

DETECÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS IN SITU UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

André Clemente de Farias¹; Rafael Mengotti Charin²; Marcio Nele de Souza³

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária - andrefss@hotmail.com

²Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária - charin@petroleo.ufrj.br

³Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro - nele@eq.ufrj.br

Resumo

O aumento da produção de petróleo e gás em águas profundas e ultra profundas evidenciou a demanda de estudos relativos à formação de hidratos, visto que os elevados gradientes térmicos e diferenciais de pressão encontrados nos processos de perfuração e produção em tais ambientes são propícios à formação destes compostos, geralmente em situações de escoamento multifásico. Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o processo de formação do hidrato de THF, in-situ, utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo. Os resultados apontaram para a eficácia da detecção da formação do hidrato através da variação da linha de base e do desvio dos picos de combinação da ligação O-H durante a formação do sólido. Futuros desenvolvimentos podem ser implementados para monitoramento de hidratos em linhas de produção.

Palavras-chave: Hidratos, infravermelho próximo, THF, garantia de escoamento.

Introdução

Hidratos de gás são sólidos cristalinos compostos por água e gás. As moléculas de gás (hóspede) são encapsuladas em cavidades formadas por moléculas de água (hospedeiro) interagindo através de ligações de hidrogênios. Dentre os gases formadores de hidratos estão o metano, etano, propano e dióxido de carbono, embora também seja possível formar hidratos com líquidos voláteis de baixo peso molecular, como tetrahidrofurano (THF), ciclopentano (CP) e óxido de etileno (OE) (SLOAN e KOH, 2007).

Com o aumento da produção de petróleo e gás em águas profundas e ultra profundas torna-se cada vez mais necessário compreender a dinâmica de formação/dissociação e a inibição dos hidratos, sendo portanto de grande importância a produção de conhecimento a respeito de tais processos. Além da área de garantia de escoamento, os hidratos de metano e gás natural são amplamente estudados como uma possível fonte de energia. Há grande quantidade de hidratos na natureza. Segundo Clennell (2001), estima-se que a massa total de carbono em hidratos de gás marinho seja de $1,5 \times 10^{16}$ kg, quantidade essa que convertida em energia equivaleria a duas vezes o total de recursos fósseis já descobertos.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) vem ganhando espaço nas últimas décadas em diversas áreas de pesquisa, como a área de alimentos, a agricultura e nas indústrias têxtil, de polímeros e de petróleo (ASKE, 2002). As

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

vantagens do uso da técnica NIR são inúmeras como por exemplo o fato de ser uma técnica não-destrutiva, poder ser aplicada tanto em amostras líquidas quanto sólidas, apresentar tempo reduzido de análise e possibilitar a utilização sob longas distâncias por meio de fibra ótica (SIESLER *et al.*, 2006). As pesquisas relacionadas à indústria do petróleo utilizando a espectroscopia NIR são bastante diversas e vão desde a caracterização de petróleo a estudos envolvendo emulsões, agregação de asfaltenos e precipitação de parafinas (ASKE *et al.*, 2001; CHARIN *et al.*, 2016; ASKE, 2002; PASO *et al.*, 2009). Particularmente em relação aos hidratos há poucos estudos envolvendo a espectroscopia NIR. Na astrofísica há publicações pontuais que utilizam a espectroscopia NIR para estudar os modos vibracionais de hidratos de CO₂ e CH₄ a baixas pressões e temperaturas (pressões abaixo de 1 atm e temperaturas entre 155K e 5,6K) para possibilitar sua comparação com dados coletados do espaço (DARTOIS e SCHMITT, 2009; DARTOIS *et al.*, 2010). Em um trabalho isolado, Prasad (2007) comparou os dados das espectroscopias Raman e NIR para detectar nos dois espectros desvios no pico de vibração correspondente à ressonância do ciclo no THF antes e depois da formação do hidrato. Sendo assim, percebe-se que há uma demanda por mais estudos que apliquem a espectroscopia NIR como uma forma de detectar a formação de hidratos visto que sua eficácia em detectar outros fatores envolvidos na área de garantia de escoamento, como a precipitação de parafinas e a agregação de asfaltenos, sugere sua possível aplicação em sistemas de produção de petróleo contendo hidratos.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o monitoramento *in situ* da formação de hidrato utilizando as variações de linha de base e os desvios dos picos de combinação da ligação O-H nos espectros NIR. O THF foi escolhido como molécula hóspede para os estudos iniciais pelo fato da formação do hidrato correspondente ocorrer a pressão ambiente (facilita o experimento) e temperatura de aproximadamente 4,4°C (parecida com a temperatura no fundo do mar).

