

**POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

BÁRBARA LOUISE LEMOS DRUMOND SILVA

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NA PRESENÇA
DE POLÍMERO COMO INIBIDOR CINÉTICO**

**UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE**

**VOLTA REDONDA
2019**

S586

Silva, Bárbara Louise Lemos Drumond, - ,
Estudo da formação de hidratos de gás na presença de polímero
como inibidor cinético / Bárbara Louise Lemos Drumond. – Volta
Redonda, RJ: 2019.
121 f. : il. color.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Letícia Vitorazi.
Co-orientador: Prof^o. Dr^o. José Adilson de Castro.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica.

1. Transformação de fase 2. Inibidor cinético 3. Modelagem
I. Título II. Vitorazi, Letícia III. Castro, José Adilson IV. Produção
intelectual

CDD 669.94

Bibliotecária responsável: Roberta Campos - CRB7/6067

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

BÁRBARA LOUISE LEMOS DRUMOND SILVA

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NA PRESENÇA DE
POLÍMERO COMO INIBIDOR CINÉTICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade
Federal Fluminense.

Área de Concentração: Simulação de Processos e Fenômenos

Orientador: Profa. Dra. Letícia Vitorazi

Co-Orientador: Prof. Dr. Jose Adilson de Castro

Volta Redonda

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

BÁRBARA LOUISE LEMOS DRUMOND SILVA

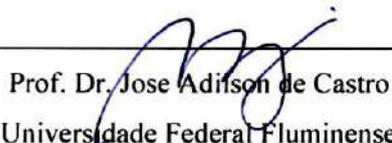
ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NA PRESENÇA DE POLÍMERO COMO INIBIDOR CINÉTICO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade
Federal Fluminense.

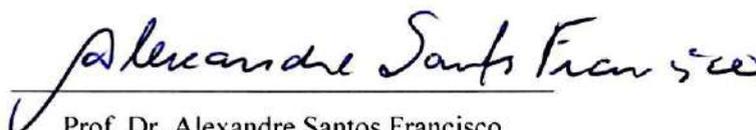
BANCA EXAMINADORA



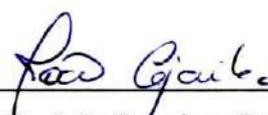
Profª. Dra. Leticia Vitorazi – Orientadora
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Jose Adilson de Castro
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Alexandre Santos Francisco
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. João Francisco Cajaíba da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Profª. Dra. Mabelle Biancardi Oliveira de Medeiros

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca

Volta Redonda

2019

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no mar. Mas o
mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

Madre Teresa de Calcutá

“A Deus, pelo dom da vida. À minha mãe, Maria Aparecida Lemos, à minha irmã, Bruna Carolina Lemos Drumond Silva, ao meu namorado, Felipe Liberatho de Oliveira Barbosa, aos meus familiares e amigos pelo incentivo e apoio incondicional.”

Agradecimentos

Primeiramente a **Deus** por sempre conduzir e iluminar minha vida.

À minha mãe, **Maria Aparecida Lemos**, pelo amor incondicional, dedicação e apoio sempre demonstrado.

À minha irmã, **Bruna Carolina Lemos Drumond Silva**, por ser minha melhor amiga e companheira.

Ao meu namorado, **Felipe Liberatho de Oliveira Barbosa**, por ser meu amigo, por me amar e respeitar em todos os momentos.

Ao meu pai, **Sérgio Augusto Drumond Silva**, pelo carinho e preocupação.

Ao meu avô, **Landulpho da Silva Lemos**, pela constante presença em minha vida.

À minha avó, **Hilda Lazzari Lemos**, *in memoriam*, que sempre foi como uma segunda mãe.

Às minhas tias, **Ana Maria Lazzari Lemos** e **Maristela Lazzari Lemos**, pelo apoio e incentivo.

À minha orientadora, **Prof^a. Dr^a. Letícia Vitorazi**, por todo conhecimento compartilhado, dedicação, disponibilidade, carinho e amizade. Exemplo de mulher inteligente e profissional que me inspira.

Ao meu coorientador, **Prof. Dr. José Adilson de Castro**, por toda dedicação, apoio e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também por acreditar em meu potencial e estar sempre disponível e disposto a ajudar.

À professora **Mabelle Biancardi Oliveira de Medeiros** pela colaboração e ensinamentos.

Ao técnico de laboratório **Bonifácio Fialho** pela paciência, suporte e disponibilidade.

À acadêmica **Isabella Leite Ferraz** pelo comprometimento, assistência e amizade.

Ao **Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello** e à química **Adriana Teixeira** pela colaboração e suporte.

À **Universidade Federal do Rio de Janeiro** e ao professor **Daniel Grasseschi** pelas medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico.

Aos Professores do **Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica** por todos os ensinamentos transmitidos e pela contribuição no meu processo de aprendizado

A **CAPES** pela bolsa concedida, a qual possibilitou meus estudos.

Aos meus amigos pelo companheirismo, amizade e lealdade.

Aos membros da banca pela disponibilidade e conhecimento compartilhado.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para que eu concluísse este trabalho.

RESUMO

Hidratos de gás são sólidos cristalinos compostos de água e gases, formados sob condições de baixas temperaturas e altas pressões. O entendimento da cinética de formação desses materiais bem como da sua dissociação é de interesse para a indústria de óleo e gás, uma vez que sua formação pode causar bloqueio de dutos com subsequente perda de produção e possíveis problemas de segurança para a indústria petrolífera. Tradicionalmente, a prevenção da formação do hidrato é feita com inibidores termodinâmicos, porém, fatores econômicos, ambientais e problemas técnicos associados à esses inibidores termodinâmicos têm motivado pesquisa e desenvolvimento para identificação de tecnologias alternativas, como aquelas empregando inibidores cinéticos. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de diferentes polímeros na inibição cinética de hidratos de gás metano. Foram empregados polímeros naturais como a pectina e o alginato de sódio, bem como, os sintéticos como poli(ácido acrílico) (PAA) e poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC), sendo que sistemas formados pela mistura de PAA e PDADMAC também foram estudados. Resultados de variação de pressão, realizados em células de alta pressão sob atmosfera de metano, corroboram com resultados na literatura que indicam a atuação da pectina como um inibidor cinético. Em relação aos polímeros sintéticos, para o PAA foi observado efeito da massa molar, bem como, efeitos de pH na atividade de inibição de hidratos. O efeito do pH também foi avaliado nos experimentos com o polímero natural alginato de sódio. Foi observado que as soluções do polímero PAA de massa molar 100k apresentaram melhor poder inibitório. Análises por espalhamento de luz dinâmico das misturas de PAA_{2k} e PDADMAC mostraram que o tamanho das partículas, expressos como $Z_{\text{médio}}$, nas razões de carga de melhor efeito inibitório são da ordem de 100nm. A modelagem matemática clássica da teoria de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) empregada normalmente para cristalização de materiais, com nucleação e crescimento, foi aplicada para obter informações sobre a cinética de formação desses hidratos. O expoente de Avrami (n), fornecido pelo modelo, foi utilizado como indicador das condições de nucleação, homogênea ou heterogênea, e também da dimensionalidade de crescimento dos cristais. Para todos os resultados obtidos foi possível ajustar os valores experimentais com o modelo de JMAK indicando a potencialidade do modelo para prever a fração de hidratos formados.

Palavras-chave: pectina; alginato de sódio; poli(ácido acrílico); poli(cloreto de dialildimetilamônio); modelagem JMAK.

ABSTRACT

Gas hydrates are crystalline solids composed of water and gases, formed under conditions of low temperatures and high pressures. Understanding the kinetics of the formation of these materials as well as their dissociation is of interest to the oil and gas industry since their formation can cause blockages of ducts with subsequent loss of production and possible safety problems for the oil industry. Traditionally, the prevention of hydrate formation is done with thermodynamic inhibitor, however, economic, environmental and technical problems associated with these thermodynamic inhibitors have motivated research and development to identify alternative technologies, such as those employing kinetic inhibitors. The present work aimed to evaluate the effect of different polymers on the kinetic inhibition of methane gas hydrates. Natural polymers, such as pectin and sodium alginate, as well as synthetic polymers, such as polyacrylic acid (PAA) and poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC), were analyzed. In addition, systems formed by the mixture of PAA and PDADMAC were also studied. Results of pressure variation, performed on high-pressure cells under a methane atmosphere, corroborate with results in the literature, indicating the performance of pectin as a kinetic inhibitor. In relation to the synthetic polymers, the effect of the molar mass was observed for PAA, as well as, pH effects on the activity of inhibition of hydrates. The effect of pH was also evaluated in the experiments with the natural polymer sodium alginate. It was observed that solutions of the polymer PAA of molar mass 100k showed better inhibitory power. Dynamic light scattering analysis of mixtures of PAA2k and PDADMAC have shown that the particle size, expressed as Z-average, in the charge ratios with the best inhibitory effect are of the order of 100nm. The classical mathematical modeling of the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) theory commonly employed for crystallization of materials, with nucleation and growth, was applied to obtain information on the kinetics of formation of these hydrates. The Avrami (n) exponent, provided by the model, was used as an indicator of the nucleation conditions, homogeneous or heterogeneous, as well as of the crystal growth dimensionality. For all the results obtained it was possible to adjust the data with the JMAK model indicating the potentiality of the theory to predict the fraction of hydrates formed.

Keywords: pectin; sodium alginate; poly (acrylic acid); poly (diallyldimethylammonium chloride); JMAK modeling.

Sumário

1.	Introdução	1
1.1.	Objetivo geral	3
1.2.	Objetivos específicos	3
1.3.	Ineditismo	3
2.	Revisão bibliográfica	4
3.	Fundamentação teórica	9
3.1.	Hidrato de gás	9
3.2.	Inibidores de hidrato de gás	16
3.2.1.	Inibidores termodinâmicos	16
3.2.2.	Inibidores cinéticos	17
3.3.1.1.	Pectina	18
3.3.1.2.	Alginato de sódio	20
3.3.1.3.	Poli(ácido acrílico)	20
3.3.1.4.	Poli(cloreto) de dialildimetilamônio	21
3.3.1.5.	Misturas de PANa e PDADMAC	22
4.	Materiais e métodos	24
4.1.	Materiais	24
4.2.	Métodos	24
4.2.1.	Caracterização dos polímeros pectina e alginato	24
4.2.2.	Estudo experimental da formação de hidratos	25
4.2.2.1.	Modelagem dos dados	29
5.	Resultados	33
5.1.	Estudo experimental da formação de hidratos	33
5.1.1.	Polímero natural pectina	34

5.1.1.1.	Caracterização da pectina _____	34
5.1.1.2.	Estudos da pectina e hidrato de gás metano _____	35
5.1.2.	Alginato de sódio _____	40
5.1.2.1.	Caracterização do alginato de sódio _____	40
5.1.2.2.	Estudos de hidrato de gás _____	41
5.1.3.	Polímeros sintéticos PAA _{2k} e 100k e PDADMAC _____	46
5.1.3.1.	Misturas de PAA _{2k} e PDADMAC _____	51
5.1.3.1.1.	Caracterização da mistura _____	51
5.1.3.1.2.	Experimentos Z-/+ _____	52
5.1.3.1.3.	Experimentos Z+/- _____	56
5.2.	Modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) _____	60
5.2.1.	Polímero natural pectina _____	60
5.2.2.	Alginato de sódio _____	68
5.2.3.	Polímeros sintéticos PAA e PDADMAC _____	77
5.2.4.	Misturas PAA _{2k} e PDADMAC _____	84
5.2.4.1.	Experimentos Z-/+ _____	84
5.2.4.2.	Experimentos Z+/- _____	88
5.2.5.	Proposta de mecanismo geral _____	91
6.	Conclusão _____	95
	Referências bibliográficas _____	96

Índice de Figuras

Figura 1– Estrutura de hidrato de gás representando as moléculas de água e de gás [32].	9
Figura 2 - Representação dos modelos de estruturas de cristais de hidratos [19].	10
Figura 3 – Células Unitárias das principais estruturas de cristais de hidratos – Adaptada de Dextre (2017) [35].	10
Figura 4 – Curva de estabilidade do hidrato de gás [38].	11
Figura 5 – Zona de estabilidade do hidrato de gás em um ambiente offshore, adaptada de Gundersen (2013) [32].	12
Figura 6 – Amostra de sedimento do fundo do oceano contendo camadas de hidrato de gás [3].	12
Figura 7 – Representação da propagação do crescimento das estruturas cristalinas de cristais de hidratos [8].	13
Figura 8 – Início da formação de hidratos nas paredes de uma tubulação (a), hidratos formados em uma tubulação (b) e remoção de um plug de hidrato do interior de uma tubulação de gás (c) [39],[40].	15
Figura 9 – Estrutura da parede celular de plantas (Adaptado de Monteiro e Macedo [49]).	18
Figura 10 – Estrutura química do ácido poligalacturônico (a) e estrutura química representativa da pectina mostrando os grupos repetitivos típicos (b) [52].	19
Figura 11 – Estrutura química do alginato de sódio (Adaptado de Rehm [57]).	20
Figura 12 – Estrutura do poli(ácido acrílico) (PAA) e poli(acrilato de sódio) (PANa) [61].	21
Figura 13 – Estrutura do poli(cloreto de dialildimetilamônio) [66].	22
Figura 14 – Célula de alta pressão Hydrafact ltd.	25
Figura 15 – Diagrama esquemático da célula de alta pressão (Adaptado do Manual do Usuário [79]).	26
Figura 16 – Curva do envelope de hidratos para o metano [81].	27
Figura 17 – Representação do esquema de adição para a mistura estudada [68].	28
Figura 18 – Valores do expoente de Avrami para cada geometria de crescimento e tipo de nucleação do modelo de JMAK [86].	31
Figura 19 – Esquema do estudo experimental da formação dos hidratos de gás.	33
Figura 20 – Curva de titulação para 300mg de pectina em 59,7g de água e 2mL de HCl 0,1M.	34
Figura 21 – Viscosidade reduzida para solução de pectina em NaCl 0,1M.	35

Figura 22 – Gráfico de pressão versus tempo para água pura e soluções aquosas de pectina em diferentes concentrações e temperatura de 2°C. _____	36
Figura 23 – Gráfico de pressão versus tempo para água pura e soluções aquosas de pectina em diferentes concentrações e temperatura de 4°C. _____	36
Figura 24 – Gráfico de pressão versus tempo para água pura e soluções aquosas de pectina em diferentes concentrações e temperatura de 6°C. _____	37
Figura 25 – Gráfico de pressão versus tempo para soluções aquosas de pectina na concentração de 1,0% e diferentes temperaturas. _____	38
Figura 26 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de pectina a 1,0% em diferentes temperaturas e pressão de 100 bar. _____	39
Figura 27 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de pectina em diferentes concentrações na temperatura de 2°C e pressão de 100 bar. _____	39
Figura 28 – Viscosidade reduzida para soluções de alginato de sódio em NaCl 0,1M. _____	41
Figura 29 – Gráfico de pressão versus tempo para soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 0,1%. _____	41
Figura 30 – Gráfico de pressão versus tempo para soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 0,5%. _____	42
Figura 31 – Gráfico de pressão versus tempo para soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 1,0%. _____	42
Figura 32 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 0,1%. _____	44
Figura 33 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 0,5%. _____	44
Figura 34 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 1,0%. _____	45
Figura 35 – Espuma observada após despressurização da célula nos experimentos com o alginato de sódio nas concentrações de 0,1% (a), 0,5% (b) e 1,0% (c) em pH 10. _____	45
Figura 36 – Gráfico de pressão versus tempo para água pura e soluções aquosas de PDADMAC a uma temperatura de 4°C. _____	47
Figura 37 – Gráfico de pressão versus tempo para água pura e soluções aquosas de PAA _{2k} a uma temperatura de 4°C. _____	47
Figura 38 – Gráfico de pressão versus tempo para água pura e soluções aquosas de PAA _{100k} a uma temperatura de 4°C. _____	48

Figura 39 – Gráfico de pressão versus tempo para soluções aquosas de polímeros a uma temperatura de 4°C sem ajuste de pH. _____	49
Figura 40 – Gráfico de pressão versus tempo para soluções aquosas de polímeros a uma temperatura de 4°C em pH 10,0. _____	49
Figura 41 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de polímeros a pressão de 100 bar e temperatura de 4°C sem ajuste de pH. _____	50
Figura 42 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de polímeros a pressão de 100 bar e temperatura de 4°C em pH 10,0. _____	50
Figura 43 – Distribuição de tamanho pela intensidade das misturas PAA _{2k} / PDADMAC em diferentes razões de carga (a) e para a razão de carga $Z_{-/+} = 1$ em solução 5,6M de NaCl. _	51
Figura 44 – Gráfico de pressão versus tempo para os experimentos realizados com as misturas de PAA _{2k} e PDADMAC em diferentes proporções de carga comparados à água pura. ____	53
Figura 45 – Gráfico de pressão versus tempo para as misturas de PAA _{2k} e PDADMAC em diferentes proporções de carga ampliando a região de 75 a 100 bar. _____	53
Figura 46 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás nos experimentos realizados com as misturas de PAA _{2k} e PDADMAC em diferentes razões de carga. _____	54
Figura 47 – Comparação entre o consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás nos experimentos realizados com a a mistura em $Z_{-/+} = 1,5$ e com os polímeros puros. ____	55
Figura 48 – Célula após despressurização para a mistura de PAA _{2k} em PDADMAC nas razões de carga $Z_{-/+} = 0,5$; $Z_{-/+} = 1,0$ e $Z_{-/+} = 1,5$. _____	55
Figura 49 – Gráfico de pressão versus tempo para os experimentos realizados com as misturas de PAA _{2k} e PDADMAC em diferentes razões de carga comparados à água pura. _____	56
Figura 50 – Gráfico de pressão versus tempo para os experimentos realizados com as misturas de PAA _{2k} e PDADMAC em diferentes razões de carga ampliando a região de 90 a 100 bar. 57	
Figura 51 – Fração transformada para os experimentos realizados com as misturas de PDADMAC em PAA _{2k} em diferentes razões de carga. _____	58
Figura 52 – Comparação entre a fração transformada da mistura em $Z_{+/-} = 0,67$ e dos polímeros puros. _____	58
Figura 53 – Comparação entre as misturas nas razões de carga $Z_{-/+} = 1,5$ e $Z_{+/-} = 0,67$. ____	59
Figura 54 – Célula após despressurização para a mistura de PAA _{2k} em PDADMAC nas razão de carga $Z_{+/-} = 0,67$. _____	59
Figura 55 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 0,3% de pectina na temperatura de 2°C. _____	61

Figura 56 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 0,3% de pectina na temperatura de 4°C. _____	61
Figura 57 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 0,3% de pectina na temperatura de 6°C. _____	62
Figura 58 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 1,0% de pectina na temperatura de 2°C. _____	62
Figura 59 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 1,0% de pectina na temperatura de 4°C. _____	63
Figura 60 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 1,0% de pectina na temperatura de 6°C. _____	63
Figura 61 – Parâmetro k do modelo de JMAK em função do inverso da temperatura para solução aquosa contendo 0,3% de pectina. _____	65
Figura 62 – Parâmetro k do modelo de JMAK em função do inverso da temperatura para solução aquosa contendo 1,0% de pectina. _____	65
Figura 63 – Fração de hidrato transformada em concentração de 0,3% de pectina. _____	67
Figura 64 – Fração de hidrato formada em concentração de 1,0% de pectina. _____	67
Figura 65 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,1% em pH 4,0. _____	68
Figura 66 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,1% em pH 7,0. _____	69
Figura 67 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,1% em pH 10,0. _____	69
Figura 68 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 4,0. _____	70
Figura 69 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 7,0. _____	70
Figura 70 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 10,0. _____	71
Figura 71 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 7,0. _____	71
Figura 72 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 10,0. _____	72

Figura 73 – Fração de hidrato de gás formada para a solução aquosa de alginato de sódio nas concentrações de 0,1%. _____	76
Figura 74 – Fração de hidrato de gás formada para a solução aquosa de alginato de sódio nas concentrações de 0,5%. _____	76
Figura 75 – Fração de hidrato de gás formada para a solução aquosa de alginato de sódio nas concentrações de 1,0%. _____	77
Figura 76 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% PAA _{2k} sem ajuste de pH na temperatura de 4°C. _____	78
Figura 77 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PAA _{2k} em pH 10 na temperatura de 4°C. _____	78
Figura 78 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PAA _{100k} sem ajuste de pH na temperatura de 4°C. _____	79
Figura 79 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PAA _{100k} em pH 10 na temperatura de 4°C. _____	79
Figura 80 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PDADMAC sem ajuste de pH na temperatura de 4°C. _____	80
Figura 81 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PDADMAC em pH 10 na temperatura de 4°C. _____	80
Figura 82 – Fração de hidrato de gás formada em concentração de 1,0% de PAA _{2k} em 4°C. _____	83
Figura 83 – Fração de hidrato formada em concentração de 1,0% de PAA _{100k} em 4°C. _____	83
Figura 84 – Fração de hidrato formada em concentração de 1,0% de PDADMAC em 4°C. _____	84
Figura 85 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PAA 2k em PDADMAC na razão molar Z-/+= 0,5. _____	85
Figura 86 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PAA _{2k} em PDADMAC na razão molar Z-/+= 1,0. _____	85
Figura 87 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PAA _{2k} em PDADMAC na razão molar Z-/+= 1,0 (NaCl 3,5%). _____	86
Figura 88 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PAA 2k em PDADMAC na razão molar Z-/+= 1,5. _____	86
Figura 89 – Fração de hidrato de gás transformada para as misturas de PAA _{2k} em PDADMAC. _____	88
Figura 90 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PDADMAC em PAA _{2k} na razão molar Z+/- = 0,67. _____	89

Figura 91 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PDADMAC em PAA _{2k} na razão molar Z _{+/-} = 1,0. _____	89
Figura 92 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PDADMAC em PAA _{2k} na razão molar Z _{+/-} = 2,0. _____	90
Figura 93 – Fração de hidrato formada para as misturas de PDADMAC em PAA _{2k} _____	91
Figura 94 – Comparação da fração de hidrato formada para os polímeros estudados. _____	92
Figura 95 – Comparação da fração de hidrato formada para os polímeros estudados em diferentes tempos de experimento. _____	93

Índice de Tabelas

Tabela 1. Comparação entre propriedades do gelo e do hidrato de metano [5]. _____	14
Tabela 2. Informações das misturas. _____	28
Tabela 3. Dados de tamanho expressos como $Z_{\text{médio}}$ para as misturas estudadas. _____	52
Tabela 4. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos. _____	64
Tabela 5. Parâmetros <i>k₀</i> e <i>E_a</i> ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos de gás. _____	66
Tabela 6. Erro absoluto médio percentual (MAPE). _____	66
Tabela 7. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos nos experimentos com alginato de sódio 0,1% em 4°C. _____	72
Tabela 8. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos nos experimentos com alginato de sódio 0,5% em 4°C. _____	73
Tabela 9. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos nos experimentos com alginato de sódio 1,0 % em 4°C. _____	74
Tabela 10. Erro absoluto médio percentual (MAPE). _____	75
Tabela 11. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos. _____	81
Tabela 12. Erro absoluto médio percentual (MAPE). _____	82
Tabela 13. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos. _____	87
Tabela 14. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos. _____	90
Tabela 15. Síntese da morfologia de crescimento dos cristais e do mecanismo de cristalização para os polímeros estudados. _____	94

Lista de Abreviaturas

- AFP** – *Antifreeze protein* – Proteína anticongelante
- AFP-III** – Proteínas anticongelantes do tipo III
- BMIM-BF₄** – *1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate* – tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
- BMIMDCA** – *1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide* – 1-Butil-3-metilimidazólio dicianamida
- BSA** – Serum albumina
- BSR** – *Bottom Simulating Reflector*
- CaCl₂** – Cloreto de cálcio
- CH₄** – Metano
- CNTP** – Condições normais de temperatura e pressão
- CTAB** – Brometo de cetiltrimetilamônio
- DE** – Grau de esterificação
- DEG** – Dietileno glicol
- DLS** – Espalhamento de Luz Dinâmico
- DM** – Grau de metoxilação
- DSC** – *Differential scanning calorimeter* – Calorimetria diferencial de varredura
- HCI** – Índice catastrófico de hidratos
- JMAK** – Modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
- KCl** – Cloreto de potássio
- KHI** – *Kinetic hydrate inhibitor* – Inibidor de hidrato cinético
- LDHI** – *Low dosage hydrate inhibitor* – Inibidor de hidrato de baixa dosagem
- MAPE** – Erro absoluto médio percentual
- MEG** – Monoetileno glicol
- NaCl** – Cloreto de sódio
- PAA** – Poli(ácido acrílico)
- PANa** - Poli(acrilato de sódio)
- PDADMAC** – Poli(cloreto de dialildimetilamônio)
- PEC** – Complexo de polieletrólitos
- pKa** – Cologaritmo da constante de dissociação ácida
- PVCap** – Polivinilcaprolactama

PVP – Polivinilpirrolidona

RmAFP1 – *Rhagium mordax antifreeze protein isoform I* – Proteína anticongelante do tipo I
extraída do besouro de Longhorn

TEACL – *Tetraethylammonium Chloride* – Cloreto de tetraetilamônio

UNQUAC – *Universal quasichemical*

1. Introdução

A inibição da formação de hidratos de gás tem sido um dos maiores desafios da indústria de óleo e gás nas últimas décadas [1]. Os hidratos de gás são sólidos cristalinos compostos de água e gases que se formam em condições de baixas temperaturas e altas pressões. A formação ocorre quando moléculas de água, através de pontes de hidrogênio, formam uma rede cristalina que é estabilizada pelo encapsulamento de uma molécula gasosa [2].

As condições de formação e estabilidade dos hidratos de gás são determinadas pela relação entre três variáveis: concentração do gás formador de hidrato, temperatura e pressão. O composto tende a se formar em locais onde há temperatura relativamente baixa, pressão relativamente alta e quantidade suficiente de água e gás formador do hidrato [3]. As três principais famílias dos hidratos de gás são as estruturas cúbicas I e II e a estrutura hexagonal H [4].

Esses compostos são comuns em margens continentais, formando uma imensa reserva de gás natural. Um estudo realizado pela *United States Geological Survey* (USGS) estima que, a quantidade de hidrato de metano existente no mundo seja equivalente a duas vezes os recursos fósseis já descobertos [5].

Estudos mostram algumas possibilidades para o emprego de hidratos de gás como fonte de energia, dessalinização da água do mar e armazenamento de gás natural. Por enquanto, estas utilizações não são economicamente viáveis, sendo algumas realizadas apenas em pequena escala [6].

Empresas do setor de petróleo vêm continuamente atuando no sentido de aumentar a exploração e produção de óleo e gás. Em alguns sistemas, os fluidos oriundos do reservatório (gás, óleo e água) são direcionados para a plataforma através de tubulações, onde é realizado o processamento. Estas tubulações permanecem sob condições de baixas temperaturas e altas pressões, fornecendo condições propícias para a formação desses hidratos de gás [7].

Desta forma, o entendimento da cinética de formação de hidratos e de sua dissociação é muito importante para a indústria petrolífera de forma a estabelecer as condições de trabalho de forma a se evitar interrupções indesejadas no fluxo de petróleo e gás em dutos durante o processo de extração [8], uma vez que a formação de hidrato de gás pode causar o bloqueio de

duto com subsequente perda de produção [9]. O controle da formação desses sólidos cristalinos em dutos se faz obrigatório também para a segurança dos trabalhadores, bem como, do meio ambiente [1].

O controle da formação de hidratos de gás tem sido feito principalmente por meio da adição de inibidores que podem ser divididos em inibidores de alta dosagem (inibidores termodinâmicos) e inibidores de baixa dosagem (inibidores cinéticos e antiaglomerantes). Tradicionalmente, a prevenção da formação do hidrato tem sido feita com inibidores termodinâmicos, comumente metanol ou glicol, em altas dosagens [10]. O inibidor termodinâmico altera o equilíbrio termodinâmico do sistema água e hidrocarboneto (alterando o potencial químico de hidratação) evitando a formação de hidratos uma vez que desloca as curvas de equilíbrio de fases para temperaturas mais baixas e pressões mais elevadas [11]. Porém, fatores econômicos e ambientais, bem como, problemas técnicos associados aos inibidores termodinâmicos têm motivado pesquisas para desenvolvimento de inibidores de baixa dosagem (LDHIs) [12]. Alguns inibidores de baixa dosagem prolongam o tempo de indução para nucleação do hidrato (inibidor de hidrato cinético, KHIs), enquanto outros previnem a aglomeração do cristal de hidrato (antiaglomerantes) [10].

Inibidores cinéticos de origem sintética são comumente relatados em pesquisas científicas. Menor número de pesquisas trata de inibidores naturais, por exemplo, pectina, quitosana, tapioca, aminoácidos e proteína anticongelante ([9], [10], [13]–[17]), no entanto, estes polímeros naturais mostraram efeitos positivos na inibição cinética de formação do hidrato. Dentre os polímeros naturais supracitados, a pectina foi revisitada nesses estudos tanto pelo desempenho na inibição de formação de hidrato de gás quanto pelo baixo custo [17]. Adicionalmente, investigou-se o comportamento inibitório do polímero natural alginato de sódio. Polímeros sintéticos como o poli(ácido acrílico) (PAA) e poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) ainda inéditos para essa aplicação, ao nosso conhecimento, também foram avaliados nesse estudo, bem como as suas misturas.

Várias técnicas experimentais têm sido aplicadas para investigar a nucleação do hidrato na presença de inibidores, como: tanque de agitação, ressonância magnética nuclear, célula de alta pressão e calorimetria diferencial de varredura de alta pressão (DSC) [9]. Dentre estas técnicas experimentais destacam-se as células de alta pressão que vêm sendo cada vez mais utilizadas em laboratórios de pesquisa das indústrias de óleo e gás para simular cenários realistas de nucleação de hidratos. O movimento de uma haste presente na célula cria forças de cisalhamento e turbulências que simulam as condições nos dutos [9].

Assumindo que o processo de formação de hidrato seja análogo à cristalização, com nucleação e crescimento, a fração do hidrato obtido experimentalmente pode ser comparada com a fração do hidrato calculada pelo modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). Dessa forma, nesse estudo além da avaliação de polímeros como inéditos inibidores cinéticos de hidrato de gás, o enfoque do emprego da modelagem para novos sistemas é crucial para validação do modelo.

1.1. Objetivo geral

Estudar a cinética da formação de hidratos de metano na presença de polímeros naturais e sintéticos aplicando o modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov na predição da fração de hidratos formados.

1.2. Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho dos polímeros pectina, alginato de sódio, poli(ácido acrílico) (PAA), poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC), e também de misturas de PAA e PDADMAC, como inibidores cinéticos na formação dos hidratos de gás em célula de alta pressão.
- Aplicar o modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) com direcionamento para a predição da fração de hidratos formados.

1.3. Ineditismo

O estudo da formação de hidratos de gás em escala laboratorial ainda é pouco difundido no Brasil devido a escassez de tecnologia disponíveis para execução dos trabalhos experimentais. Desta forma, este estudo contribuirá em nível nacional, para o melhor entendimento de condições de formação de hidratos. No nível internacional, o ineditismo está vinculado ao estudo de novos polímeros sintéticos como o poli(ácido acrílico) e poli(cloreto de dialildimetilamônio), bem como suas misturas, e o polímero natural alginato de sódio, como inibidores de hidratos. Adicionalmente, a aplicação do modelo de JMAK para estimar a fração do hidrato formada desses sistemas é inédita para estes sistemas e sua validação constitui em uma nova vertente de investigação.

2. Revisão bibliográfica

A extração de petróleo é um processo industrial extremamente complexo[6]. Em especial, tratando-se da etapa de perfuração, onde os fluidos, na maioria dos casos, são formulados com quantidades significativas de água. Na eventual ocorrência de influxo de gases durante a perfuração ou completação de um poço, a mistura de gases com o fluido de perfuração, especialmente os de base aquosa, associados às condições de temperatura e pressão do sistema, pode conduzir a formação de cristais de hidrato. As consequências relativas à formação de hidratos durante as operações mencionadas são preocupantes, principalmente devido a alteração das propriedades reológicas dos fluidos, acumulação de cristais de hidratos e fechamento de linhas de escoamento de fluidos, preventor de erupção (BOP - Blowout Preventer) e região anular, interrupção da perfuração e destruição dos equipamentos utilizados [8]. Portanto, é de fundamental importância o controle da formação desses sólidos cristalinos em dutos por meio do uso de inibidores para a segurança dos trabalhadores, do processo de extração de petróleo e do meio ambiente [1].

Devido a sua importância, o estudo da formação de hidratos e dos efeitos de inibidores termodinâmicos e cinéticos sobre sua nucleação vem sendo reportado em diversos estudos. Dentre eles, Kelland (2006) [18] analisou o histórico do desenvolvimento de inibidores de hidrato de baixa dosagem (LDHIs), iniciado pelos estudos do engenheiro russo Kuliev nos anos 70 e Ripmeester et al. (2016) [19] que examinaram artigos recentes e relevantes elaborando um trabalho sobre os desafios atuais na ciência do hidrato de gás, incluindo a nucleação, decomposição e o efeito de memória.

A cinética de formação dos hidratos de metano e etano a partir de uma taxa constante de crescimento dos hidratos foi estudada por Englezos et al. (1987) [20]. Os hidratos foram formados utilizando uma célula de alta pressão. A formação do hidrato de gás consiste em uma transformação de fase, que requer um ambiente supersaturado do gás de formação. O modelo desenvolvido pelos autores leva em conta fenômenos de transferência de massa e a cinética de cristalização. Nesse modelo, considera-se a formação de hidratos como composta por três etapas: transporte do formador de hidrato da fase gasosa para a fase aquosa; difusão do gás formador de hidrato dissolvido, através da camada de difusão laminar existente ao redor da partícula de hidrato; cristalização na superfície da partícula de hidrato. Os estudos revelaram que a taxa de formação dos hidratos é proporcional à diferença entre as fugacidades do gás dissolvido e das três fases em equilíbrio, na temperatura experimental, sendo o modelo proposto

uma ferramenta que descreveu satisfatoriamente os resultados experimentais, podendo ser utilizado para prever a cinética de formação dos hidratos.

Daraboina et al. (2011) [10] investigaram a formação e decomposição do gás hidrato na presença de inibidores cinéticos comerciais (polivinilpirrolidona - PVP e H1W85281) e biológicos (proteínas anticongelantes, que são proteínas capazes de interagir e influenciar o crescimento do cristal de gelo em baixas concentrações). Foi verificado que todos os inibidores avaliados atrasaram significativamente a nucleação e reduziram o crescimento dos hidratos. Segundo os autores, apesar da probabilidade de formação de hidratos ser reduzida na presença de inibidores cinéticos, circunstâncias incomuns, como longos períodos de interrupção, podem resultar na formação de hidratos e entupimento de tubulações. Nestes casos, a cinética da decomposição do hidrato na presença de inibidores é um fator importante a ser considerado. Foi observado que os hidratos formados na presença de proteínas anticongelantes (inibidor cinético biológico) se decompuseram mais rapidamente do que com os outros inibidores (PVP e H1W85281) quando houve alteração das condições do ambiente, um atributo vantajoso e valioso para um inibidor cinético.

Perfeldt et al. (2014) [9] também analisou a inibição da nucleação e do crescimento do gás hidrato utilizando células de alta pressão na presença de proteínas anticongelantes, neste caso extraídas do besouro de Longhorn (*Rhagium mordax* - RmAFP1). O desempenho da proteína anticongelante foi comparado com o do inibidor sintético PVP, da proteína bovina serum albumina (BSA), e dos aminoácidos L-valina e L-treonina. Os resultados confirmaram que proteínas anticongelantes como a RmAFP1 têm uma capacidade única para inibir a formação e o crescimento de hidratos. Os autores concluíram portanto, que as proteínas anticongelantes podem representar uma nova classe de inibidores de hidratos biológicos.

Kar et al. (2016) [21] e Pahlavanzadeh et al. (2016) [22] realizaram o estudo da cinética de formação de hidratos de metano em uma emulsão de óleo bruto em água e na presença de nanopartículas de cobre e do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), respectivamente. A partir desses estudos da formação e dissociação de hidratos de metano na emulsão água/óleo foi observado que o óleo bruto se comportou como inibidor termodinâmico, devido ao fato deste provocar uma redução do potencial químico da água. Os resultados experimentais de Pahlavanzadeh et al. (2016) [22] também indicaram que os nanofluidos de cobre sintetizado e as soluções do surfactante CTAB reduziram o tempo de indução da formação de hidrato de metano. Os autores ressaltaram que o surfactante CTAB se mostrou mais eficaz a este respeito.

Rasoolzadeh et al. (2016) [23] estudaram experimentalmente e por meio de simulação, o tempo de indução da formação de hidratos de gás na presença de líquidos iônicos que são compostos geralmente formados por um cátion orgânico e um ânion inorgânico ou orgânico. O trabalho apresentou uma análise do tempo de indução da formação de hidrato de metano para diferentes soluções contendo três diferentes líquidos iônicos (BMIM-BF₄, BMIMDCA, TEACL) e água pura. Os resultados mostraram que os três líquidos iônicos utilizados no trabalho se comportaram como inibidores cinéticos e aumentaram o tempo de indução.

Wang et al. (2016) investigaram a influência da temperatura do reservatório e da pressão de produção sobre a produção de hidratos de gás metano em sedimentos arenosos. Os resultados experimentais indicaram que, para o método de despressurização, a queda de temperatura no reservatório durante a dissociação dos hidratos foi o fator chave para a quantidade de hidrato dissociado na fase de despressurização e para a taxa de dissociação de hidrato na fase de pressão constante, pois esta pode ser melhorada pela queda de temperatura. Para a despressurização assistida com o método de estimulação de calor, os autores afirmaram que a taxa de dissociação do hidrato em fase de estimulação de calor depende principalmente da diferença de temperatura entre a temperatura de injeção e a temperatura de dissociação do hidrato correspondente à pressão de produção. Segundo eles, quanto maior a diferença de temperatura na fase de estimulação de calor, maior será a taxa de dissociação de hidrato. Os autores afirmaram ainda, que o efeito da temperatura do reservatório sobre a taxa de dissociação de hidrato foi menor do que o da pressão de produção na fase de estimulação de calor.

Estudos de dinâmica molecular mostraram que sob as condições de estabilidade, a estrutura cristalina do hidrato de metano é mantida, porém, com o aumento da temperatura, o hidrato de metano se decompõe e as moléculas de metano tendem a se agregarem. Mostram ainda que durante a dissociação do gás hidrato, uma parte do metano liberado atinge a fase de gás e contribui para o aumento da pressão do gás na fase de hidrato [24]. Bagherzadeh et al. (2005) [25] também observaram que a dissociação do hidrato conduz à liberação rápida de metano para a fase líquida o que pode causar uma supersaturação do metano. Segundo os autores, a difusão das moléculas de metano para fora da fase líquida não é suficientemente rápida, as moléculas de metano aglomeram e formam bolhas.

As propriedades estruturais, de orientação e dinâmicas através da interface e o mecanismo provável do efeito de auto-preservação no nível molecular também foram investigados por meio de simulações de dinâmica molecular realizadas por Liying et al. (2008) [26] sob condições isotérmicas para equilíbrio da interface entre o hidrato de metano tipo I

(formado através da união de 2 cavidades 5^{12} e 6 cavidades $5^{12}6^2$) e o gás metano. Verificou-se que essas propriedades se alteram continuamente e o material ou sistema passa de comportamento semelhante à um líquido para um comportamento semelhante à um sólido [26].

Sharif e Englezos (2014) [27] estudaram o chamado “crescimento catastrófico do hidrato” em que há um crescimento acelerado dos cristais de hidrato na presença de inibidores de baixa dosagem, também denominados inibidores cinéticos. Os inibidores de baixa dosagem possuem a função de retardar a formação dos hidratos de gás até certo ponto, porém, após o início da formação tem sido detectado em experimentos em laboratório que pode ocorrer um crescimento acelerado da formação de hidratos. Os autores introduziram neste trabalho o “índice catastrófico de hidratos” (HCI) como um parâmetro para quantificar este fenômeno. Este índice foi determinado com base em dados obtidos em laboratório para a viscosidade do chorume de hidrato através de ensaios de reometria associados a taxa de crescimento dos hidratos. Os autores apresentaram também dados que mostram que a adição de inibidores como o PVP, polivinilcaprolactama (PVCap) e proteínas anticongelantes do tipo III (AFP-III) em soluções aquosas salinas aceleraram o crescimento dos cristais de hidrato.

Oliveira et al. (2008) [28] estudaram a formação de hidratos em linhas de transporte de gás natural através do equacionamento do equilíbrio entre a fase hidrato e a fase líquida onde há presença de substâncias inibidoras (metanol e 1,2-etanodiol (etilenoglicol)). O trabalho considera a formulação da constante de Langmuir dada por Munck et al (2008) no modelo termodinâmico adotado por Van der Waaks e Platteaw (1949) para resolver o equilíbrio entre os potenciais químicos. O cálculo da fugacidade da mistura gasosa foi realizado pela relação P-V-T de Peng-Robinson (1976) e para a fugacidade da água com injeção de inibidor o cálculo é feito pela equação de UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975). A formulação empregada nesse trabalho foi implementada em código computacional em linguagem Fortran 90. Através deste código computacional os autores obtiveram a pressão de dissociação para cada temperatura e composição da mistura gasosa, o que indicou a estrutura formada e possibilitou a construção do diagrama de fase para o hidrato. Os autores observaram que a curva de equilíbrio do diagrama de fases foi deslocada para esquerda quando considerada a presença de inibidores e também, que o metanol foi mais eficiente que o 1,2-etanodiol na inibição da formação dos hidratos.

Oliveira (2009) [6] estudou a formação dos hidratos de gás em células de alta pressão, analisando o comportamento reológico de emulsões de água salina e óleo e também simulou o processo de formação dos hidratos por modelos bidimensionais e tridimensionais baseados no

Modelo do Campo de Fase utilizando os volumes finitos. Neste estudo, a fração de hidrato formada calculada pelo modelo do campo de fase foi comparada à fração de hidrato formada determinada pelo modelo JMAK. Os modelos foram implementados a fim de prever de forma mais realística a formação do hidrato e entender sua cinética.

Falenty et al. (2011) [29], Kumar et al. (2016) [30] e Amtawong et al. (2017) [31] também aplicaram o modelo de JMAK modificado no ajuste dos dados experimentais a fim de prever a fração de hidratos de dióxido de carbono [29], [30] e trifluormetano [31] formados ao longo do tempo e obtiveram bom ajuste dos dados ao modelo. Especificamente no trabalho de Falenty et al. (2011) [29] o modelo foi implementado por meio de um software interativo denominado “FROST” capaz de simular a formação de hidratos.

Xu et al. (2016) [17] estudaram o polissacarídeo pectina como inibidor cinético biológico. Os autores ressaltaram que além de ser um tipo de material natural barato, a pectina pode melhorar potencialmente o tempo de indução da nucleação do hidrato de metano e retardar o crescimento dos cristais de hidrato. Eles observaram que o tempo de indução foi 10 vezes maior na presença de pectina do que na presença de um inibidor de hidrato comercial PVCap. Considerando o desempenho inibitório, a biodegradabilidade e o baixo custo, Xu et al. (2016) [17] concluíram que a pectina é uma alternativa de inibidor cinético para a indústria de gás e petróleo. Apesar do grande número de pesquisas envolvendo o tema em questão, há ainda uma ampla área de estudo a ser explorada.

Tendo em vista a importância da inibição da formação de hidratos em indústrias de óleo e gás, o custo elevado dos inibidores termodinâmicos comumente utilizados e os fatores ambientais associados ao uso de inibidores, faz-se necessário novos estudos sobre a formação de hidratos de gás e o desenvolvimento de inibidores alternativos biodegradáveis e de menor custo. O ajuste dos valores experimentais ao modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) auxilia na predição da fração de hidratos formada ao longo do tempo, contribuindo desta forma para uma melhor avaliação dos inibidores cinéticos estudados e análise do efeito do pH, massa molar e carga dos polímeros.

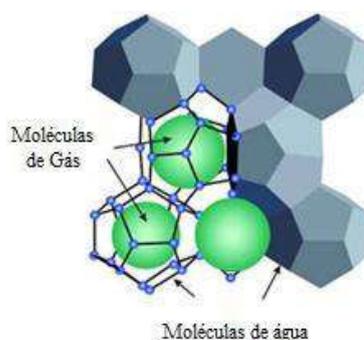
3. Fundamentação teórica

3.1. Hidrato de gás

Os hidratos de gás são compostos, fisicamente semelhantes ao gelo, onde dois ou mais componentes são associados sem ligação química. A formação ocorre quando a molécula de água através de pontes de hidrogênio origina uma rede cristalina que é estabilizada pelo encapsulamento de moléculas gasosas [2].

Segundo Machado (2009) [3], os hidratos de gás foram estudados na década de 1890 por cientistas franceses e redescoberto para a indústria de gás natural por Hammerschmidt em 1934. Os hidratos de gás também são conhecidos como clatratos, do latim *clathratus*, que significa aprisionado pelas barras de uma grade, ou seja, quando pequenas moléculas são completamente aprisionadas nas cavidades formadas pelo componente hospedeiro (Figura 1). No caso dos hidratos, o componente hospedeiro é a água e o gás convidado é, mais comumente, o metano (CH_4). O metano, também chamado de gás dos pântanos, é o produto da decomposição de vegetais em condições anaeróbicas e também o hidrocarboneto mais simples [3].

