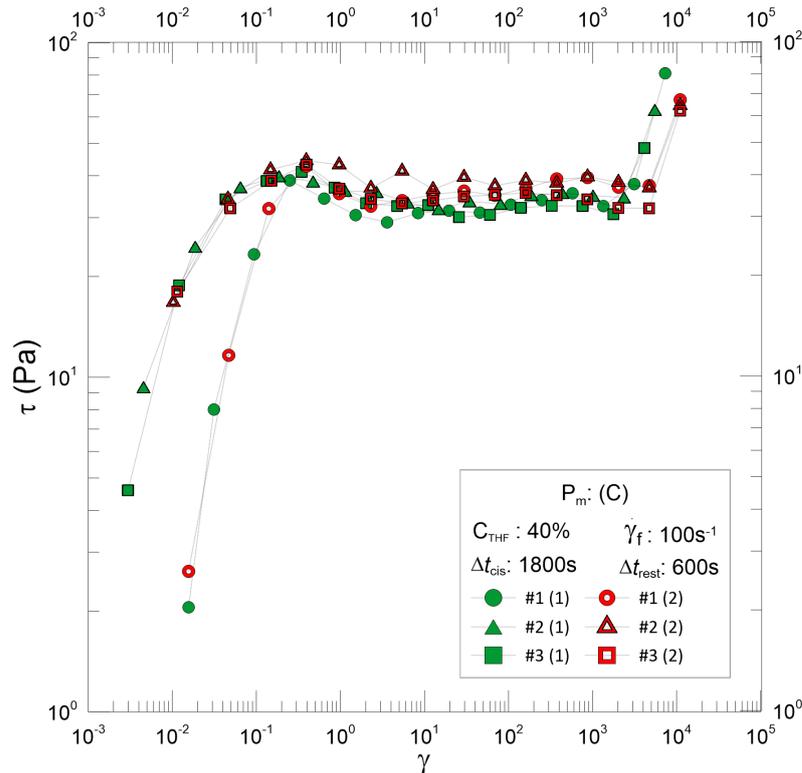


Os registros entre $\dot{\gamma} = 10^{-3}s^{-1}$ até $\dot{\gamma} = 10^{-2}s^{-1}$ indicaram valores de tensão de cisalhamento ligeiramente maiores do que nas demais ordens de taxa de cisalhamento, com média igual a 38,8 Pa. Com exceção do último registro de cada curva de escoamento, as tensões de cisalhamento obtidas oscilaram com valores entre $\tau=28$ Pa e $\tau=44$ Pa. É notável a discordância relevante entre as tensões registradas, não havendo indícios de correlação entre os ensaios nem da ordem da *flow curve* realizada. Com ambas as afirmações mencionadas, pode-se retificar a hipótese da homogeneidade estrutural dos cristais de hidratos após experimentarem cisalhamento. Os últimos valores de tensão de cisalhamento, entre $\dot{\gamma} = 60s^{-1}$ a $\dot{\gamma} = 80s^{-1}$, foram os maiores registrados, com média aritmética igual a 67,4 Pa, sugerindo um aumento da resistência viscosa a partir dessa região.

A Figura 39 exibe os registros da tensão de cisalhamento em função da deformação experimentada pelas duas amostras realizadas nos ensaios de *flow curve* anterior. Nessa configuração é exibido também os registros iniciais de tensões inferiores à $\tau \approx \tau_o$. A partir desses dados, foi observada a tendência similar das primeiras *flow curve* realizadas em cada um dos dois ensaios. As deformações das primeiras curvas antes do limite de cisalhamento

foram maiores que as da segunda e terceira curva realizada, porém, entre $\gamma = 1$ até $\gamma = 10^3$, as curvas realizadas apresentaram um grau considerável de concordância entre si. Nota-se também a divergência entre os dois ensaios, na região de $\gamma > 10^3$, em que o aumento abrupto de tensão de cisalhamento ocorreu em uma deformação ligeiramente anterior no primeiro ensaio.

Figura 39 – Resultados das deformações experimentadas pelas amostras, referentes aos ensaios de *flow curves* consecutivas ilustradas na Figura 38.



Após a apresentação dos ensaios, com os dois diferentes modos de controle que o reômetro possui, foi constatado que as amostras executadas possuem efeito de reversibilidade, demonstrado pela repetitividade das três *flow curves* realizadas consecutivamente, com período de recuperação igual a 600 segundos. É possível também constatar que, nas taxas de cisalhamento entre $0,002$ e $30s^{-1}$, os ensaios de controle por tensão de cisalhamento não obtiveram captura de dados, demonstrando uma ruptura similar a de uma estrutura frágil, seguida de baixa resistência viscosa. A comparação de ambos os ensaios também pode ser realizada através dos registros de viscosidade adquiridos.