Metodologia

Para a realização do procedimento de formação do hidrato de THF foram utilizados tetrahidrofurano P.A. (Vetec) e água deionizada. Os experimentos foram realizados em triplicata para verificar a reprodutibilidade do processo. O sistema base continha 19% de THF e 81% de água em massa, com um total de 120 ml, em um reator de borossilicato de 250 ml. O procedimento experimental consistiu em realizar uma rampa de resfriamento a partir de 7°C a uma taxa de -0,2°C/min até que fosse atingida a temperatura de formação do hidrato. O abaixamento de

temperatura foi realizado por meio de um banho de circulação Thermo AC 200 com um sensor PT100 acoplado para possibilitar a medição da temperatura dentro do reator. Para a realização da aquisição de dados de temperatura foi utilizado um computador, com uma rotina de aquisição de dados desenvolvida no software LabView, versão 2013, conectado ao banho de circulação através de uma conexão USB. Para a realização da espectroscopia foi utilizado um espectrômetro FOSS NIRSystem Inc. modelo NIRS 6500 On-line, com sonda de imersão de transflectância, com 4mm de caminho ótico e resolução de 2cm^{-1} . Os espectros eram obtidos com 2 minutos de intervalo em que 32 varreduras caracterizavam um espectro.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos após a realização dos experimentos em triplicata. T_f representa a temperatura no início da formação do hidrato. Essa temperatura é menor do que a temperatura de equilíbrio termodinâmico (T_{eq}) porque o processo de nucleação do hidrato possui localmente uma energia livre de Gibbs positiva para valores de raio menores do que o raio crítico, valor em que o processo se torna termodinamicamente estável. Nesse caso é necessário trabalhar abaixo da temperatura termodinâmica de formação do hidrato, em uma zona metaestável, para diminuir o valor do raio crítico e estimular a formação do hidrato através do sub-resfriamento. Esse processo segundo a literatura é estocástico porque é necessário que haja um ordenamento local das moléculas de água e THF, que ocorre de forma aleatória, até que o raio crítico seja atingido e a formação do hidrato se torne termodinamicamente estável (SLOAN JR e KOH, 2007). Essa estocasticidade se reflete nos valores de T_f , cujo desvio padrão é extremamente elevado, se comparado ao desvio padrão da temperatura termodinâmica.

Tabela 1: Dados de temperatura no início da formação e da temperatura de equilíbrio termodinâmico do processo de formação do hidrato de THF

Dados dos experimentos de formação do hidrato de THF		
experimento	T_f (°C)	T_{eq} (°C)
1	-2,68	4,35
2	-1,41	4,33
3	-2,94	4,33
média	-2,34	4,34
desvio padrão	0,67	0,01

A Figura 1 expõe alguns dos espectros obtidos durante o processo de formação do hidrato de THF. Dois fenômenos importantes podem ser

observados através dos espectros apresentados, a variação da linha de base entre os espectros que será discutida posteriormente e o desvio em dois dos picos de combinação dos modos vibracionais da ligação O-H (979nm e 1200nm).