Figura 1– Estrutura de hidrato de gás representando as moléculas de água e de gás [32].

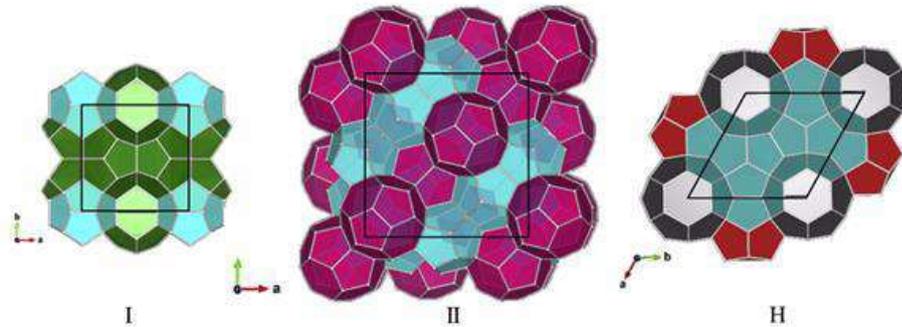


A capacidade do hidrato de “aprisionar” gases (Figura 1) é dada principalmente por sua geometria e, no caso do metano, sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP), o hidrato chega a armazenar 164 m^3 de gás para apenas 1 m^3 de água, podendo variar de acordo com o gradiente geotérmico e com a produção biológica de metano. Gases com maior teor de componentes leves, como exemplo o metano e o etano, possuem uma maior tendência a formar hidrato. Já os gases de maior massa molar, tais como butano e propano, possuem menor tendência de formação de hidrato devido ao tamanho de sua cadeia [33].

Os hidratos podem ser classificados em três estruturas principais que são divididas em tipos I, II e III (Figura 2). Em geral foi observado que a estrutura cristalina é definida

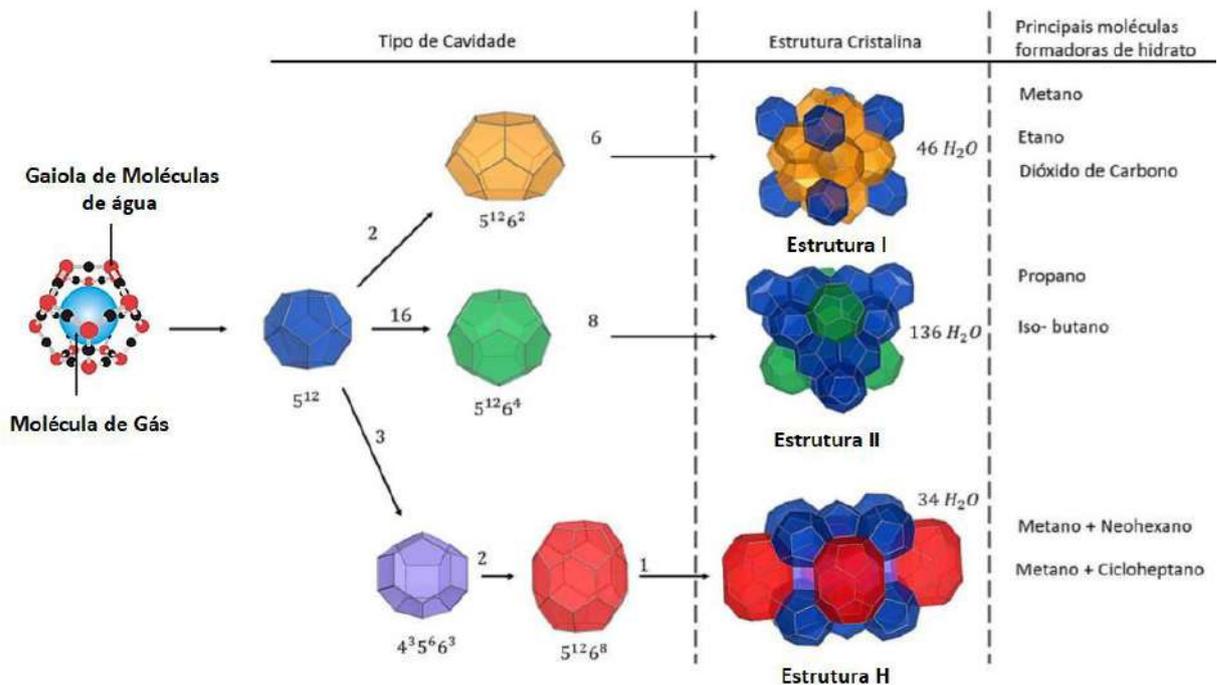
principalmente pelo tamanho da molécula hospedeira localizada no núcleo do hidrato [19] que resulta na classificação previamente introduzida.

Figura 2 - Representação dos modelos de estruturas de cristais de hidratos [19].



As estruturas cristalinas do tipo I, II e H, são constituídas de cavidades dodecaédricas (D) (5^{12}), cavidades dodecaédricas irregulares (DI) ($4^35^66^3$), cavidades tetrakaidecaédricas (T) ($5^{12}6^2$), cavidades hexakaidecaédricas (H) ($5^{12}6^4$), e cavidades icosaédricas (I) ($5^{12}6^8$). A estrutura cúbica I é composta de duas gaiolas D e seis gaiolas T. A estrutura cúbica do tipo II é composta por dezesseis gaiolas D e oito gaiolas H. A estrutura cúbica H é composta de três gaiolas D, duas gaiolas ID e uma Gaiola I. Na natureza, os hidratos de gás são em sua grande maioria classificados como do tipo I ou II [34]. Os modelos de estruturas de cristais de hidratos estão representados na Figura 3.

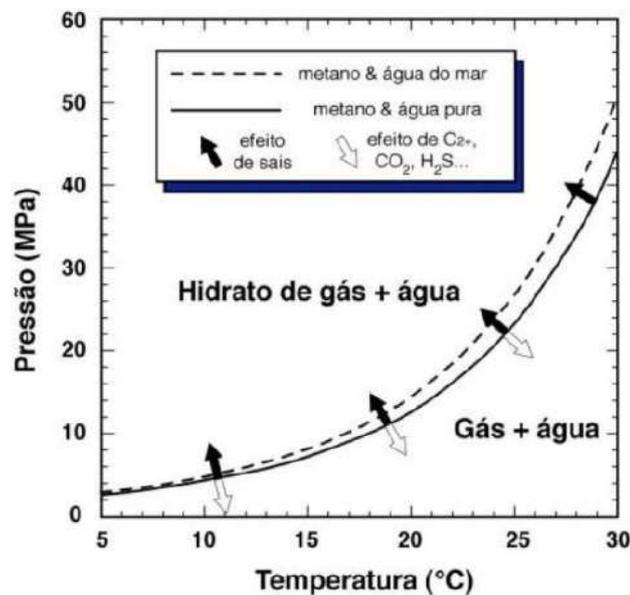
Figura 3 – Células Unitárias das principais estruturas de cristais de hidratos – Adaptada de Dextre (2017) [35].



As condições de formação e estabilidade dos hidratos de gás metano são determinadas pela relação entre três variáveis: concentração do metano, temperatura e pressão. O composto tende a se formar em locais onde há temperaturas relativamente baixas, pressão relativamente alta e quantidade suficiente de água e gás formador do hidrato [3]. Além das condições de formação de hidrato, é necessário considerar o tempo de sua formação. Pode-se dizer que o tempo de indução é o tempo desde o primeiro contato da água com o gás até o instante de detecção da fase hidrato no sistema [36]. O tempo de formação de hidrato também é influenciado pela diferença entre a temperatura da curva de hidrato (temperatura mínima de formação para determinada pressão) e a temperatura ambiente (por exemplo, a temperatura no fundo do mar), essa diferença é conhecida como sub-resfriamento. O sub-resfriamento é de fato a força motriz da cinética de formação de hidratos [37].

As condições ideais de estabilidade, considerando pressão e temperatura, e os possíveis deslocamentos destas curvas de estabilidade devido à presença de alguns gases e/ou sais são comumente apresentadas pelas denominadas “curvas de envelope”. Um exemplo de curva de envelope é apresentado na Figura 4.

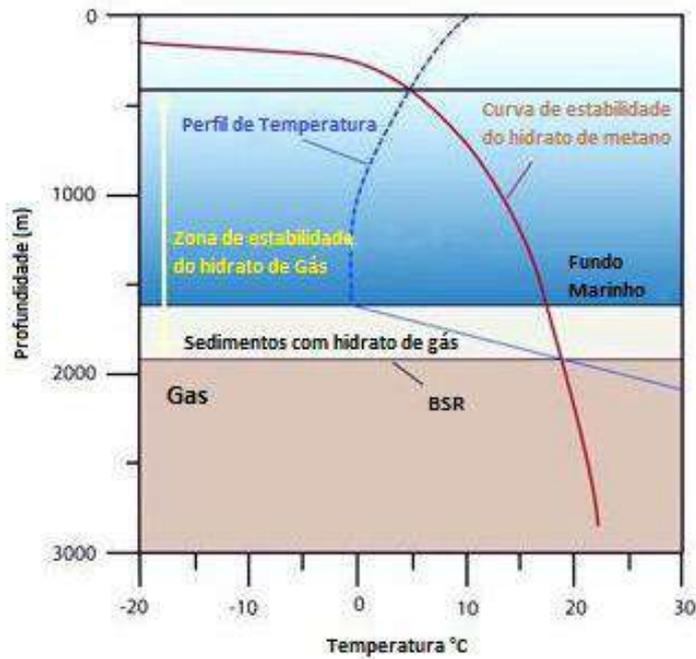
Figura 4 – Curva de estabilidade do hidrato de gás [38].



A Figura 5 ilustra a zona de estabilidade do hidrato de gás em um ambiente *offshore*, considerando profundidade e temperatura. O BSR (Bottom Simulating Reflector) marca a profundidade máxima de estabilidade do hidrato de metano. Neste exemplo, o intervalo de estabilidade do hidrato de gás está entre 400 e 1900 metros de profundidade, porém, os

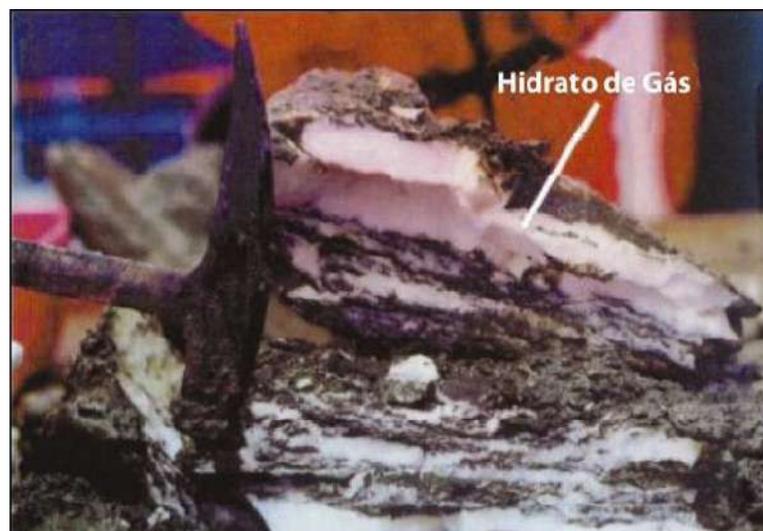
hidratos de gás só se formam em sedimentos entre 1600 e 1900 metros, porque somente nesta faixa a concentração de metano é suficientemente alta [32], [38].

Figura 5 – Zona de estabilidade do hidrato de gás em um ambiente *offshore*, adaptada de Gundersen (2013) [32].



A distribuição dos depósitos de hidratos de gás em sedimentos submarinhos nas margens continentais do planeta pode ser mapeada através de perfilagem sísmica, perfis de poço e amostragem geoquímica [38]. A Figura 6 apresenta uma amostra de sedimento retirado do fundo do oceano, mostrando as camadas de hidrato de gás entre as camadas sedimentares [3].

Figura 6 – Amostra de sedimento do fundo do oceano contendo camadas de hidrato de gás [3].

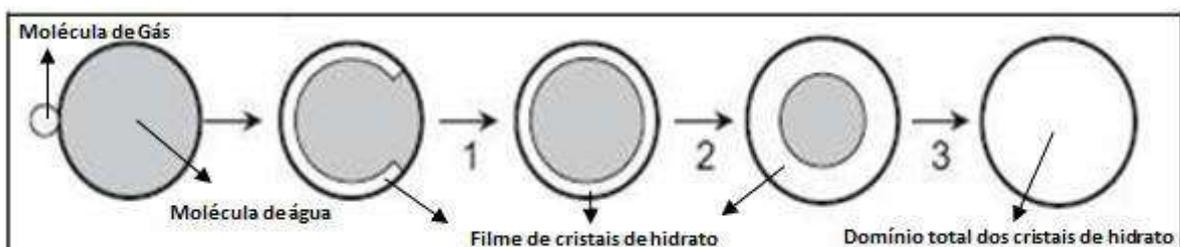


Segundo Baptista (2007) [39], o estudo da cinética da formação de hidratos tem por objetivo descrever e quantificar os fenômenos dependentes do tempo, que regem a formação de hidratos. O processo durante o qual pequenos cristais de hidratos (núcleos) crescem e se dispersam, de modo a atingirem um determinado tamanho que possibilite o crescimento contínuo do cristal é denominado nucleação. O fenômeno da nucleação se inicia com a formação de pequenos conjuntos de moléculas de água ao redor de cada molécula de gás. Esses conjuntos se agrupam entre si, dando origem aos núcleos de hidratos. Os núcleos são altamente instáveis enquanto não atingem um determinado tamanho crítico, e podem crescer ou se desfazer na solução aquosa. Porém, atingido o tamanho crítico, os núcleos se estabilizam e crescem rapidamente. Assim, o tempo de nucleação é dado pelo período de formação e crescimento dos conjuntos de moléculas de água e soluto até um tamanho crítico.

Ao final da nucleação, no instante em que o núcleo de hidrato atinge seu tamanho crítico, tem-se início a fase de crescimento. Os parâmetros que influem no processo de nucleação (desvio das condições de equilíbrio, histórico termodinâmico da água, composição do gás, grau de agitação da mistura, presença de partículas estranhas, área interfacial do sistema) continuam sendo importantes para o estudo do crescimento de cristais, porém, as taxas de transferência de calor e massa, e a cinética de cristalização possuem efeito dominante [39].

O mecanismo de propagação do crescimento dos cristais de hidratos foi representado por Andrade (2009) [8] de acordo com a Figura 7. Através desta representação é possível constatar que as etapas que antecedem o estágio 1 são, o ingresso de uma molécula de gás em meio às moléculas de água, sucedida pelo início da formação de um filme de cristais na superfície da gota de líquido até atingir o estágio 1, referente à cobertura completa da gota de água por um filme de cristais de hidrato. O estágio 2 é representado pelo crescimento da espessura do filme de hidratos até atingir o último estágio, 3, que representa o domínio total dos cristais de hidratos [8].

Figura 7 – Representação da propagação do crescimento das estruturas cristalinas de cristais de hidratos [8].



Apesar da semelhança aparente entre o hidrato de gás e o gelo comum, é necessário ressaltar que os dois compostos apresentam propriedades físico-químicas distintas [5]. A Tabela 1 sintetiza de maneira esquemática algumas dessas diferenças “não aparentes” entre o gelo e o hidrato de metano.

Tabela 1. Comparação entre propriedades do gelo e do hidrato de metano [5].

Propriedade	Gelo	Hidrato de metano
Massa Específica (kg/m ³)	916	912
Módulo de Compressibilidade (Pa)	8,8×10 ⁹	5,6×10 ¹⁰
Módulo de Cisalhamento (Pa)	3,9×10 ⁹	2,4×10 ⁹
Constante Dielétrica	94	58
Condutividade Térmica (W/m·K)	2,25	0,5
Entalpia de Fusão (J/mol)	6000	55000

Entre os diversos dados comparativos explicitados na Tabela 1, observa-se uma grande diferença na entalpia de fusão do hidrato e do gelo, sendo a primeira (55000J.mol⁻¹) aproximadamente nove vezes superior a segunda (6000J.mol⁻¹). Outro dado que deve ser levado em consideração, é a diferença de densidade entre o composto em questão (912kg.m⁻³) e o gelo comum (916kg.m⁻³), propriedade que, entre outros benefícios, pode ser explorada na diferenciação entre esses compostos tão semelhantes [5].

Com os avanços dos estudos sobre os hidratos, descobriram-se várias possibilidades de uso, como fonte de energia, dessalinização da água do mar, armazenamento de gás natural, aumento de pressão sem o uso de compressores e enriquecimento das frações leves do gás natural [6].

No entanto, a tecnologia para este tipo de exploração e utilização ainda é escassa, o principal programa de pesquisas sobre o composto foi criado no Japão, em 1999. Já a Coréia do Sul lançou em 2005 a primeira instituição de pesquisa e desenvolvimento em hidratos de gás. Índia, Canadá, Estados Unidos, Rússia e China também estão entre os países que investem nas pesquisas sobre o hidrato de gás, tanto em iniciativas locais quanto em parcerias internacionais [38]. Segundo matéria publicada no jornal *The Washington Post* em 2013, os Estados Unidos está financiando 14 projetos de pesquisa sobre o hidrato como fonte de energia após um teste bem sucedido no North Slope do Alasca. Por enquanto, estas utilizações positivas dos hidratos de gás ainda não são economicamente viáveis, sendo algumas realizadas apenas em pequena escala [6].

Segundo Clenell (2000) [38], os principais fatores que impulsionam o uso dos hidratos de gás como fontes de energia são: o vasto volume de hidratos em sedimentos submarinos nas

margens continentais, sua reserva chega a ser três vezes maior que as reservas de petróleo e gás natural no mundo inteiro; o crescimento do mercado para o metano (gás natural), o metano é muito menos poluidor que o óleo e o carvão, pois não contém enxofre e libera menos dióxido de carbono para a atmosfera por unidade de energia; e a presença de hidratos em águas territoriais de países como o Japão e a Índia, estes países possuem poucos combustíveis fósseis convencionais.

Atualmente, há um maior interesse nos problemas que os hidratos podem causar do que em eventuais aplicações destes, sendo a indústria do petróleo a que tem sido mais afetada pelo problema durante o processo de extração de petróleo. A extração de petróleo é um processo industrial extremamente complexo [6]. A formação de hidrato de gás pode causar o bloqueio de dutos (Figuras 8-a a 8-c) com subsequente perda de produção e possíveis problemas de segurança [9].

Figura 8 – Início da formação de hidratos nas paredes de uma tubulação (a), hidratos formados em uma tubulação (b) e remoção de um plug de hidrato do interior de uma tubulação de gás (c) [39],[40].



(a)

(b)

(c)

O controle da formação desses sólidos cristalinos em dutos se faz obrigatório para a segurança dos trabalhadores e do meio ambiente [1] e o entendimento da cinética de formação de hidratos e de sua dissociação é muito importante para a indústria petrolífera de forma geral que deseja o irrestrito fluxo de petróleo e gás em dutos [8]. O controle da formação de hidratos de gás tem sido feito principalmente por meio da adição de inibidores que podem ser divididos em inibidores de alta dosagem (inibidores termodinâmicos) e inibidores de baixa dosagem (inibidores cinéticos e antiaglomerantes).

3.2. Inibidores de hidrato de gás

Inibidores de formação de hidratos são substâncias solúveis em água, geralmente sais ou álcoois. Essas substâncias têm por objetivo diminuir a quantidade de água livre do sistema, dificultando assim a formação do retículo cristalino [41].

Segundo Carroll (2003)[42], para que a utilização de inibidores seja feita de forma eficiente, é necessário que estes sejam injetados de forma a promover a maior dispersão possível, utilizando-se para isso bicos injetores (*spray nozzles*).

Os mecanismos de inibição de formação de hidratos são classificados em cinético e termodinâmico. A utilização de inibidores termodinâmicos como diferentes tipos de glicóis e sais é prática comum na formulação de fluidos. No entanto, problemas como corrosão, precipitação de sais, ajuste de densidade e toxidez são verificados com o uso de tais aditivos. A utilização de inibidores cinéticos tem por objetivo diminuir a quantidade de inibidores termodinâmicos e seus inconvenientes [43].

3.2.1. Inibidores termodinâmicos

Os inibidores termodinâmicos são os mais utilizados na inibição de hidratos de gás. Entre os principais inibidores termodinâmicos pode-se citar: sais inorgânicos (NaCl, CaCl₂, KCl), etanol, metanol, monoetileno glicol (MEG) e dietileno glicol (DEG). O inibidor irá competir com a molécula de água, mudar o equilíbrio termodinâmico da água e da molécula de hidrocarboneto (alterando o potencial químico de hidratação), e evitar a formação de hidratos movendo as curvas de equilíbrio de fases para temperaturas mais baixas e pressões mais elevadas [11].

O metanol tem sido reconhecido por ser mais efetivo que outros inibidores termodinâmicos, porém, ele tem a desvantagem de que a maior parte é perdida no processo devido a sua alta volatilidade não podendo ser recuperado para reuso, além de ser altamente tóxico [44].

Segundo Amaral Filho et al. (2014) [45], entre as principais vantagens dos inibidores termodinâmicos estão: a redução da temperatura de formação dos hidratos; a existência de simuladores que preveem o efeito dos inibidores na curva de formação; em quantidade suficiente são capazes de prevenir hidratos na maioria das condições; alguns inibem tanto a fase líquida quanto a vapor, o que é importante em reinício da operação. Por outro lado, estes inibidores apresentam a necessidade de altas dosagens e de grande capacidade de

armazenamento e bombeamento, o que aumenta os custos. Há ainda, entre as desvantagens, a possibilidade de incompatibilidade entre inibidores e outros químicos injetados, como inibidores de corrosão e parafina.

3.2.2. Inibidores cinéticos

A adição de inibidores cinéticos limita ou retarda o crescimento do gás hidrato evitando sua formação. Estes inibidores previnem a aglomeração de grãos de cristais de hidrato e o entupimento dos dutos através da redução da taxa de formação de hidrato. Este método tem duas vantagens: baixa dosagem e alta eficiência [11].

Os inibidores cinéticos atuam em um período de tempo pré-determinado, dependendo desta forma do grau de sub-resfriamento e do tempo de exposição do fluido à zona de formação de hidratos [8]. Pode-se dizer, que quanto maior o sub-resfriamento, menor será a eficiência do inibidor no retardamento da formação de hidratos.

Materiais sintéticos, na maior parte polímeros, tem sido explorados como potenciais inibidores cinéticos. Entre os inibidores cinéticos sintéticos comerciais pode-se citar: PVP e H1W85281. Infelizmente, grande parte dos polímeros sintéticos não podem ser facilmente biodegradados, e portanto, há o interesse de avaliar a utilidade de inibidores naturais [10].

As proteínas anticongelantes estão sendo estudadas como uma alternativa ambientalmente correta de inibidor cinético biológico. Estas proteínas são encontradas em diversos organismos como bactérias, fungos, plantas, peixes e insetos. As proteínas anticongelantes consistem em um grupo de proteínas que protegem organismos de temperaturas abaixo da temperatura de congelamento, prevenindo o crescimento de cristais de gelo. A prevenção do crescimento de cristais de gelo é chamada de atividade anticongelante e é definida pela diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura de solidificação da solução. O exato mecanismo de inibição das proteínas anticongelantes não é bem entendido e possui diversas discussões na literatura [9]. Os estudos realizados nos últimos anos apontam que as proteínas anticongelantes são eficazes no retardamento da formação de hidratos, no entanto, essas proteínas possuem um custo relativamente elevado e não são facilmente obtidas [17].

Outra alternativa ambientalmente correta seria utilizar polissacarídeos como a pectina no papel de inibidor cinético natural. Segundo Xu et al. (2016) [17] a pectina possui desempenho inibitório satisfatório aliado à alta biodegradabilidade e baixo custo, sendo desta forma uma promissora alternativa de inibidor cinético para a indústria de gás e petróleo. Com

muitos grupos de oxigênio e de hidroxila em sua estrutura, a pectina é capaz de formar ligações de hidrogênio com moléculas de água, perturbando a estrutura da água. Este processo prejudica a formação das cavidades do hidrato pelas moléculas de água e, assim, atrasa a nucleação do hidrato de gás. Após a nucleação, a estrutura hidrófila permite que a pectina retarde o crescimento dos cristais de hidrato. Além disso, os átomos de oxigênio da pectina se ligam à superfície do cristal de hidrato através de ligações de hidrogênio. Em consequência, as unidades de α -D-galacturonosil da pectina podem aumentar o impedimento estérico e, portanto, suprimir o crescimento de cristais [17].

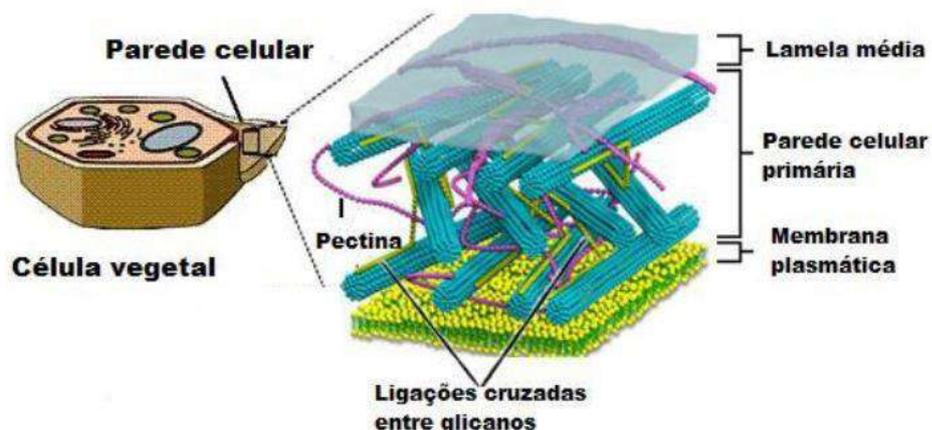
Deve-se ressaltar que os inibidores cinéticos geralmente não apresentam bom desempenho quando o sub-resfriamento é superior a 10 °C, neste caso, uma alternativa é fazer uma inibição combinada. Na inibição combinada, os inibidores termodinâmicos provocam o deslocamento da curva de equilíbrio até um ponto onde os inibidores cinéticos tenham satisfatório desempenho [46].

3.3. Polímeros

3.3.1.1. Pectina

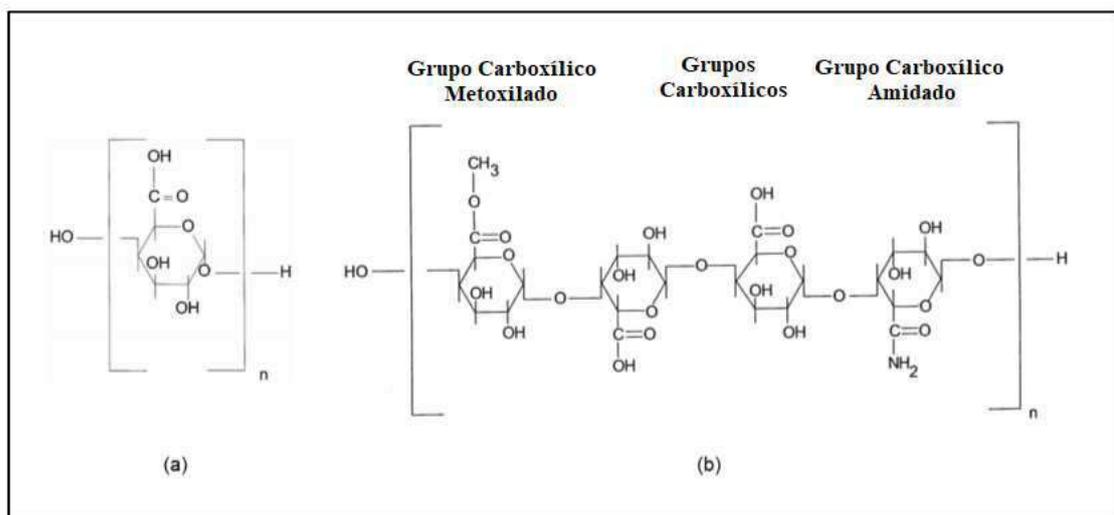
A pectina pertence ao grupo de heteropolissacarídeos e é encontrada nas paredes celulares primárias das plantas [47]. A pectina localiza-se nos espaços intercelulares e lamelas centrais dos tecidos vegetais (Figura 9). Em tecidos mais jovens, especialmente das frutas, estas substâncias são formadas em grande quantidade, constituindo-se muitas vezes, em canais amplos que separam as células [48].

Figura 9 – Estrutura da parede celular de plantas (Adaptado de Monteiro e Macedo [49]).



A estrutura deste polissacarídeo (Figura 10) é baseada em uma cadeia principal linear composta por unidades de ácido D-galacturônico unidas através de ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4), conhecida como região “smooth”, que são as regiões lisas da cadeia. Dependendo da fonte e do modo de extração da pectina, os grupos carboxilas das unidades do ácido D-galacturônico, são parcialmente esterificados por metanol em diferentes extensões, tornando-se ésteres metílicos e, em certas pectinas, são parcialmente acetilados [50]. As propriedades funcionais são sensíveis ao grau de esterificação (DE), que por sua vez é dependente do tipo de tecido vegetal a partir da qual é extraída a pectina. Por exemplo, pectinas de alta metoxilação ($DE \geq 50\%$) formam gel sob condições ácidas ($pH \leq 3,5$) na presença de co-solutos (tipicamente $> 50\%$ em peso de sacarose), enquanto pectinas de baixa metoxilação ($DE < 50\%$) formam géis por um mecanismo diferente na presença de íons de cálcio [51].

Figura 10 – Estrutura química do ácido poligalacturônico (a) e estrutura química representativa da pectina mostrando os grupos repetitivos típicos (b) [52].



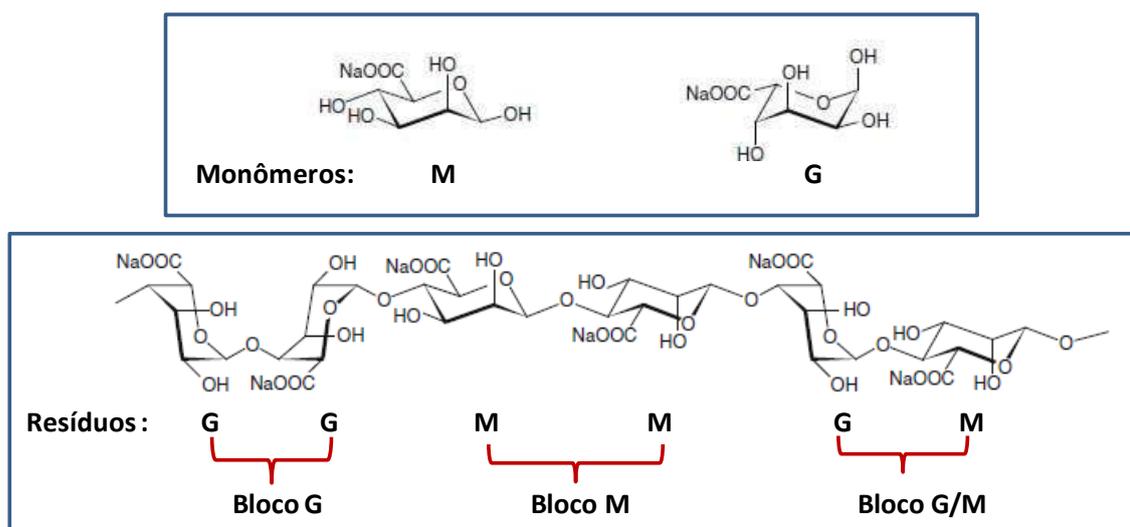
De acordo com a composição molecular há diferentes tipos de pectina caracterizando-as principalmente pelos mecanismos de gelificação [47]. A pectina apresenta a propriedade de envolver grande quantidade de água, produzindo uma solução viscosa. É amplamente utilizada na indústria de alimentos no preparo de geléias, doces de frutas, produtos de confeitaria, sucos de frutas, principalmente devido sua capacidade de formar géis. As pectinas também são utilizadas em alimentos, como espessantes, texturizantes, emulsificantes ou estabilizantes [53]. As matérias-primas mais importantes para a extração comercial de pectina constituem-se na polpa de maçã e cascas de frutas cítricas, subprodutos da indústria de sucos [48].

3.3.1.2. Alginato de sódio

O alginato de sódio é o biopolímero mais abundante de origem marinha e um dos biopolímeros mais abundantes do mundo [54]. Além disso, a capacidade de reter água e suas propriedades de biocompatibilidade, gelificação, viscosificação e estabilização proporcionam ampla utilização de alginato nas indústrias [47].

O alginato de sódio é um polissacarídeo derivado naturalmente de algas marrons conhecidas como *Phaeophyceae* e é composto de dois ácidos urônicos, o ácido β -D-manurônico (M) e o ácido α -L-gulurônico (G), unidos por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4) em três tipos de segmentos poliméricos: blocos M constituídos por monossacarídeos de ácido D-manurônico; blocos G constituídos por monossacarídeos de ácido L-gulurônico; blocos MG constituídos por monossacarídeos de ácido D-manurônico e ácido L-gulurônico [55], [56] (Figura 11).

Figura 11 – Estrutura química do alginato de sódio (Adaptado de Rehm [57]).



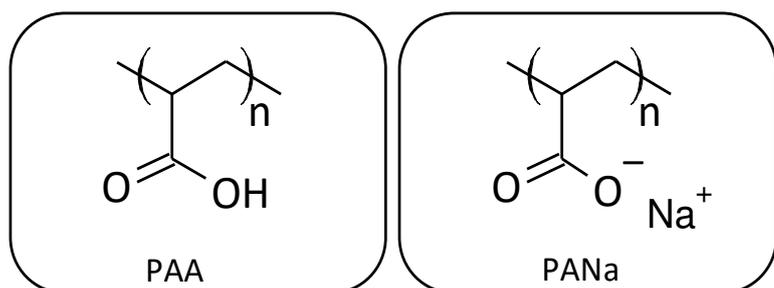
O alginato também pode ser produzido como um material extracelular por bactérias como *Pseudomonas* e *Azotobacter*, que são abundantes nas células em crescimento vegetativo [58]. Além disso, eles não possuem uma unidade regular de repetição e a distribuição de monômeros ao longo da cadeia polimérica não pode ser descrita pela estatística de Bernoulli [59]. O efeito do polímero alginato de sódio na formação de hidratos ainda não foi descrito na literatura.

3.3.1.3. Poli(ácido acrílico)

O poli(ácido acrílico) (PAA) é um polímero sintético obtido pela polimerização via radicais livres do ácido acrílico. A estrutura deste polímero (Figura 12) é composta por grupos

de ácido carboxílicos (-COOH, PAA) os quais de acordo com o pH do meio apresentam-se na forma desprotonada, por exemplo, na forma de carboxilato de sódio, denominado poli(acrilato de sódio) (-COO⁻Na⁺; PANa), o que confere caráter aniônico à macromolécula, rendendo-lhe habilidade de trocas iônicas e complexação com íons de carga positiva. O poli(ácido acrílico) é solúvel em água, dioxano, etanol, metanol e álcool isopropílico (bons solventes polares), e insolúvel em benzeno e acetona [60].

Figura 12 – Estrutura do poli(ácido acrílico) (PAA) e poli(acrilato de sódio) (PANa) [61].

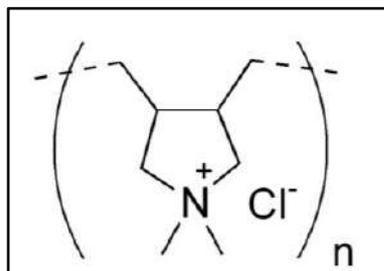


O PAA é um polieletrólito fraco, no qual o grau de ionização é controlado pela força iônica do meio e pelo pH. Em valores de pH abaixo de 4,0 encontra-se não dissociado, já em pH aproximadamente 9,0 e acima, as cadeias poliméricas encontram-se com cargas elétricas em virtude da presença do grupo carboxilato ao longo das cadeias. No valor do pKa, aproximadamente pH 4,5, as cadeias encontram-se com quantidades equivalentes de grupos protonados e desprotonados, ou seja, [COO⁻] = [COOH] [62]. Tem extensas aplicações como agente espessante em tintas, no campo dos adesivos, em formulação de produtos farmacêuticos, cosméticos e na agricultura. Derivados do poli(ácido acrílico) e seus sais sódicos representam a classe de agentes dispersantes mais utilizada na indústria cerâmica [63].

3.3.1.4. Poli(cloreto) de dialildimetilamônio

O polímero catiônico poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) foi preparado e estudado pela primeira vez em 1957 por George Butler e Rudolph Angelo na Universidade da Flórida [64]. Segundo Lino (2014) [65], o PDADMAC é um homopolímero de cloreto de dialildimetilamônio de fórmula (C₈H₁₆NCl)_n (Figura 13).

Figura 13 – Estrutura do poli(cloreto de dialildimetilamônio) [66].



Sabarish e Unnikrishnan (2018) [67] definiram o PDADMAC como um polímero hidrofílico com grupo amônio quaternário cíclico, amplamente utilizado como coagulante no tratamento de efluentes com atividade antibacteriana significativa. Segundo Santos (2016), o PDADMAC é um polímero solúvel em água usado para purificação de água e na fabricação de papel. Os grupamentos de sais de amônio quaternário conferem ao PDADMAC a ação biocida.

3.3.1.5. Misturas de PANa e PDADMAC

Como PANa e PDADMAC são polímeros de cargas opostas, suas misturas podem formar complexos de polieletrólitos (PEC) através da complexação eletrostática formando diferentes tipos de estruturas em solução. A estrutura dos complexos formados é influenciada pela razão de carga da mistura que pode ser definida como $Z^{-/+} = (n\text{PANa} / n\text{PDADMAC})$, onde $n\text{PANa}$ e $n\text{PDADMAC}$ são as quantidades molares dos monômeros de PANa e PDADMAC, respectivamente [68],[69]. Segundo Vitorazi (2013) [70], a complexação eletrostática entre espécies de cargas opostas, tais como, polieletrólitos, surfatantes e colóides, origina nanoestruturas com diversas características e podem proporcionar interessantes aplicações em diversos campos.

A ordem de mistura dos polímeros PANa e PDADMAC também é um parâmetro importante na estrutura do PEC, bem como, o pH das misturas. De forma geral, adicionando a solução de PANa em PDADMAC, para baixas razões de carga, inicialmente há a formação de agregados carregados positivamente pelo excesso de polímero catiônico e em seguida, ocorre a formação de coacervados. Já para altas razões de carga ($Z > 1$), agregados carregados negativamente são formados. No caso da adição de PDADMAC à solução de PANa, inicialmente agregados carregados negativamente são formados e em seguida se transformam em coacervados, em torno da razão de carga 1 [68]. Os PECs de PANa/PDADMAC foram estudados em maior detalhe e os resultados mostraram que o processo de agregação e

coacervação não é completamente independente, uma vez que há alguns coacervados formados à razão de carga inferior a 1 [69]. Os estudos também foram realizados usando um procedimento de mistura única e foi observado que em $Z \leq 0,6$ houve formação de PECs solúveis, em $Z > 0,6$, PECs insolúveis de 100nm e coacervados e em $Z \sim 1,1$, um sistema com coacervados [68], [71]–[73]. É importante ressaltar que esses estudos foram realizados com ambos polímeros em solução a pH 10 e o grau de dissociação pode afetar a estrutura dos PECs.

O efeito das mistura de polímeros que interagem ainda não foi descrito na literatura na formação de hidratos.

4. Materiais e métodos

O estudo da formação de hidratos de gás foi realizado por meio da formação dos mesmos em laboratório com o auxílio de uma célula de alta pressão. A célula de alta pressão tem a capacidade de simular as condições de pressão e temperatura do ambiente marinho. Os hidratos foram formados na presença e ausência de inibidores com o intuito de avaliar a eficiência destes produtos.

4.1. Materiais

Os experimentos foram realizados utilizando gás metano fornecido pela Air Liquide, polímero natural pectina (Dinâmica, Brasil) com alto grau de metoxilação ($DM > 50\%$) e massa molar viscosimétrica de 500kDa na forma de pó, alginato de sódio (P.A., Cinética, Brazil) com massa molar de 300kDa na forma de pó e os polímeros sintéticos poli(ácido acrílico) (PAA_{2k} , $M_W = 2100 \text{ g.mol}^{-1}$) em pó, poli(ácido acrílico) (PAA_{100k} , $M_W = 100000 \text{ g.mol}^{-1}$) 35% em solução aquosa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC, $M_W < 100000 \text{ g.mol}^{-1}$) 35% em solução aquosa foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Todos os polímeros foram utilizados sem purificação prévia e os experimentos foram conduzidos em água destilada.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização dos polímeros pectina e alginato

Estimativa de ácido galacturônico e grau de esterificação da pectina[74]: Uma curva de titulação da solução de pectina com ácido clorídrico (HCl) por solução de hidróxido de sódio foi realizada conforme procedimento de Jones et al. (2005) [75]. Cerca de 2 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionado em 300mg de pectina e 59,7mL de água destilada e essa solução foi titulada com NaOH $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$. Determinou-se o teor de ácido galacturônico e o grau de esterificação.

Determinação da massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_v) da pectina e do alginato de sódio: A massa molar viscosimétrica média foi determinada a partir de medidas de viscosidade dinâmica obtidas em reômetro Haake Mars III (Thermo Scientific, EUA) usando geometria cone (C 60/1 ° TIL) e temperatura de $25,0^\circ\text{C}$. Utilizou-se os polímeros em solução de NaCl 0,1M, concentrações de $0,05\text{-}0,2 \text{ g.L}^{-1}$ para a pectina e $0,2\text{-}2,0 \text{ g.L}^{-1}$ para o alginato de

sódio. A massa molar viscosimétrica média foi determinada através da viscosidade intrínseca $[\eta]$, usando a equação de Mark-Houwink ($[\eta] = K \bar{M}_v^a$) com $K = 9,55 \times 10^{-5}$ e $a = 0,73$ [76], [77] para a pectina e $K = 7,30 \times 10^{-5}$ e $a = 0,92$ [78] para o alginato de sódio.

4.2.2. Estudo experimental da formação de hidratos

Os experimentos foram realizados no laboratório de Fluidos e Termociências da Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense (campus Volta Redonda).

Nos experimentos realizados para formação dos hidratos de gás utilizou-se uma célula de alta pressão da Hydrafact Ltd (Reino Unido) com o auxílio do banho termostático F25 da Julabo (Alemanha). Uma visão geral do equipamento está ilustrada na Figura 14.

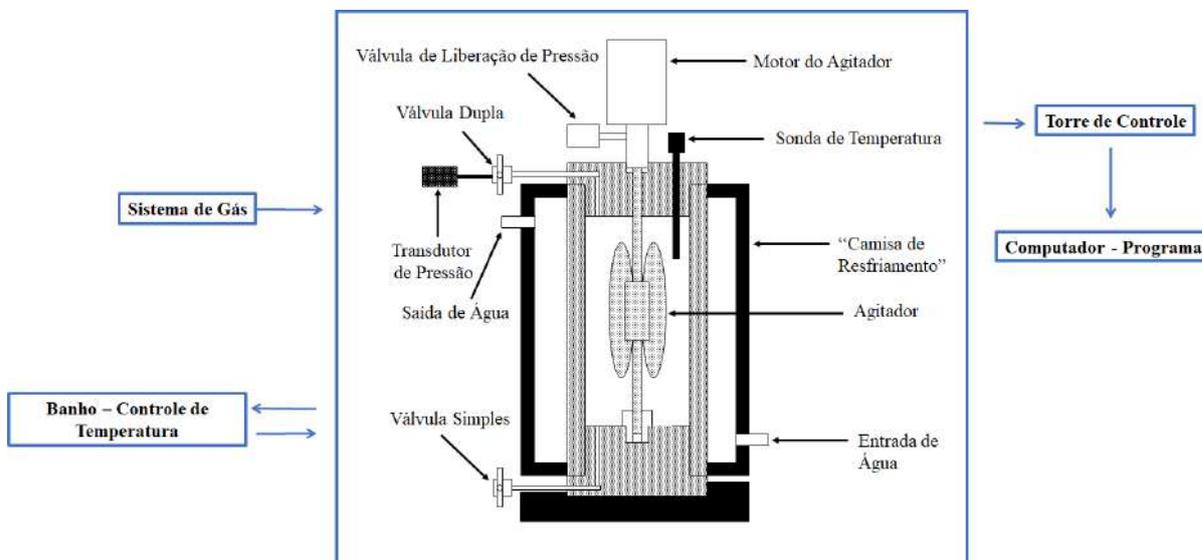
Figura 14 – Célula de alta pressão Hydrafact Ltd.



A célula de alta pressão em questão é composta por um corpo cilíndrico fabricado em liga inonel C-276 com volume interno de 290 ml, onde é colocada a solução, e por uma “camisa de resfriamento” que reveste este corpo permitindo que dentro da célula a temperatura permaneça estável. No interior do corpo cilíndrico há uma pá de agitação maciça (agitador em hélice) que faz com que a água permaneça em contato com o gás. A temperatura no interior da célula é determinada através de um termopar e é mantida constante com o auxílio de um banho termostático. Os acessórios como válvulas, motor magnético, sonda de temperatura e transdutor

de pressão foram fabricados em aço 316L. O diagrama esquemático do dispositivo pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 – Diagrama esquemático da célula de alta pressão (Adaptado do Manual do Usuário [79]).