A Figura 40 apresenta, com eixos η x $\dot{\gamma}$, os resultados dos dois ensaios de *flow curves* que utilizaram a opção de controle de tensão de cisalhamento. Já a Figura 41, também com eixos η x $\dot{\gamma}$, ilustra os resultados utilizando o controle de taxa de cisalhamento.

Figura 40 – Valores registrados da viscosidade das amostras, referentes aos ensaios de rampas de deformação consecutivas ilustradas na Figura 35.

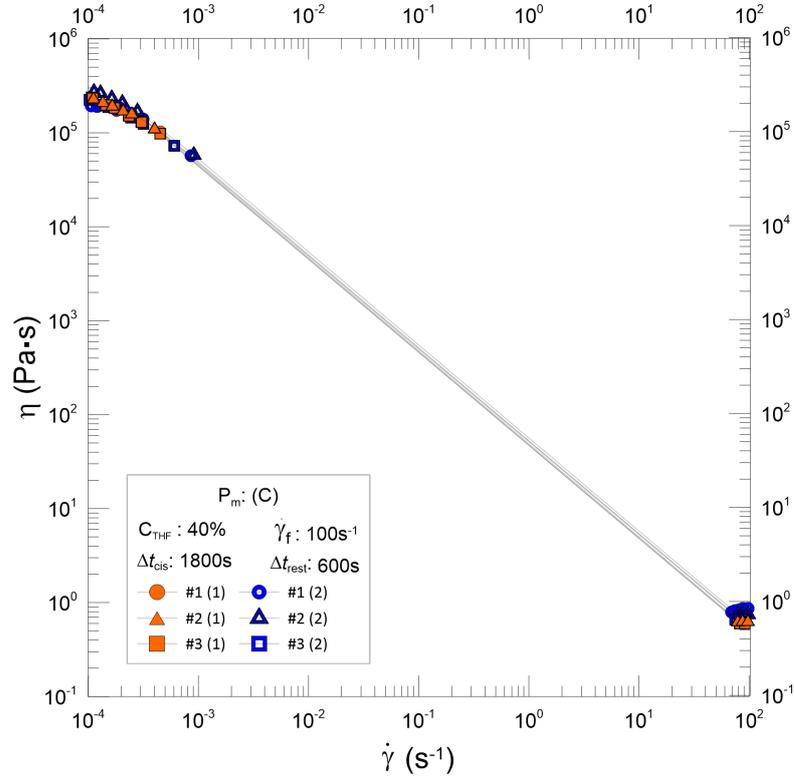
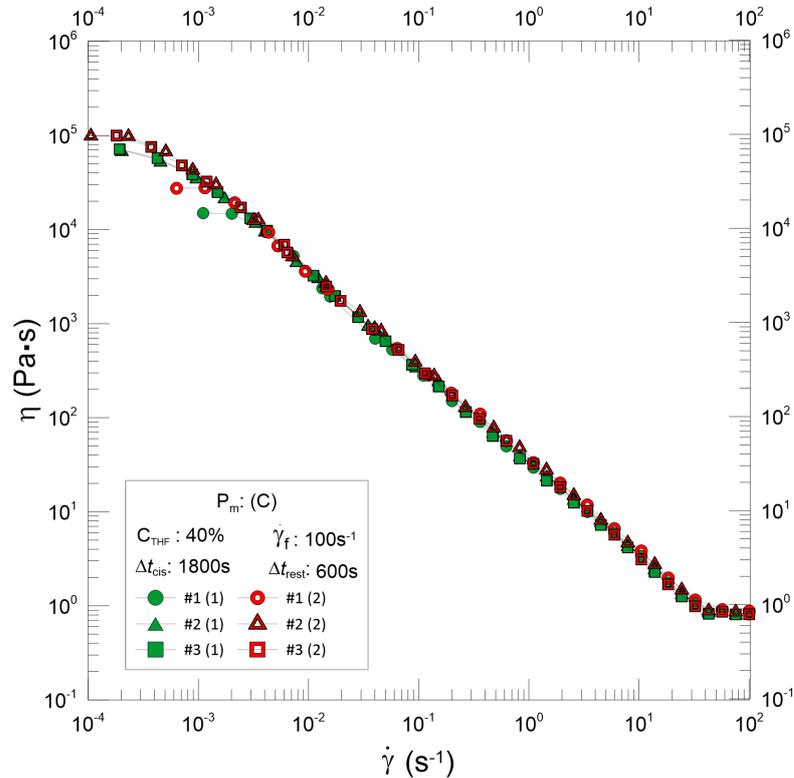