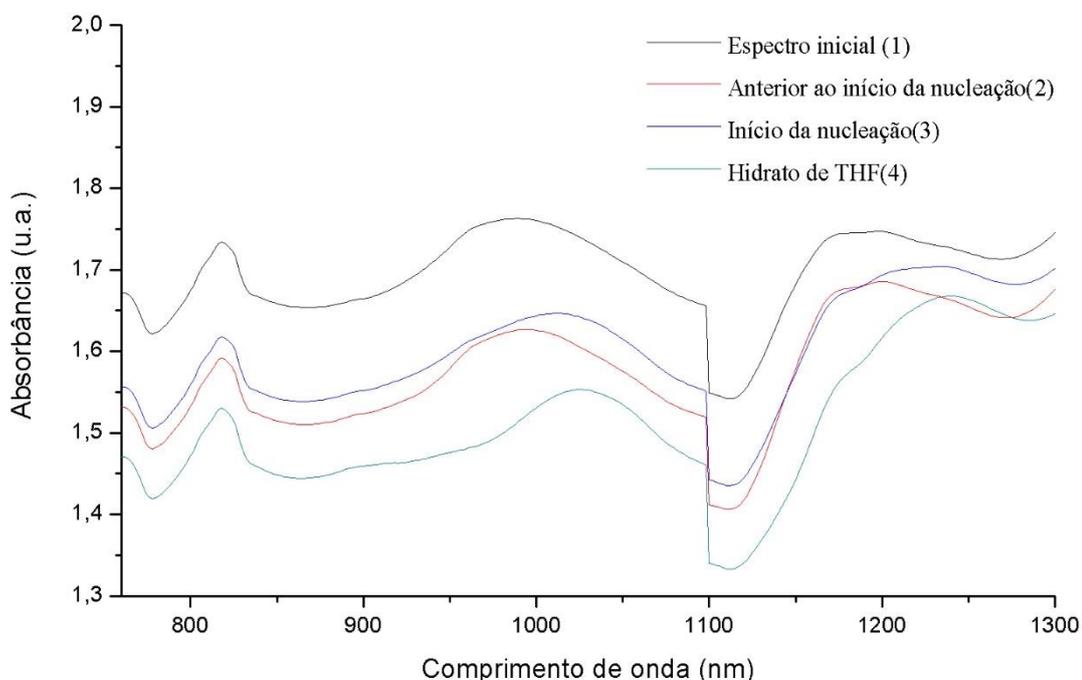


Figura 1: Espectros retirados do conjunto de espectros coletados durante o processo de formação do hidrato de THF

O espectro(1) correspondente ao início do abaixamento de temperatura. Os picos de combinação das ligações O-H estão posicionados nos comprimentos de onda de 989nm e 1198nm. A medida em que a temperatura diminui devido a progressão da rampa de temperatura, os picos de combinação de O-H são ligeiramente desviados. O espectro(2) contém os mesmos picos de combinação em 994nm e 1200nm. Segundo Weyer e Workman Jr (2012), desvios nos picos de combinação de bandas O-H em misturas com predominância de água na direção do aumento do comprimento de onda, em geral, apontam para o aumento na quantidade de ligações de hidrogênio, o que é esperado visto que a temperatura no espectro (1) é de aproximadamente 7°C enquanto que a temperatura no espectro(2) se encontra por volta de -2,7°C. O espectro(3), cujos picos de combinação estão posicionados em 1012nm e 1233nm, marca o início da formação do hidrato de THF e portanto é natural que haja um desvio superior entre os picos de O-H do espectro (3) em relação ao (2) se comparado com o desvio entre (1) e (2), visto que o NIR começa a detectar a formação da estrutura do hidrato que é composta majoritariamente por ligações de hidrogênio. Ao fim do experimento de formação do hidrato foi coletado o espectro(4) com bandas de combinação das ligações O-

H em 1025nm e 1240nm. Este espectro marca o fim do experimento e conseqüentemente o dado espectral correspondente à mudança de fase totalmente completa, o que implica no espectro da fase sólida (hidrato de THF) sem água livre no meio. Weyer e Workman Jr (2012) apontam desvios semelhantes nos picos de combinação de O-H ao comparar os espectros de água líquida e gelo. É esperado que esses desvios sejam realmente parecidos pelo fato do THF interagir com as moléculas de água através de interações de Van der Waals, o que afeta pouco os modos vibracionais da mesma, e outros fatores como a variação de densidade, propriedades ópticas e número de ligações de hidrogênio na estrutura cristalina terem um peso maior sobre os desvios desses picos. Isso evidencia a possível aplicação da espectroscopia NIR como uma forma de investigar as diferentes estruturas cristalinas dos hidratos (sI, sII e sH) visto que as propriedades citadas acima se modificam entre essas estruturas.