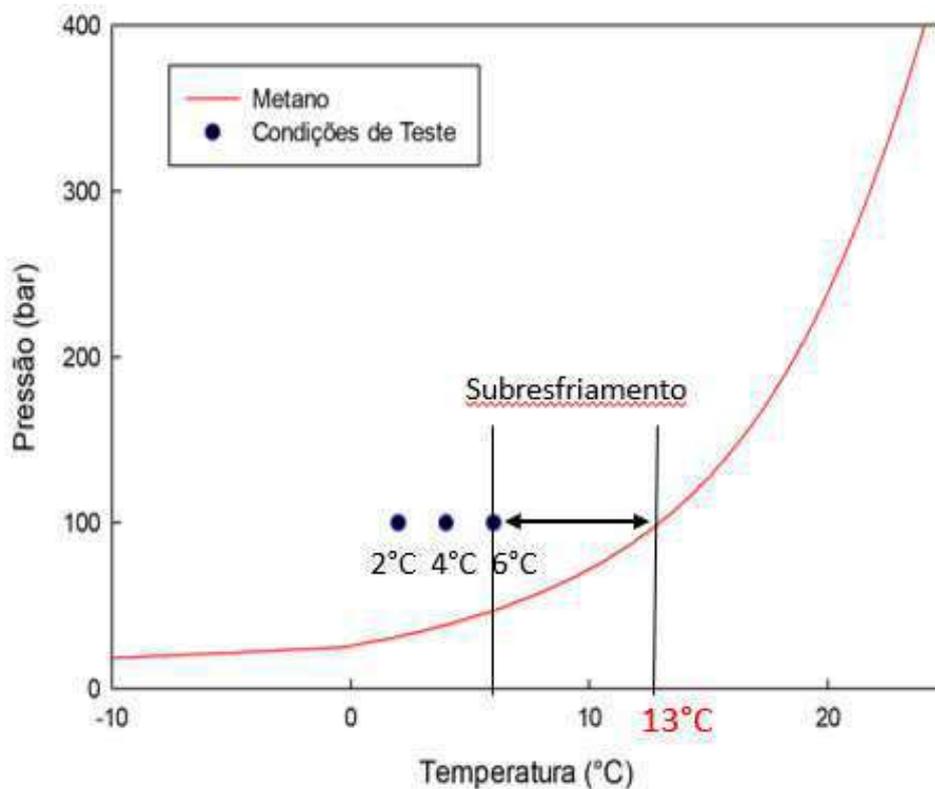
A célula é abastecida de gás por um vaso de alta pressão que está conectado a ela. Acoplado a célula, tem-se também uma torre de controle que permite controlar a temperatura, pressão e agitação na célula e no vaso de pressão. A célula utilizada pode operar na pressão máxima de 400 bar e taxa de agitação máxima de 2000 rpm.

A formação do hidrato pode ser acompanhada através de um software comercial integrado que registra as variações de pressão e torque ocorridas enquanto o experimento se encontra em andamento.

As análises do estudo desenvolvido foram realizadas em um intervalo de temperatura de (2°C~6°C) e pressão de 100 bar, gerando um subresfriamento de aproximadamente 11°C, 9°C e 7°C respectivamente (Figura 16). O gás formador de hidrato foi o metano. As temperaturas e a pressão de teste foram definidas de acordo com as temperaturas e pressões encontradas no ambiente marinho. Os dados foram coletados a cada 10 segundos durante um período de 6 horas. Todos os experimentos foram executados em triplicata. É válido ressaltar que os hidratos formados na presença do gás metano, possuem estrutura do tipo I. Segundo Englezos (1993) [80], a cavidade básica formada a partir de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio é o dodecaedro pentagonal. Os hidratos de gás com estrutura do tipo I são formados quando essas cavidades se organizam no espaço de uma maneira que elas se ligam através de seus vértices. Como os dodecaedros não são capazes de se organizarem

precisamente, como mencionado anteriormente, um tetradecaedro, um poliedro com 12 faces pentagonais e 2 hexagonais, é criado.

Figura 16 – Curva do envelope de hidratos para o metano [81].



As soluções aquosas para o experimento foram preparadas diluindo ou dissolvendo os polímeros estudados em água destilada. As concentrações de pectina (0,3%, 0,5% e 1,0%) foram escolhidas com base no artigo de Xu et al. (2016). Os polímeros PAA e PDADMAC foram estudados na concentração de 1,0% em soluções a diferentes valores de pH. O polímero alginato de sódio foi analisado nas concentrações de 0,1%, 0,5% e 1,0% em diferentes valores de pH.

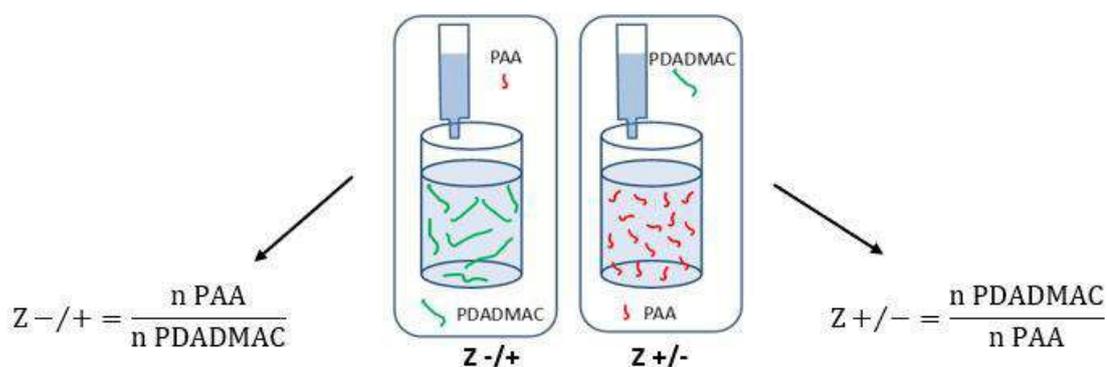
As misturas de PAA_{2k} e PDADMAC foram realizadas nas razões molares $Z_{-/+} = 0,5; 1$ e $1,5$ e $Z_{+/-} = 0,7; 1$ e 2 onde - significa a concentração molar de meros no PAA e + significa a concentração molar de meros no PDADMAC. Soluções polimérica a 1% foram preparadas e volumes foram misturados de forma a obter as diferentes razões molares. No final das misturas as concentrações totais de polímeros foi mantida a 1% em massa. A Tabela 2 mostra o volume de soluções utilizadas e a concentração de cada polímero para cada valor de Z. Todas as misturas foram preparadas em um volume total de 260 mL e se apresentaram ligeiramente turvas.

Tabela 2. Informações das misturas.

Z-/+	V _{PDADMAC%} (mL)	V _{PAA2k, 1%} (mL)	C _{F, PDADMAC100k} /C _{F, PAA2k} /C _{F, total} (%)
0,5	213	47	0,18/0,82/1
1	180	80	0,69/0,31/1
1,5	156	104	0,60/0,40/1
<hr/>			
Z+/-			
2	213	47	0,18/0,82/1
1	180	80	0,69/0,31/1
0,67	156	104	0,60/0,40/1

Nos experimentos Z-/+ sempre foi adicionada a solução de PAA_{2k} sobre a solução de PDADMAC (Figura 17-a) e nos experimentos Z+/- sempre foi adicionada a solução de PDADMAC sobre a solução de PAA_{2k} (Figura 17-b). Vale ressaltar que para esses estudos não foi feita a correção do pH das soluções. O pH da solução de PAA_{2k} e PDADMAC previamente à mistura foram de 2,86 e 5,75, respectivamente.

Figura 17 – Representação do esquema de adição para a mistura estudada [68].



Amostras das misturas foram preparadas em um volume total de 2 mL para caracterização por espalhamento de luz dinâmico (DLS). Medidas de DLS foram realizadas em um Zanosizer NanoZS (Malvern Instruments) e ângulo de detecção de 173 °. O diâmetro hidrodinâmico é calculado de acordo com a relação de Stokes-Einstein $D_H = (k_B T) / (3\pi\eta D_C)$, onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, η a viscosidade do solvente e D_C o coeficiente de difusão médio. As medidas foram realizadas em triplicatas, a 25 ° C e após a mistura. Adicionou-se PAA_{2k} em PDADAMC para as misturas Z-/+ = 0,5; 1 e 1,5 e PDADAMC em PAA_{2k} para as misturas Z+/- = 0,67; 1 e 2. Os dados foram expressos em distribuição de tamanho pela intensidade e pelo valor de Z_{médio} (diâmetro; d.; em nm).

A quantidade de solução utilizada foi determinada segundo o tamanho do copo da célula de alta pressão e da posição do termopar que deve estar em contato com a solução de forma que a temperatura medida seja a da fase líquida e não a da fase gás. Considerando estes dois fatores foi utilizado 260 mL de solução na célula de alta pressão (copo de 290 mL). Na realização dos experimentos, primeiro é feita a estabilização da célula na temperatura de teste e só então após atingir a temperatura desejada, faz-se a pressurização. Para que a célula atinja a temperatura de teste, o banho deve ser ajustado à uma temperatura inferior a da temperatura esperada. Com o equipamento na temperatura e pressão de teste, aciona-se a agitação. As soluções foram avaliadas sob baixas temperaturas e alta pressão em uma agitação de 500 rpm.

O efeito da massa molar na inibição da formação de hidratos foi avaliado através do estudo do polímero PAA de massas molares ($M_W = 2100 \text{ g.mol}^{-1}$) e ($M_W = 100000 \text{ g.mol}^{-1}$). A influência do pH também foi avaliada ao analisar a variação de pH das soluções de alginato (pH 4, 7 e 10) e ao comparar os resultados obtidos para os polímeros PAA e PDADMAC sem ajuste de pH e com pH ajustado para 10,0. Por fim, foi analisado o efeito da razão de carga no poder inibitório das misturas de PAA e PDADMAC.

4.2.2.1. Modelagem dos dados

Os dados de pressão e temperatura foram utilizados para calcular o consumo de metano (mol de metano consumido). De posse desses dados, a quantidade de gás no sistema em cada espaço de tempo foi calculada utilizando a Equação 1 [82]. O fator de compressibilidade (Z) foi determinado de acordo com a tabela de correlação generalizada de Lee Kesler.

$$\Delta n_H = n_{H,0} - n_{H,t} = (PV/ZRT)_{G,0} - (PV/ZRT)_{G,t} \quad (1)$$

onde, Δn_H é o número de moles de gás consumido para a formação de hidrato no final do experimento (mol), $n_{H,0}$ é o número de moles de hidratos no tempo zero, $n_{H,t}$ é o número de moles dos hidratos no tempo t , P é a pressão (Pa), V é o volume de gás (m^3), Z é o fator de compressibilidade, R é a constante universal dos gases ($R=8,31 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), t é o tempo e T é a temperatura (K) na célula de alta pressão. Subscritos $G,0$ e G,t representam a fase gasosa no tempo zero e tempo t , respectivamente.

Com base nos resultados, a taxa de consumo de gás durante o experimento foi calculada através da relação obtida pela Equação 2.

$$dN_t/dt = (d \Delta n_H/dt)_t = (\Delta n_{H,t+\Delta t} - \Delta n_{H,t})/\Delta t \quad (2)$$

onde, Δt é o espaço de tempo entre duas observações.

Considerando que a formação de hidratos de gás é um processo análogo ao processo de cristalização, com nucleação e crescimento, a fração obtida de hidrato formado experimentalmente foi comparada à fração de hidrato formado calculada pelo modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

O modelo de JMAK descreve corretamente o processo cinético ao assumir uma distribuição aleatória dos sítios de nucleação e a razão de crescimento linear do grão como constante até a ocorrência do “impingement”, ou seja, a equação de JMAK leva em consideração a distribuição aleatória dos núcleos, a taxa constante de crescimento e a saturação de sítios de nucleação, onde todos os grãos são formados no início do processo. Essa equação foi desenvolvida entre os anos de 1937 a 1941. E apesar do tempo, esse modelo foi, e ainda é, muito utilizado devido sua extrema simplicidade (Oliveira, 2009). Segundo Sperling (1992) [83] o modelo de JMAK estabelece que a cristalinidade desenvolvida por um material aquecido em regime isotérmico, por um tempo t , pode ser correlacionada com o tipo e a cinética de nucleação e crescimento cristalino. Assim, quando as suposições do modelo de JMAK são satisfeitas, isto é amostra infinitamente grande, nucleação espacialmente randômica e taxas de nucleação e crescimento independentes do tempo, temos a Equação 3.

$$f(t) = 1 - \exp^{-(k \cdot t^n)} \quad (3)$$

onde, t é o tempo efetivo, n é o expoente de Avrami e K é uma dependência da constante cinética.

A equação JMAK possui a forma sigmoideal e é mais frequentemente utilizada em sua forma linearizada, descrita pela Equação 4. O lado esquerdo da equação linearizada é plotado contra $\ln(t)$ resultando numa linha reta no caso de n e k serem independentes do tempo [84].

$$\ln \ln(1/(1 - f(t))) = \ln(k) + n \ln(t) \quad (4)$$

Pode-se dizer que o valor do expoente de Avrami (n) corresponde ao tipo de nucleação, homogênea ou heterogênea, e também à dimensionalidade de crescimento dos cristais. A dimensionalidade da cristalização é definida com base no mecanismo de transformação relacionada à taxa de nucleação do material [85]. A Figura 18 apresenta os valores de n para cada geometria de crescimento e tipo de nucleação.

Figura 18 – Valores do expoente de Avrami para cada geometria de crescimento e tipo de nucleação do modelo de JMAK [86].

Mecanismo de Cristalização		Expoente de Avrami (n)	Morfologia de crescimento dos Cristais	
	Esferas	Esporádico / Homogêneo	4	Tridimensional
		Pré-determinado / Heterogêneo	3	Tridimensional
	Discos	Esporádico / Homogêneo	3	Bidimensional
		Pré-determinado / Heterogêneo	2	Bidimensional
	Cilindros	Esporádico / Homogêneo	2	Unidimensional
		Pré-determinado / Heterogêneo	1	Unidimensional

O valor de k é uma dependência da constante de velocidade de Arrhenius com a temperatura, fornecida pela Equação 5, esta aplicada, normalmente, em sua forma linearizada (Equação 6).

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\ln(k) = \ln(k_0) - E_a/RT \quad (6)$$

Onde, k_0 é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação e T é a temperatura.

A precisão do modelo de JMAK pode ser estimado através do cálculo do MAPE (Erro Absoluto Médio Percentual). Segundo Khair et al. (2017) [87], o MAPE é uma métrica comumente utilizada para calcular a margem de erro percentual dos valores obtidos pelo método dos mínimos quadrados. A Equação 7 é utilizada para medir o MAPE (%) [30].

$$MAPE = \frac{(\sum_{i=1}^N (E_i - F_i) / E_i) \times 100}{N} \quad (7)$$

onde, E_i são os valores de dados experimentais, F_i são os valores de dados ajustados pelo modelo de JMAK para a taxa de conversão de hidrato e N é o número de observações.

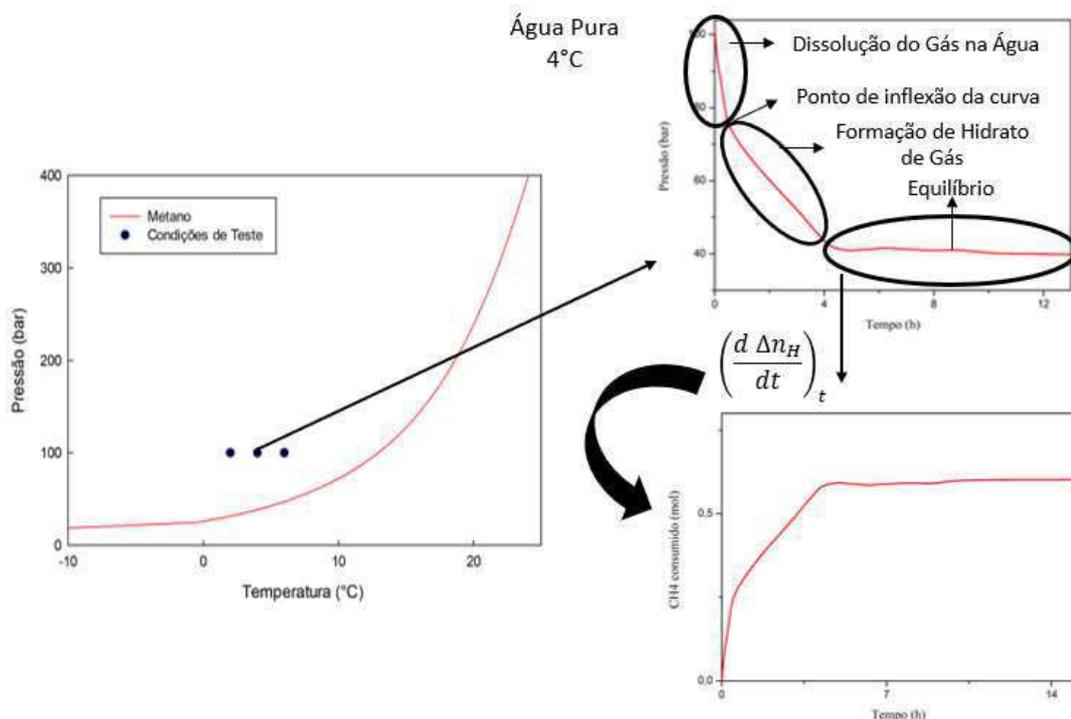
5. Resultados

Existem vários solutos que quando adicionados na água podem modificar as condições de equilíbrio do sistema e/ou a cinética do processo de formação de hidratos [88]. Neste trabalho, estudos foram realizados para avaliar a ação dos polímeros pectina, alginato de sódio, PAA, PDADMAC e misturas de PAA e PDADMAC como inibidores cinéticos da formação dos hidratos de gás. A aplicação do modelo de JMAK foi empregada para determinação de parâmetros cinéticos que auxiliem na predição da fração de hidratos formados ao longo do tempo.

5.1. Estudo experimental da formação de hidratos

O estudo experimental da formação de hidratos de gás foi realizado em condições de temperatura e pressão favoráveis à formação dos mesmos, segundo a curva do envelope de hidrato de metano (Figura 16). Os dados de pressão ao longo do tempo, monitorados e armazenados pela torre de controle da célula de alta pressão, foram plotados a fim de avaliar o processo de formação e também estimar a fração transformada de hidratos de gás. Observa-se na Figura 19 que inicialmente há a dissolução do gás na água, em seguida inicia-se a formação de hidrato de gás até que o equilíbrio seja atingido. O início da formação de hidratos de gás se dá, geralmente, no ponto onde ocorre a inflexão da curva.

Figura 19 – Esquema do estudo experimental da formação dos hidratos de gás.

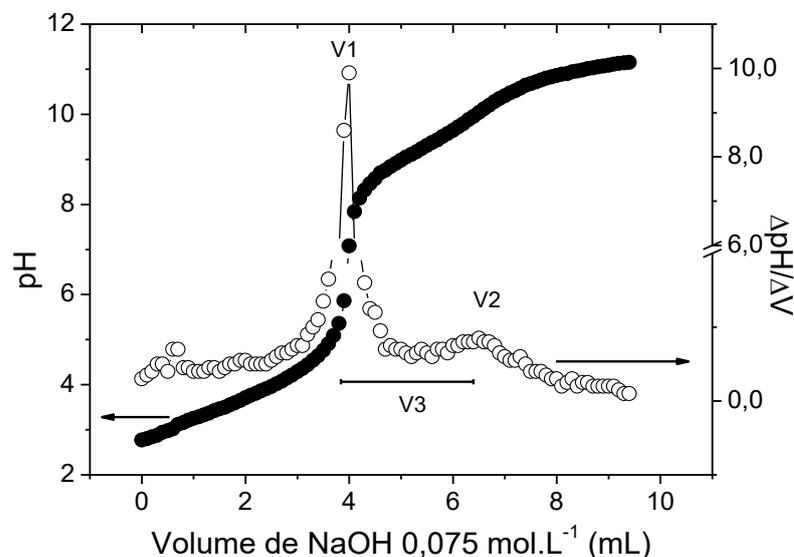


5.1.1. Polímero natural pectina

5.1.1.1. Caracterização da pectina

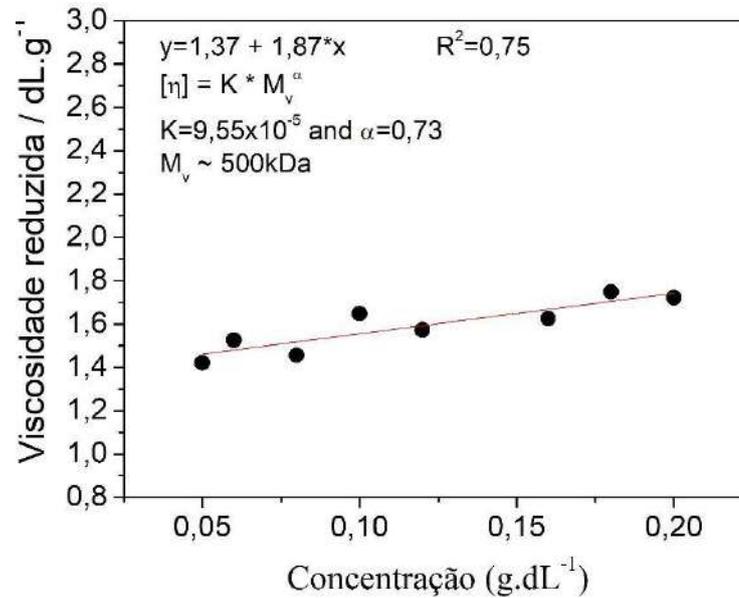
Para estimativa de ácido galacturônico e grau de esterificação foi realizada uma titulação ácido base. A Figura 20 mostra estes resultados onde os valores de pH aumentaram por meio de adição de base. O primeiro ponto de inflexão está relacionado com a neutralização do HCl (volume V1 de NaOH adicionado); o segundo ponto de equivalência está associado à neutralização dos grupos ácido carboxílico da amostra de pectina (V2 de NaOH adicionado); e o terceiro ponto V3 é a diferença entre V2 e V1. Esses dois pontos de inflexão podem ser melhor observados na mesma Figura 20. Foram feitos os seguintes cálculos: $V2 - V1 = V3 = 2,5\text{mL}$ de $\text{NaOH}_{(0,075\text{mol/L})} = 0,19\text{mM} = 36,4\text{mg}$ de ácido galacturônico ($193\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) que equivale a 12% de ácido galacturônico. Portanto, pode-se estimar um grau de esterificação de 88% a partir da porcentagem (%) total de grupos carboxílicos, o que caracteriza a pectina estudada como pectina de alto grau de metoxilação (HM).

Figura 20 – Curva de titulação para 300mg de pectina em 59,7g de água e 2mL de HCl 0,1M.



A massa molar viscosimétrica média foi estimada em $\sim 500\text{kDa}$ através da viscosidade intrínseca $[\eta]$, usando a equação de Mark-Houwink ($[\eta] = K M_v^a$) com $K = 9,55 \times 10^{-5}$ e $a = 0,73$ [76], [77]. O gráfico de viscosidade reduzida e concentração podem ser observados na Figura 21.

Figura 21 – Viscosidade reduzida para solução de pectina em NaCl 0,1M.



5.1.1.2. Estudos da pectina e hidrato de gás metano

Em um estudo típico de formação de hidrato de gás mede-se a variação de pressão de gás em função do tempo. As Figuras 22-24 mostram esse comportamento da pressão em função do tempo para amostras contendo água e metano com fração mássica de 0-1% de pectina a diferentes temperaturas. Em todos os gráficos é possível observar a queda de pressão ao longo do tempo. Esta queda de pressão é típica e ocorre devido à incorporação de moléculas de gás na água e pelo consumo de gás metano durante a formação dos hidratos. As curvas referentes aos experimentos com água pura nas temperaturas de 2°C e 4°C (Figuras 22 e 23) mostram esses dois eventos ocorrendo até 2h, e então verifica-se uma diminuição acentuada da pressão associada a um aumento da taxa de formação de hidratos de gás. Às vezes os dois eventos acontecem ao mesmo tempo, como observado nos experimentos realizados com soluções de pectina.

Figura 22 – Gráfico de pressão *versus* tempo para água pura e soluções aquosas de pectina em diferentes concentrações e temperatura de 2°C.

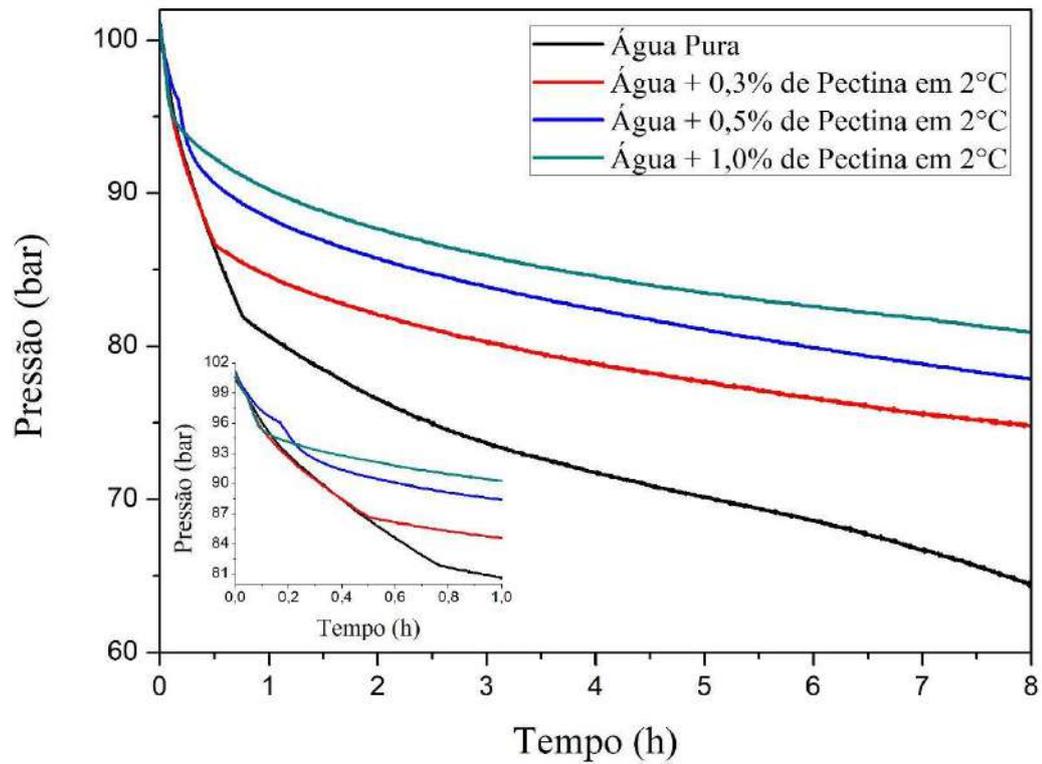


Figura 23 – Gráfico de pressão *versus* tempo para água pura e soluções aquosas de pectina em diferentes concentrações e temperatura de 4°C.

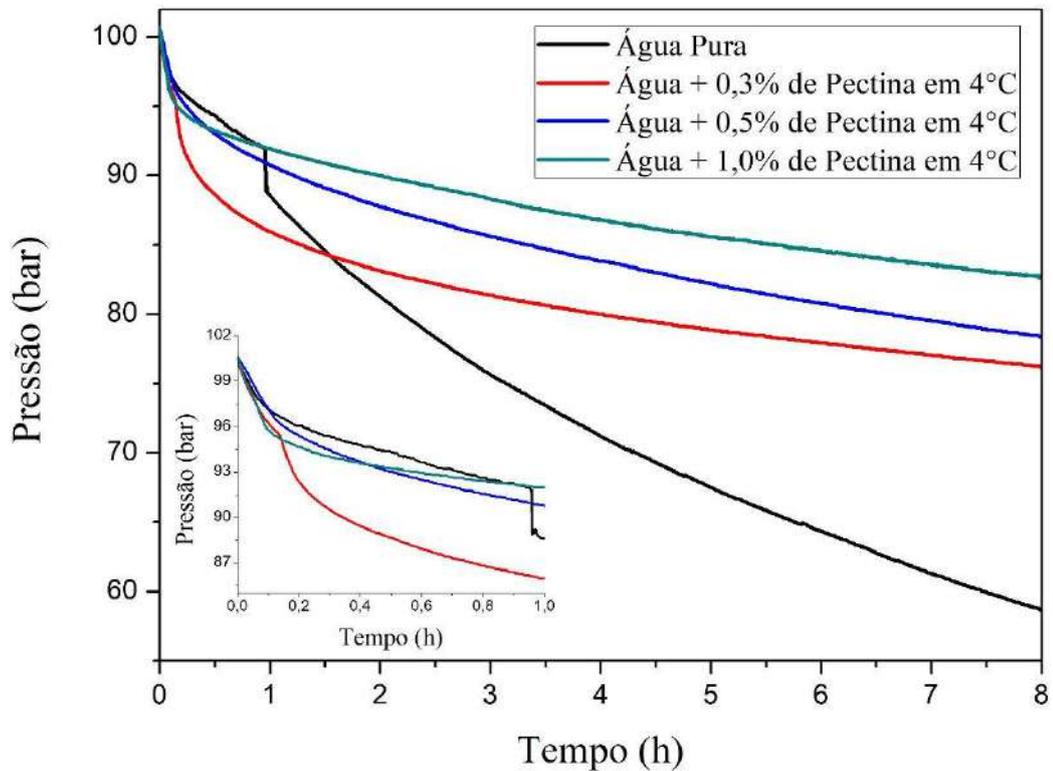
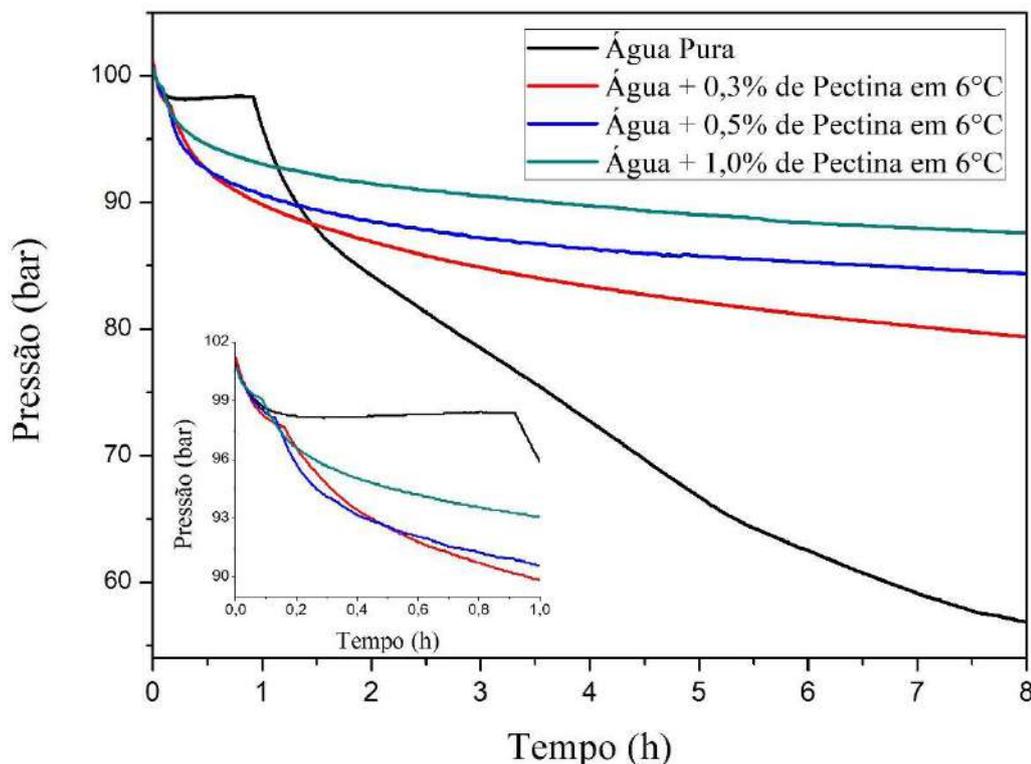


Figura 24 – Gráfico de pressão *versus* tempo para água pura e soluções aquosas de pectina em diferentes concentrações e temperatura de 6°C.



Além da queda de pressão, a Figura 22 mostra uma influência positiva da pectina na inibição da formação do hidrato de gás a 2°C. Neste sentido, os melhores resultados foram obtidos para a concentração de pectina de 1%, sendo observado algum grau de inibição em baixas concentrações de pectina (0,3-0,5%). Como esperado, um comportamento similar foi encontrado para experimentos realizados a 4°C e 6°C (Figuras 23 e 24).

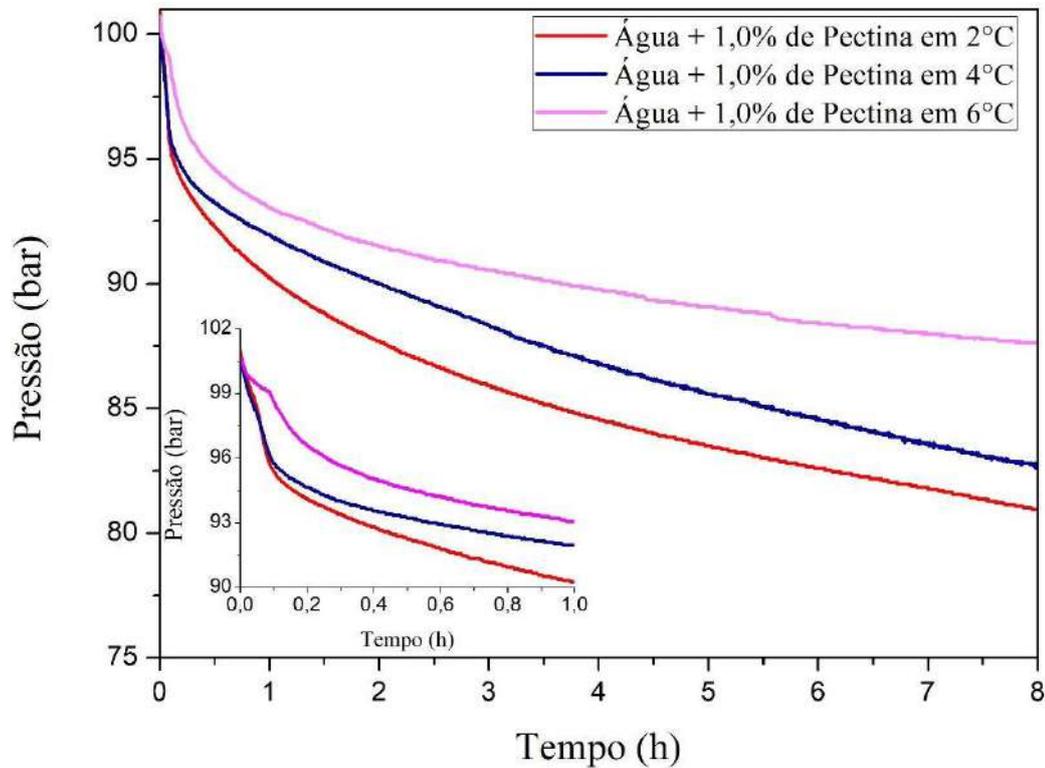
De acordo com esses resultados é possível reforçar a ideia de que a adição de pectina na água diminui a taxa de formação de hidratos de gás. Observa-se que quanto maior a concentração de pectina, menor é a taxa de queda de pressão e menor é a formação de hidratos. Isso acontece porque a adição de pectina altera a polaridade do meio com uma consequente diminuição da solubilidade do gás metano em água.

Segundo Ribeiro e Lage (2008) [88], a formação de hidrato de gás é um processo de transformação de fase que requer um ambiente de supersaturação para que ocorra. Devido a esta supersaturação, a energia livre de Gibbs do gás dissolvido no líquido é superior à energia livre de Gibbs do hidrato de gás o que favorece a agregação da água e das moléculas de gás.

A Figura 25 demonstra que o aumento do sub-resfriamento, através da diminuição da temperatura, eleva a taxa de formação de hidratos. Esse comportamento foi confirmado por Bai e Bai (2012) [89]. Para eles, quando o sub-resfriamento aumenta, o tempo de formação do

hidrato de gás diminui exponencialmente. Os melhores resultados, neste trabalho, foram obtidos para a concentração de pectina de 1% a 6°C.

Figura 25 – Gráfico de pressão *versus* tempo para soluções aquosas de pectina na concentração de 1,0% e diferentes temperaturas.



O consumo de gás metano para amostras contendo pectina a 1% em diferentes temperaturas e a 2° C para diferentes concentrações de pectina é mostrada nas Figuras 26 e 27 respectivamente. A quantidade de gás metano consumida durante a formação de hidrato de gás também demonstrou que o menor sub-resfriamento e maior concentração de pectina diminuem a formação de hidrato de gás de gás.

Figura 26 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de pectina a 1,0% em diferentes temperaturas e pressão de 100 bar.

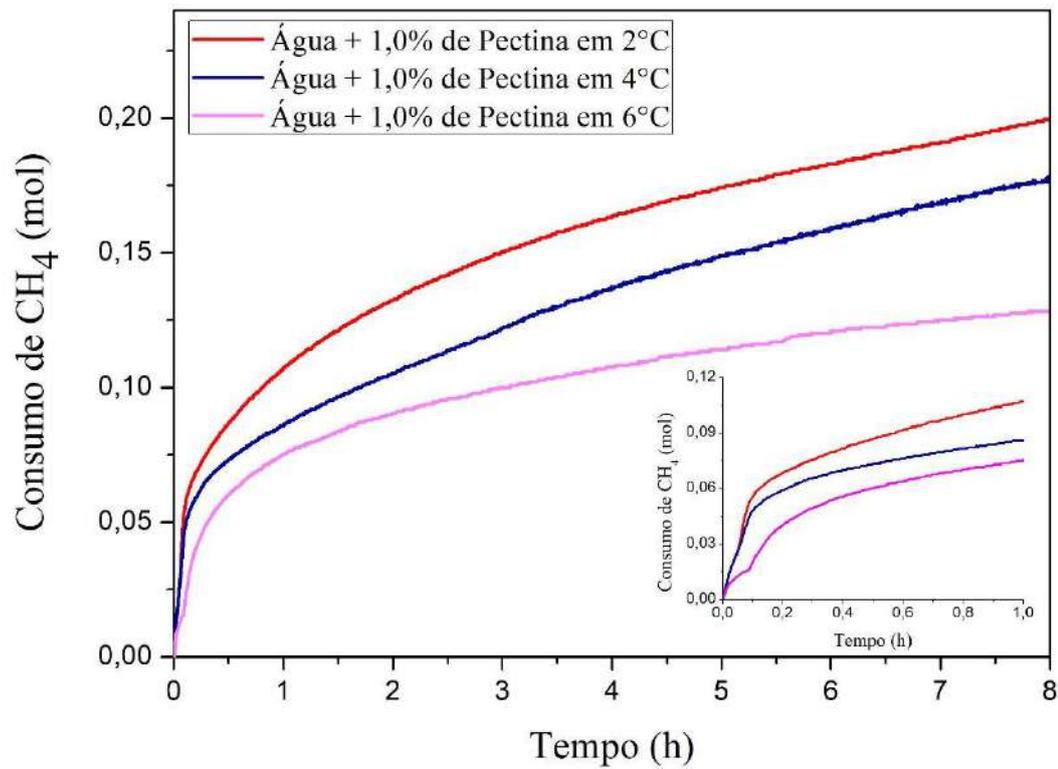
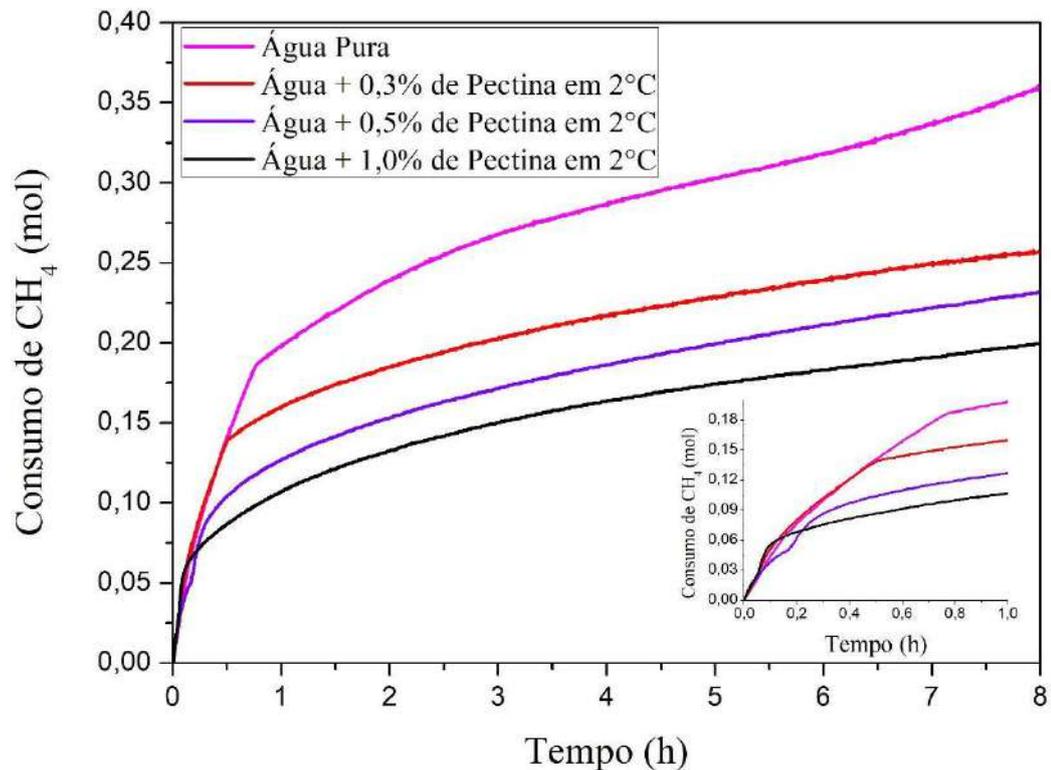


Figura 27 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de pectina em diferentes concentrações na temperatura de 2°C e pressão de 100 bar.



Siangsai et al. (2015) [82] também determinaram curvas de consumo de gás *versus* tempo em seu estudo sobre o papel do tamanho de partículas de carvão ativado na formação de hidrato de metano e encontraram um comportamento similar. Segundo os autores, após a introdução do gás metano no sistema ocorre a difusão do gás na água. Esse comportamento pode ser observado no início da curva de consumo do metano. Após, o hidrato começa a se formar consumindo rapidamente o gás metano. O gás metano é continuamente consumido durante o crescimento dos cristais de hidratos até atingir o equilíbrio. A taxa de formação de hidratos de gás é controlada pela pressão, temperatura e composição do sistema. A tensão superficial do líquido também tem uma influência importante na formação do hidrato de gás [90].

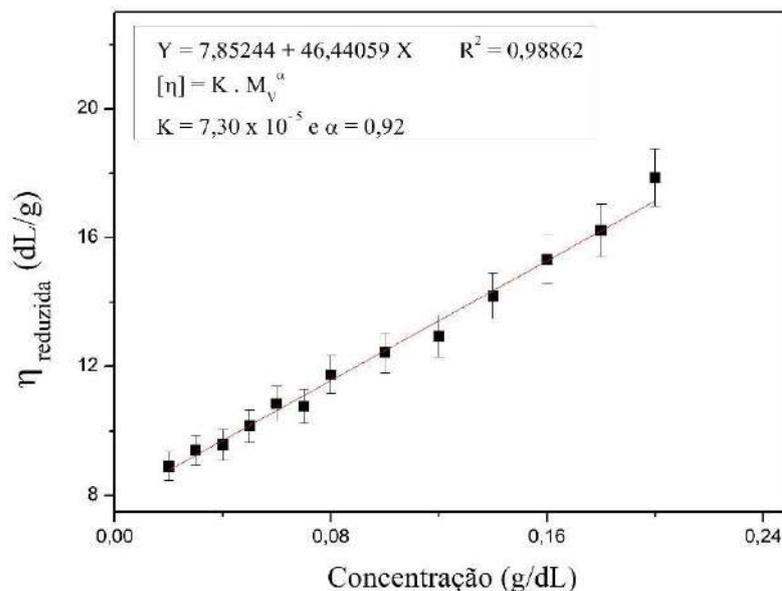
Com base no presente estudo, é possível afirmar que a pectina reduz a taxa de crescimento de cristais de hidrato e, como esperado, os resultados também indicam que a pectina é um promissor inibidor da formação de hidrato de metano. Xu, S. et al. (2016) [17] e por Xu, P. et al. (2016) [91] também demonstraram que a pectina poderia retardar a formação de hidrato de metano e suprimir o crescimento do hidrato. Para os autores, quanto maior a concentração de pectina, maior será o efeito inibitório. Também foi justificado que as ligações duplas dos átomos de oxigênio da pectina se combinam com os átomos de hidrogênio da água, e os átomos de hidrogênio da pectina combinam-se com átomos de oxigênio da água através de ligações de hidrogênio, o que causa perturbação no crescimento do hidrato de metano. Adicionalmente foi relatado que o papel dos grupos ativos da pectina em ligações de hidrogênio com a água, tanto como doador de prótons e como aceitador de elétrons, fornecem à este polímero um melhor efeito inibidor sobre o crescimento do hidrato de metano.