Figura 41 – Valores registrados da viscosidade das amostras, referentes aos ensaios de *flow curves* consecutivas ilustradas na Figura 38



É possível verificar que os registros de viscosidade dos ensaios controlados por tensão apresentam valores iniciais maiores. Já nos últimos registros de viscosidade há relativa concordância entre os ensaios. Constata-se também que as amostras apresentaram comportamentos de fluidos dos tipos afinantes, ou pseudo-plásticos, com tensão mínima para o escoamento. Esses últimos comportamentos também são mencionados nos trabalhos de [Silva *et al.* \(2017\)](#) e [Muhlstedt *et al.* \(2021\)](#), mesmo que na utilização de geometrias diferentes e soluções de fluido de perfuração com hidratos de THF. É possível ressaltar que diante dos resultados averiguados o material apresenta características semelhantes aos materiais que podem ser modelados como Herchel-Bulckley.

4 Conclusão

O presente trabalho utilizou abordagens experimentais visando realizar a caracterização reológica de soluções de hidrato de tetrahidrofurano, com concentrações mássicas de THF de 30, 35 e 40%. Dentre os fatores estratificados nos ensaios, foi observado que os métodos de nucleação dos hidratos utilizados exerceram influência significativa nos ensaios reológicos realizados após esses processos.

O método de nucleação utilizando perturbação mecânica, apesar de sua praticidade, apresentou resultados que se diferenciaram. Esse fato pode estar associado à falta de repetibilidade no processo de perturbação, visto que a operação foi feita manualmente com uma espátula de metal. O processo de subresfriamento até a temperatura de -3°C resultou em aquisições com mais semelhanças, mas essas ainda não se apresentavam em incidência satisfatória. A associação dada ao fato é a de que o processo de nucleação ocorre em tempos diferentes e, conseqüentemente, resulta em materiais diferentes entre cada processo. O método de subresfriamento até a temperatura de -10°C indicou resultados mais congruentes, e a brusca imposição de temperatura induziu a formação dos cristais de hidrato em um menor tempo.

A outra análise realizada foi a da deformação das amostras e sua correlação com a concentração mássica de THF. Os resultados demonstraram relevante dependência desse parâmetro, no qual o aumento da concentração de tetrahidrofurano diminuiu significamente o módulo de cisalhamento e a tensão limite de escoamento das amostras. O fato também foi constatado nos ensaios realizados por [Silva et al. \(2017\)](#), mas os valores registrados de tensão limite de escoamento no presente trabalho não possuem semelhanças. A hipótese da incongruência pode ser direcionada à diferença de geometria utilizadas nos ensaios realizados entre os dois trabalhos.

Nos últimos resultados descritos, utilizando as amostras de concentração de THF igual a 40%, empregando o método de promoção do tipo C, foram analisadas as características reológicas básicas do material. A primeira constatação foi a do histórico de cisalhamento do material durante a promoção dos cristais de hidratos. Com os ensaios de tensão de cisalhamento constante e as primeiras *flow curves*, constatou-se que a dependência temporal do material foi relativamente baixa. Outro efeito notado foi o da importância da seleção de controle reométrico, visto que o controle de taxa de cisalhamento obteve êxito

em adquirir dados em faixas que o controle por tensão não obteve. Porém, os resultados com controle de tensão indicaram maior repetibilidade, demonstrando a não dependência característica do material ao realizar um comando de imposição.

Os ensaios de *flow curves* consecutivas intercaladas entre um período de repouso obtiveram resultados que indicaram a reestruturação completa do material. Pode ser observado a repetibilidade entre os valores de tensão limite de escoamento e o módulo de cisalhamento acima de tensões igual a 10 Pa. Mesmo com a repetibilidade constatada, os módulos G calculados não resultaram em valores constantes entre as tensões de cisalhamento aplicadas. Nos resultados dos módulos de cisalhamento, puderam ser observadas as características de viscoplasticidade das amostras, além da propriedade de pseudo-plasticidade. Apesar de [Silva et al. \(2017\)](#) e [Muhlstedt et al. \(2021\)](#) também observarem essas e outras características das soluções de hidratos de THF, os valores dos resultados registrados no presente trabalho são consideravelmente divergente aos resultados dos autores. O maior indicativo para a explicação dessa diferença são os métodos de formação, composições da soluções e as geometrias utilizadas serem diferentes nos ensaios.