A Figura 2 descreve um dos experimentos de formação do hidrato de THF. A curva superior corresponde aos dados de temperatura adquiridos com o PT100. Através destes dados é possível perceber que em $-2,68^{\circ}\text{C}$ houve um aumento brusco de temperatura. Tal aumento ocorreu devido ao fato da formação do hidrato apresentar um caráter exotérmico. Após a elevação da temperatura ocorreu a estabilização em aproximadamente $4,35^{\circ}\text{C}$, valor correspondente à temperatura termodinâmica de formação do hidrato de THF para as frações mássicas utilizadas no experimento, o que comprova que o sólido formado de fato foi o hidrato de THF.

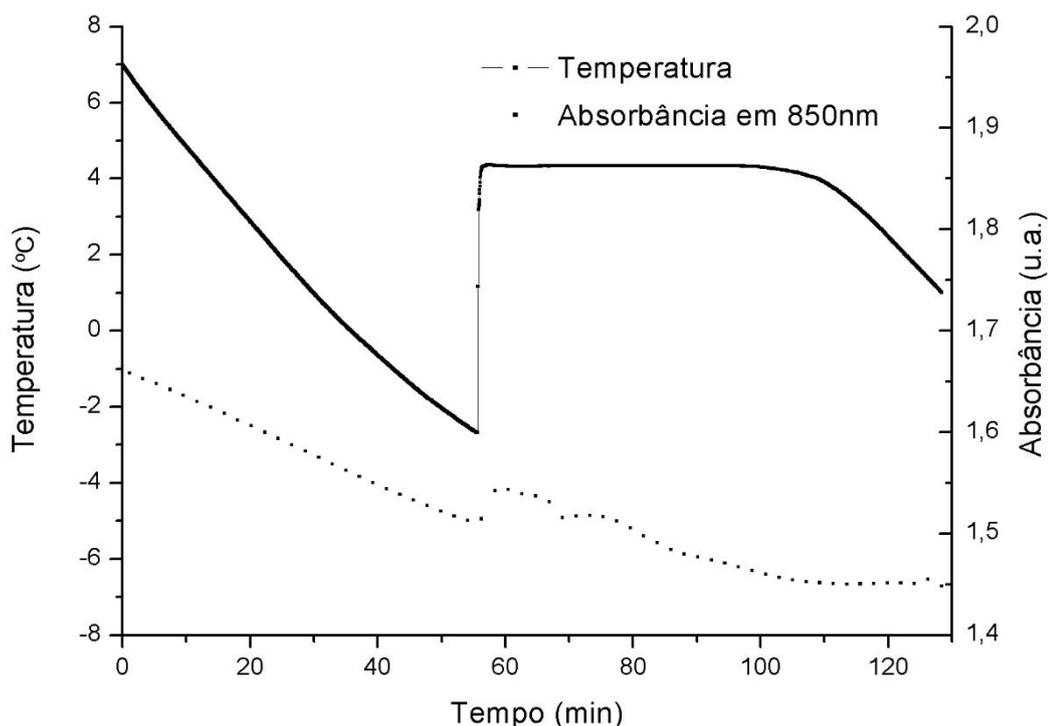


Figura 2: Dados de temperatura e absorbância em 850nm coletados in situ durante o processo de formação do hidrato de THF