5.1.2. Alginato de sódio

5.1.2.1. Caracterização do alginato de sódio

A massa molar viscosimétrica média do alginato de sódio foi estimada em ~ 300kDa através da viscosidade intrínseca $[\eta]$, usando a equação de Mark-Houwink ($[\eta] = K M_v^a$) com $K = 7,30 \times 10^{-5}$ e $a = 0,92$ [78]. O gráfico de viscosidade reduzida e concentração podem ser observados na Figura 28.

Figura 28 – Viscosidade reduzida para soluções de alginato de sódio em NaCl 0,1M.



5.1.2.2. Estudos de hidrato de gás

Estudos experimentais foram realizados com intuito de avaliar o polímero natural alginato como inibidor da formação de hidratos de gás. Nas Figuras 29-31 são apresentadas as curvas de pressão em função do tempo obtidas nos experimentos para diferentes concentrações em massa (0,1% a 1%) e diferentes valores de pH (4 a 10).

Figura 29 – Gráfico de pressão *versus* tempo para soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 0,1%.

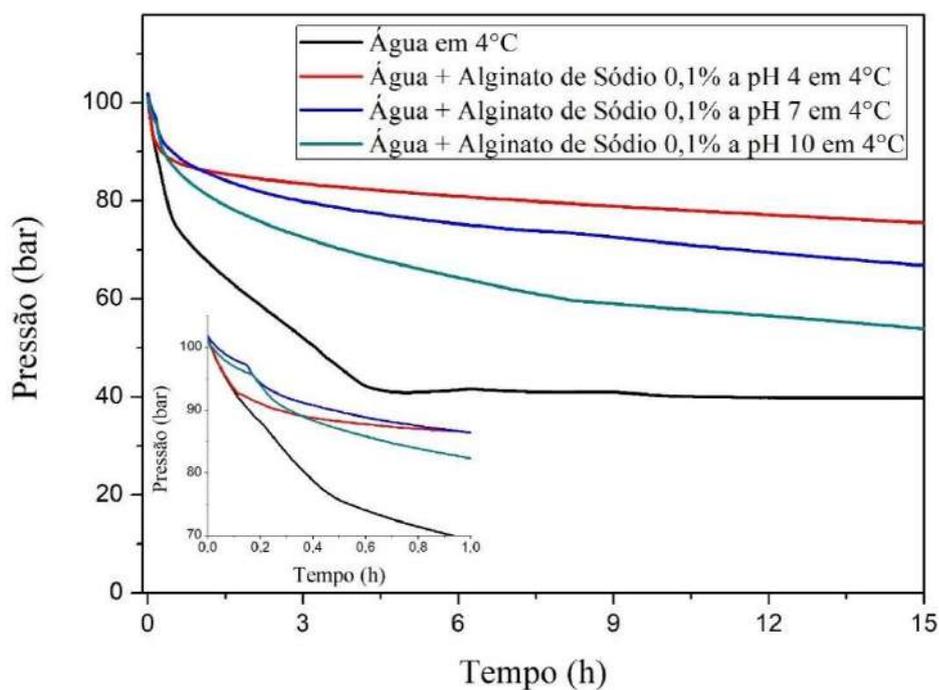


Figura 30 – Gráfico de pressão *versus* tempo para soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 0,5%.

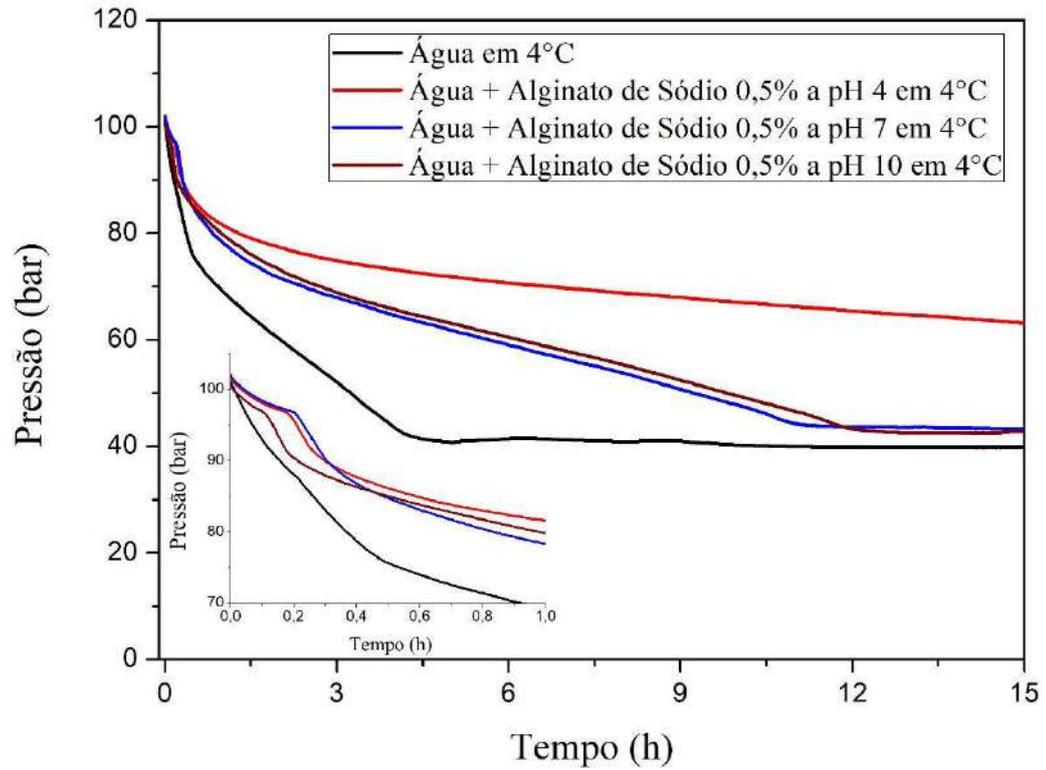
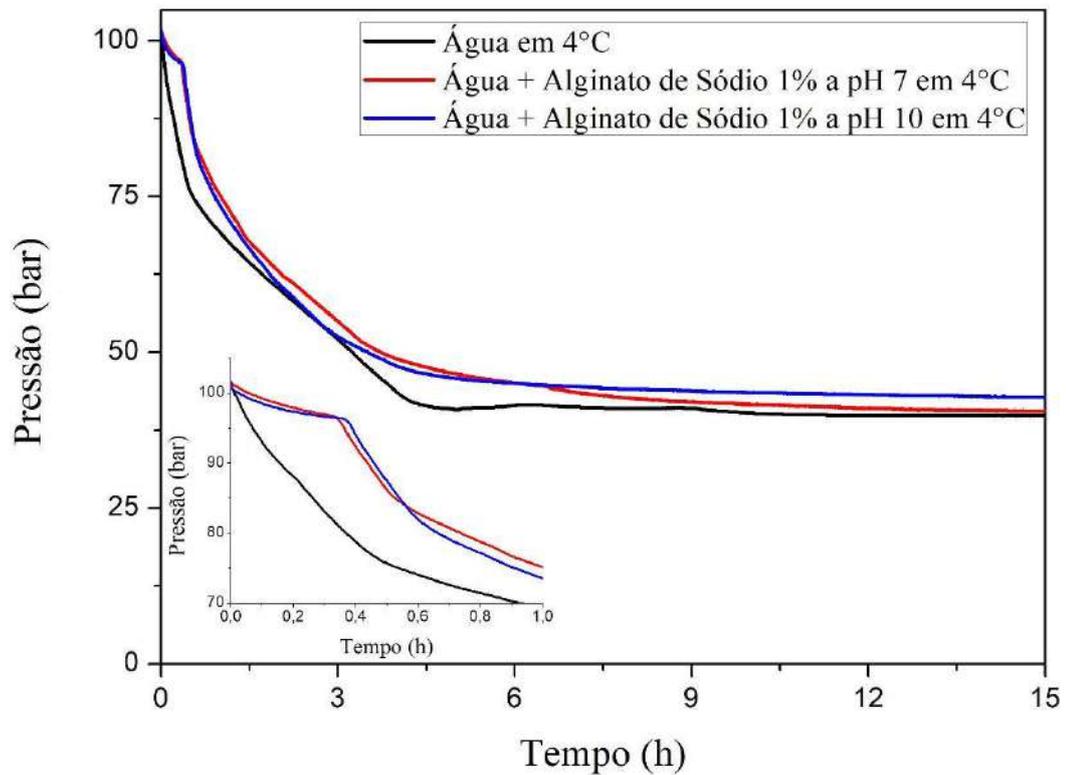


Figura 31 – Gráfico de pressão *versus* tempo para soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 1,0%.



Observou-se nas Figuras 29 e 30 que os experimentos realizados em soluções de alginato de sódio 0,1% e 0,5%, respectivamente, em pH 4 apresentaram uma maior capacidade de inibir a formação de hidrato de gás em relação às outras faixas de pH. Vale ressaltar que os experimentos em pH 7,0 e pH 10,0 apresentaram comportamentos muito semelhantes na concentração de 0,5%. Pode-se observar também, nesta concentração, que o sistema fica estagnado (em equilíbrio nestas condições) por volta de aproximadamente 11 a 12 horas decorridas do início do experimento para os pH neutro e básico. No caso do pH ácido (pH 4), essa estagnação não foi observada durante as 15 horas de experimento. Isso se deve à taxa de consumo de gás ser muito menor em relação aos outros. No caso da água o patamar de estagnação se dá por volta de 4 horas de experimento. Para o alginato de Sódio 1,0%, Figura 31, as duas faixas de pH apresentaram pouca ou nenhuma capacidade de inibição quando comparadas com a água destilada. Além disso, ambas apresentaram comportamentos similares, porém o pH 10 apresentou uma pequena melhora frente ao pH 7. Os experimentos para o alginato de sódio em pH 4 não foram obtidos devido à precipitação de polímero durante a correção do pH da solução.

Vale destacar que o bom efeito do alginato de sódio na diminuição da taxa de formação do hidrato se dá devido a estrutura desse polímero conter vários grupamentos que fazem pontes de hidrogênio.

As Figuras 32-34 mostram o consumo de gás metano nos experimentos contendo alginato de sódio para diferentes concentrações em massa (0,1% a 1%) e diferentes faixas de pH (4 a 10).

Figura 32 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 0,1%.

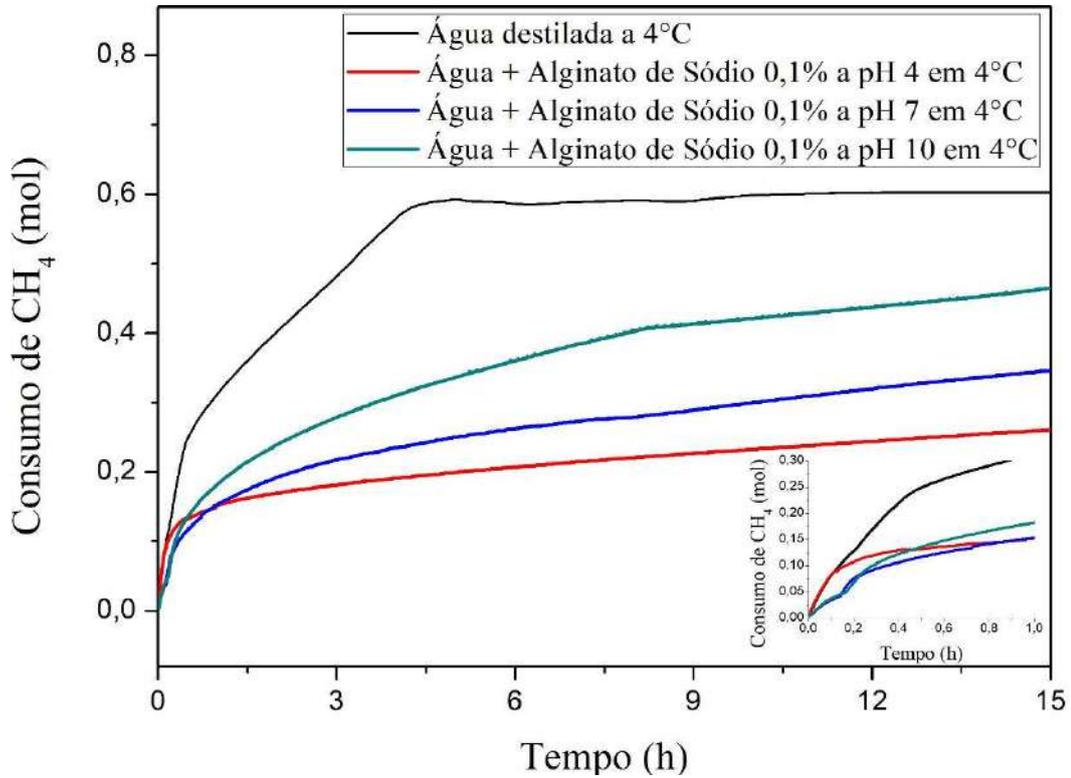


Figura 33 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 0,5%.

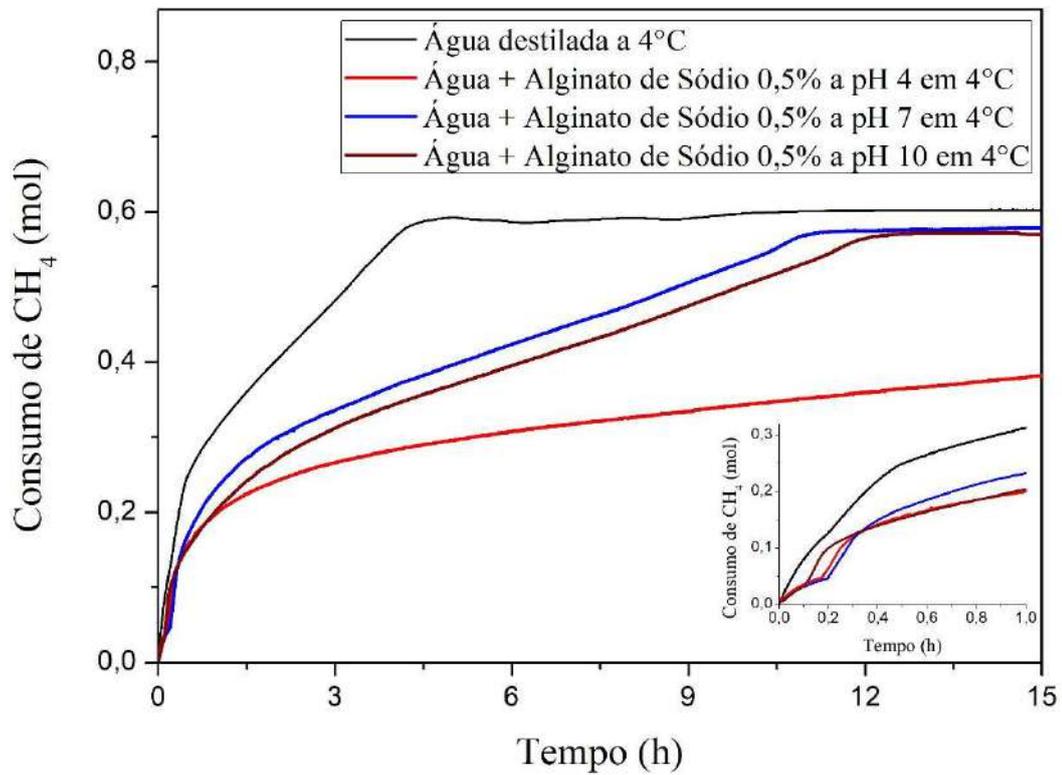
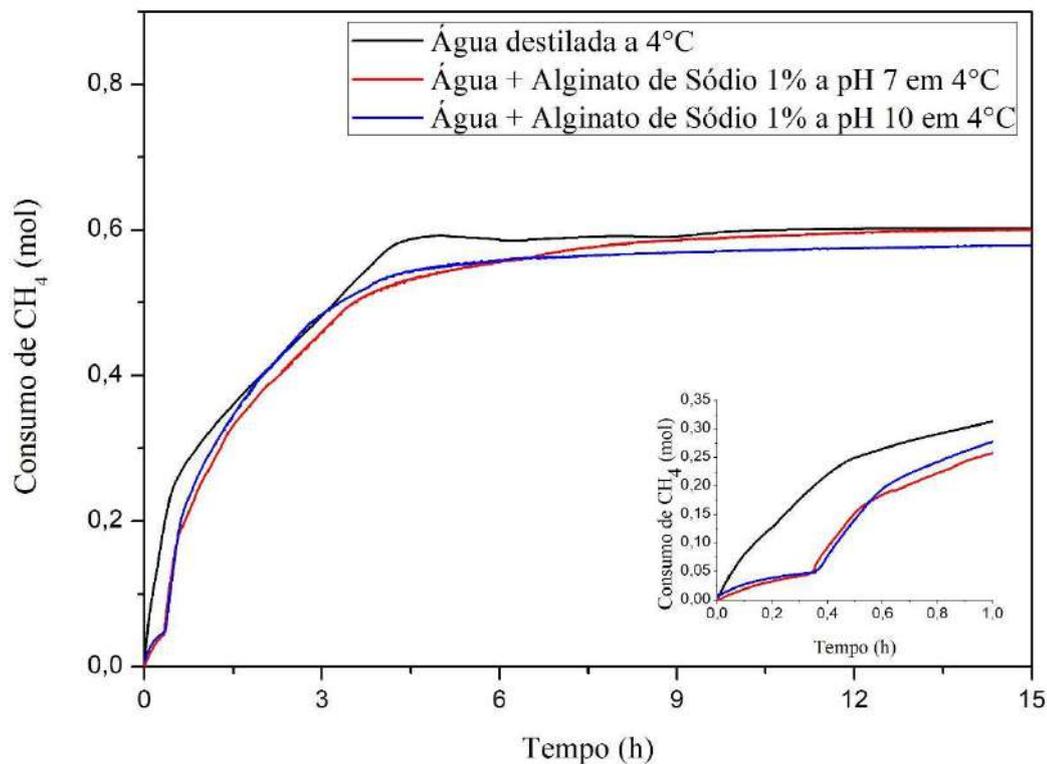
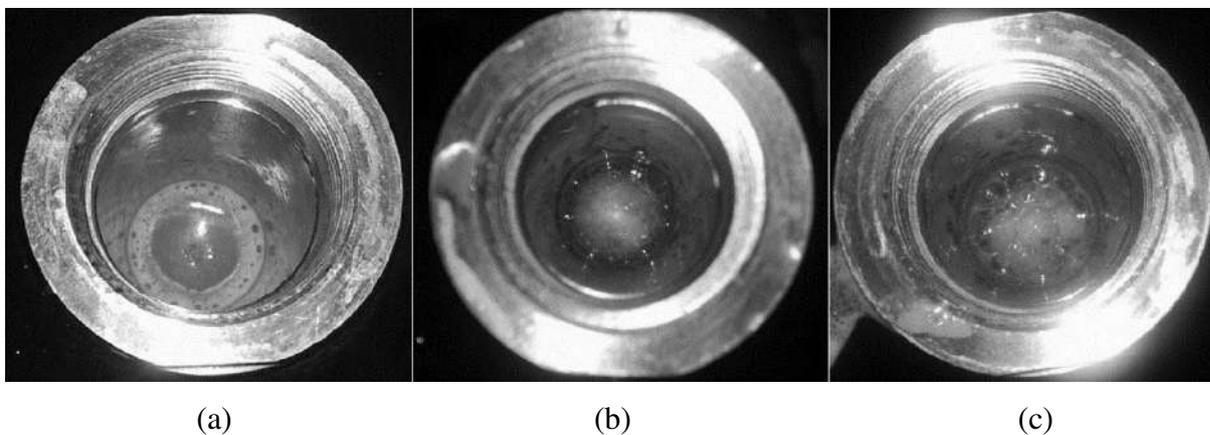


Figura 34 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de alginato de sódio na concentração de 1,0%.



Uma conclusão importante a respeito dos gráficos apresentados nas Figura 29-34 é que a capacidade de inibição do consumo de metano demonstra ser reduzida para as concentrações mais elevadas. No entanto, é válido ressaltar que ao fim dos experimentos foi observada apenas a solubilização do gás metano ou pouca formação de hidratos de gás. No geral, após a depressurização da célula, observou-se a presença de espuma, como mostrado na Figura 35. Também é observado que as faixas de pH mais ácidas apresentaram melhor poder de inibição.

Figura 35 – Espuma observada após depressurização da célula nos experimentos com o alginato de sódio nas concentrações de 0,1% (a), 0,5% (b) e 1,0% (c) em pH 10.



Ao analisar a quitosana como inibidor de hidratos, Xu et al. (2010) [13] encontraram um resultado parecido ao deste trabalho para o alginato de sódio. Os autores observaram que para as concentrações acima de 0,6% do polímero, o poder de inibição da formação de hidratos de gás foi reduzido.

5.1.3. Polímeros sintéticos PAA_{2k} e _{100k} e PDADMAC

As Figuras 36-38 apresenta o comportamento da pressão em função do tempo para água pura e amostras contendo água com 1% de PDADMAC, PAA 2k e PAA 100k a temperatura de 4°C. Nota-se que a pressão no experimento realizado com água pura foi estabilizada em 40 bar após aproximadamente 4h de experimento, já os experimentos com as soluções de PDADMAC, PAA_{2k} e PAA_{100k} apresentaram uma menor queda na pressão no mesmo período. Estes resultados experimentais demonstram que a formação de hidrato de gás é reduzida na presença dos polímeros estudados. Além disso, observa-se que o ajuste do valor do pH dessas soluções para o pH 10,0 intensificou a redução da formação de hidrato de gás.

É válido ressaltar que para o PDADMAC, o pH da solução não afeta a carga do polímero, uma vez que o mesmo é um polieletrólito forte. O pH da solução de PDADMAC sem adição de eletrólito na concentração de 1% foi de 5,75. Já o PAA é um polieletrólito fraco e o grau de ionização é afetado pelo pH do meio, as soluções de PAA_{2k} e PAA_{100k} apresentaram valores de pH 2,86 e 2,48, respectivamente.

Comparando as curvas de PDADMAC com e sem correção de pH, pode-se perceber que no início do processo, até 3h de experimento, quase não há diferença no comportamento das curvas do PDADMAC a pH 10 ou 5,75. Nesse mesmo intervalo de tempo, para o PAA_{2k} houve maior diferença na inibição da formação de hidrato de gás, o que pode estar associado aos grupos COO⁻ que estão desprotonados e possuem mais água de solvatação do que os grupos COOH. Já o PAA_{100k} apresentou maior diferença no grau de inibição entre as soluções de pH 10 e a solução sem correção para todo intervalo de tempo avaliado, o que pode estar associado a um efeito de massa molar em adição a característica dos grupamentos COO⁻/COOH [92]. É importante ressaltar que os polímeros foram denominados PAA, mesmo em pH 10, onde os grupos estão todos na forma COO⁻, para fins de simplificação da nomenclatura.

Ao considerar que o início da formação dos hidratos de gás se dá geralmente no ponto de inflexão da curva, pode-se presumir que não houve formação de hidratos de gás na presença do polímero PAA_{100k} tanto em pH 2,48 como em pH ajustado para pH10,0, assim como na

presença do polímero PDADMAC em pH 5,75. Para esses casos, observou-se apenas a dissolução do gás na água no período de tempo estudado.

Figura 36 – Gráfico de pressão *versus* tempo para água pura e soluções aquosas de PDADMAC a uma temperatura de 4°C.

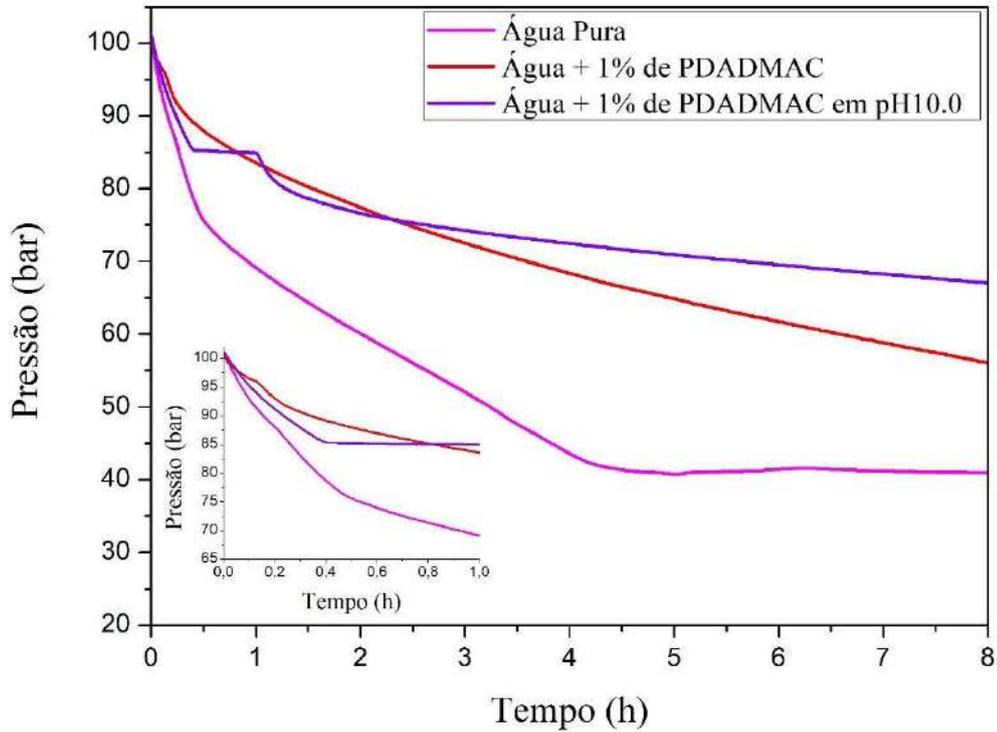


Figura 37 – Gráfico de pressão *versus* tempo para água pura e soluções aquosas de PAA_{2k} a uma temperatura de 4°C.

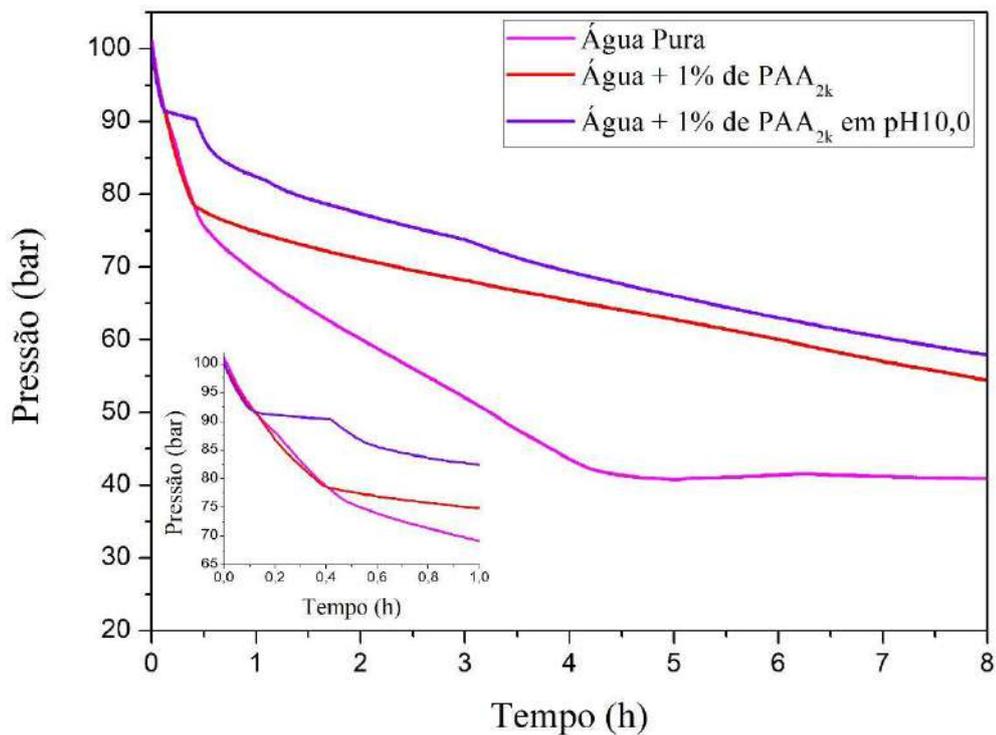
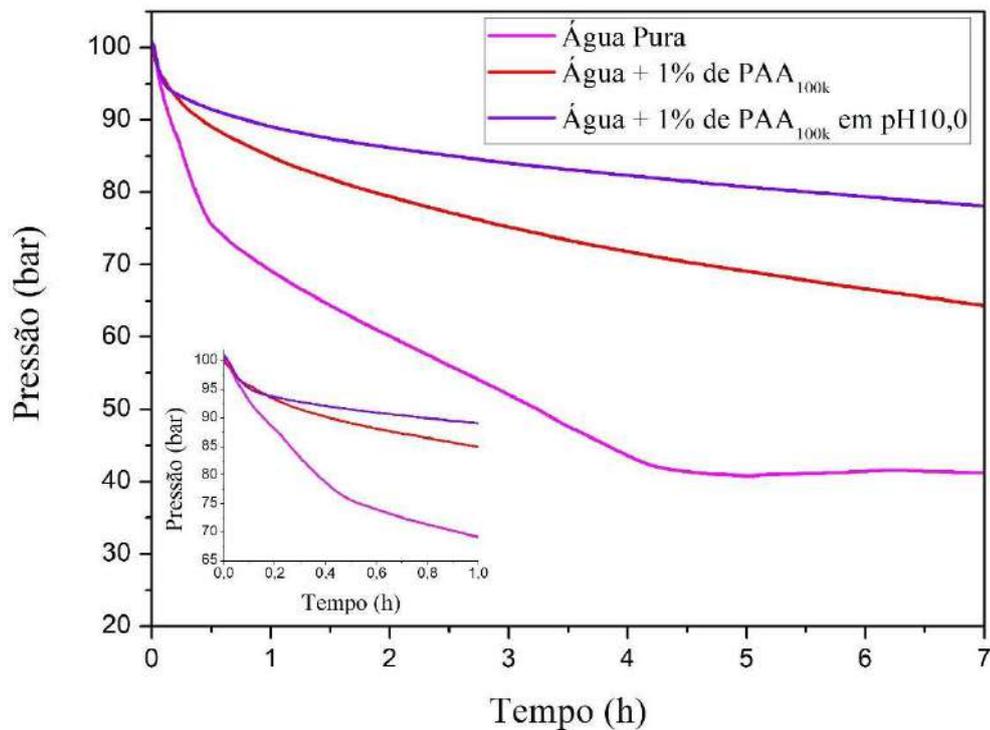


Figura 38 – Gráfico de pressão *versus* tempo para água pura e soluções aquosas de PAA_{100k} a uma temperatura de 4°C.



A Figura 39 demonstra uma comparação dos polímeros PDADMAC e PAA em diferentes massas molares (PAA_{2k} e PAA_{100k}). Comparou-se também os resultados experimentais das soluções desses polímeros com pH ajustado para 10,0, através da adição de NaOH (Figura 40). O PAA_{100k} mostrou ser o mais efetivo na diminuição da formação de hidrato de gás, seguido, em sequência, pelo PDADMAC e PAA_{2k}.

Figura 39 – Gráfico de pressão *versus* tempo para soluções aquosas de polímeros a uma temperatura de 4°C sem ajuste de pH.

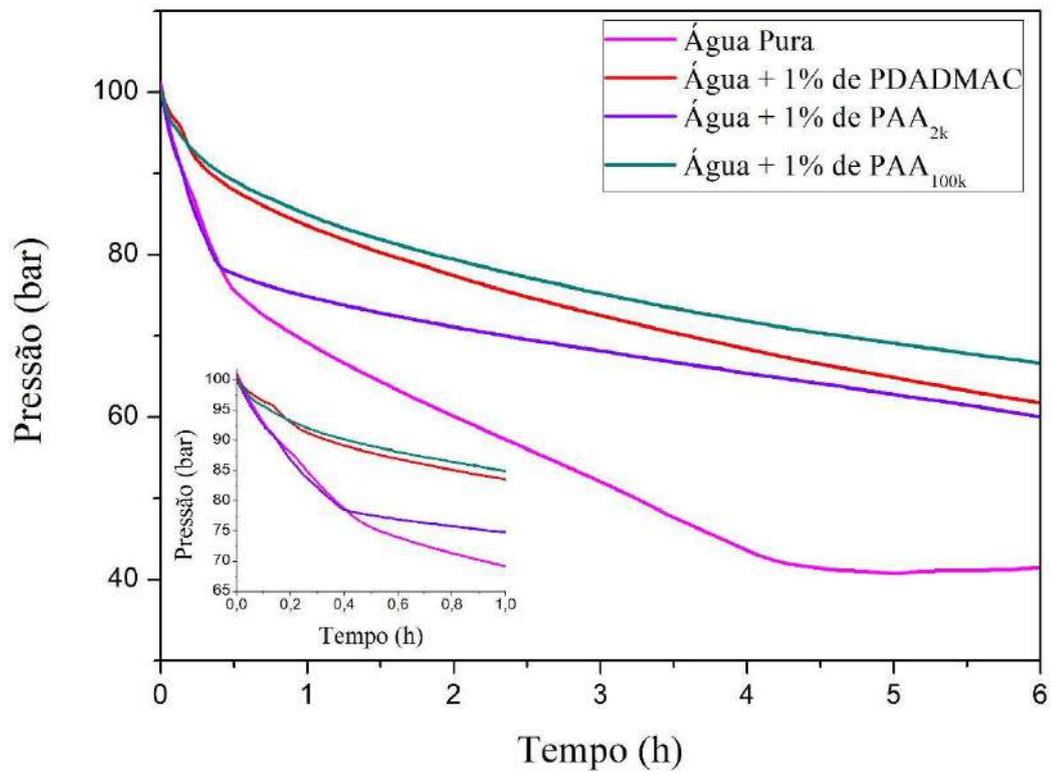
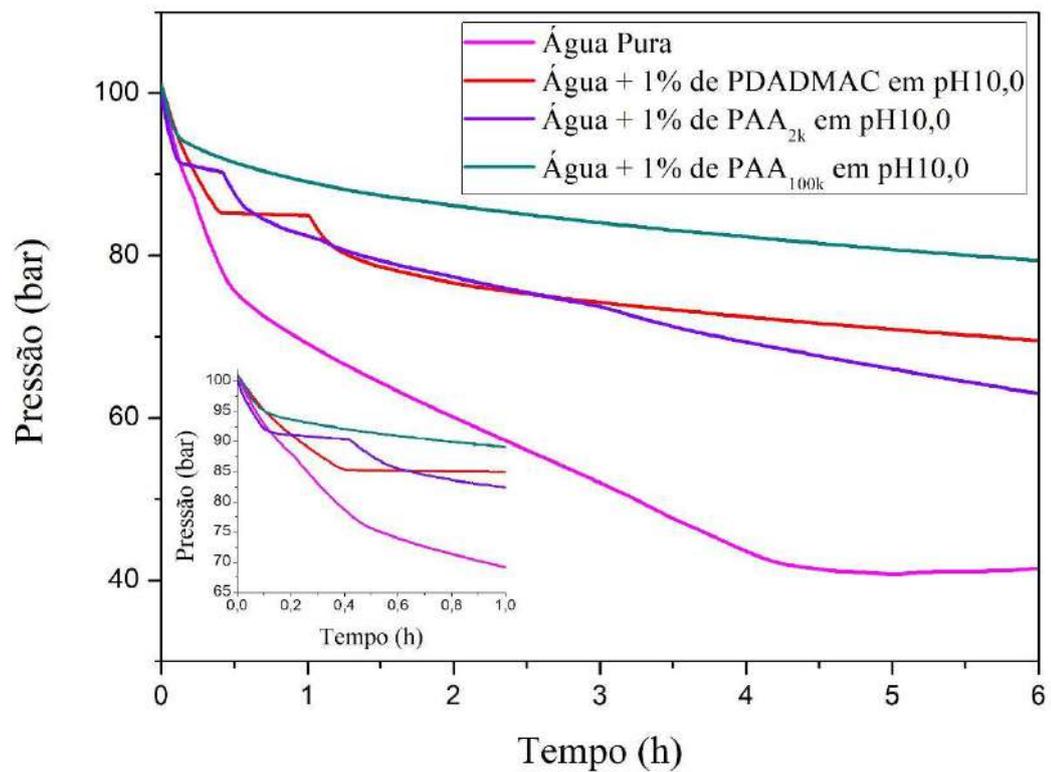


Figura 40 – Gráfico de pressão *versus* tempo para soluções aquosas de polímeros a uma temperatura de 4°C em pH 10,0.



O consumo de gás metano para amostras contendo PDADMAC, PAA_{2k} e PAA_{100k} a 1% em 4°C sem ajuste de pH e com pH ajustado para 10,0 é mostrado nas Figuras 41 e 42, respectivamente.

Figura 41 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de polímeros a pressão de 100 bar e temperatura de 4°C sem ajuste de pH.

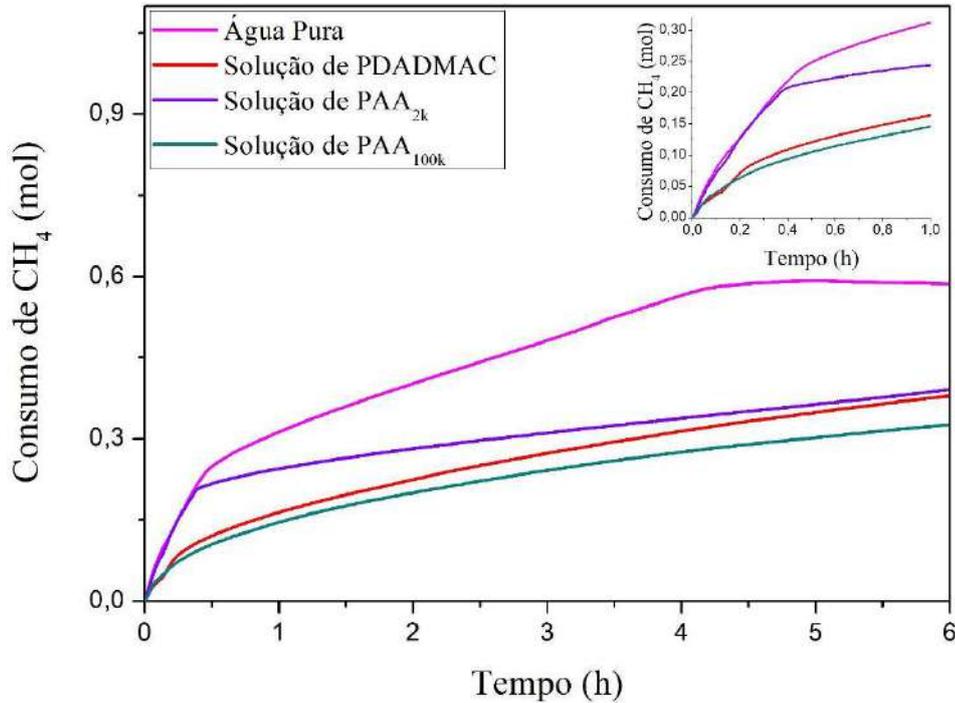
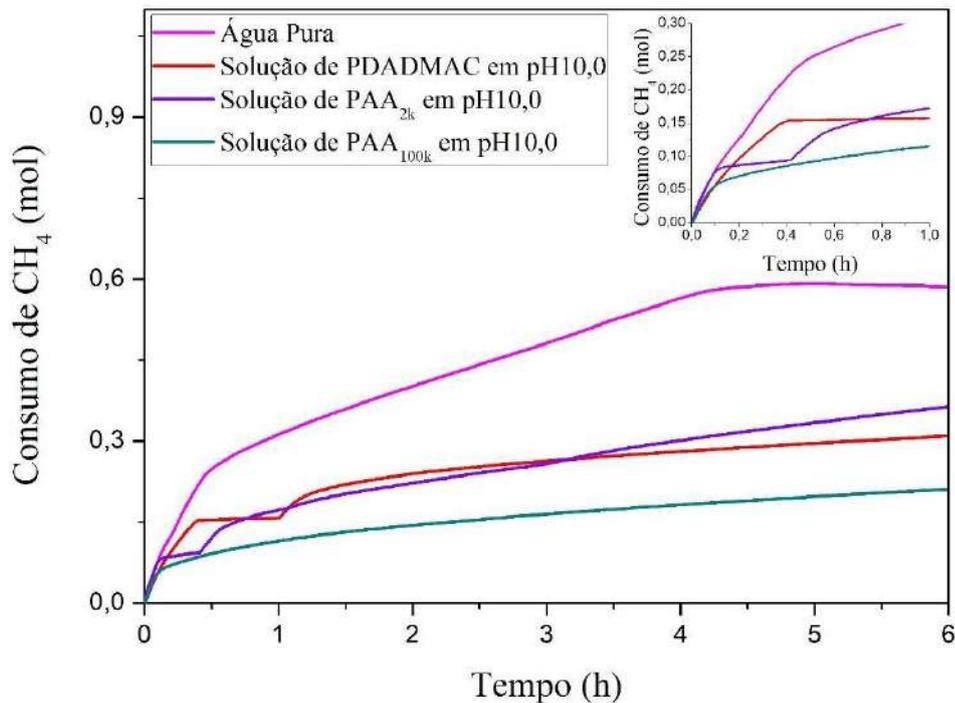


Figura 42 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás em soluções aquosas de polímeros a pressão de 100 bar e temperatura de 4°C em pH 10,0.



As quantidades de gás metano consumidas durante a formação do hidrato de gás apresentadas nas Figuras 41 e 42 também demonstraram que a adição do polímero sintético PAA_{100k} provoca uma redução maior que os demais na dissolução de gás e que o ajuste do pH intensificou esse comportamento.

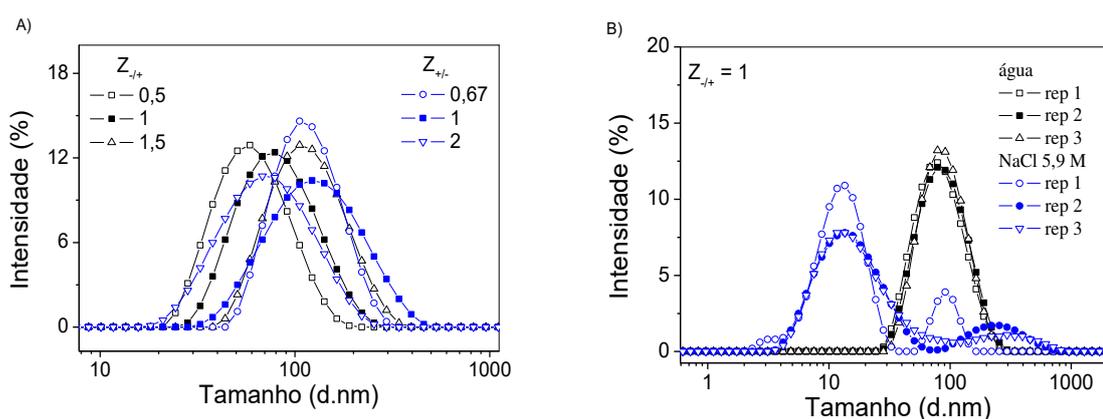
Não foi encontrado na literatura estudos que avaliassem o uso dos polímeros PAA e PDADMAC como inibidor de hidratos de gás para comparação.

5.1.3.1. Misturas de PAA_{2k} e PDADMAC

5.1.3.1.1. Caracterização da mistura

As misturas de PAA_{2k} e PDADMAC foram caracterizadas por espalhamento de luz dinâmico e as curvas de distribuição de tamanho pela intensidade podem ser observadas na Figura 43, em que os dados de diâmetro baseados em $Z_{\text{médio}}$ são expressos em nm (d.nm). Para as diferentes razões de carga dos polímeros em solução aquosa foi observada a presença de complexos na faixa de tamanhos de 50-100nm (Fig. 43-a). As misturas em $Z_{-/+} = 1$, feitas em NaCl 5,6M ou 3,5% em água (Fig 43-b) mostraram que o sal atua na desagregação dos complexos que foram da ordem de 10nm.

Figura 43 – Distribuição de tamanho pela intensidade das misturas PAA_{2k} / PDADMAC em diferentes razões de carga (a) e para a razão de carga $Z_{-/+} = 1$ em solução 5,6M de NaCl.



A Tabela 3 apresenta os valores de tamanho expressos como $Z_{\text{médio}}$ para misturas apresentadas na Figura 43. A partir da Tabela 3 pode ser observado que o $Z_{\text{médio}}$ variou com a razão de carga, tendo o valor mínimo de 55,1 nm (média dos valores 132,7; 16,45 e 16,29) para

razão de carga $Z_{-/+} = 1$ (5,6 M de NaCl) e o valor máximo de 110,9 nm em $Z_{+/-} = 1$. Para os experimentos $Z_{-/+}$ ocorre aumento do tamanho de agregados em função da adição de PAA e os agregados formados pela adição de PDADMAC em PAA diminuem de tamanho com o aumento da razão de carga $Z_{+/-}$. Vale a pena ressaltar que não foram observados agregados em escala micrométrica, que causam a separação de fase líquido-líquido, para esses estudos realizados em pH ácido. Essa separação de fase é comumente encontrada para esse sistema quando o experimento é realizado em pH básico [68].

Tabela 3. Dados de tamanho expressos como $Z_{\text{médio}}$ para as misturas estudadas.