Para melhor caracterização quantitativa dos hidratos de tetrahydrofurano, após as conclusões observadas no presente trabalho, indica-se a utilização de outras geometrias adaptadas ao reômetro. Apesar da geometria utilizada (*vane*) possuir boa fidelidade dos registros das tensões de limite de escoamento, a mesma carece de precisão na aquisição das taxas de cisalhamento e dos diferenciais de deformação. Nos casos das soluções de concentrações de 30 e 35% de THF, como ambas não apresentaram regime de escoamento, sugere-se ensaios utilizando outras taxas de cisalhamento durante a formação, visto que os resultados dos ensaios de deformação para as soluções de 40% de THF foram substancialmente impactados por esse fator. Outra sugestão de interesse é a pesquisa de utilização de geometrias capazes de analisar os módulos de armazenamento e de dissipação dos hidratos de THF supersaturados, sem que haja perdas por evaporação e erros de medição sustentados pela complexidade estrutural desse material. Sugere-se também aos futuros trabalhos uma análise sobre os efeitos que a temperatura do sistema exerce nos ensaios reológicos, utilizando protocolos de formação semelhantes ao do presente trabalho.

Refêrencias

- 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. Citado na página 25.
- BAEK, S.; LEE, W.; MIN, J.; YH., A.; KANG, D.; LEE, J. Hydrate seeding effect on the metastability of ch.sub.4 hydrate. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 37, n. 2, p. 341–349, 2020. Citado na página 21.
- CLENNELL, M. B. Hidrato de gás submarino: Natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. *Brazilian Journal of Geophysics*, v. 18, n. 3, p. 397–409, 2000. Citado na página 19.
- DELAHAYE, A. P.; FOURNAISON, L.; MARINHAS, S.; CHATTI, I.; PETITET, J.; DALMAZZONE, D.; FÜRST, W. Effect of thf on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of co 2 hydrates applied to secondary refrigeration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 1, p. 391–397, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- DEVARAKONDA, S.; GROYSMAN, A.; MYERSON, A. S. Thf–water hydrate crystallization: an experimental investigation. *Journal of Crystal Growth*, v. 204, n. 4, p. 525–538, 1999. Citado na página 23.
- FOLLMANN, P. *Estudo Teórico da Interação "Host-Guest" em Modelos de Clatratos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2015. Citado na página 20.
- IIDA, T.; MORI, H.; MOCHIZUKI, T.; MORI, Y. Formation and dissociation of clathrate hydrate in stoichiometric thf-water mixture subjected to one-dimensional cooling or heating. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 4747–4758, 08 2001. Citado na página 22.
- KASHCHIEV, D.; FIROOZABADI, A. Nucleation of gas hydrates. *Journal of Crystal Growth*, v. 243, n. 3, p. 476–489, 2002. Citado na página 21.
- MAKINO, T.; SUGAHARA, T.; OHGAKI, K. Stability boundaries of tetrahydrofuran + water system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, n. 6, p. 2058–2060, 2005. Citado na página 22.
- MUHLSTEDT, G.; GALDINO, J. F.; ANDRADE, D. E. V.; NEGRAO, C. O. R. Rheological properties of hydrate slurry in the water-based drilling fluid. *Energy & fuels*, American Chemical Society, v. 35, n. 13, p. 10488–10497, 2021. ISSN 0887-0624. Citado 7 vezes nas páginas 25, 26, 27, 28, 50, 69 e 71.
- PEIXINHO, J.; KARANJKAR, P. U.; LEE, J. W.; MORRIS, J. F. Rheology of hydrate forming emulsions. *Langmuir*, v. 26, n. 14, p. 11699–11704, 2010. Citado na página 25.
- SILVA, P. H. de L.; NACCACHE, M. F.; MENDES, P. R. de S.; CAMPOS, F. B.; TEIXEIRA, A.; SUM, A. K. Rheology of tetrahydrofuran hydrate slurries. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 12, p. 14385–14392, 2017. Citado 7 vezes nas páginas 28, 29, 53, 55, 69, 70 e 71.
- SLOAN, E. D. *Clathrate hydrates of natural gas*. 2. ed. [S.l.]: Marcel Dekker, New York, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.

STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. *Supramolecular Chemistry*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2009. Citado na página 21.

WANG, W.; FAN, S.; LIANG, D.; LI, Y. Experimental study on flow characteristics of tetrahydrofuran hydrate slurry in pipelines. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 19, n. 3, p. 318–322, 2010. Citado na página 25.