A curva inferior pontilhada representa os valores de absorbância em 850nm. Esse comprimento de onda foi escolhido porque não há efeitos de variação no tamanho ou no desvio dos picos nesse ponto do espectro, o que permite uma avaliação estrita da evolução da linha de base. Durante a rampa, antes da formação do hidrato, ocorreu a diminuição na linha de base dos espectros, provavelmente devido à variação da temperatura e a elevada volatilidade do THF. Segundo a literatura, a temperatura pode afetar consideravelmente a linha de base dos espectros, principalmente em mistura com elevado teor de água (WEYER e WORKMANJR, 2012; BAUGHMAN, 1993). O ponto de formação detectado no vigésimo oitavo espectro condissu com o ponto de elevação de temperatura detectado pelo termopar, o qual evidencia a formação de hidratos. No início da formação ocorreu um aumento na linha de base que pode ser explicado pelo espalhamento de luz causado pelas partículas no início da nucleação. A sonda de transflectância possui uma geometria aberta nas laterais do caminho ótico e uma disposição em que o emissor e o detector do sinal se posicionam do mesmo lado do caminho ótico, enquanto que o outro lado é composto por um espelho que consequentemente dobra o tamanho do caminho ótico fazendo com que o sinal retorne ao detector. Uma das consequências disso é que o valor de absorbância, na verdade, é acrescido a parcela de luz espalhada que não retorna ao detector. Ou seja, o que é descrito como absorbância na verdade é o valor de extinção do sinal que não retorna ao detector, seja devido à absorção da

onda ou sua saída do caminho ótico devido ao espalhamento. À medida em que a formação do hidrato de THF ocorre seria esperado que a linha de base aumentasse devido aos efeitos de espalhamento, entretanto o que ocorre é que a linha de base diminui. Uma possível explicação para esse fenômeno é o efeito de reflexão causado pelo hidrato formado. A medida em que a partícula se torna maior que o comprimento de onda incidente pode ocorrer a reflexão de parte desse sinal. Como o detector do sinal está do mesmo lado que o emissor, a reflexão de parte do sinal faz com que o mesmo retorne ao receptor antes de atravessar o caminho ótico por completo diminuindo a diferença entre o sinal emitido e o recebido, o que conseqüentemente diminui a absorbância resultante.

Conclusões,

Os testes realizados com a espectroscopia de infravermelho próximo *in situ* para detectar a formação de hidratos de THF indicam que a técnica pode ser útil futuramente num contexto da produção de óleo, gás e hidratos. Além do uso em análises laboratoriais, a metodologia pode evoluir para compreender sondas de monitoramento de hidratos em linhas de produção. São necessários trabalhos adicionais para usar da melhor maneira possível as variações de linha de base e absorção dos espectros.

Agradecimentos,

A CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 5, p. 1304-1312, 2001.

ASKE, N. **Characterisation of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis**. 2002. p. 51 (Doutorado). Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.

BAUGHMAN, E. H. NIR Calibration: Why is it So Hard in Reality and So Easy in Feasibility Studies? **NIR news**, v. 4, n. 6, p. 10-11, 1993.

CHARIN, R. M.; FARIAS, A. C.; TAVARES, F. W.; NELE, M. Investigation of the PIT emulsification mechanism by NIR and conductometry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 566-575, 2016.

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

CLENNELL, M. B. Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, p. 397 - 409, 2000.

DARTOIS, E.; SCHMITT, B. Carbon dioxide clathrate hydrate FTIR spectrum-Near infrared combination modes for astrophysical remote detection. **Astronomy & Astrophysics**, v. 504, n. 3, p. 869-873, 2009.

DARTOIS, E.; DEBOFFLE, D.; BOUZIT, M. Methane clathrate hydrate infrared spectrum-II. Near-infrared overtones, combination modes and cages assignments. **Astronomy & Astrophysics**, v. 514, p. A49, 2010.

PASO, K.; KALLEVIK, H.; SJOBLUM, J. Measurement of wax appearance temperature using near-infrared (NIR) scattering. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 10, p. 4988-4994, 2009.

PRASAD, P. S. R.; PRASAD, K. S.; THAKUR, N. K. Laser Raman spectroscopy of THF clathrate hydrate in the temperature range 90–300 K. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 4, p. 1096-1100, 2007.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. (Ed.). **Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications**. John Wiley & Sons, 2006.

SLOAN JR, E. D.; KOH, C. **Clathrate hydrates of natural gases**. CRC press, 2007.

WEYER, Lois; WORKMAN JR, Jerry. **Practical guide and spectral atlas for interpretive near-infrared spectroscopy**. CRC Press, 2012.