Z	$Z_{\text{médio}}$ (d.nm)	Desvio (\pm)
$Z_{-/+} = 0,5$	58,6	1,4
$Z_{-/+} = 1$	77,1	3,0
$Z_{-/+} = 1,5$	107,6	3,5
$Z_{+/-} = 0,67$	109,6	3,6
$Z_{+/-} = 1$	110,9	1,2
$Z_{+/-} = 2$	65,2	0,6
$Z_{-/+} = 1$ (5,6 M de NaCl)	55,1	67,2

5.1.3.1.2. Experimentos $Z_{-/+}$

O processo de formação de hidrato de metano na presença das misturas de PAA_{2k} em PDADMAC ($Z_{-/+}$) foi significativamente reduzido em comparação com a formação de hidrato em água pura (Figura 44). Os resultados mostram que a inibição foi mais eficiente para as misturas PAA_{2k} e PDADMAC na razão molar $Z_{-/+} = 1,5$ (Figura 45). Essa mistura manteve a pressão acima de 88 bar até aproximadamente 10h de experimento. O sistema $Z_{-/+} = 1,0$ foi testado em solução NaCl 3,5% (que equivale a 5,6M). O NaCl reduziu o efeito inibitório devido a presença do sal que desfavorece a formação de agregados ou coacervados de polímeros pela blindagem eletrostática [93] e que foi confirmado pelos experimentos de DLS. Normalmente, os complexos ou coacervados formados por interação eletrostática resistem a 0,4-0,6M de forma iônica [94], [95]. A água do mar possui concentração molar de cerca de 5,9M, o que impede a formação de agregados ou coacervados eletrostáticos. É sugerido o emprego de coacervados provenientes de interações hidrofóbicas que não respondem à presença de sal no sistema.

Figura 44 – Gráfico de pressão *versus* tempo para os experimentos realizados com as misturas de PAA_{2k} e PDADMAC em diferentes proporções de carga comparados à água pura.

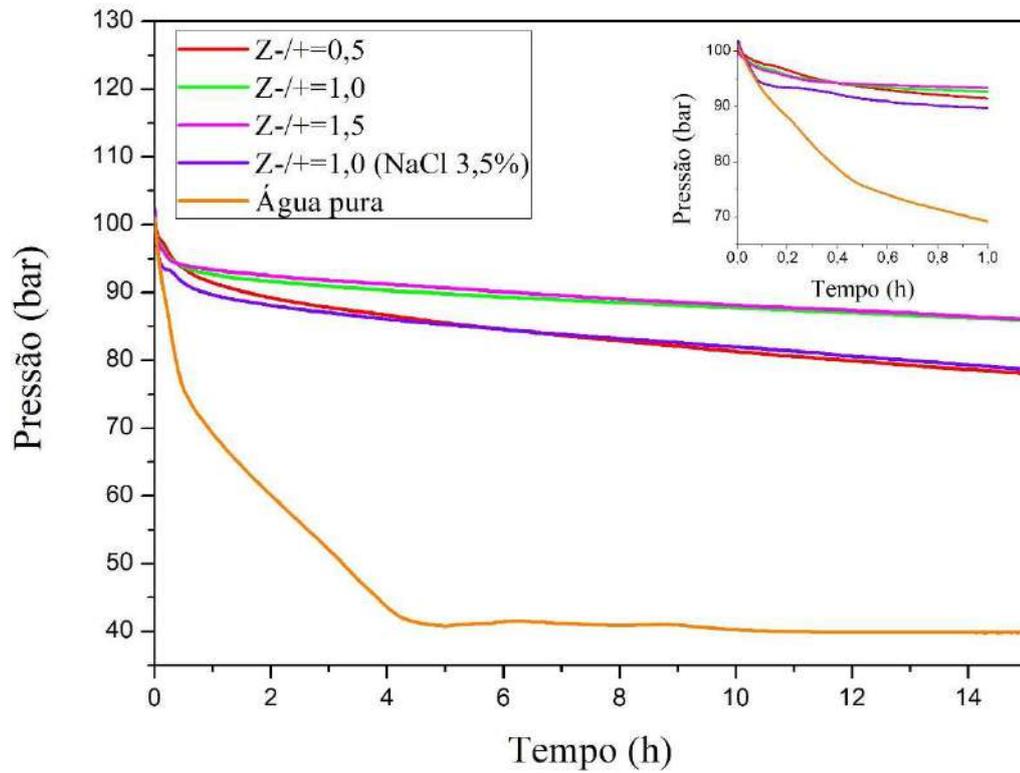
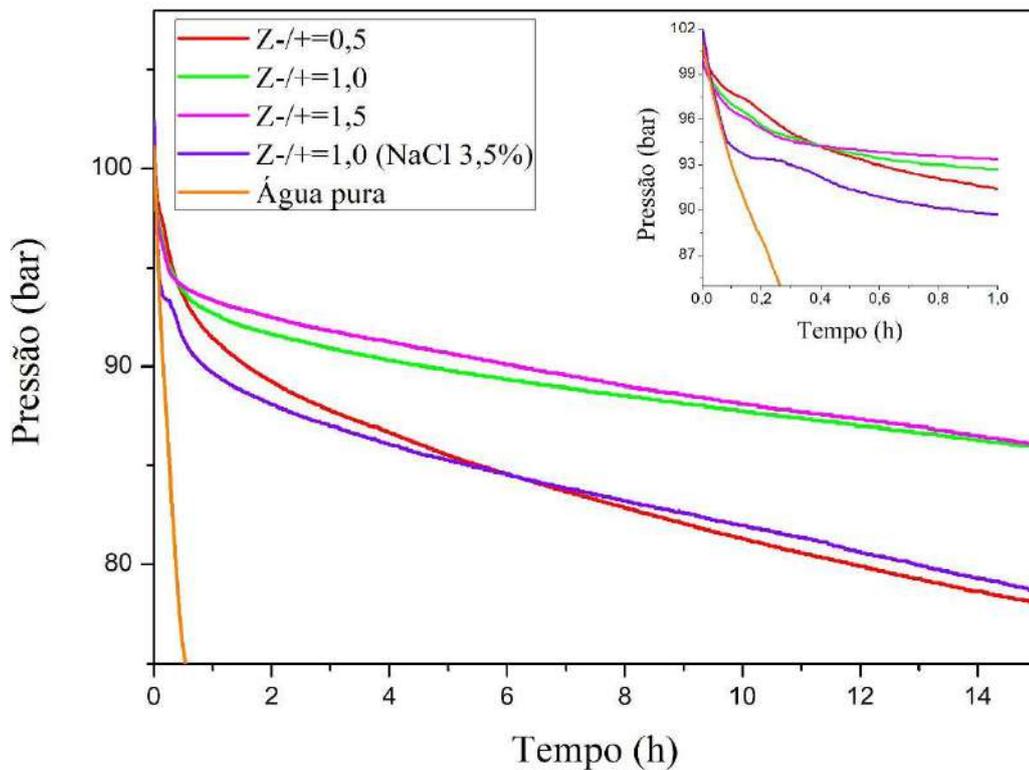


Figura 45 – Gráfico de pressão *versus* tempo para as misturas de PAA_{2k} e PDADMAC em diferentes proporções de carga ampliando a região de 75 a 100 bar.



Uma comparação do consumo de gás metano para as diferentes razões de carga da mistura de PAA_{2k} e PDADMAC é apresentada na Figura 46. Não foram observadas diferenças significativas entre as razões de carga $Z-/+= 0,5$ e $Z-/+= 1,0$. No entanto, o resultado obtido para a razão molar $Z-/+= 1,5$ apresentou um consumo substancialmente reduzido. O consumo de gás para os experimentos com a mistura de PAA_{2k} e PDADMAC na razão molar $Z-/+= 1,5$, que exibiu menor consumo de gás, foi posteriormente confrontado com os consumos encontrados para as soluções puras de PDADMAC, PAA_{2k} e PAA_{100k} em pH 10,0 (Figura 47). A mistura de PAA_{2k} e PDADMAC na razão molar $Z-/+= 1,5$ apresentou melhor efeito de inibição quando comparada aos polímeros puros, exibindo o menor consumo de gás.

Figura 46 – Consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás nos experimentos realizados com as misturas de PAA_{2k} e PDADMAC em diferentes razões de carga.

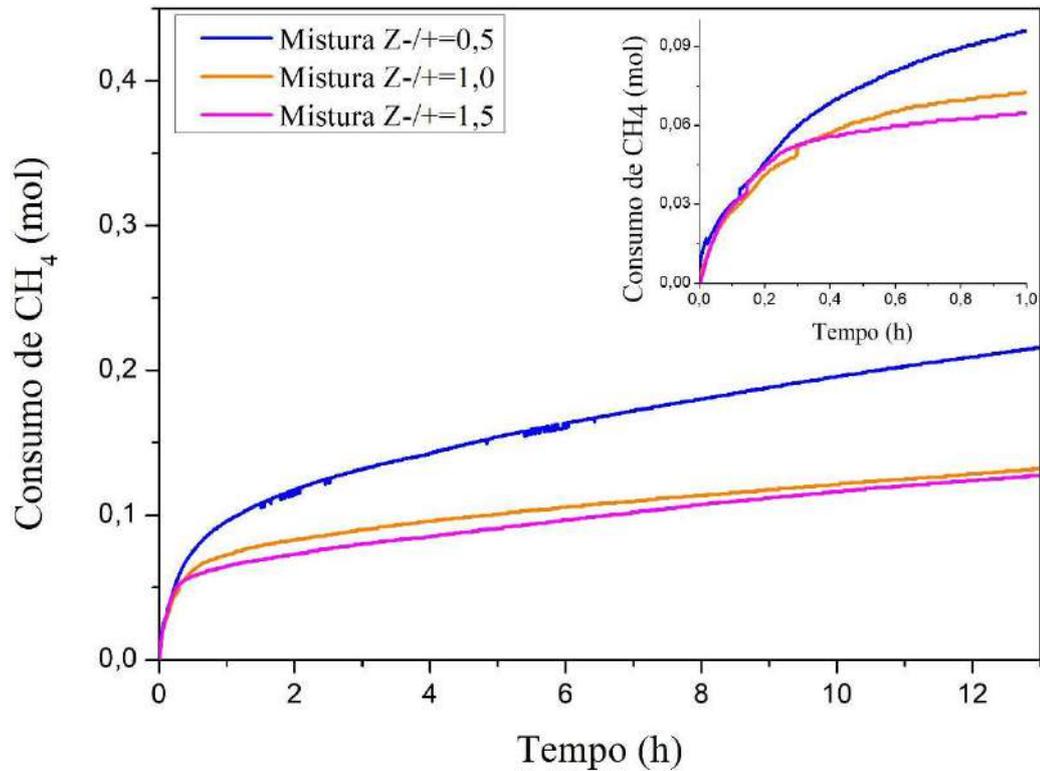
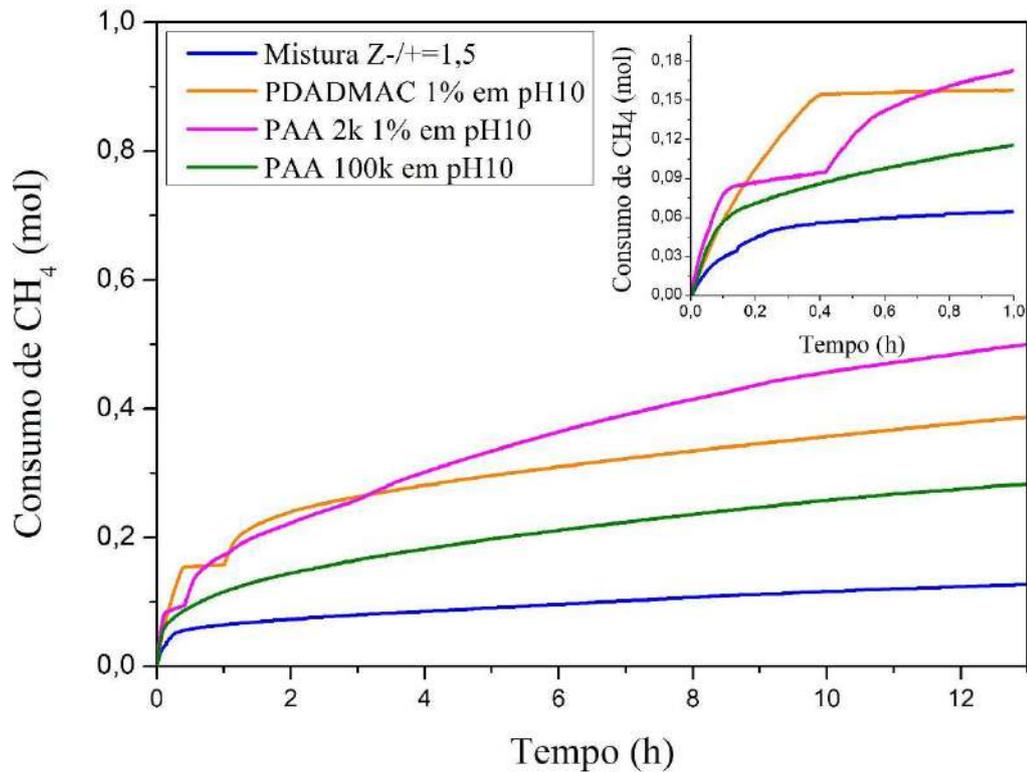
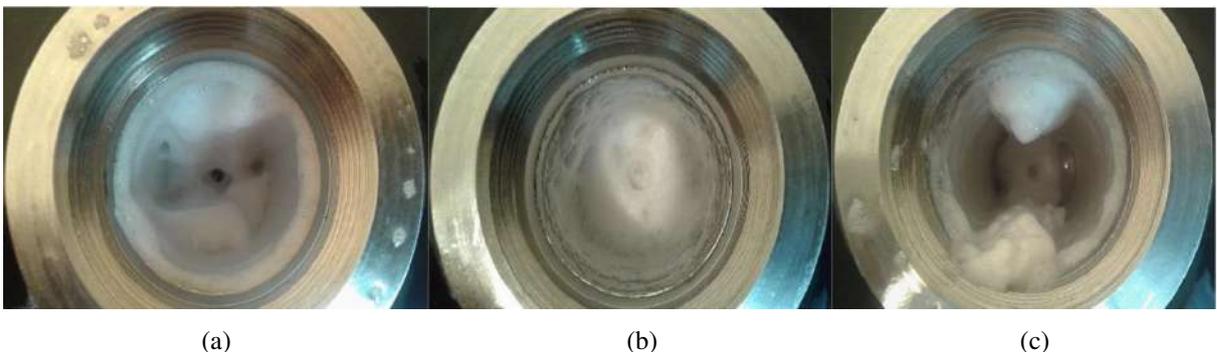


Figura 47 – Comparação entre o consumo de gás metano durante a formação de hidrato de gás nos experimentos realizados com a a mistura em $Z_{-/+} = 1,5$ e com os polímeros puros.



A Figura 48 apresenta imagens da célula de pressão após despressurização para a mistura de PAA_{2k} em PDADMAC nas razões de carga $Z_{-/+} = 1,0$ e $Z_{-/+} = 1,5$, na qual é possível visualizar que houve a formação de espuma.

Figura 48 – Célula após despressurização para a mistura de PAA_{2k} em PDADMAC nas razões de carga $Z_{-/+} = 0,5$; $Z_{-/+} = 1,0$ e $Z_{-/+} = 1,5$.



Os resultados apresentados apontam que a mistura de PAA_{2k} em PDADMAC poderia ser um potencial inibidor da formação de hidratos de gás em operações offshore caso os agregados e coacervados resistissem à presença de sal.

5.1.3.1.3. Experimentos $Z+/-$

Com base nos resultados, foi observado que o processo de formação de hidrato de gás metano na presença das misturas de PDADMAC em PAA_{2k} ($Z+/-$) também foi significativamente reduzido em comparação com a formação de hidrato de gás metano em água pura (Figura 49). As misturas de PDADMAC em PAA_{2k} na razão molar $Z+/- = 0,67$ (Figura 50) demonstraram maior poder inibitório, mantendo a pressão acima de 92 bar até aproximadamente 10h de experimento.

Figura 49 – Gráfico de pressão *versus* tempo para os experimentos realizados com as misturas de PAA_{2k} e PDADMAC em diferentes razões de carga comparados à água pura.

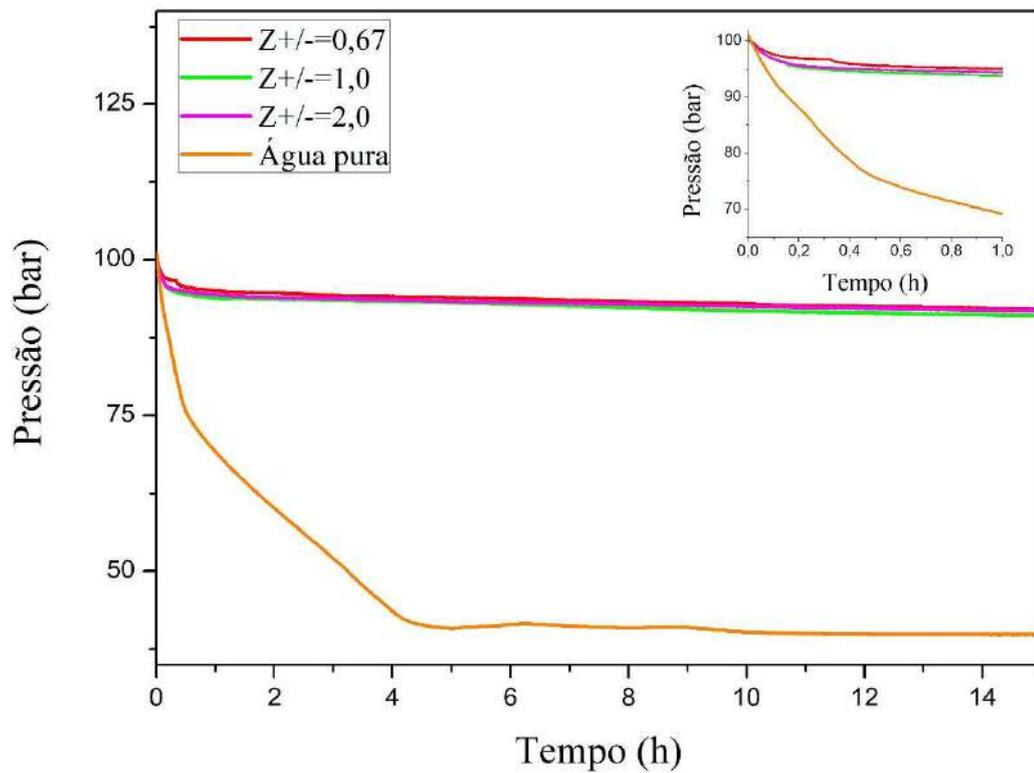
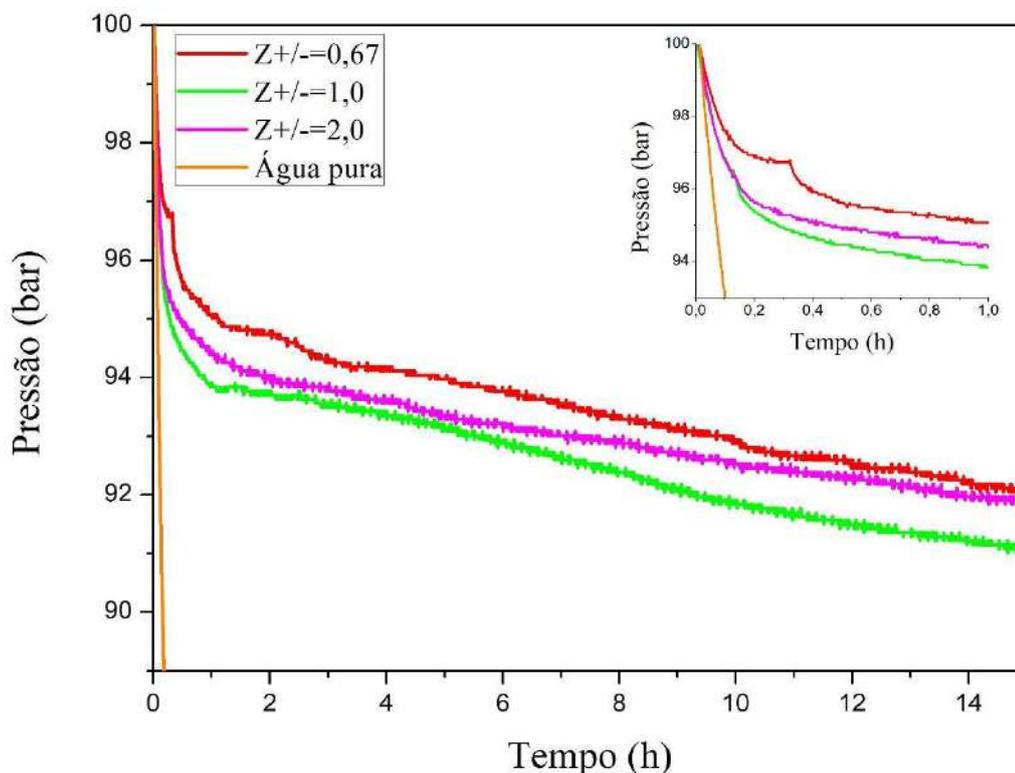


Figura 50 – Gráfico de pressão *versus* tempo para os experimentos realizados com as misturas de PAA_{2k} e PDADMAC em diferentes razões de carga ampliando a região de 90 a 100 bar.



A fração transformada de hidrato obtida nos experimentos com as misturas de PDADMAC em PAA_{2k} nas razões $Z_{+/-} = 0,67$, $Z_{+/-} = 1,0$ e $Z_{+/-} = 2,0$ indicou o bom efeito inibitório das mesmas, com destaque para as misturas na razão molar $Z_{+/-} = 0,67$ que exibiram o menor consumo de gás (Figura 51). Ao comparar o efeito inibitório das misturas na razão molar $Z_{+/-} = 0,67$ e das soluções puras de PDADMAC, PAA_{2k} e PAA_{100k} em pH 10,0 foi observado o melhor desempenho da mistura em relação aos polímeros puros estudados (Figura 52), apresentando, inclusive, melhor desempenho inibitório que a mistura na razão molar $Z_{+/-} = 1,5$ (Figura 53).

Figura 51 – Fração transformada para os experimentos realizados com as misturas de PDADMAC em PAA_{2k} em diferentes razões de carga.

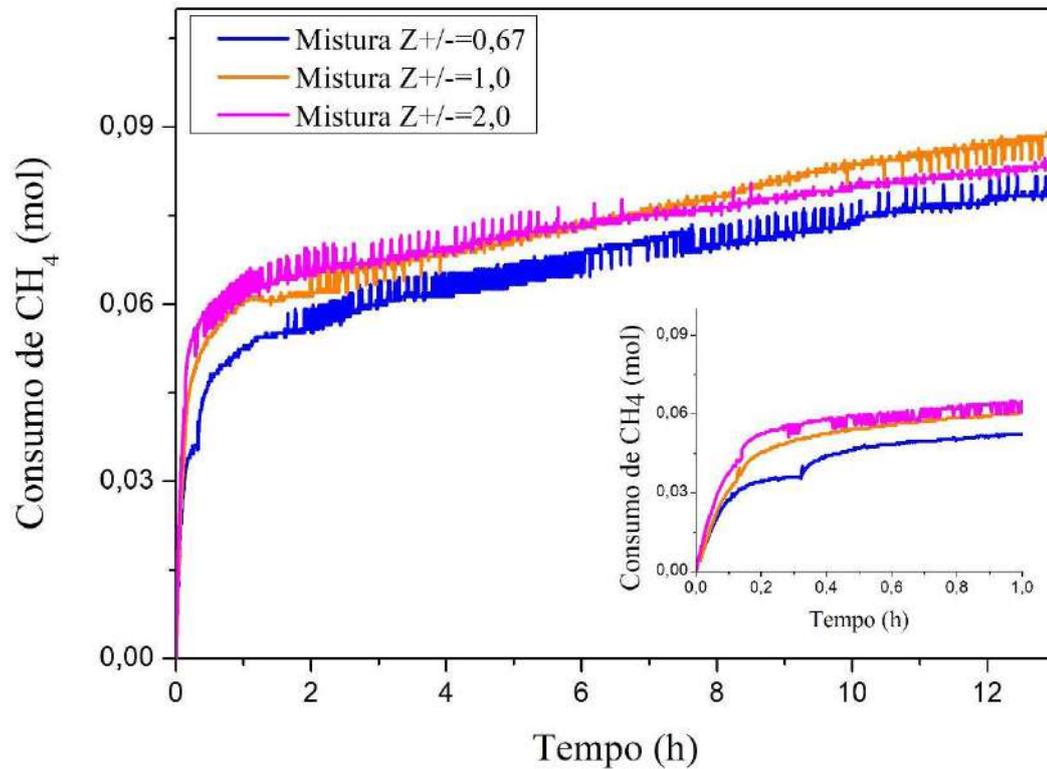


Figura 52 – Comparação entre a fração transformada da mistura em $Z+/- = 0,67$ e dos polímeros puros.

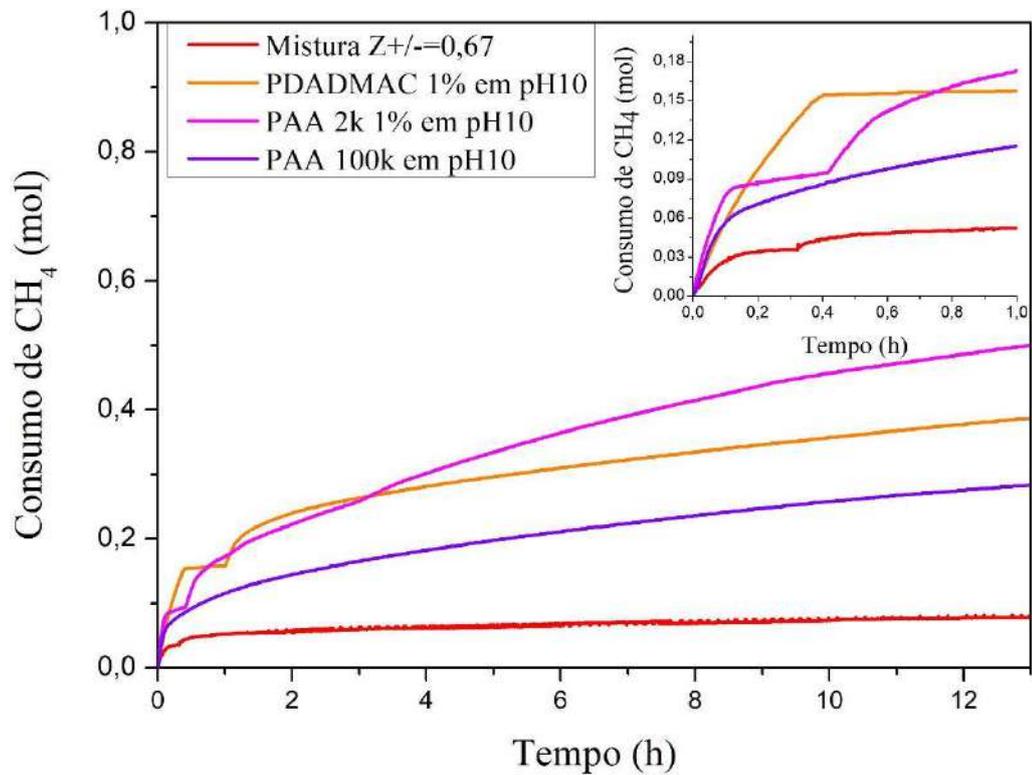
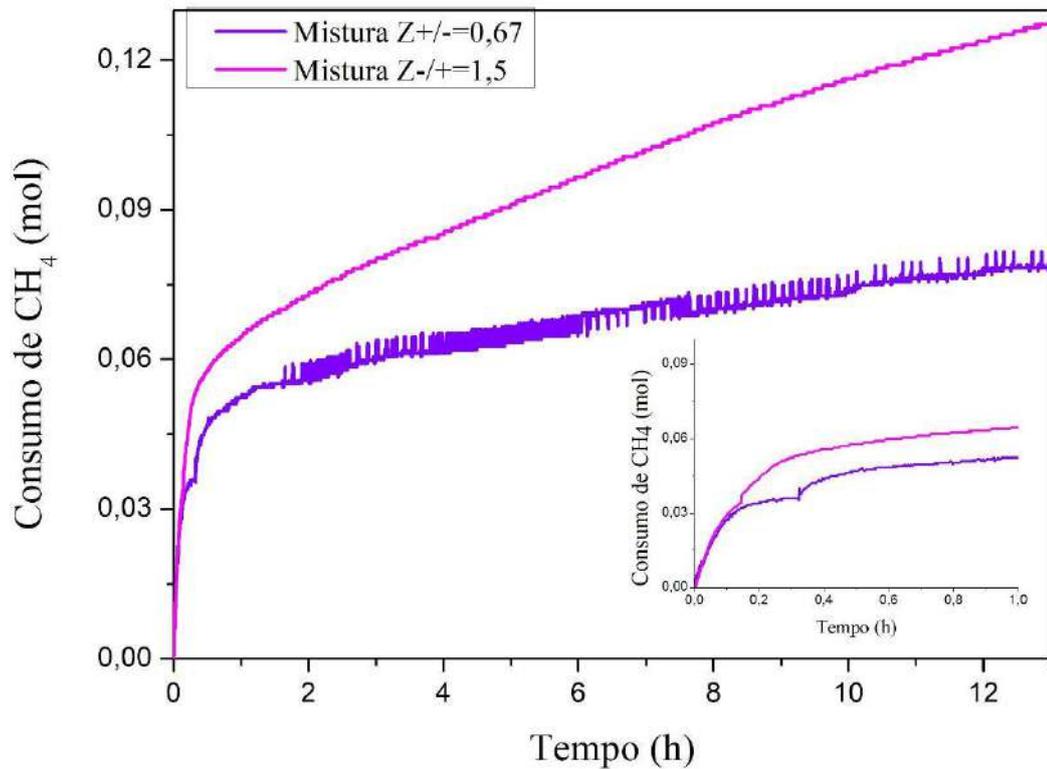


Figura 53 – Comparação entre as misturas nas razões de carga $Z_{-/+} = 1,5$ e $Z_{+/-} = 0,67$.



Como observado na Figura 52, os resultados demonstraram o potencial da mistura de PDADMAC em PAA_{2k} como inibidor cinético de hidratos.

A Figura 54 mostra a célula após depressurização para a mistura de PDADMAC em PAA_{2k} na razão de carga $Z_{+/-} = 0,67$, na qual é possível verificar a formação de espuma.

Figura 54 – Célula após depressurização para a mistura de PAA_{2k} em PDADMAC nas razão de carga $Z_{+/-} = 0,67$.



É válido ressaltar que tanto para as misturas de PAA_{2k} em PDADMAC quanto para as misturas de PDADMAC em PAA_{2k} , os melhores resultados foram encontrados para as mesmas

na forma de coacervados ou agregados, respectivamente em $Z_{-/+} = 1,5$ e $Z_{+/-} = 0,67$. É importante ressaltar que em ambos os casos há excesso de PAA e os agregados ou coacervados são negativamente carregados, potencial zeta negativo [68]. Esses resultados corroboram com os obtidos para as soluções de PAA e PDAMAC separadas, onde PAA_{100k} contribui de maneira mais eficaz para a maior inibição de formação de hidrato de gás do que o PDADMAC.

5.2. Modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)

5.2.1. Polímero natural pectina

A abordagem clássica de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov para cristalização de materiais com nucleação e crescimento foi revisitada e aplicada neste trabalho para encontrar a fração de hidrato de gás formada na presença do inibidor pectina. Observou-se três estágios, limitados pelo tipo de resistência dominante, durante o crescimento dos cristais de hidrato de gás. O primeiro estágio ocorre rapidamente e domina o crescimento de cristalização; o segundo estágio de crescimento é um estágio intermediário, durante este estágio o processo de cristalização é influenciado pela resistência à transferência de massa imposta pelos cristais de hidrato; e o terceiro estágio de crescimento é o mais lento onde o processo de cristalização quase cessa devido ao extenso crescimento de hidratos de gás nos interespaços [30]. A diferenciação de cada estágio foi identificada através da mudança de inclinação da curva obtida nos gráficos $f(t)$ versus t em escala logarítmica. As Figuras 55-57 e 58-60 ilustram os três estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás em soluções aquosas de pectina nas concentrações de 0,3% e 1,0%, respectivamente, para diferentes temperaturas.

Figura 55 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 0,3% de pectina na temperatura de 2°C.

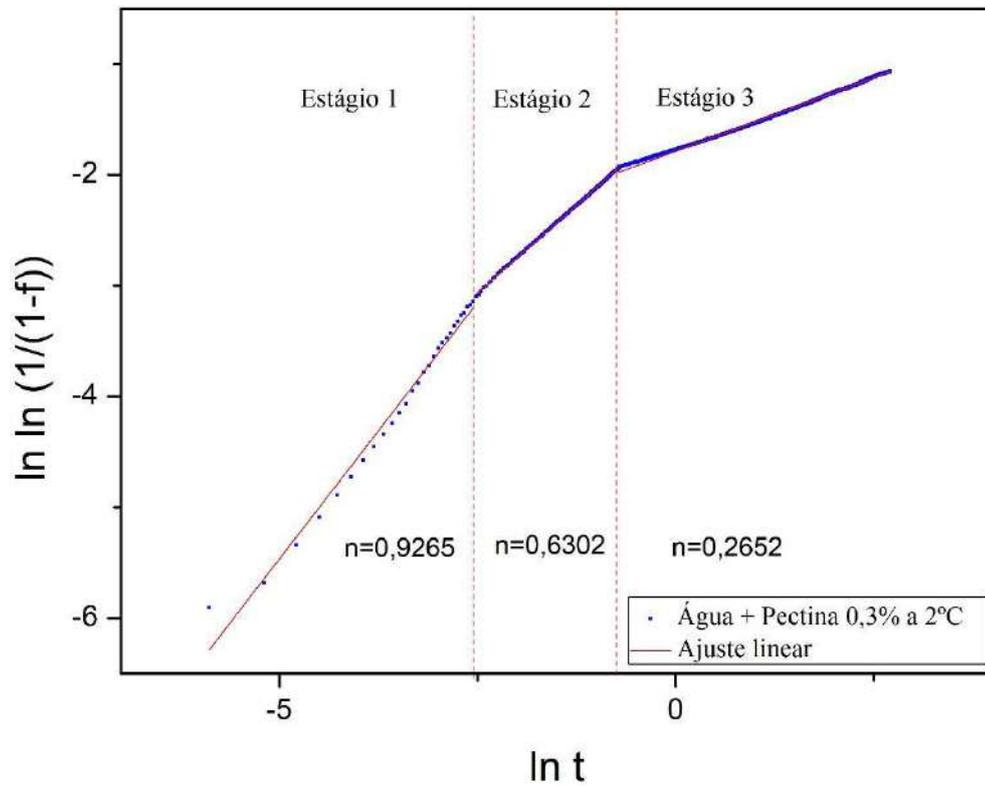


Figura 56 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 0,3% de pectina na temperatura de 4°C.

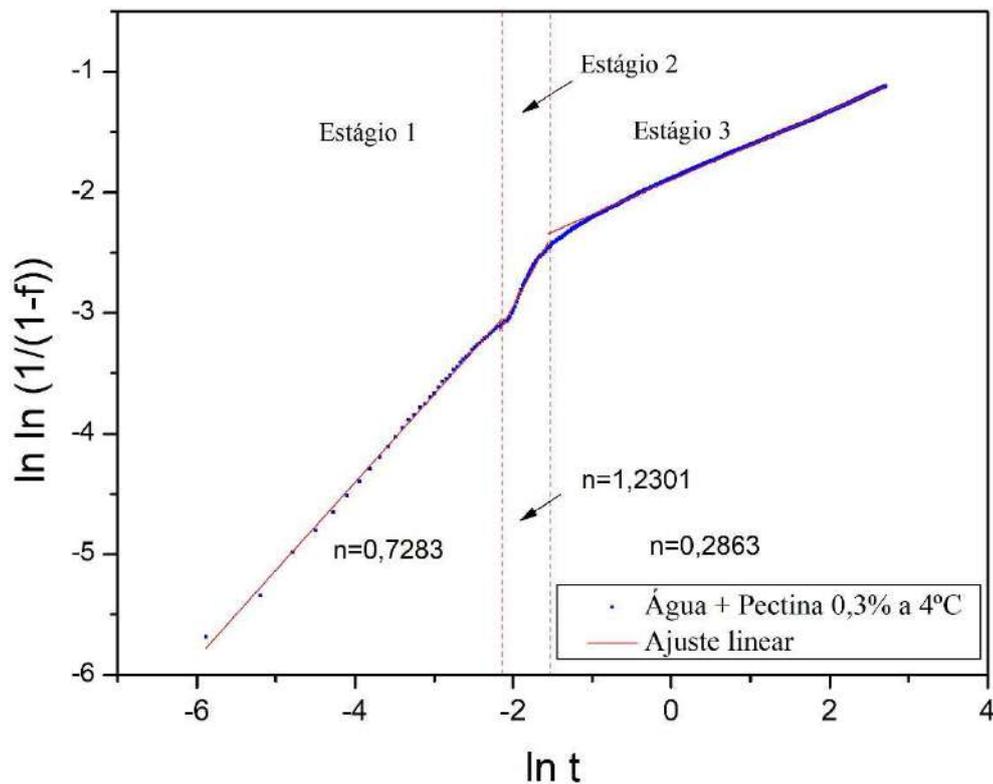


Figura 57 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 0,3% de pectina na temperatura de 6°C.

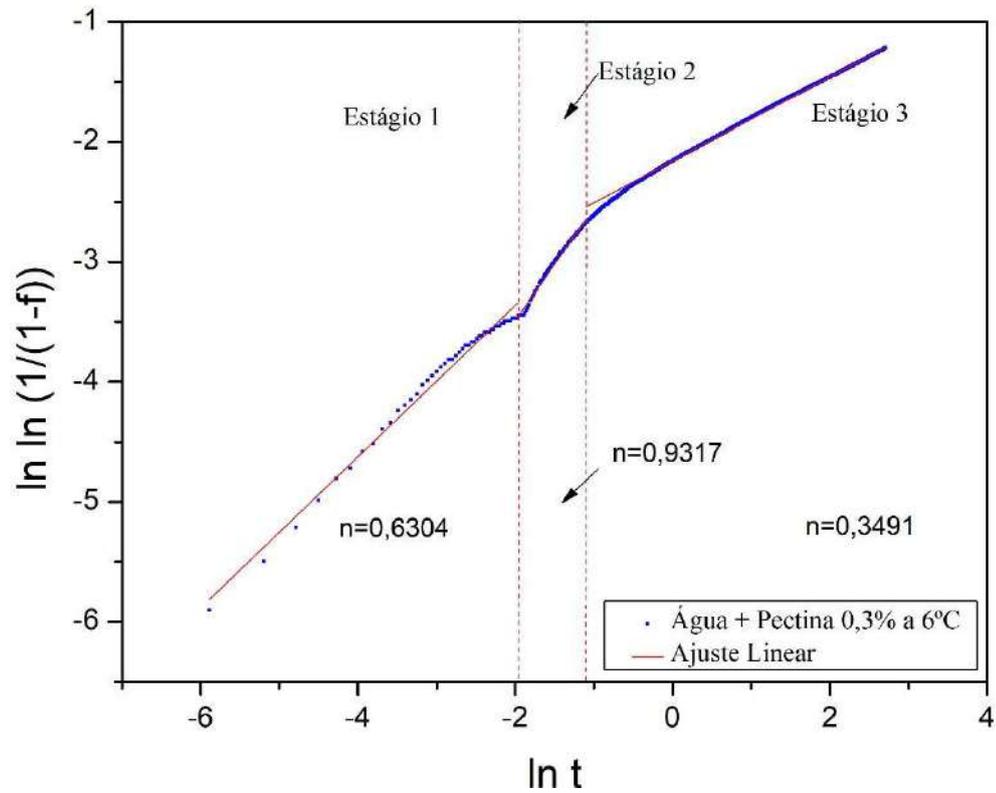


Figura 58 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 1,0% de pectina na temperatura de 2°C.

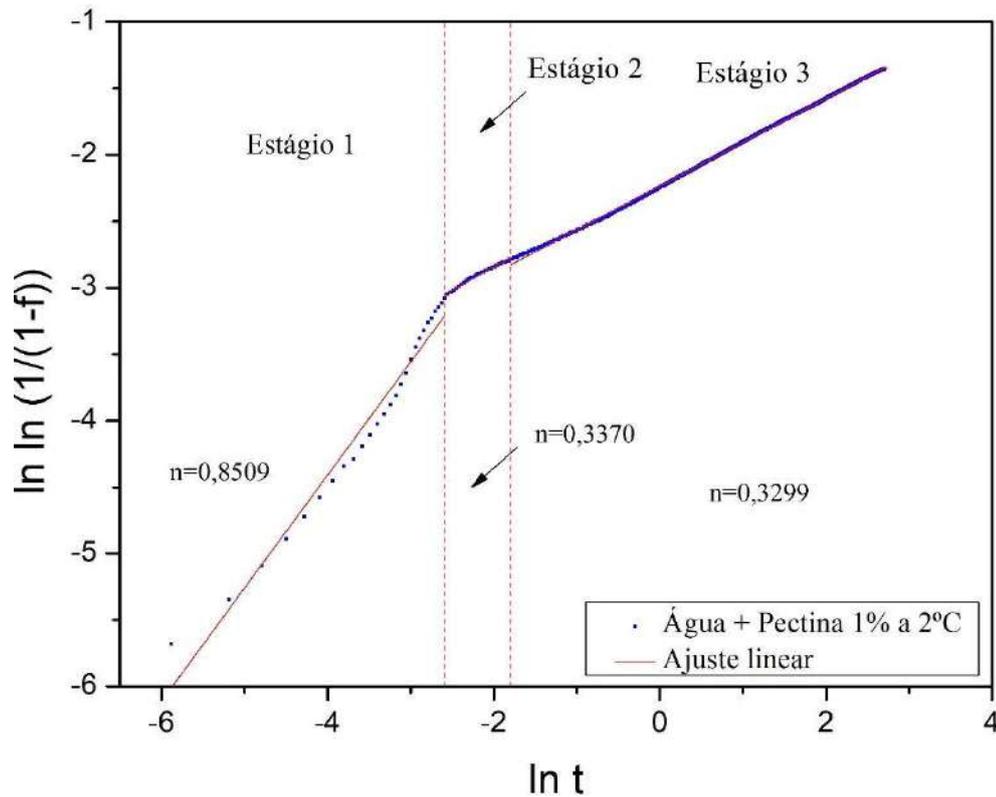


Figura 59 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 1,0% de pectina na temperatura de 4°C.

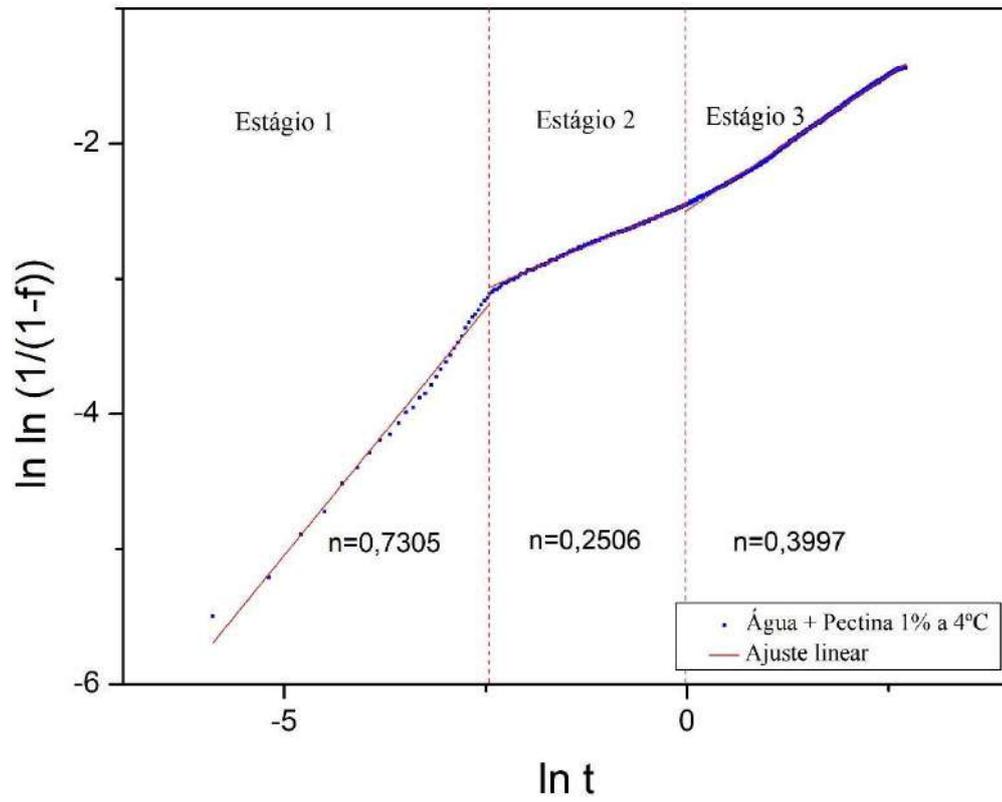
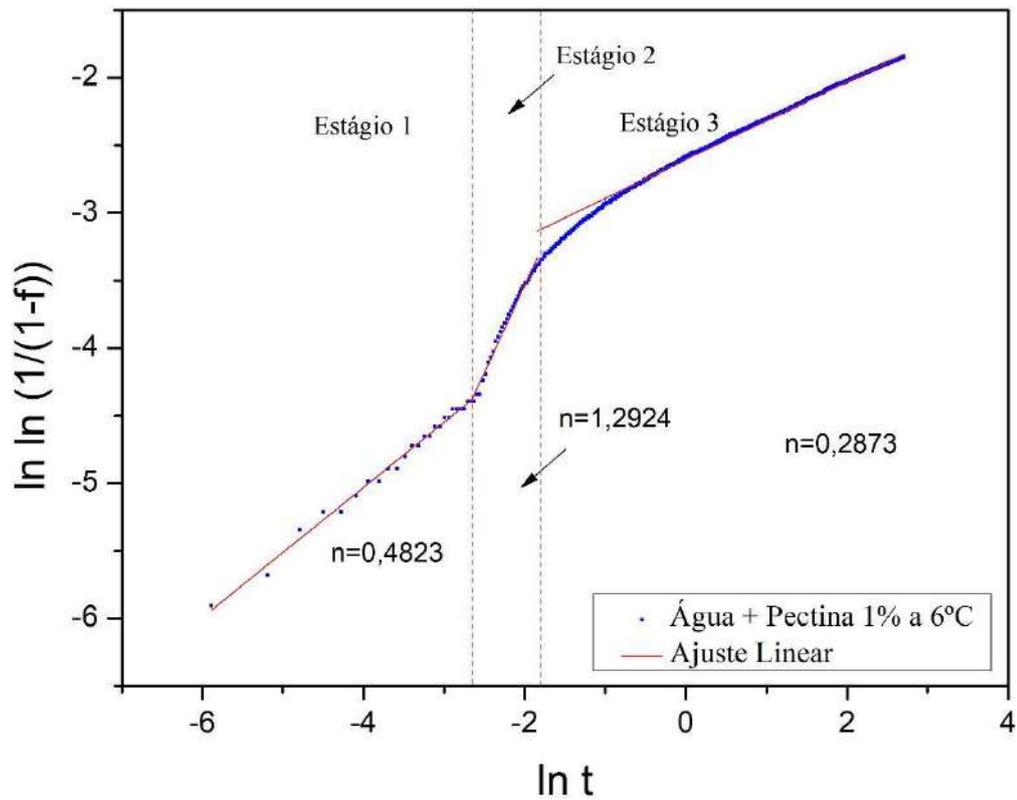


Figura 60 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de 1,0% de pectina na temperatura de 6°C.



Os parâmetros k e n do modelo de JMAK (Equação 4) para os sistemas estudados foram obtidos com regressão e estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos.

Estágio	0,3%						1,0%					
	2°C		4°C		6°C		2°C		4°C		6°C	
	n	k	n	k	n	k	n	k	n	k	n	k
1	0,9265	0,4345	0,7283	0,225	0,6304	0,1219	0,8509	0,366	0,7305	0,2483	0,4823	0,0450
2	0,6302	0,2263	1,2301	0,6133	0,9317	0,1917	0,3370	0,1142	0,2506	0,0866	1,2924	0,3872
3	0,2652	0,1674	0,2863	0,1501	0,3491	0,1167	0,3299	0,1070	0,3997	0,0827	0,2873	0,0740
1-3	0,3227	0,1498	0,3318	0,1376	0,3981	0,1050	0,3460	0,1038	0,3736	0,0873	0,3302	0,0681

* n é o expoente de Avrami e k é uma dependência da constante cinética.

Através da Tabela 4 é possível inferir que os valores do expoente n estão dentro do intervalo de 0 a 1,3. Segundo Kumar et al. (2016) [30], o valor de n é composto por dois termos ($n = n_d + n_n$), o primeiro representa a dimensionalidade dos cristais em crescimento (n_d) e o outro representa a dependência temporal da nucleação (n_n). No caso dos hidratos de gás, espera-se que o valor de n_d varie entre 0,5 e 1,0, dependendo do grau de resistência à transferência de massa para difusão de gás e o valor de n_n deve ser 0 ou 1, onde 0 corresponde a nucleação instantânea e 1 a nucleação esporádica. Contudo, n pode assumir um valor não inteiro, como neste trabalho, uma vez que em muitos casos a nucleação pode estar entre completamente instantânea e completamente esporádica.

A fim de analisar a cinética de formação dos hidratos de gás, ajustou-se as curvas de consumo de gás ao modelo de cristalização para o estágio inicial da formação de hidrato. Além disso, observou-se que o valor de k diminuiu com o aumento da temperatura, indicando que o processo físico de formação apresenta energia de ativação negativa (Figuras 61 e 62).

Figura 61 – Parâmetro k do modelo de JMAK em função do inverso da temperatura para solução aquosa contendo 0,3% de pectina.

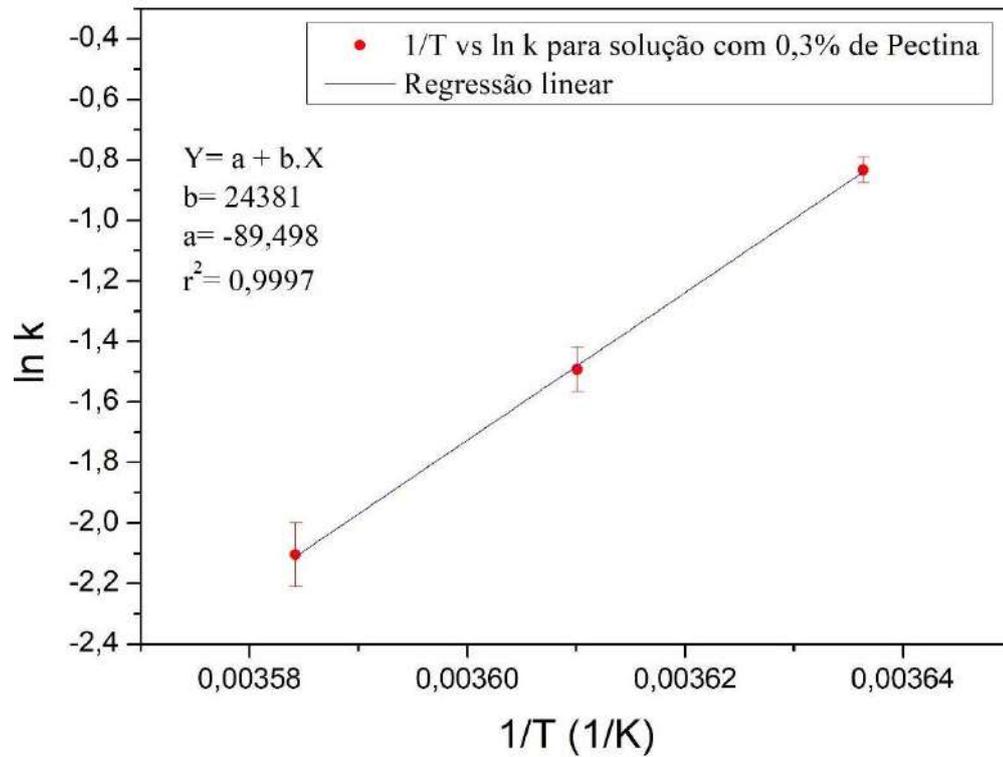
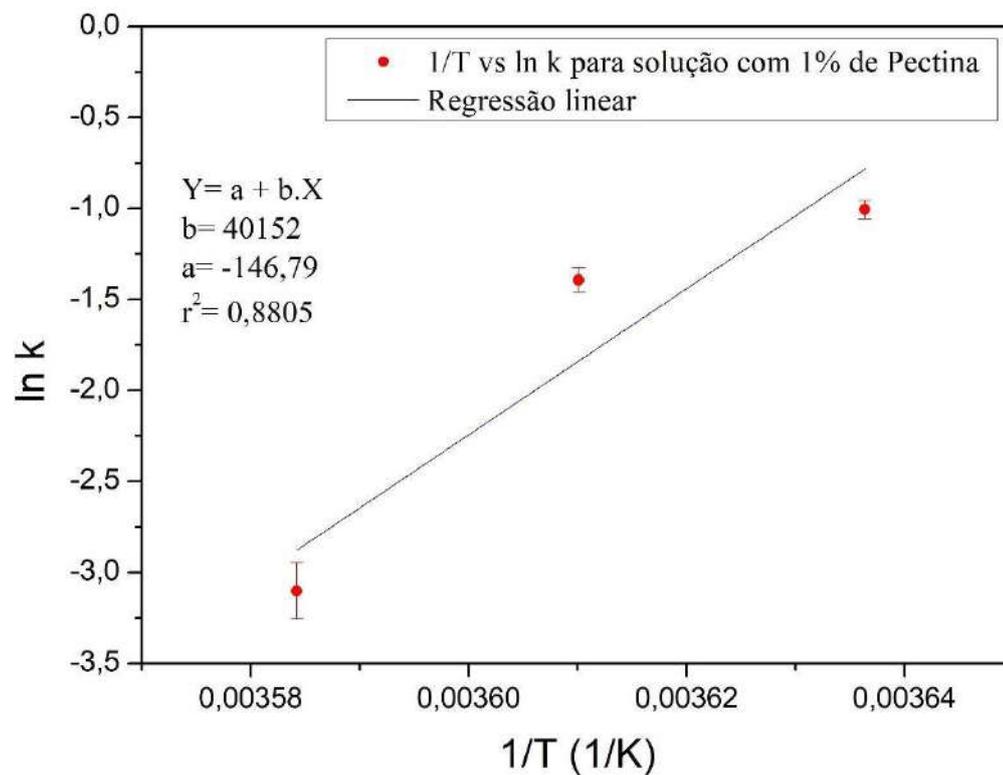


Figura 62 – Parâmetro k do modelo de JMAK em função do inverso da temperatura para solução aquosa contendo 1,0% de pectina.



Amtawong et al. (2017) [31] apontaram duas possíveis origens para a energia de ativação negativa. Segundo os autores, a energia de ativação negativa é devida à existência de estruturas metaestáveis que são mais favoráveis a baixa temperatura ou relacionadas à adsorção inicial do gás na superfície do gelo.

Os parâmetros k_0 e E_a foram determinados através da Equação 6 e estão representados na Tabela 5. Para determinação de tais parâmetros, utilizou-se os valores previamente calculados para o primeiro estágio do crescimento dos cristais de hidrato, conforme literatura pertinente [30].

Tabela 5. Parâmetros k_0 e E_a ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos de gás.

Concentração (%)	E_a (kJ/mol)	k_0	R^2
0,3	-202,715	1,35E-39	0,9997
1,0	-333,842	1,78E-64	0,8805

As taxas de conversão de hidrato no primeiro estágio de crescimento do hidrato de gás foram bem correlacionadas pelos coeficientes do modelo de JMAK(n e k) deste estágio. No entanto, a fim de prever a quantidade de hidrato formado ao longo do tempo, sugere-se o ajuste dos coeficientes de Avrami aos dados obtidos durante o tempo total de experimento (estágio 1-3). O correto ajuste deste modelo é confirmado pelo erro de margem calculado pela Equação 7, apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Erro absoluto médio percentual (MAPE).

Concentração	Temperatura	MAPE (%)			
		Estágio 1-3	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3
0,3%	2°C	-0,66	-243,84	-108,83	-2,38
	4°C	-0,41	-145,28	-303,92	-1,61
	6°C	-0,24	-60,45	-211,94	-2,52
1%	2°C	-0,13	-323,49	-7,65	-0,44
	4°C	-0,08	-264,80	17,42	0,83
	6°C	-0,42	12,73	-625,14	-1,52

Os dados experimentais para a fração de hidrato transformada e os valores obtidos pelo modelo JMAK para o sistema formado por água e pectina, nas concentrações de 0,3% e 1,0%, foram comparados nas Figuras 63 e 64, respectivamente.

Figura 63 – Fração de hidrato transformada em concentração de 0,3% de pectina.

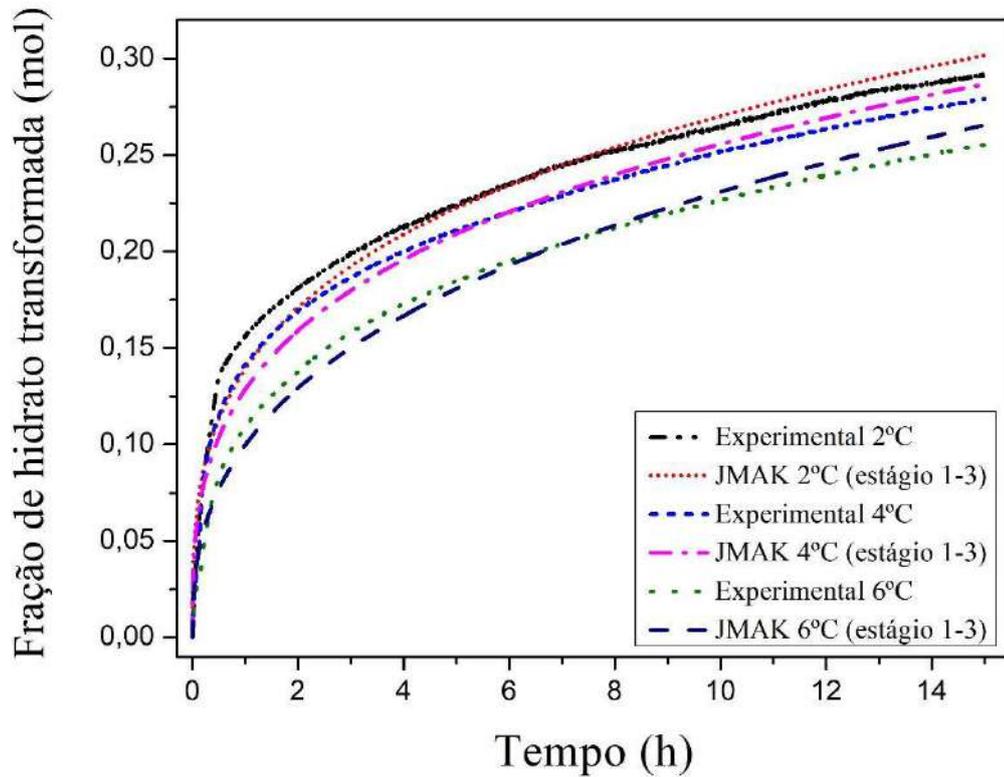
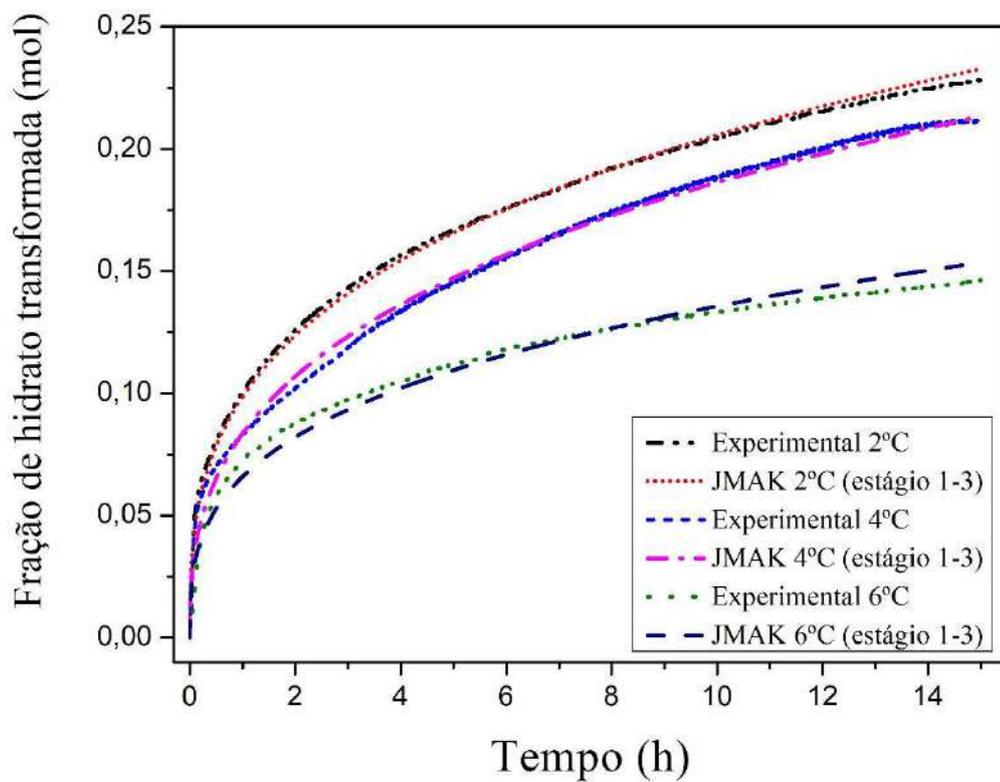


Figura 64 – Fração de hidrato formada em concentração de 1,0% de pectina.



Por meio das Figuras 63 e 64 é possível observar o bom ajuste dos dados experimentais ao Modelo JMAK. Falenty et al. (2011) [29], Kumar et al. (2016) [30] e Amtawong et al. (2017)

[31] aplicaram o modelo de JMAK para caracterizar a fração formada de hidratos de gás do tipo 1 e também encontraram um ajuste adequado aos dados.

5.2.2. Alginato de sódio

A seguir é apresentado o ajuste do modelo JMAK aos dados experimentais para a solução de alginato de sódio (Figuras 65-72). Foram observados de 2 a 4 estágios bem definidos nos gráficos linearizados do modelo. Isso significa que há de 2 a 4 mecanismos diferentes de formação e crescimento de hidratos, o que pode ser atribuído aos diferentes valores de n observados.

Figura 65 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,1% em pH 4,0.

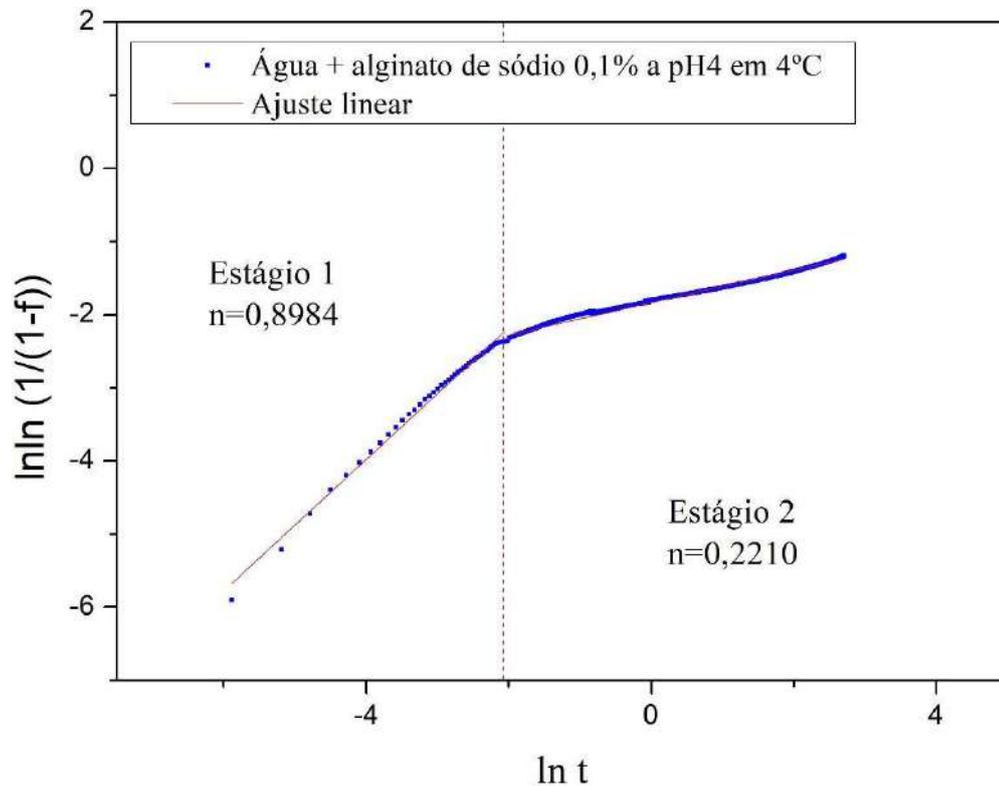


Figura 66 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,1% em pH 7,0.

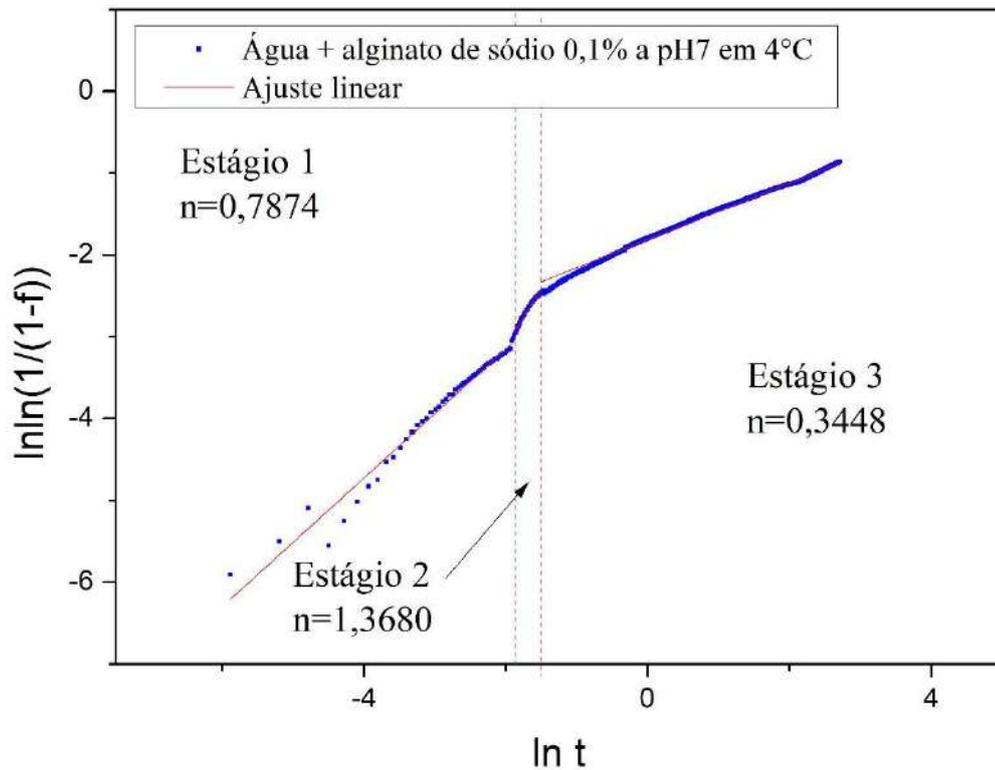


Figura 67 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,1% em pH 10,0.

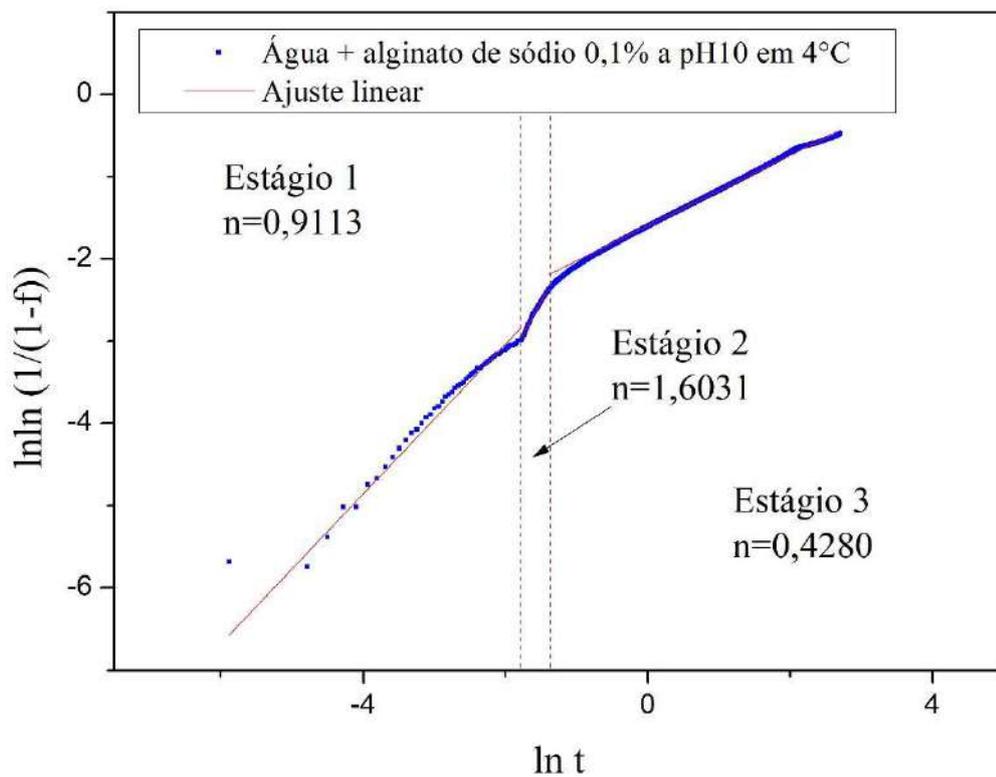


Figura 68 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 4,0.

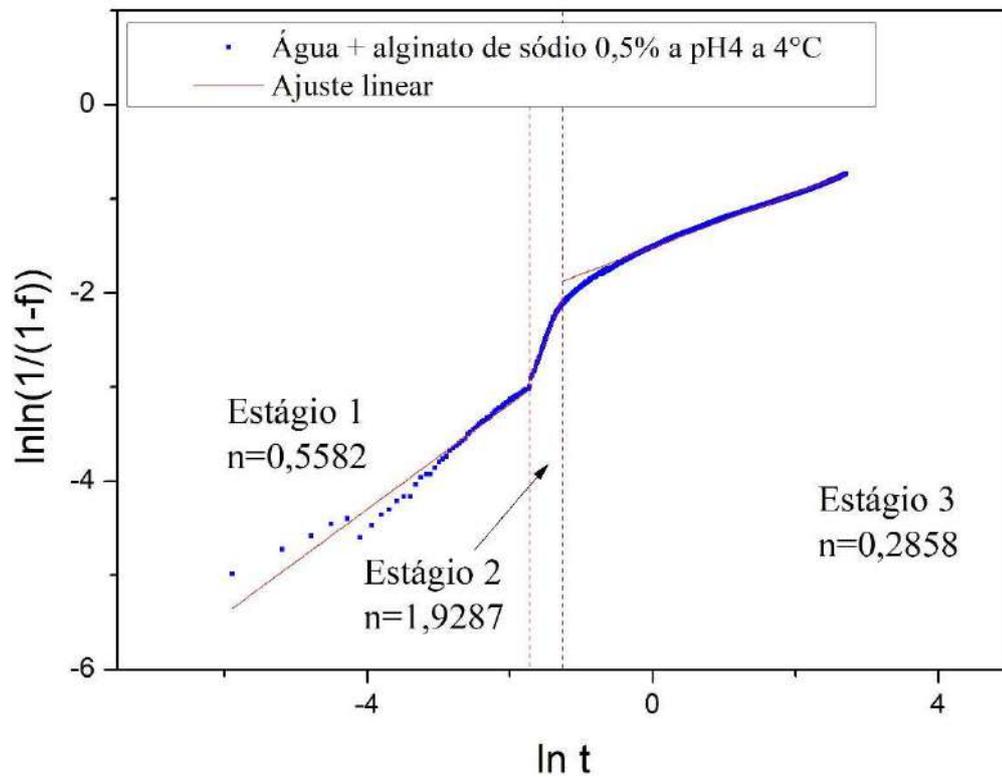


Figura 69 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 7,0.

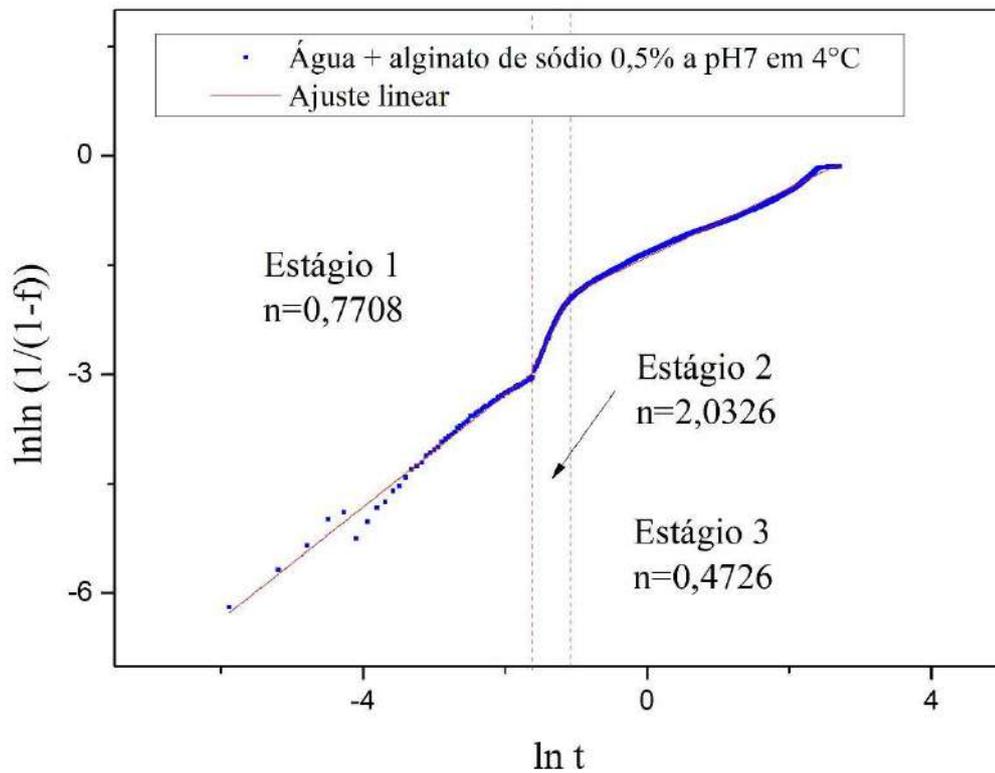


Figura 70 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 10,0.

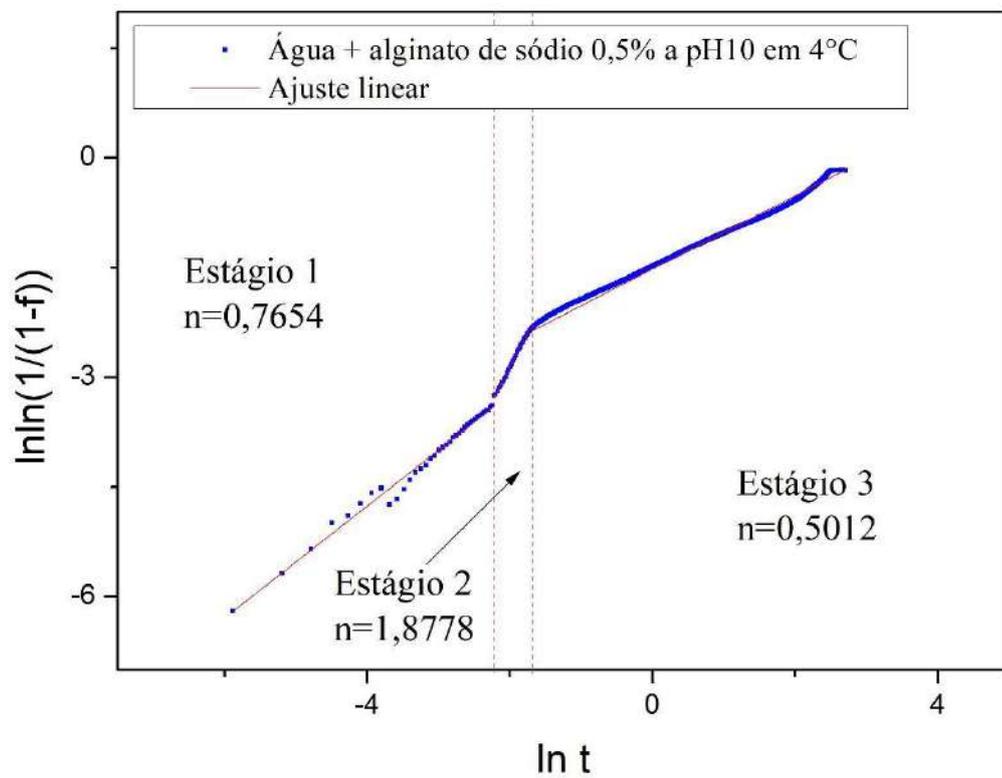


Figura 71 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 7,0.

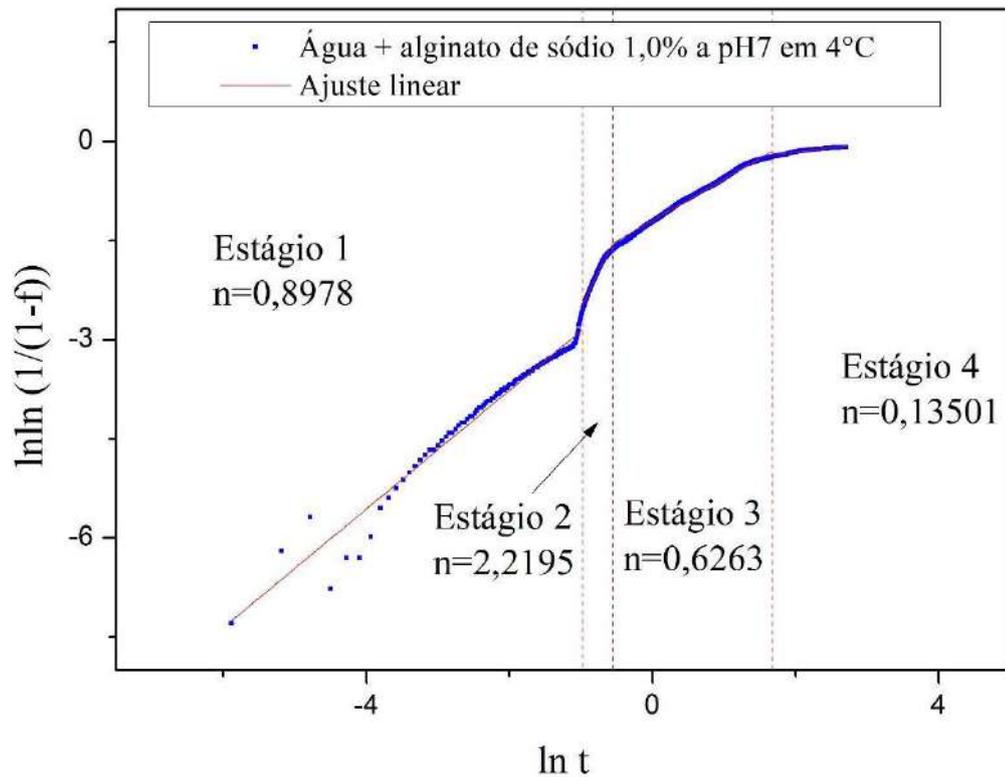
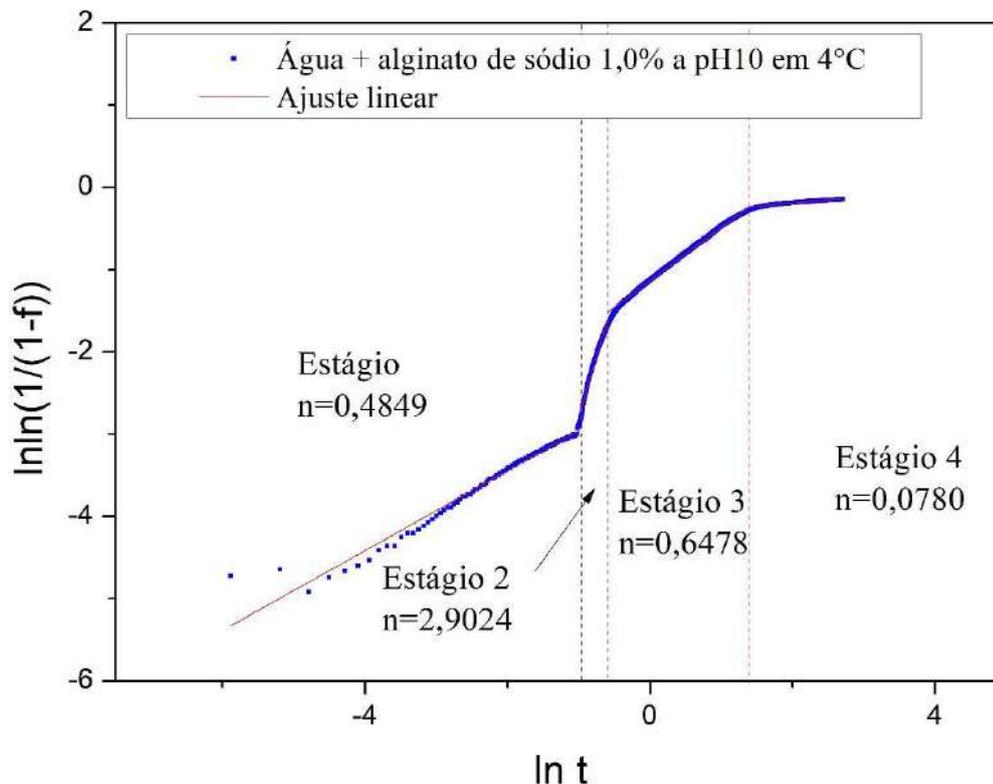


Figura 72 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato para a solução aquosa de alginato de sódio 0,5% em pH 10,0.



Após definição dos distintos estágios, como observado nas Figuras 65-72, foi realizada a segmentação da curva experimental e aplicou-se o ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados às regiões segmentadas e também à curva inteira. As Tabelas 7-9 apresentam os valores das constantes k (dependência da constante cinética) e n (expoente de Avrami) calculados a partir do modelo de JMAK ajustado por regressão linear e seus respectivos desvios padrão. Também é mostrado o coeficiente de determinação R^2 para os ajustes feitos em cada estágio.

Tabela 7. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos nos experimentos com alginato de sódio 0,1% em 4°C.

Alginato de Sódio 0,1% em 4°C					
	Estágios	Parâmetros	Valor	Desvio Padrão	R ²
pH 4	Estágio 1	k	0,68112	3,71E-02	0,99218
		n	0,89842	1,19E-02	
	Estágio 2	k	0,15961	6,20E-04	0,98922
		n	0,22104	3,15E-04	
	Estágio 1-2	k	0,15145	2,01E-03	0,91771
		n	0,24885	1,01E-03	
pH 7	Estágio 1	k	0,20729	5,06E-02	0,97590
		n	0,78736	1,70E-02	

Alginato de Sódio 0,1% em 4°C					
	Estágios	Parâmetros	Valor	Desvio Padrão	R ²
pH 4	Estágio 1	k	0,68112	3,71E-02	0,99218
		n	0,89842	1,19E-02	
	Estágio 2	k	0,15961	6,20E-04	0,98922
		n	0,22104	3,15E-04	
	Estágio 1-2	k	0,15145	2,01E-03	0,91771
		n	0,24885	1,01E-03	
pH 10	Estágio 2	k	0,69650	7,19E-02	0,97732
		n	1,36805	4,25E-02	
	Estágio 3	k	0,16380	6,11E-04	0,99570
		n	0,34477	3,11E-04	
	Estágio 1-3	k	0,14742	2,67E-03	0,94185
		n	0,39970	1,35E-03	
pH 10	Estágio 1	k	0,29781	1,11E-01	0,90534
		n	0,91132	3,83E-02	
	Estágio 2	k	0,89635	3,87E-02	0,99378
		n	1,60310	2,44E-02	
	Estágio 3	k	0,20315	8,15E-04	0,99504
		n	0,42800	4,14E-04	
Estágio 1-3	k	0,18176	2,79E-03	0,95635	
	n	0,48585	1,41E-03		

* n é o expoente de Avrami e k é uma dependência da constante cinética.

Tabela 8. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos nos experimentos com alginato de sódio 0,5% em 4°C.

Alginato de Sódio 0,5% em 4°C					
	Estágios	Parâmetros	Valor	Desvio Padrão	R ²
pH 4	Estágio 1	k	0,12709	4,00E-02	0,96293
		n	0,55821	1,40E-02	
	Estágio 2	k	1,47372	4,86E-02	0,98899
		n	1,92870	3,26E-02	
	Estágio 3	k	0,22016	7,02E-04	0,99183
		n	0,28580	3,56E-04	
Estágio 1-3	k	0,18804	3,41E-03	0,89362	
	n	0,36711	1,72E-03		
pH 7	Estágio 1	k	0,17673	2,87E-02	0,98718
		n	0,77084	1,05E-02	
	Estágio 2	k	1,38098	4,13E-02	0,98878
		n	2,03264	3,09E-02	
	Estágio 3	k	0,24939	1,46E-03	0,98722
		n	0,47262	7,40E-04	
Estágio 1-3	k	0,21470	3,28E-03	0,95315	
	n	0,54974	1,66E-03		
pH 10	Estágio 1	k	0,18321	5,02E-02	0,98550

Alginato de Sódio 0,5% em 4°C				
Estágios	Parâmetros	Valor	Desvio Padrão	R ²
Estágio 2	n	0,76538	1,53E-02	0,99802
	k	2,44242	3,21E-02	
	n	1,87781	1,64E-02	
Estágio 3	k	0,21895	1,54E-03	0,98720
	n	0,50120	7,82E-04	
Estágio 1-3	k	0,20216	2,55E-03	0,97043
	n	0,54293	1,29E-03	

* n é o expoente de Avrami e k é uma dependência da constante cinética.

Tabela 9. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos nos experimentos com alginato de sódio 1,0 % em 4°C.

Alginato de Sódio 1,0% em 4°C				
Estágios	Parâmetros	Valor	Desvio Padrão	R ²
Estágio 1	k	0,13936	2,98E-02	0,96998
	n	0,89775	1,37E-02	
Estágio 2	k	0,73911	2,91E-02	0,98040
	n	2,21947	3,78E-02	
pH 7 Estágio 3	k	0,30227	1,56E-03	0,99128
	n	0,62631	1,43E-03	
Estágio 4	k	0,64698	1,40E-03	0,93321
	n	0,13501	6,11E-04	
Estágio 1-4	k	0,24057	7,18E-03	0,83648
	n	0,60322	3,63E-03	
Estágio 1	k	0,08406	1,50E-02	0,97384
	n	0,48495	6,89E-03	
Estágio 2	k	1,11829	3,89E-02	0,98156
	n	2,90242	4,97E-02	
pH 10 Estágio 3	k	0,32150	1,04E-03	0,99587
	n	0,64781	1,18E-03	
Estágio 4	k	0,70564	6,73E-04	0,94360
	n	0,07801	3,03E-04	
Estágio 1-4	k	0,27010	7,09E-03	0,80390
	n	0,53354	3,59E-03	

* n é o expoente de Avrami e k é uma dependência da constante cinética.

As Tabelas 7-9 apontam que os valores do expoente n estão dentro do intervalo de 0 a 1,68 para as soluções de alginato de sódio 0,1%, 0 a 2,45 para as soluções de alginato de sódio 0,5%, e 0 a 2,91 no caso das soluções de alginato de sódio 1,0%. Segundo Rios (2007) [84], em alguns casos, pode-se atribuir significados mais precisos a valores de n e k , relacionados a conceitos de nucleação e crescimento. Embora o expoente n não possa ser usado para identificar precisamente o mecanismo de nucleação, ele pode ser usado como um indicador das condições

de nucleação e crescimento que estão ocorrendo [96], [97]. Para transformações com crescimento controlado por difusão, os valores de $n=1$ indicam que a nucleação ocorre na superfície e os valores de $n=2$ e $n=3$ indicam crescimento unidimensional e crescimento bidimensional, respectivamente [85], [86]. O ajuste do modelo pode ser avaliado pelo erro absoluto médio percentual (Equação 7) apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Erro absoluto médio percentual (MAPE).

Concentração	pH	MAPE (%)						
		Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3	Estágio 4	Estágio 1-2	Estágio 1-3	Estágio 1-4
0,1%	4	-0,47	-318,48	-	-	-1,10	-	-
	7	-109,58	-249,26	-2,17	-	-	-0,57	-
	10	-102,29	-167,37	-2,77	-	-	-0,81	-
0,5%	4	4,48	-211,10	-3,56	-	-	-0,85	-
	7	-12,38	-122,55	-3,30	-	-	-0,62	-
	10	-20,53	-145,73	-1,60	-	-	-0,43	-
1%	7	3,28	-79,97	-21,56	-74,77	-	-	-3,17
	10	62,25	-82,88	-26,20	-49,39	-	-	-2,80

As Figuras 73 a 75 apresentam uma comparação entre os dados experimentais e os valores obtidos através do modelo de JMAK para a fração transformada de hidrato. Foi observado que os experimentos com o alginato de sódio na concentração de 0,5% em massa apresentaram boa aderência do modelo aos dados experimentais por aproximadamente 10h de experimento (Figura 74). Após esse tempo, nota-se uma queda causada pela estabilização do consumo de metano, a qual não pode ser prevista pelo modelo. Para a concentração de 1,0%, essa queda no consumo de metano é observada após 3 h de experimento, causando o não ajuste do sistema ao modelo (Figura 75). Por sua vez, para a concentração de 0,1% esse patamar bem definido de estabilidade não foi observado nas 15h de experimento (Figura 73).

Figura 73 – Fração de hidrato de gás formada para a solução aquosa de alginato de sódio nas concentrações de 0,1%.

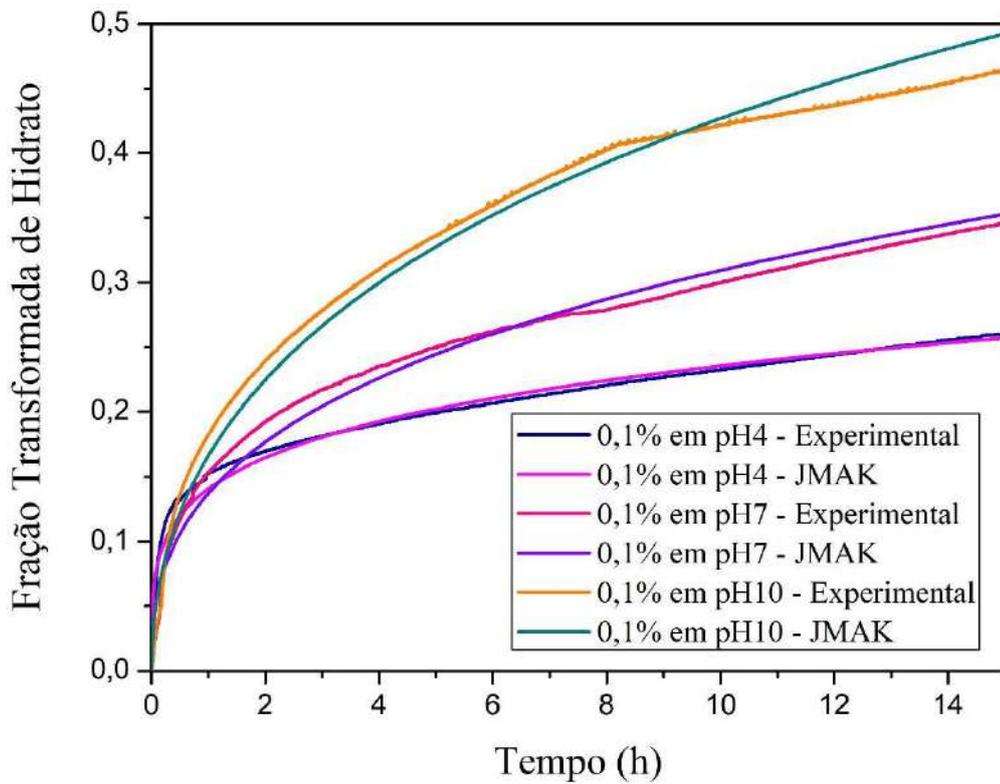


Figura 74 – Fração de hidrato de gás formada para a solução aquosa de alginato de sódio nas concentrações de 0,5%.

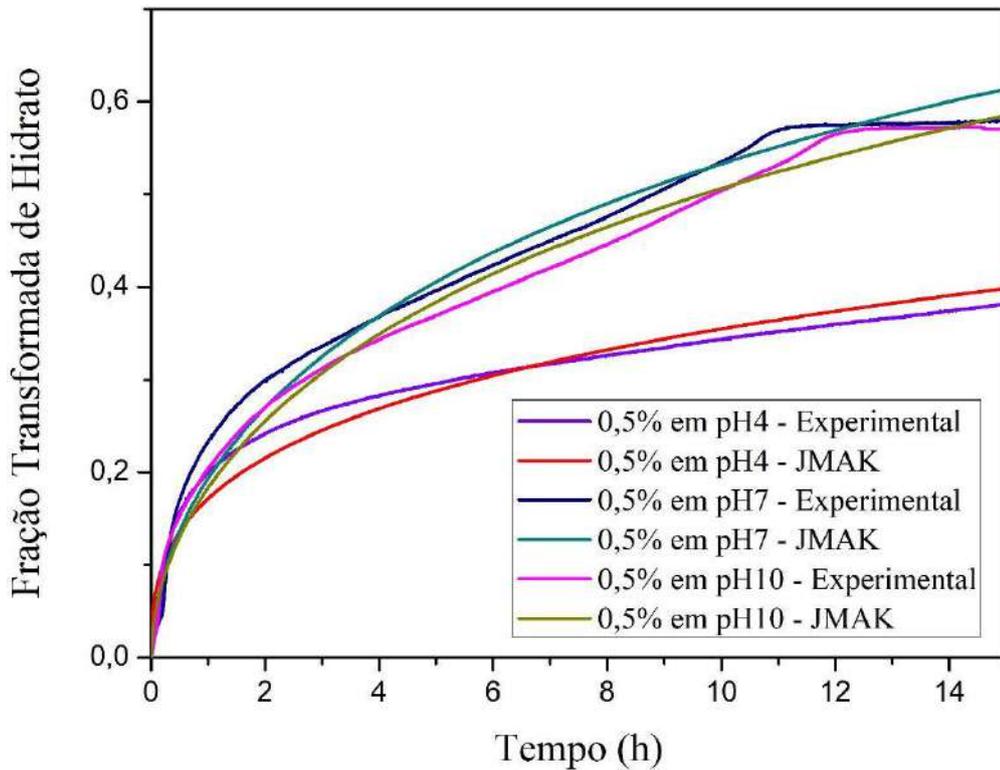
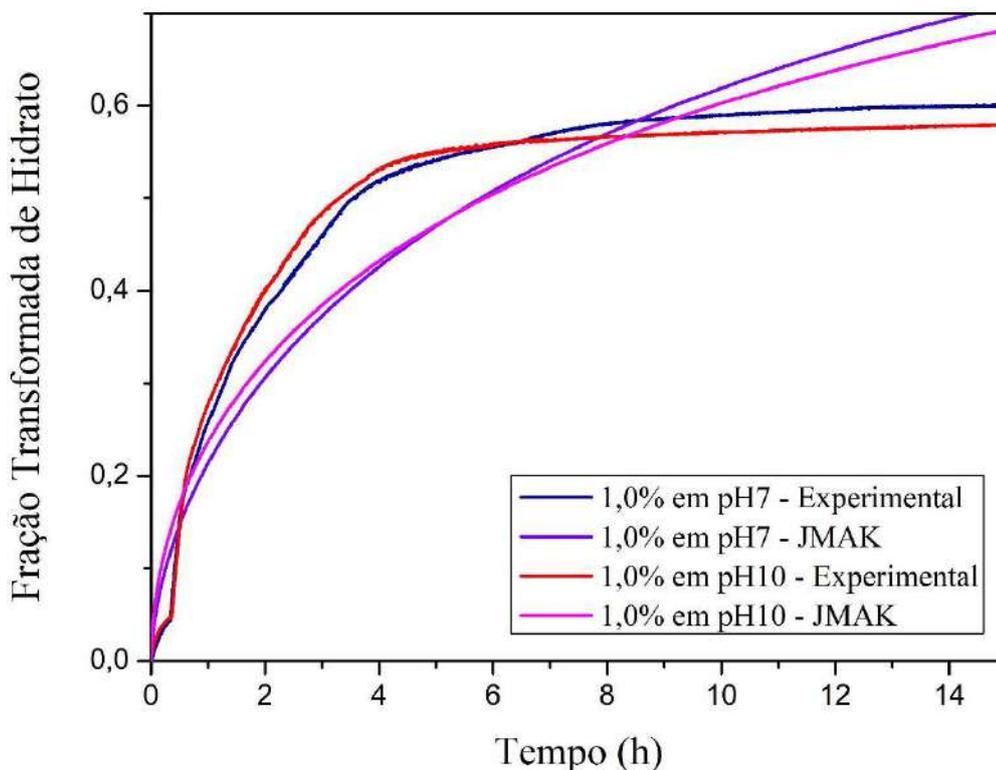


Figura 75 – Fração de hidrato de gás formada para a solução aquosa de alginato de sódio nas concentrações de 1,0%.



De acordo com os experimentos realizados (Figuras 73-75), foi possível determinar que quanto maior a concentração do polímero alginato de sódio, mais rápido este patamar de estabilidade será atingido. Desta forma, para o sistema com concentração de 0,1% de alginato de sódio espera-se que a estabilização do consumo de metano e por sua vez, a estabilização da fração de hidrato transformada, seja atingida em um número de horas superior aos sistemas com concentração de 0,5% e 1,0% de alginato de sódio.

5.2.3. Polímeros sintéticos PAA e PDADMAC

As curvas de consumo de gás obtidas para os experimentos conduzidos com soluções aquosas de PAA (2k e 100k) e PDADMAC também foram ajustadas ao modelo de JMAK. Ao analisar o crescimento dos cristais de hidratos, durante os experimentos com soluções de pectina, observou-se três estágios bem definidos. No entanto, para os experimentos com os polímeros sintéticos PAA e PDADMAC, no tempo estudado, o número de estágios observados oscilou entre 2 e 4 estágios bem definidos (Figuras 76 a 81). Foi observado também que os experimentos conduzidos com os polímeros PAA_{2k} e PDADMAC apresentaram aumento no

número de estágios quando tiveram seu pH ajustado para 10,0, o que mostra uma possível perturbação da cinética de crescimento devido ao ajuste do mesmo.

Figura 76 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% PAA_{2k} sem ajuste de pH na temperatura de 4°C.

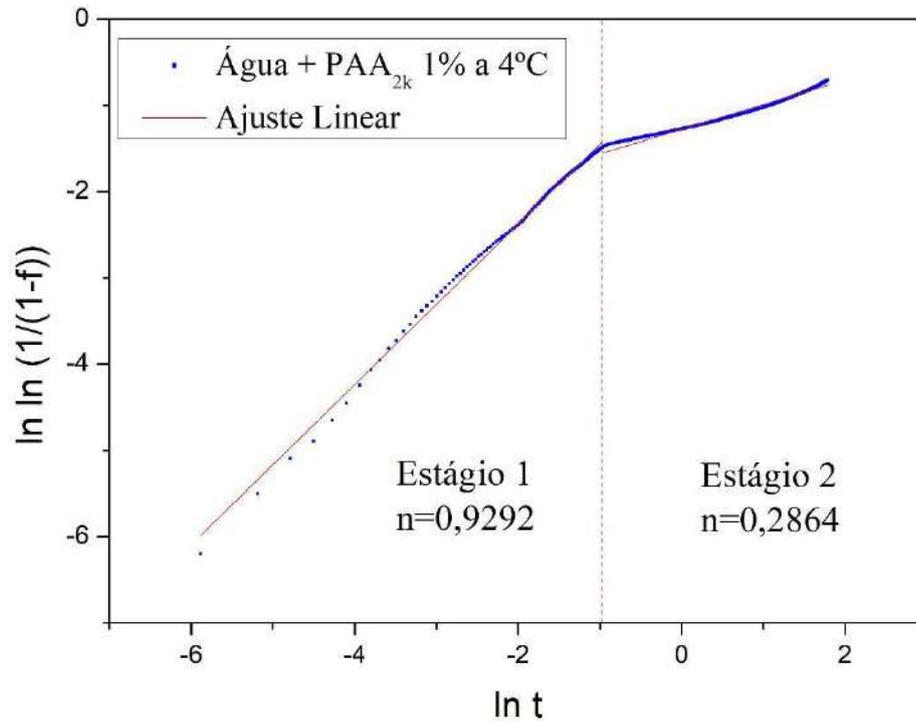


Figura 77 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PAA_{2k} em pH 10 na temperatura de 4°C.

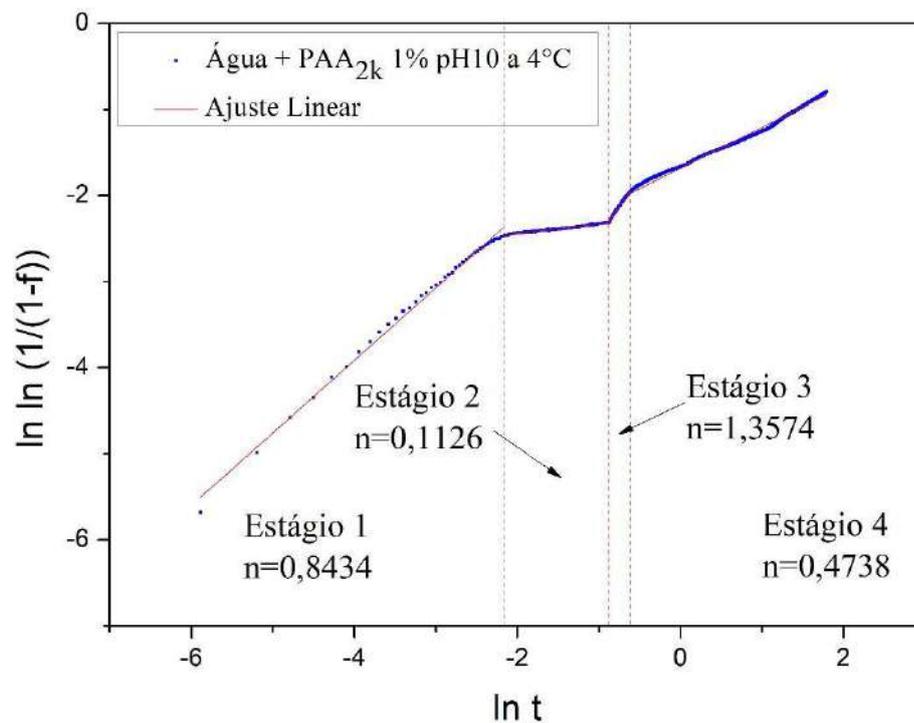


Figura 78 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PAA_{100k} sem ajuste de pH na temperatura de 4°C.

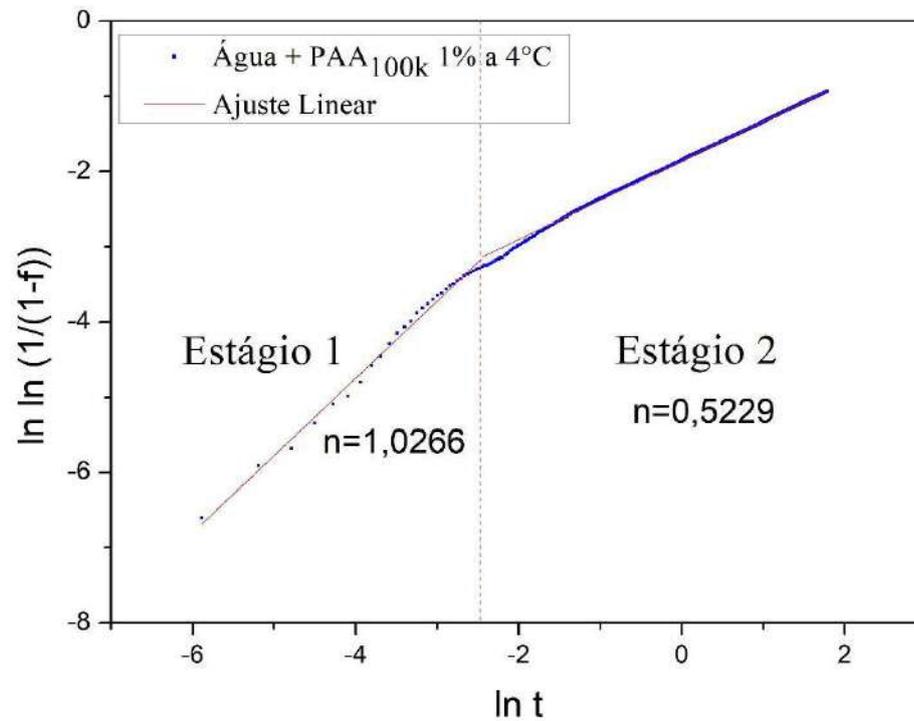


Figura 79 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PAA_{100k} em pH 10 na temperatura de 4°C.

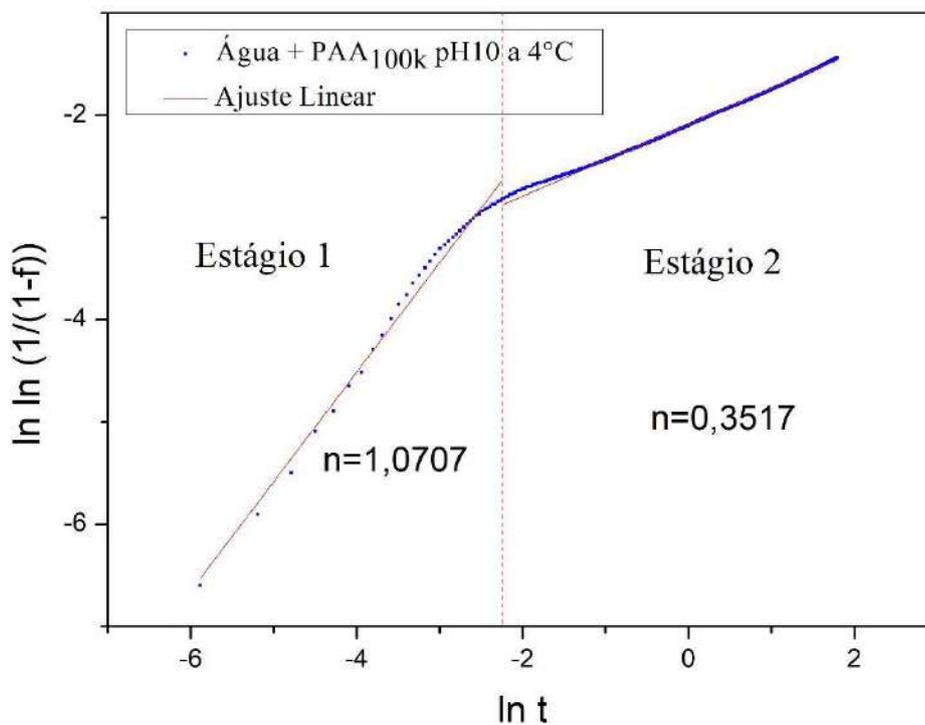


Figura 80 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PDADMAC sem ajuste de pH na temperatura de 4°C.

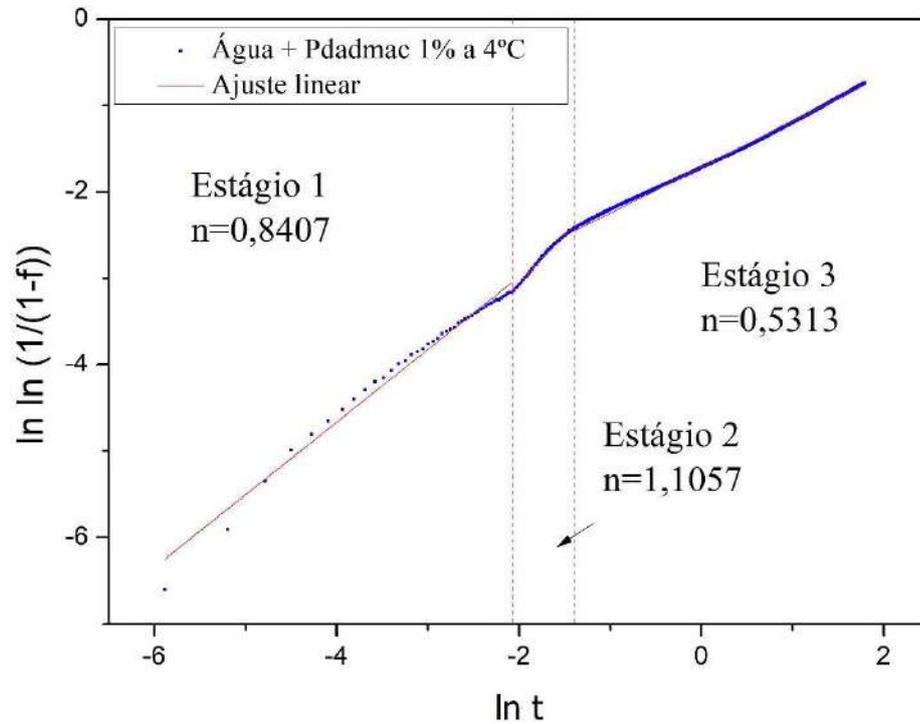
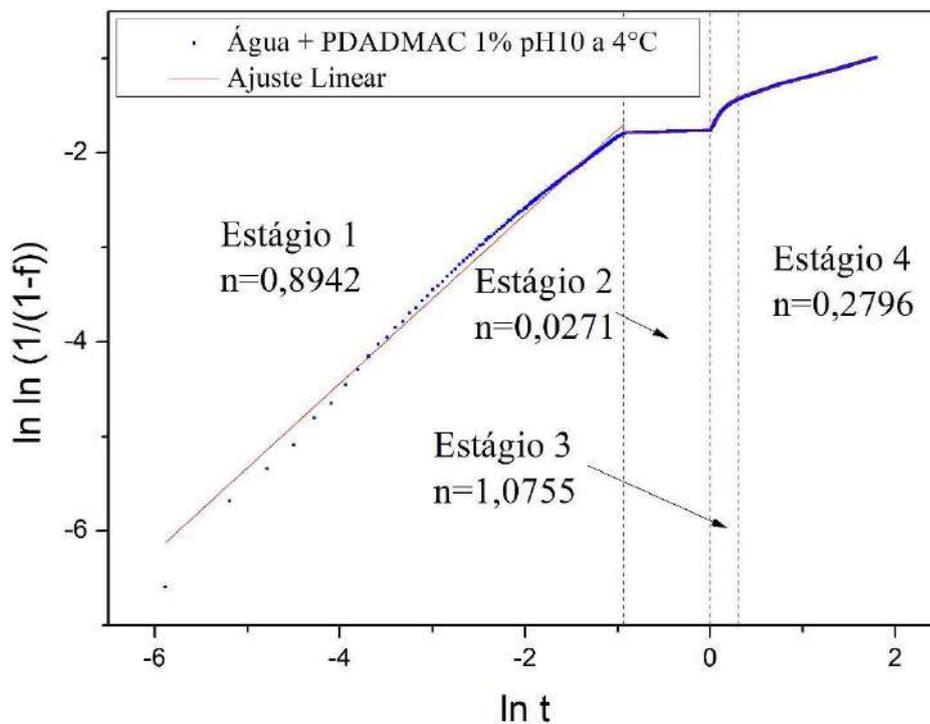


Figura 81 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a solução aquosa de 1,0% de PDADMAC em pH 10 na temperatura de 4°C.



Os parâmetros k e n da equação de JMAK (Equação 4) foram obtidos através de regressão e estão resumidos na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos.

	Estágios	Parâmetros	Valor	Desvio Padrão	R ²
PAA 2k 1% sem ajuste de pH	1	k	0,5964	1,09E-02	0,99602
		n	0,9293	5,04E-03	
	2	k	0,2796	1,15E-03	0,97755
		n	0,2865	9,65E-04	
	1-2	k	0,2458	4,22E-03	0,87552
		n	0,4095	3,32E-03	
PAA 2k 1% pH 10	1	k	0,5832	3,07E-02	0,99493
		n	0,8434	9,51E-03	
	2	k	0,1092	2,05E-03	0,98347
		n	0,1127	1,42E-03	
	3	k	0,3309	1,02E-02	0,99540
		n	1,3574	1,35E-02	
	4	k	0,1863	1,21E-03	0,99107
		n	0,4736	1,01E-03	
	1-4	k	0,1842	1,67E-03	0,98426
		n	0,4837	1,32E-03	
PAA 100k 1% sem ajuste de pH	1	k	0,5259	5,55E-02	0,99276
		n	1,0266	1,60E-02	
	2	k	0,1560	4,28E-04	0,99903
		n	0,5229	3,54E-04	
	1-2	k	0,1507	1,94E-03	0,98404
		n	0,5570	1,53E-03	
PAA 100k 1% pH 10	1	k	0,7939	6,41E-02	0,98789
		n	1,0707	1,95E-02	
	2	k	0,1238	4,11E-04	0,99801
		n	0,3517	3,41E-04	
	1-2	k	0,1191	2,56E-03	0,94588
		n	0,3915	2,02E-03	
PDADMAC 1% sem ajuste de pH	1	k	0,2724	5,10E-02	0,98386
		n	0,8407	1,62E-02	
	2	k	0,4308	2,58E-02	0,99166
		n	1,1057	1,51E-02	
	3	k	0,1802	5,91E-04	0,99819
		n	0,5313	4,98E-04	
1-3	k	0,1706	1,99E-03	0,98477	
	n	0,5838	1,56E-03		
PDADMAC 1% pH 10	1	k	0,4229	1,51E-02	0,99121
		n	0,8942	7,09E-03	
	2	k	0,1717	2,18E-04	0,94150
		n	0,0271	4,59E-04	
	3	k	0,1792	4,01E-03	0,94828
		n	1,0755	2,28E-02	
	4	k	0,2245	3,96E-04	0,99798
		n	0,2796	3,07E-04	
	1-4	k	0,1871	3,72E-03	0,91131

Estágios	Parâmetros	Valor	Desvio Padrão	R ²
	n	0,4359	2,93E-03	

* n é o expoente de Avrami e k é uma dependência da constante cinética.

Através da Tabela 11 é possível inferir que os valores do expoente n estão dentro do intervalo de 0 a 1,36. Assim como nos parâmetros encontrados para a pectina, os valores de n assumiram, em alguns casos, valores não inteiros devido ao fato de que a nucleação de hidratos de gás pode estar entre completamente instantânea e completamente esporádica. O bom ajuste desses parâmetros é demonstrado pelo desvio apresentado na Tabela 11 e pelo erro absoluto médio percentual (Equação 7) apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Erro absoluto médio percentual (MAPE).

		Estágio 1-3	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3	Estágio 4
PAA2k	pH sem ajuste	-1,5185	-128,5550	-7,0660	15,7006	-
	pH 10	-0,1977	-167,2010	47,7205	-141,3610	-0,5561
PAA100k	pH sem ajuste	-0,2487	-198,8458	-1,1345	-	-
	pH 10	-0,6979	-392,5427	-1,7540	-	-
PDADMAC	pH sem ajuste	-0,2180	-68,7547	-145,9343	-1,8356	-
	pH 10	-1,1669	-136,5960	13,8487	-54,7184	-10,1882

A fração de hidrato transformada ao longo do tempo foi estimada utilizando os parâmetros do modelo de JMAK (n e k) definidos ao considerar todos os estágios dos experimentos (tempo total de experimento) com soluções aquosas de PAA (2k e 100k) e PDADMAC. As Figuras 82 a 84 demonstram o bom ajuste do modelo de Avrami sugerido à fração de hidrato formada obtida através dos experimentos com soluções aquosas de PAA (2k e 100k) e PDADMAC.

Figura 82 – Fração de hidrato de gás formada em concentração de 1,0% de PAA_{2k} em 4°C.

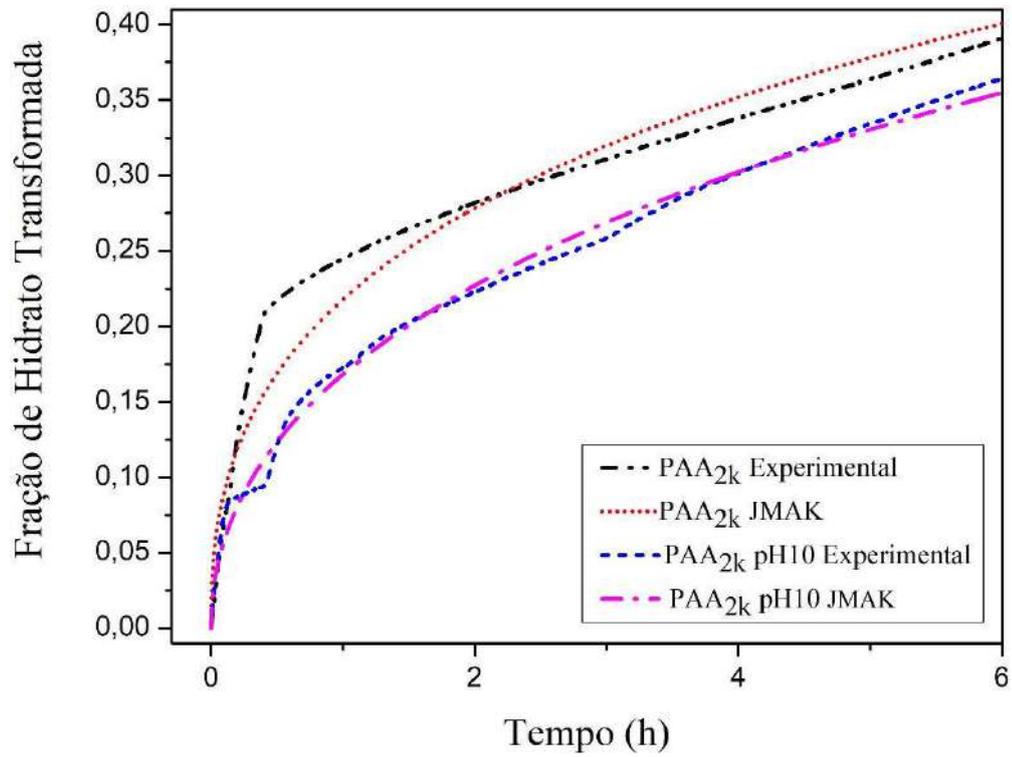


Figura 83 – Fração de hidrato formada em concentração de 1,0% de PAA_{100k} em 4°C.

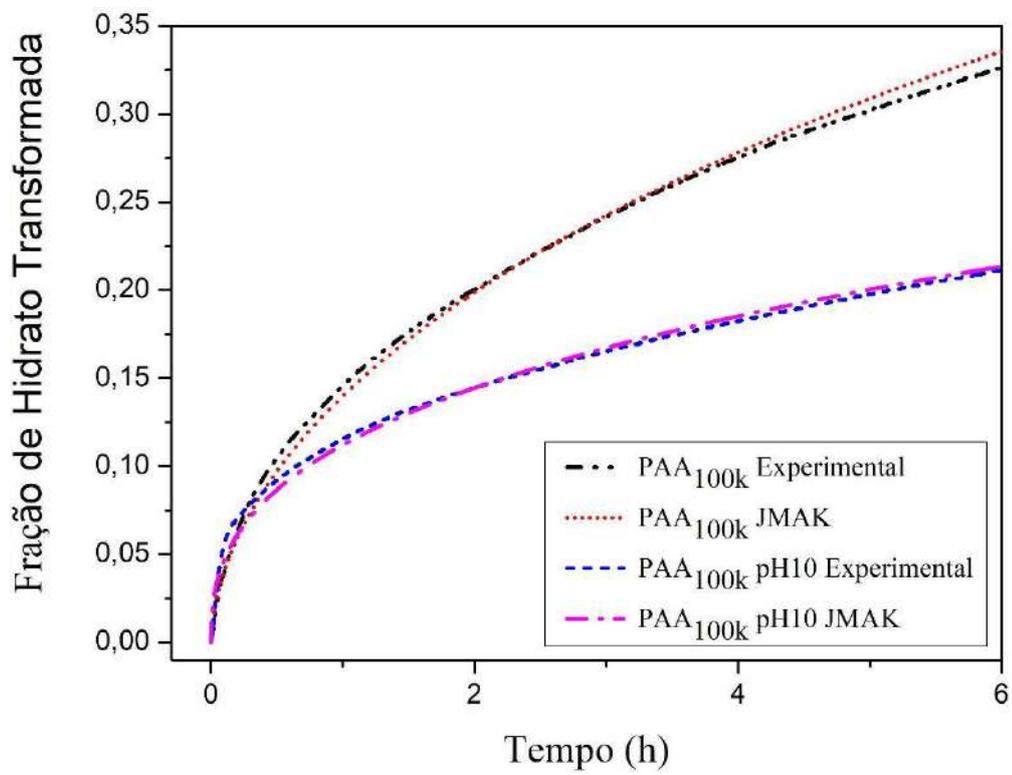
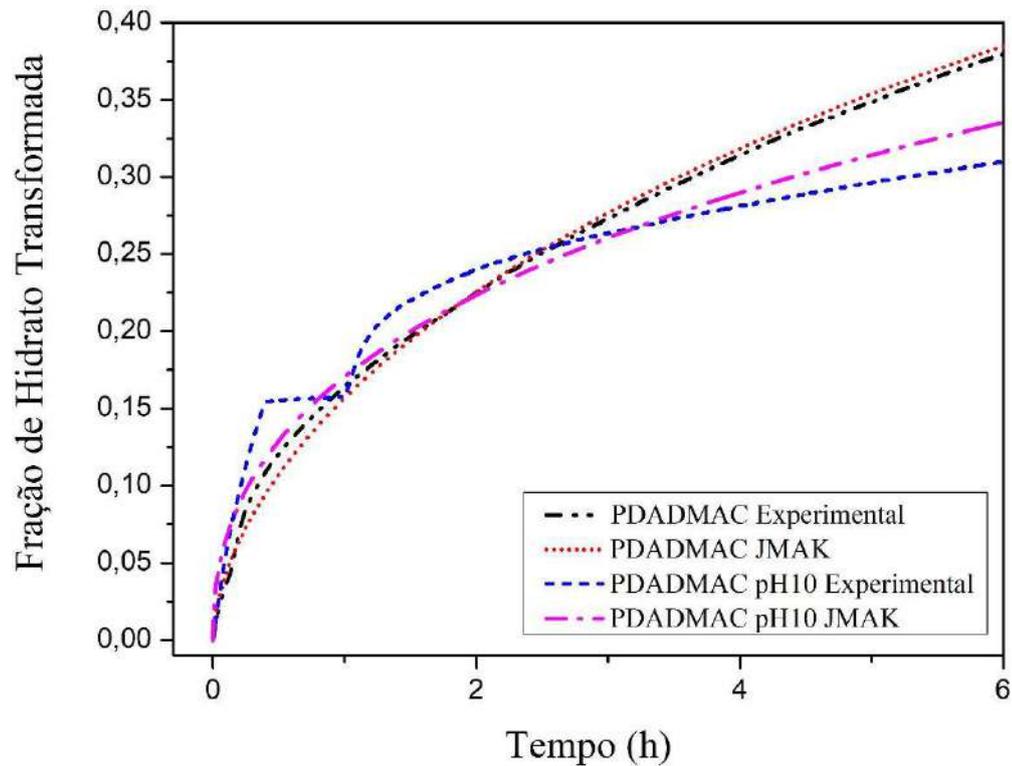


Figura 84 – Fração de hidrato formada em concentração de 1,0% de PDADMAC em 4°C



O bom ajuste reportado neste trabalho e na bibliografia citada anteriormente [29]–[31] reforça a utilidade do modelo de JMAK na predição da fração de hidrato formada ao longo do tempo.

5.2.4. Misturas PAA_{2k} e PDADMAC

5.2.4.1. Experimentos Z-/+

O crescimento dos cristais de hidrato, durante os experimentos com as misturas de PAA_{2k} em PDADMAC, foi analisado através do modelo de JMAK. Observou-se três estágios bem definidos os experimentos nas razões molares Z-/+ = 0,5 e Z-/+ = 1,0 (Figuras 85-87) e dois estágios para a razão molar Z-/+ = 1,5 (Figura 88).

Figura 85 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PAA 2k em PDADMAC na razão molar $Z_{-/+} = 0,5$.

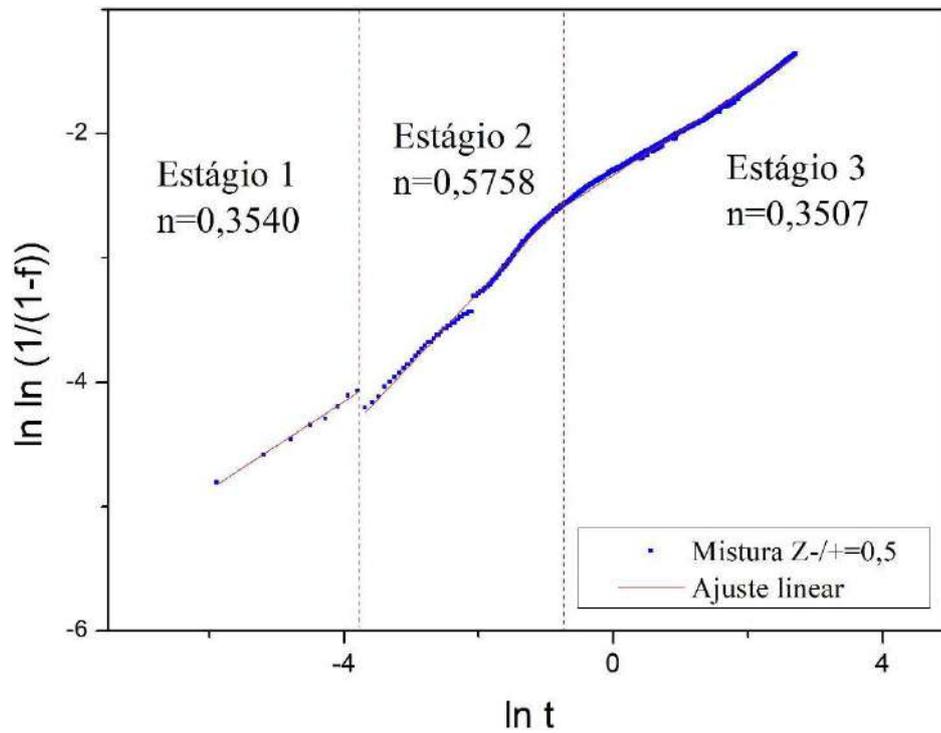


Figura 86 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PAA_{2k} em PDADMAC na razão molar $Z_{-/+} = 1,0$.

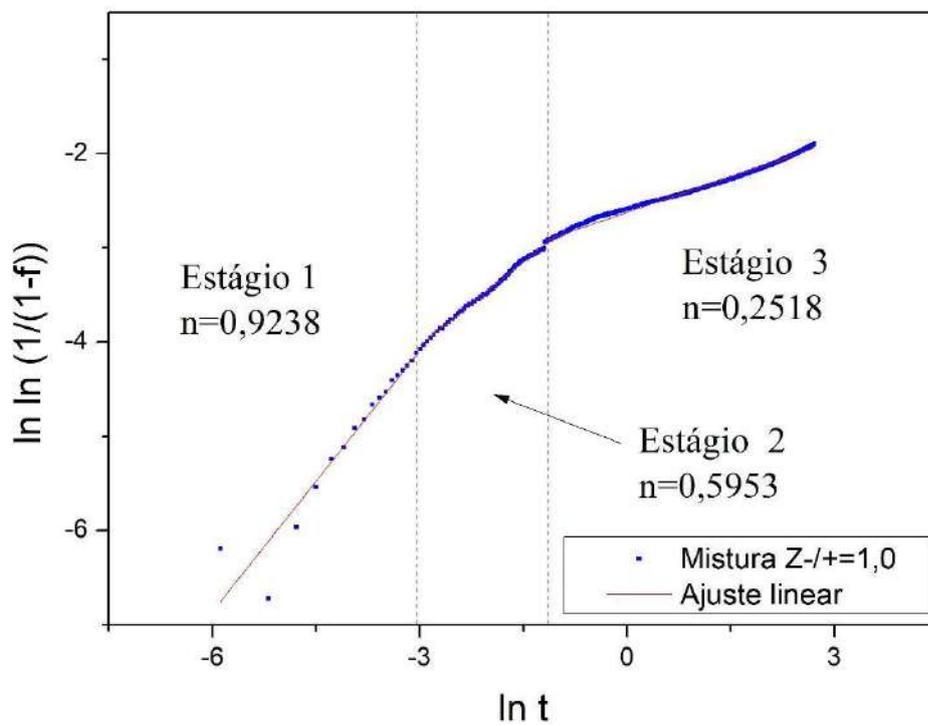


Figura 87 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PAA_{2k} em PDADMAC na razão molar Z-/+=1,0 (NaCl 3,5%).

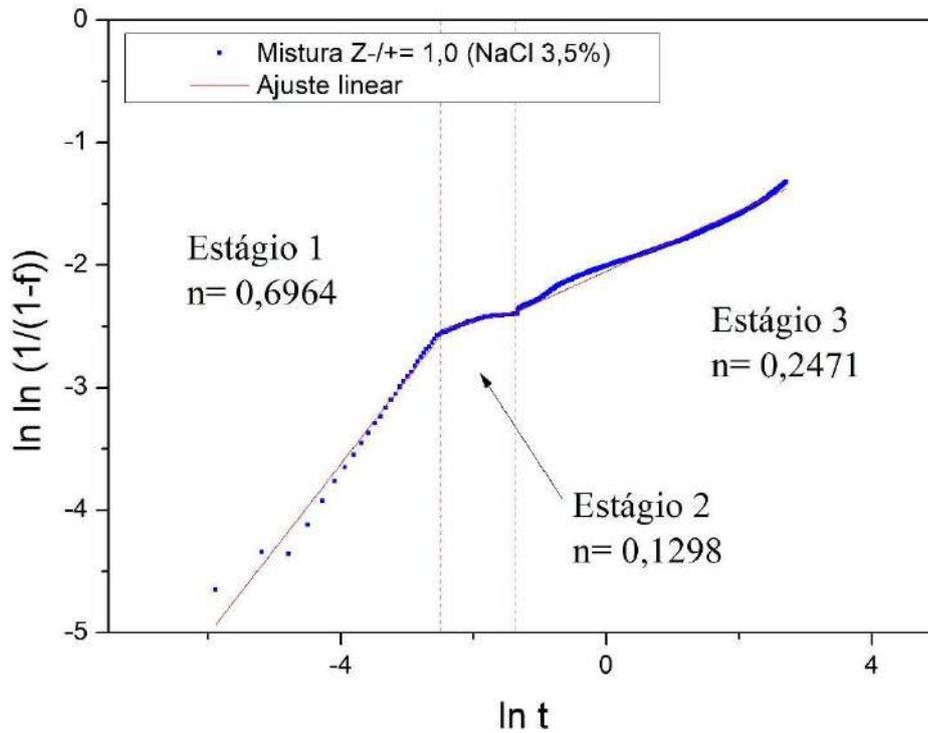
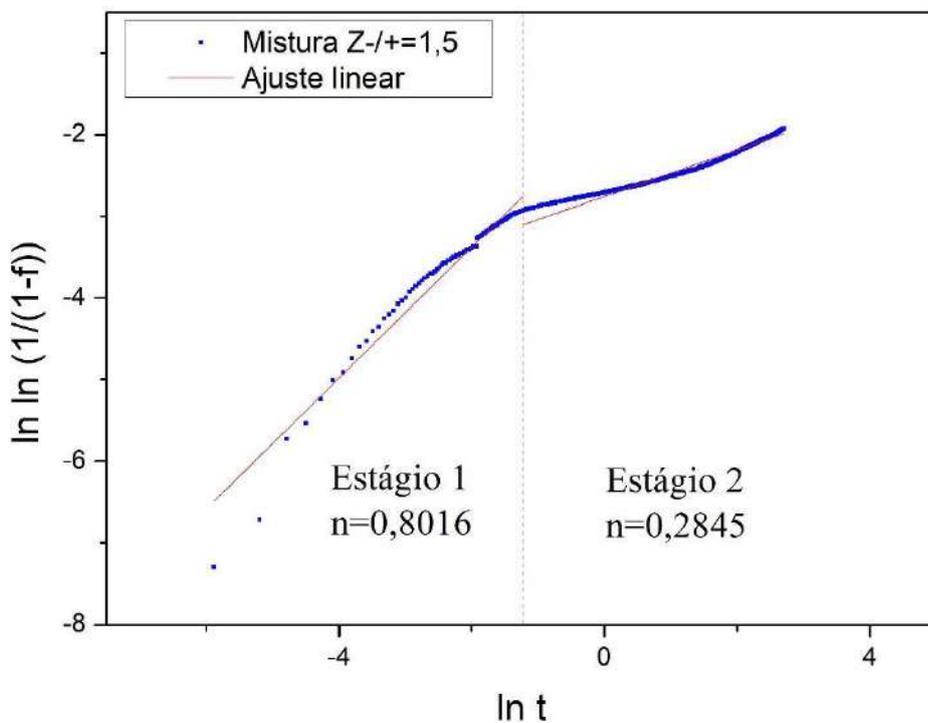


Figura 88 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PAA 2k em PDADMAC na razão molar Z-/+= 1,5.



Os parâmetros k e n do modelo de JMAK (Equação 4) foram obtidos através de regressão e estão resumidos na Tabela 13.

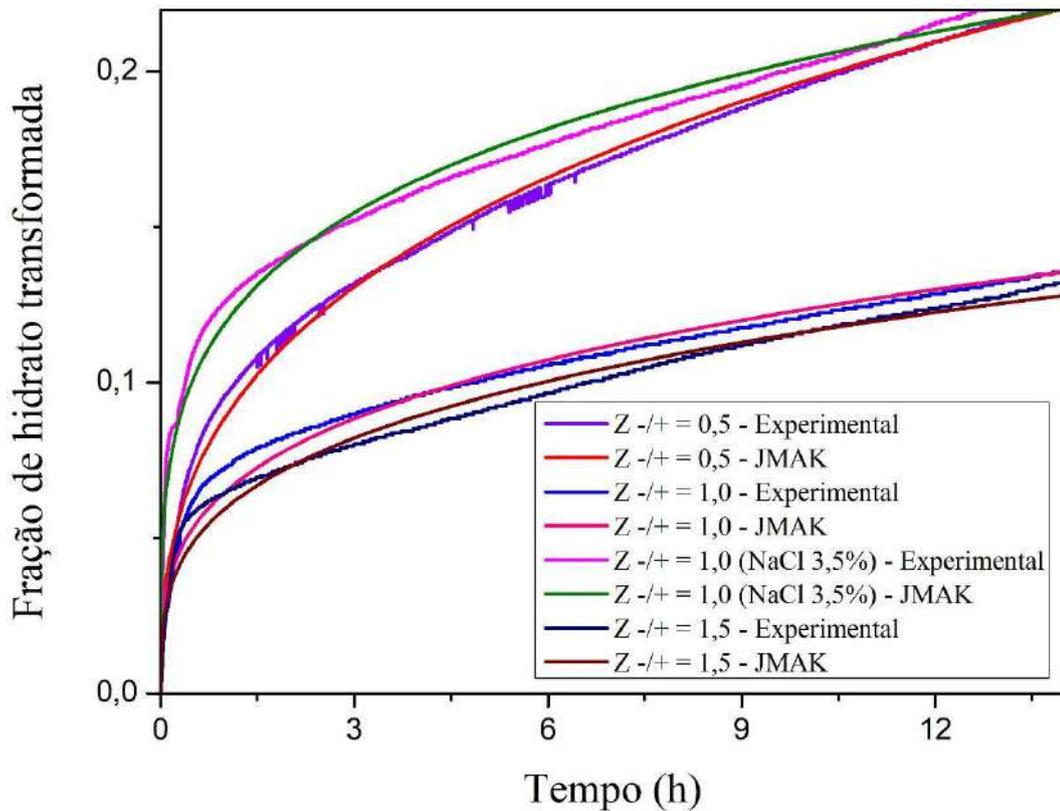
Tabela 13. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos.

PAA 2k em PDADMAC 1%					
	Estágios	Parâmetros	Valor	Desvio Padrão	R²
Z-/+=0,5	1	k	0,06457	5,96E-02	0,99074
		n	0,35400	1,29E-02	
	2	k	0,11966	4,69E-03	0,99637
		n	0,57582	2,71E-03	
	3	k	0,09712	6,67E-04	0,99520
		n	0,35069	3,37E-04	
1-3	k	0,09302	1,06E-03	0,98892	
	n	0,37292	5,37E-04		
Z-/+=1,0	1	k	0,26762	2,80E-01	0,91482
		n	0,92375	7,03E-02	
	2	k	0,10489	7,35E-03	0,99606
		n	0,59529	3,88E-03	
	3	k	0,07263	7,22E-04	0,98893
		n	0,25184	3,66E-04	
1-3	k	0,06695	2,23E-03	0,92662	
	n	0,29441	1,13E-03		
Z-/+=1,5	1	k	0,17014	3,90E-02	0,95852
		n	0,80161	1,64E-02	
	2	k	0,06364	1,41E-03	0,96762
		n	0,28449	7,15E-04	
	1-2	k	0,06126	2,22E-03	0,93162
		n	0,30506	1,12E-03	
Z-/+=1,5 (NaCl 3,5%)	1	k	0,43306	6,67E-02	0,97976
		n	0,69637	1,89E-02	
	2	k	0,11042	8,94E-03	0,91748
		n	0,12977	4,86E-03	
	3	k	0,12879	9,55E-04	0,97996
		n	0,24710	4,85E-04	
1-3	k	0,12687	1,27E-03	0,96677	
	n	0,25526	6,44E-04		

A Tabela 13 aponta que os valores do expoente n estão dentro do intervalo de 0 a 0,93, assumindo desta forma, valores não inteiros para todos os casos. Com base na faixa de valores obtidos para o expoente n pressupõe-se que a nucleação de hidratos de gás pode estar entre completamente instantânea e completamente esporádica. O baixo desvio padrão e o bom coeficiente de determinação (R^2), ambos apresentados na Tabela 13, demonstraram o bom

ajuste do modelo aos dados experimentais. O bom ajuste dos dados ao modelo pode ser observado também na Figura 89 que apresenta uma comparação entre os dados experimentais para a fração de hidrato de gás transformada e os valores obtidos pelo modelo.

Figura 89 – Fração de hidrato de gás transformada para as misturas de PAA_{2k} em PDADMAC.



5.2.4.2. Experimentos $Z_{+/-}$

Aplicou-se o modelo de JMAK aos experimentos de PDADMAC em PAA_{2k} na razões molares $Z_{+/-} = 0,67$ (Figura 90), $Z_{+/-} = 1,0$ (Figura 91) e $Z_{+/-} = 2,0$ (Figura 92) e foi observado dois estágios bem definidos para os experimentos nas três razões molares estudadas.

Figura 90 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PDADMAC em PAA_{2k} na razão molar $Z_{+/-} = 0,67$.

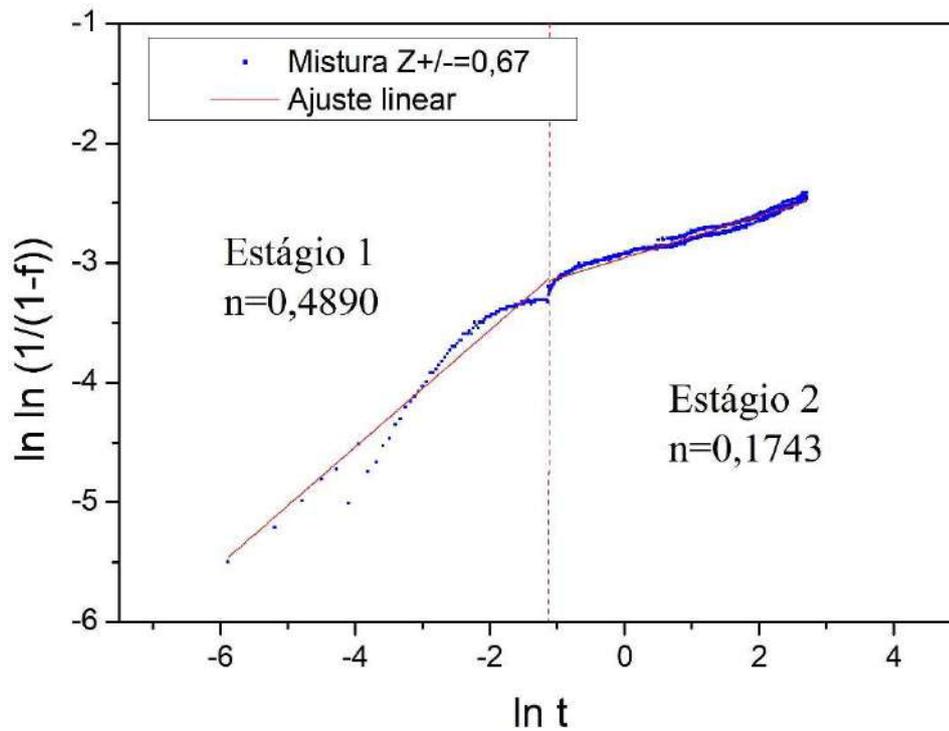


Figura 91 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PDADMAC em PAA_{2k} na razão molar $Z_{+/-} = 1,0$.

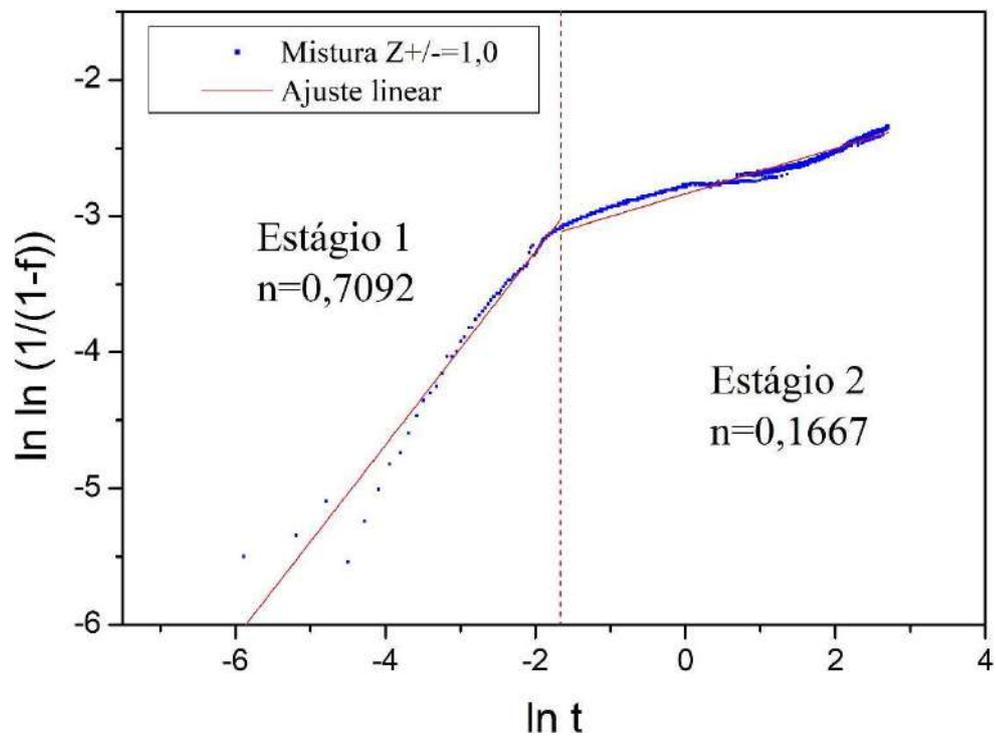
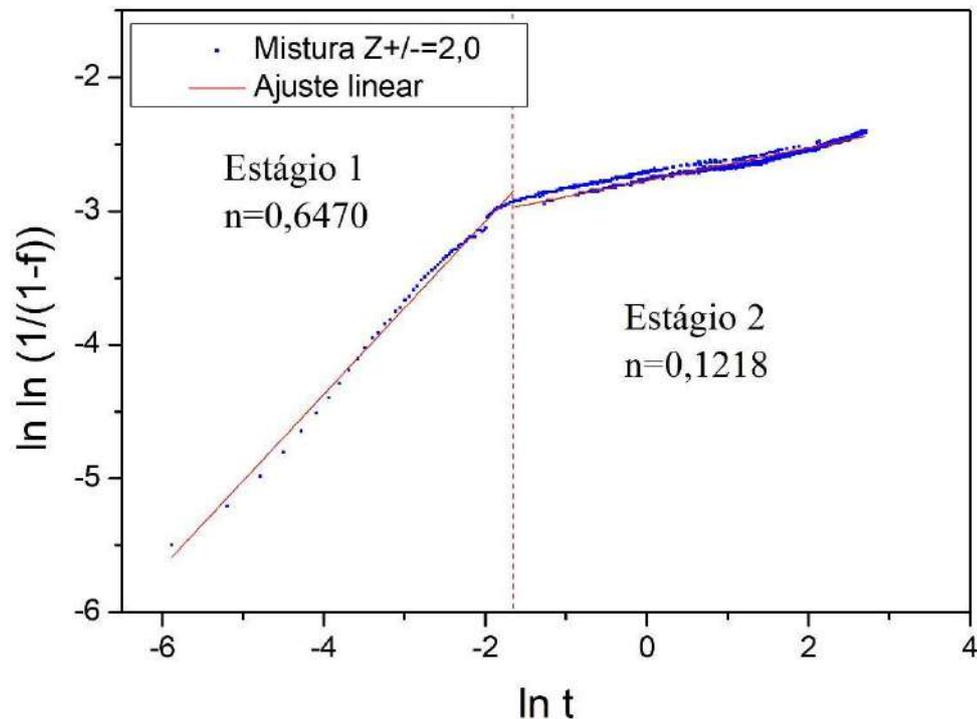


Figura 92 – Estágios do crescimento dos cristais de hidrato de gás para a mistura de PDADMAC em PAA_{2k} na razão molar Z_{+/-} = 2,0.



Os parâmetros k e n do modelo de JMAK (Equação 4) estão resumidos na Tabela 14.

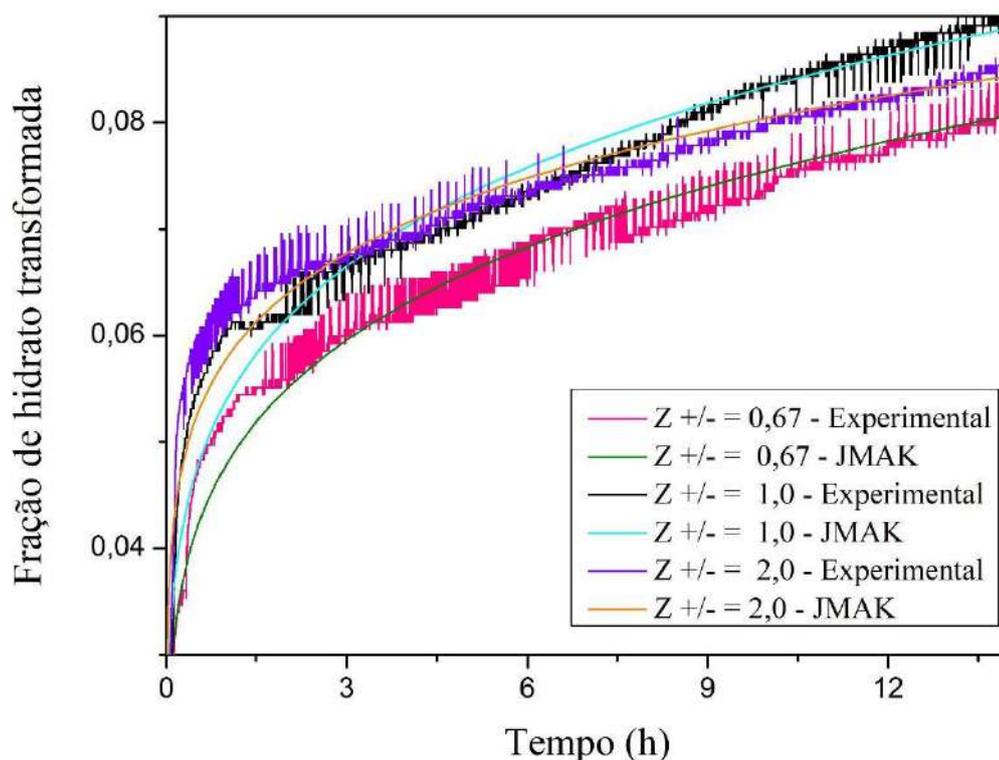
Tabela 14. Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação dos hidratos.

PDADMAC em PAA _{2k} 1%					
	Estágios	Parâmetros	Valor	Desvio	R ²
Z_{+/-} = 0,67	1	k	0,0754	2,52E-02	0,94453
		n	0,4890	1,10E-02	
	2	k	0,0520	9,15E-04	0,96384
		n	0,1743	4,65E-04	
	1-2	k	0,0491	1,65E-03	0,91720
		n	0,2041	8,35E-04	
Z_{+/-} = 1,0	1	k	0,1582	4,52E-02	0,96587
		n	0,7092	1,63E-02	
	2	k	0,0586	1,00E-03	0,95262
		n	0,1667	5,09E-04	
	1-2	k	0,0555	2,04E-03	0,87036
		n	0,1959	1,03E-03	
Z_{+/-} = 2,0	1	k	0,1685	1,81E-02	0,99307
		n	0,6470	6,55E-03	
	2	k	0,0627	7,56E-04	0,94953
		n	0,1218	3,85E-04	
	1-2	k	0,0596	1,83E-03	0,82595
		n	0,1485	9,27E-04	

* n é o expoente de Avrami e k é uma dependência da constante cinética.

A Tabela 14 aponta que os valores do expoente n para as misturas na razão molar $Z+/-$, assim como para as misturas na razão molar $Z-/+$, assumiram valores não inteiros para todos os casos, estando dentro do intervalo de 0 a 0,71. Desta forma, a nucleação de hidratos de gás também pode estar entre completamente instantânea e completamente esporádica. O bom ajuste do modelo pode ser comprovado pelo baixo desvio padrão e o bom coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 14) e observado através da Figura 93 que exibe comparação entre os dados experimentais para a fração de hidrato transformada e os valores obtidos pelo modelo.

Figura 93 – Fração de hidrato formada para as misturas de PDADMAC em PAA_{2k}



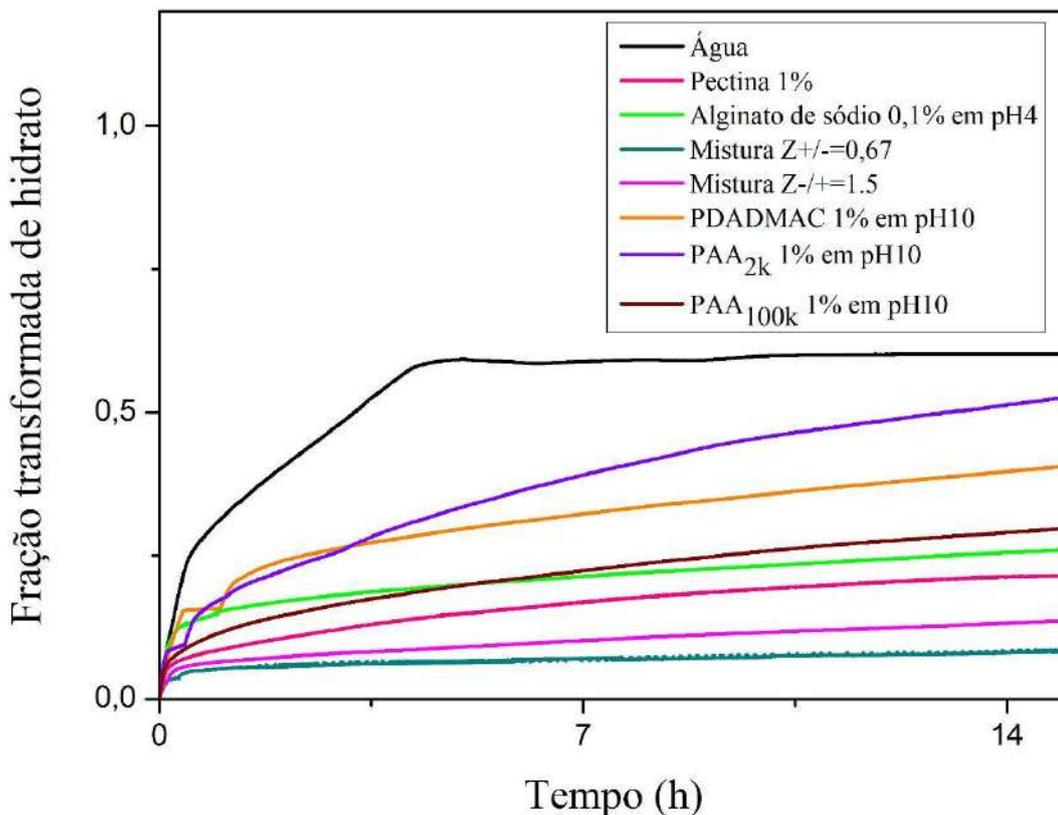
Contudo, pode-se dizer que os resultados apresentados para as misturas nas razões molares $Z-/+$ e $Z+/-$ demonstraram o bom ajuste do modelo de JMAK para predição da fração de hidrato de gás transformada ao longo do tempo nas condições estudadas.

5.2.5. Proposta de mecanismo geral

A Figura 94 mostra algumas curvas selecionadas, encontradas neste estudo para os polímeros estudados. É possível observar que as misturas de PDADMAC em PAA_{2k} ($Z=+/-$) e PAA_{2k} em PDADMAC ($Z=-/+$) apresentaram os melhores resultados com relação à inibição da formação de hidratos de gás, seguidas pelo polímero natural pectina. A solução de PAA_{2k} em

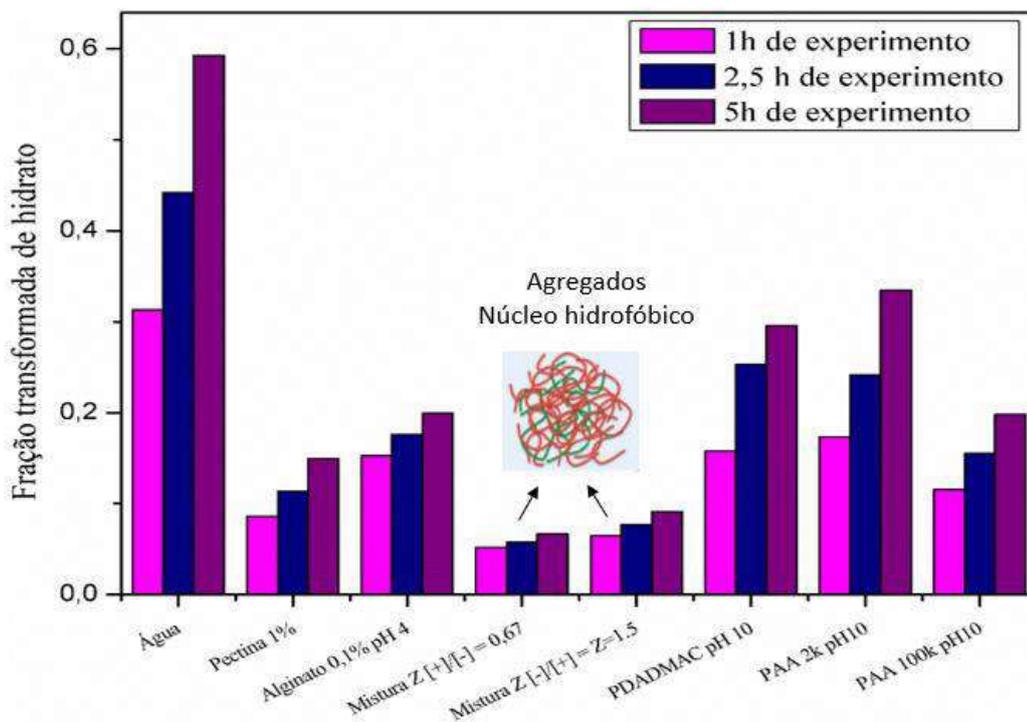
pH 10 demonstrou ser a menos eficiente comparada às demais. Isso indica que além do grau de protonação o tamanho da cadeia polimérica podem influenciar na inibição de hidrato.

Figura 94 – Comparação da fração de hidrato formada para os polímeros estudados.



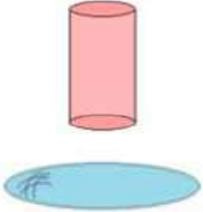
Na Figura 95 é possível observar um comparativo da fração transformada de hidrato após 1h, 2,5h e 5h de experimento para as curvas apresentadas na Figura 94. Vale mencionar que as misturas de PAA_{2k} e PDADMAC formam agregados com relativamente grandes tamanhos de partículas e com núcleos hidrofóbicos, ou seja, núcleos que não interagem com a água. Ambas características favorecem a perturbação do sistema e conseqüentemente, a diminuição da taxa de formação das estruturas cristalinas que encapsulam o gás na formação dos hidratos.

Figura 95 – Comparação da fração de hidrato formada para os polímeros estudados em diferentes tempos de experimento.



Com relação ao modelo JMAK, foi observada uma boa aderência do modelo aos dados experimentais, com excessão das curvas obtidas para as soluções de alginato de sódio na concentração de 1% devido ao comportamento deste sistema. Como dito anteriormente, pode-se dizer que o valor do expoente de Avrami (n) corresponde ao tipo de nucleação e também à dimensionalidade de crescimento dos cristais [85]. De forma geral, neste trabalho a grande maioria dos valores de n assumiram um valor não inteiro, devido ao fato de que em muitos casos a nucleação pode estar entre completamente instantânea e completamente esporádica [30]. Os maiores valores para o expoente n foram determinados nos experimentos com o polímero alginato de sódio, caracterizando nestes casos ($2 \leq n \leq 3$) um mecanismo de nucleação entre pré-determinado/heterogêneo e esporádico/homogêneo, além de uma morfologia de crescimento dos cristais bidimensional [84]–[86]. A Tabela 15 apresenta uma síntese da morfologia de crescimento dos cristais e do mecanismo de cristalização para os polímeros estudados, segundo os resultados encontrados.

Tabela 15. Síntese da morfologia de crescimento dos cristais e do mecanismo de cristalização para os polímeros estudados.

Polímero	Faixa de valores de n	Morfologia de crescimento dos cristais	Mecanismo de Cristalização
Pectina	0-1,3	unidimensional	cilindros 
Alginato de Sódio	0-2,91	unidimensional bidimensional	Cilindros/Discos 
PAA _{2k}	0-1,36	unidimensional	cilindros 
PAA _{100k}	0-1,08	unidimensional	cilindros 
PDADMAC	0-1,11	unidimensional	cilindros 
PAA _{2k} /PDADMAC	0-0,93	unidimensional	cilindros 
PDADMAC/PAA _{2k}	0-0,71	unidimensional	cilindros 

6. Conclusão

O presente trabalho apresentou um estudo sobre a formação de hidratos de gás metano e polímeros como inibidores de sua formação. Com base no estudo desenvolvido, foi possível compreender a cinética de formação dos hidratos de gás e os mecanismos de inibição de sua nucleação.

Os polímeros pectina, alginato de sódio, poli(ácido acrílico) e poli(cloreto) de dialildimetilamônio foram avaliados experimentalmente como possíveis inibidores cinéticos. Os resultados comprovaram que os experimentos realizados utilizando soluções aquosas com determinada concentração destes polímeros provocaram redução na taxa de formação de hidratos de gás em comparação aos experimentos realizados com água pura.

O polímero poli(ácido acrílico) teve sua ação inibitória analisada em duas massas molares (2k e 100k). A solução do polímero de massa molar 100k apresentou melhor poder inibitório.

A influência do pH também foi avaliada para os polímeros poli(ácido acrílico) e poli(cloreto) de dialildimetilamônio. Ambos os polímeros tiveram ação inibitória intensificada quando realizado o ajuste do pH das soluções para pH10,0. No entanto, no caso do alginato de sódio foi observado que as faixas de pH mais ácidas apresentaram melhor poder de inibição.

Entre os sistemas estudados, as misturas de poli(ácido acrílico) e poli(cloreto) de dialildimetilamônio apresentaram melhor efeito inibitório sob a formação de hidratos de gás. Essas misturas foram avaliadas em diferentes razões de carga, sendo que os melhores resultados foram encontrados para as razões de carga $Z_{+/-} = 0,67$ e $Z_{-/+} = 1,5$. As misturas nas razões de carga mencionadas possuem excesso de PAA_{2k}. Análises por espalhamento de luz dinâmico mostraram que o tamanho das partículas, expressos como $Z_{\text{médio}}$, nas razões de carga de melhor efeito inibitório são da ordem de 100 nm de diâmetro.

Os dados experimentais foram usados para calibrar os parâmetros do modelo de JMAK a fim de prever a fração de hidratos formados. O expoente de avrami “*n*” foi usado para explicar o mecanismo de nucleação e crescimento do hidrato. O modelo apresentou bom ajuste aos dados experimentais.

O estudo demonstrou que os polímeros pectina, alginato de sódio, poli(ácido acrílico) e poli(cloreto) de dialildimetilamônio podem ser boas alternativas de inibidores cinéticos e que a massa molar e o valor do pH da solução podem influenciar na eficácia da inibição. Além disso, o modelo de JMAK se mostrou bastante útil para prever a fração de hidrato de gás formada.

Referências bibliográficas

- [1] N. Daraboina, P. LINGA, J. Ripmeester, V. K. Walker, e P. Englezos, “The unusual growth behavior of methane/ethane/propane hydrate crystals in the presence of inhibitor at low pressure”, apresentado em 8th International Conference on Gas Hydrates, Beijing, China, 2014.
- [2] M. B. Oliveira, J. A. Castro, e A. J. Silva, “Formação de hidratos de gás em escoamento monofásico”, apresentado em VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande, 2010.
- [3] C. X. Machado, “A importância do hidrato de gás como fonte de energia alternativa e como possível agente das mudanças climáticas”, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2009.
- [4] A. T. Trueba *et al.*, “Inter-cage dynamics in structure I, II, and H fluoromethane hydrates as studied by NMR and molecular dynamics simulations”, *J. Chem. Phys.*, vol. 140, nº 21, 2014.
- [5] R. Gandara, F. A. Liguori, F. Casazza, M. G. Rodeguer, P. P. Maisonnave, e C. Bermann, “Aproveitamento energético do hidrato de metano”, apresentado em 10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, São Paulo, 2015.
- [6] M. B. Oliveira, “Estudo da formação de hidratos de gás”, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2009.
- [7] S. F. Serpa, “Estudo do comportamento termodinâmico e cinético de misturas água + MEG na presença de CO₂ e sais”, Universidade Tiradentes, Aracajú, 2015.
- [8] A. R. Andrade, “Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato”, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.
- [9] C. M. Perfeldt *et al.*, “Inhibition of Gas Hydrate Nucleation and Growth: Efficacy of an Antifreeze Protein from the Longhorn Beetle *Rhagium mordax*”, *Energy Fuels*, vol. 28, nº 6, p. 3666–3672, 2014.
- [10] N. Daraboina, P. LINGA, J. Ripmeester, V. K. Walker, e P. Englezos, “Natural Gas Hydrate Formation and Decomposition in the Presence of Kinetic Inhibitors. 2. Stirred Reactor Experiments”, *Energy Fuels*, vol. 25, nº 10, p. 4384–4391, 2011.
- [11] M. Wu, S. Wang, e H. Liu, “A study on inhibitors for the prevention of hydrate formation in gas transmission pipeline”, *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 16, nº 1, p. 81–85, 2007.
- [12] N. Daraboina, C. Malmos, e N. Von Solms, “Investigation of Kinetic Hydrate Inhibition Using a High Pressure Micro Differential Scanning Calorimeter”, *Energy Fuels*, vol. 27, nº 10, p. 5779–5786, 2013.
- [13] Y. Xu, M. Yang, e X. Yang, “Chitosan as green kinetic inhibitors for gas hydrate formation”, *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, nº 4, p. 431–435, 2010.
- [14] J. D. Lee, H. Wu, e P. Englezos, “Cationic starches as gas hydrate kinetic inhibitors”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, nº 23, p. 6548–6555, 2007.
- [15] J.-H. Sa, G.-H. Kwak, B. R. Lee, D.-H. Park, K. Han, e K.-H. Lee, “Hydrophobic amino acids as a new class of kinetic inhibitors for gas hydrate formation”, *Sci. Rep.*, vol. 3, 2013.
- [16] J.-H. Sa *et al.*, “Inhibition of methane and natural gas hydrate formation by altering the structure of water with amino acids”, *Sci. Rep.*, vol. 6, 2016.
- [17] S. Xu, S. Fan, S. Fang, X. Lang, Y. Wang, e J. Chen, “Pectin as an Extraordinary Natural Kinetic Hydrate Inhibitor”, *Sci. Rep.*, vol. 6, 2016.
- [18] M. Kelland, “History of the development of low dosage hydrate inhibitors”, *Energy Fuels*, vol. 20, nº 3, p. 825–847, 2006.

- [19] J. A. Ripmeester e S. Alavi, “Some current challenges in clathrate hydrate science: Nucleation, decomposition and the memory effect”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 20, n° 6, SI, p. 344–351, 2016.
- [20] P. Englezos, N. Kalogerakis, P. D. Dholabhai, e P. R. Bishnoi, “Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, p. 2647–2658, 1987.
- [21] S. Kar, H. Kakati, A. Mandal, e S. Laik, “Experimental and modeling study of kinetics for methane hydrate formation in a crude oil-in-water emulsion”, *Pet. Sci.*, vol. 13, n° 3, p. 489–495, 2016.
- [22] H. Pahlavanzadeh, S. Rezaei, M. Khanlarkhani, M. Manteghian, e A. H. Mohammadi, “Kinetic study of methane hydrate formation in the presence of copper nanoparticles and CTAB”, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 34, p. 803–810, 2016.
- [23] A. Rasoolzadeh, J. Javanmardi, A. Eslamimanesh, e A. H. Mohammadi, “Experimental study and modeling of methane hydrate formation induction time in the presence of ionic liquids”, *J. Mol. Liq.*, vol. 221, p. 149–155, 2016.
- [24] R. Martos-Villa, M. Francisco-Marquez, M. Pilar Mata, e C. Ignacio Sainz-Diaz, “Crystal structure, stability and spectroscopic properties of methane and CO₂ hydrates”, *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 44, p. 253–265, 2013.
- [25] S. A. Bagherzadeh, S. Alavi, J. Ripmeester, e P. Englezos, “Formation of methane nanobubbles during hydrate decomposition and their effect on hydrate growth”, *J. Chem. Phys.*, vol. 142, n° 21, 2015.
- [26] D. LiYing, G. ChunYu, Z. YueHong, H. XianFeng, e W. Hao, “Molecular dynamics simulation for surface melting and self-preservation effect of methane hydrate”, *Sci. China Ser. B-Chem.*, vol. 51, n° 7, p. 651–660, 2008.
- [27] H. Sharifi e P. Englezos, “Accelerated Hydrate Crystal Growth in the Presence of Low Dosage Additives Known as Kinetic Hydrate Inhibitors”, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, n° 2, p. 336–342, 2015.
- [28] M. B. Oliveira, A. J. Silva, e J. A. Castro, “Estudo termodinâmico da formação de hidratos de gás mediante a injeção de inibidores”, apresentado em V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Salvador, 2008.
- [29] A. Falenty, G. Genov, T. C. Hansen, W. F. Kuhs, e A. N. Salamatin, “Kinetics of CO₂ Hydrate Formation from Water Frost at Low Temperatures: Experimental Results and Theoretical Model”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 10, p. 4022–4032, 2011.
- [30] A. Kumar, D. Khatri, J. D. Lee, e R. Kumar, “Crystallization kinetics for carbon dioxide gas hydrate in fixed bed and stirred tank reactor”, *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 33, n° 6, p. 1922–1930, 2016.
- [31] J. Amtawong *et al.*, “Kinetics of Trifluoromethane Clathrate Hydrate Formation from CHF₃ Gas and Ice Particles”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, n° 38, p. 7089–7098, 2017.
- [32] A. Gundersen, “Evaluation of Methods for Drilling and Production of Hydrate Formations”, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega, 2013.
- [33] M. D. Max, A. Johnson, e W. P. Dillon, *Economic Geology of Natural Gas Hydrate*. Berlim, 2006.
- [34] X. Zhang *et al.*, “Theoretical studies on microstructures, stabilities and formation conditions of some sour gas in the type I, II, and H clathrate hydrates”, *J. Mol. Struct.*, vol. 1153, p. 292–298, 2018.
- [35] G. N. D. Dextre, “Desenvolvimento de um Modelo Numérico para a Simulação da Formação de Hidratos em Paredes de Tubulações”, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2017.
- [36] J. S. A. Sousa, *Produção de Petróleo I*. Salvador, 2009.

- [37] J. L. Peytavy, P. Glenat, e P. Bourg, “Kinetic Hydrate Inhibitors - Sensitivity Towards Pressure and Corrosion Inhibitors”, apresentado em International Petroleum Technology Conference, Dubai, Emirados Árabes, 2007.
- [38] M. B. Clennell, “Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira”, *Braz. J. Geophys.*, vol. 18, p. 397–410, 2000.
- [39] J. M. M. Baptista, “Análise da formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos”, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2007.
- [40] A. P. Ferreira e M. M. R. Saraiva, “Importância da Prevenção de Hidratos para o Processamento de Gás Natural”, Centro Universitário Augusto Motta, Rio de Janeiro, 2011.
- [41] P. G. Lafond, K. A. Olcott, E. D. Sloan, C. A. Koh, e A. K. Sum, “Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol”, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 48, p. 1–6, 2012.
- [42] J. J. Carrol, “Problem is the result of industry’s move to use higher pressures”, *Pipeline Gas J.*, vol. 230, p. 60, 2003.
- [43] S. Al-Adel, J. A. G. Dick, R. El-Ghafari, e P. Servio, “The effect of biological and polymeric inhibitors on methane gas hydrate growth kinetics”, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 267, nº 1, p. 92–98, 2008.
- [44] C. H. Steinbakk, “Hydrate inhibition and the environmental impact”, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega, 2012.
- [45] J. H. B. Amaral Filho, F. C. Façanha Junior, . Mata, C. Sardenha, A. P. L. Craig, e A. P. S. C. Santana, “A utilização do monoetilenoglicol como agente inibidor da formação de hidratos aplicados na indústria do petróleo”, *Cad. Grad. - Ciênc. Exatas E Tecnol.*, p. 145–154, 2014.
- [46] B. S. Renato, “Investigação dos efeitos do etanol no desempenho de inibidores cinéticos de hidratos”, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.
- [47] G. O. Philips e P. A. Willians, *Handbook of hydrocolloids*, 2 ed. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [48] M. T. Coelho, “PECTINA: Características e Aplicações em Alimentos”, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.
- [49] P. S. Monteiro e W. R. Macedo, “Enzimas e sua importância para a indústria de alimentosenzimas e sua importância para a indústria de alimentos”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos: sustentabilidade, desafio e inovação*, p. 155–175, 2017.
- [50] K. Zanella, “Extração da pectina da casca da laranjapera (*Citrus Sinensis* L. Osbeck) com solução diluída de ácido cítrico”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- [51] M. Akhtar, E. Dickinson, J. Mazoyer, e V. Langendorff, “Emulsion stabilizing properties of depolymerized pectin”, *Food Hydrocoll.*, vol. 16, nº 3, p. 249–256, 2002.
- [52] G. White, T. Katona, e J. Zodda, “The use of high-performance size exclusion chromatography (HPSEC) as a molecular weight screening technique for polygalacturonic acid for use in pharmaceutical applications”, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 20, nº 6, p. 905–912, 1999.
- [53] J. Bowers, *Food Theory and Applications*, 2 ed. Nova York, Estados Unidos: Macmillan Publishing Company, 1992.
- [54] S. k. kim, *Marine carbohydrates : fundamentals and applications, part B*, vol. 73. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2014.
- [55] J. G. Han, *Innovations in Food Packaging*. Oxford: Elsevier Academic Press, 2005.

- [56] P. E. Ramos *et al.*, “Effect of alginate molecular weight and M/G ratio in beads properties foreseeing the protection of probiotics”, *Food Hydrocoll.*, vol. 77, p. 8–16, 2018.
- [57] B. H. A. Rehm, *Alginates: Biology and Applications*. Berlin: Springer, 2009.
- [58] A. M. Grumezescu, *Food Packaging*, 1^o ed. Cambridge: Elsevier Academic Press, 2017.
- [59] P. A. Willians, *Renewable Resources for Functional Polymers and Biomaterials: Polysaccharides, Proteins and Polyesters*. Cambridge: RSC Publishing, 2011.
- [60] M. S. P. Lima, “Preparo e caracterização de membranas de quitosana modificadas com poli (ácido acrílico)”, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil, 2006.
- [61] A. P. L. Pacheco, E. S. Araújo, e R. A. Lima, “Caracterização espectroscópica com uv-nir e ftir da polianilina dopada com poli(ácido acrílico) como dopante secundário”, apresentado em 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, Paraíba, 2007.
- [62] T. Swift, L. Swanson, M. Geoghegan, e S. Rimmer, “The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass”, *Soft Matter*, vol. 12, n^o 9, p. 2542–2549, 2016.
- [63] B. M. Melo, J. B. F. Souza, E. S. Costa Júnior, e H. S. Costa, “Síntese e Caracterização de Matrizes Híbridas Tridimensionais de Vidro Bioativo Reforçadas com Polímero Poli (ácido acrílico) (PAA)”, apresentado em 9^o Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Foz do Iguaçu, Paraná, 2016.
- [64] G. B. Butler e R. J. Angelo, “Preparation and Polymerization of Unsaturated Quaternary Ammonium Compounds. VIII. A Proposed Alternating Intramolecular-Intermolecular Chain Propagation”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79(12), p. 3128–3131, 1957.
- [65] V. M. Lino, “Avaliação das propriedades de materiais fluorescentes obtidos por deposição de poli-eletrólitos em multicamadas”, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2014.
- [66] R. L. O. Santos, “Estudo da eficiência bactericida do biocida policloreto de dialildimetilamônio em materiais usados para confecção de próteses orais e faciais”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- [67] R. Sabarish e G. Unnikrishnan, “PVA/PDADMAC/ZSM-5 zeolite hybrid matrix membranes for dye adsorption: Fabrication, characterization, adsorption, kinetics and antimicrobial properties”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n^o 4, p. 3860–3873, 2018.
- [68] L. Vitorazi *et al.*, “Evidence of a two-step process and pathway dependency in the thermodynamics of poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(sodium acrylate) complexation”, *Soft Matter*, vol. 10, n^o 47, p. 9496–9505, 2014.
- [69] X. Liu, J.-P. Chapel, e C. Schatz, “Structure, thermodynamic and kinetic signatures of a synthetic polyelectrolyte coacervating system”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 239, p. 178–186, 2017.
- [70] L. Vitorazi, “Estruturas de associação de sais complexos de copolímeros em bloco e surfatantes, polieletrólitos e nanopartículas”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- [71] X. Liu, M. Haddou, I. Grillo, Z. Mana, J.-P. Chapel, e C. Schatz, “Early stage kinetics of polyelectrolyte complex coacervation monitored through stopped-flow light scattering”, *Soft Matter*, vol. 12, n^o 44, p. 9030–9038, 2016.
- [72] G. You, X. L. Liu, e M. M. Zhao, “Preparation and characterization of hsian-tsoo gum and chitosan complex coacervates”, *Food Hydrocoll.*, vol. 74, p. 255–266, 2018.
- [73] M. B. Santos, A. R. da Costa, e E. E. Garcia-Rojas, “Heteroprotein complex coacervates of ovalbumin and lysozyme: Formation and thermodynamic characterization”, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 106, p. 1323–1329, 2018.
- [74] O. Food A. e W. H. Organization, *Compendium of food additive specifications*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2007.

- [75] J. A. Jones *et al.*, “Thermoresponsive copolymers of methacrylic acid and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate”, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 43, p. 6095–6104, 2005.
- [76] A. M. F. Lima, V. Soldi, e R. Borsali, “Dynamic light scattering and viscosimetry of aqueous solutions of pectin, sodium alginate and their mixtures: effects of added salt, concentration, counterions, temperature and chelating agent”, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 20, p. 1705–1714, 2009.
- [77] H. Anger e G. Berth, “Gel permeation chromatography and the Mark-Houwink relation for pectins with different degrees of esterification”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 6, p. 193–202, 1986.
- [78] A. Martinsen, G. Sjakbrbraek, O. Smidsrod, F. Zanetti, e S. Paoletti, “Comparison of different methods for determination of molecular-weight and molecular-weight distribution of alginates”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 15, n° 2, p. 171–193, 1991.
- [79] *Apparatus for experimental studies of kinetic of gas hydrate formation and gas hydrate dissociation User’s Manual*. Edinburgh, 2009.
- [80] P. Englezos, “Clathrates hydrates”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, n° 7, p. 1251–1274, 1993.
- [81] CENPES, *Relatórios internos do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello*. 2016.
- [82] A. Siangsai, P. Rangsunvigitt, B. Kitiyanan, S. Kulprathipanja, e P. Linga, “Investigation on the roles of activated carbon particle sizes on methane hydrate formation and dissociation”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 126, p. 383–389, 2015.
- [83] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*. Nova York, Estados Unidos: WileyInterscience, 1992.
- [84] P. R. Rios, *Transformações de fase*. São Paulo: Artliber, 2007.
- [85] S. M. Sidel, E. Idalgo, F. A. Santos, e J. C. S. Moraes, “Expoente de Avrami pela equação de JMAK para método não-isotérmico de análise térmica”, *J. Exp. Tech. Instrum.*, vol. 1, n° 2, 2018.
- [86] T. A. Simões, “Reologia de organogéis baseados em glicosídeos aromáticos”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- [87] U. Khair, H. Fahmi, S. Al Hakim, e R. Rahim, “Forecasting Error Calculation with Mean Absolute Deviation and Mean Absolute Percentage Error”, in *International Conference on Information and Communication Technology (ICONICT)*, 2017, vol. 930.
- [88] C. P. Ribeiro Jr. e P. L. C. Lage, “Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, n° 8, p. 2007–2034, 2008.
- [89] Y. Bai e Q. Bai, *Subsea Engineering Handbook*. Waltham, Estados Unidos: Gulf Professional Publishing, 2012.
- [90] Y. Tian, Y. Li, H. An, J. Ren, e J. Su, “Kinetics of Methane Hydrate Formation in an Aqueous Solution with and without Kinetic Promoter (SDS) by Spray Reactor”, *J. Chem.*, 2017.
- [91] P. Xu, X. Lang, S. Fan, Y. Wang, e J. Chen, “Molecular Dynamics Simulation of Methane Hydrate Growth in the Presence of the Natural Product Pectin”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 10, p. 5392–5397, 2016.
- [92] T. Alonso, J. Irigoyen, J. Iturri, I. N. Larena, e S. E. Moya, “Study of the multilayer assembly and complex formation of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly(acrylic acid) (PAA) as a function of pH^\dagger ”, *Soft Matter*, n° 9, p. 1920–1928, 2013.
- [93] D. Lockhart e P. Kim, “Electrostatic screening of charge and dipole interactions with the helix backbone”, *Science*, vol. 260, n° 5105, p. 198–202, 1993.

- [94] J. Fresnais, J.-F. Berret, B. Frka-Petesic, O. Sandre, e R. Perzynski, “Electrostatic Co-Assembly of Iron Oxide Nanoparticles and Polymers: Towards the Generation of Highly Persistent Superparamagnetic Nanorods”, *Adv. Mater.*, vol. 20, nº 20, p. 3877–3881, 2008.
- [95] J. Fresnais, C. Lavelle, e J.-F. Berret, “Nanoparticle Aggregation Controlled by Desalting Kinetics”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, nº 37, p. 16371–16379, 2009.
- [96] J. W. Elmer, T. A. Palmer, e E. D. Specht, “Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using in-situ synchrotron X-ray diffraction”, *Metall. Mater. Trans. -Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 38A, nº 3, p. 464–475, 2007.
- [97] P. Falcão, “Influência do tamanho de grão original na cinética de formação da fase sigma em aço inoxidável superdúplex”, Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2015.