



HIDRATO GASOSO DE DIÓXIDO DE CARBONO: ARMAZENAMENTO,
CINÉTICA E EFEITO DE ADITIVOS

Cláudia Ferreira da Silva Lirio

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Rio de Janeiro
Setembro de 2012

HIDRATO GASOSO DE DIÓXIDO DE CARBONO: ARMAZENAMENTO,
CINÉTICA E EFEITO DE ADITIVOS

Cláudia Ferreira da Silva Lirio

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Profa. Angela Maria Cohen Uller, Dr. Ing.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc..

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, DSc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., DSc.

Prof. Lúcio Cardozo Filho, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2012

Lirio, Cláudia Ferreira da Silva

Hidrato Gasoso de Dióxido de Carbono:
Armazenamento, Cinética e Efeito de Aditivos/ Cláudia
Ferreira da Silva Lirio. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE,
2012.

XXI, 109 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 18-20, p. 38-42, p. 56,
p. 83-84, p. 104-105, p.
109.

1. Hidrato de CO₂. 2. Dodecilsulfato de sódio. 3.
Tetrahidrofurano. I. Uller, Ângela Maria Cohen, et al. II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Química. III. Título.

*"Chamamos de **Ética** o conjunto de coisas que as pessoas fazem quando todos estão olhando. O conjunto de coisas que as pessoas fazem quando ninguém está olhando chamamos de **Caráter**."*

(Oscar Wilde)

DEDICATÓRIA I

(Aos meus pais)

Dedico esta Tese a minha mãe **Maria das Graças Ferreira da Silva** e ao meu pai **José Claudio Oliveira da Silva**, que nunca mediram esforços para proporcionar a mim e ao meu irmão a melhor herança que os pais podem deixar aos seus filhos: educação; esta ninguém pode nos tomar. Os dias nem sempre foram fáceis, mas até naqueles mais difíceis vocês me ensinaram a ter fé e batalhar para a concretização dos nossos sonhos. Obrigada! AMO MUITO VOCÊS!

DEDICATÓRIA II

(in Memoriam)

Dedico este trabalho aos meus avós **Maria Hilda Oliveira da Silva, Antônio Rodrigues da Silva, Percília Augusta de Miranda Ferreira** e, em especial, **José Martins Ferreira**, com o qual tive a oportunidade de conviver por mais tempo e que nos deixou no último dia do ano de 2011. Um homem que mesmo sem nunca ter sentado em um banco escolar e mesmo sem entender direito “o tanto que sua neta estudava”, nunca deixou de me apoiar e torcer por mim.

DEDICATÓRIA III

(ao meu irmão)

Ao meu irmão **Luiz Claudio Ferreira da Silva**, que mesmo tendo se distanciado fisicamente, morando em outros estados ao longo deste trabalho, não deixou de trazer a sua alegria tão peculiar para minha vida. Você sempre será meu caçulinha.

DEDICATÓRIA IV

(Ao meu esposo)

A você, **Carlos Eduardo da Paixão Lirio**, que está comigo desde o primeiro ano deste trabalho de tese, acompanhou todas as minhas crises e segurou na minha mão todas as vezes. Você que me viu chorar e chegar a dizer que estava pensando em desistir e que me disse que eu conseguiria chegar até ao fim. A você que mesmo assim, quis casar comigo e presenciar de mais perto todas as minhas alterações de humor. A você que chegou a minha vida no momento certo, nem antes, nem depois, me fazendo até acreditar que é possível sim, haver uma pessoa especial reservada para nós. Esta vitória também é sua! Obrigada por tudo! Amo-te intensamente!

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo, pois é Ele quem sempre está a frente de tudo em minha vida e sem Ele eu não teria chegado até aqui.

Ao orientador e amigo Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, a quem respeito e admiro muitíssimo pelo profissional e pessoa que é e que tem cumprido tão bem o seu papel de educador. Um profissional em quem continuarei me espelhando e com quem espero manter muitas parcerias.

À orientadora Prof.^a Angela Maria Cohen Uller, que mesmo ocupando o cargo de Pró-Reitora de Pós-Graduação e Pesquisa, durante a maior parte do desenvolvimento deste trabalho, sempre me atendeu prontamente todas as vezes que foram necessárias.

A todos os professores do PEQ/COPPE, em especial aos professores Helen Conceição Ferraz, Tito Lívio Moitinho Alves e Vera Maria Martins Salim, que participaram da minha Banca de Seminários de Acompanhamento de Tese de Doutorado. Todos vocês contribuíram bastante para o desenvolvimento deste trabalho de tese com sugestões sempre muito pertinentes.

Ao colega de profissão e, na época, Pós-doutorando Carlos Eduardo Pereira Siqueira Campos, que participou e contribuiu com sua experiência na etapa de montagem do aparato experimental.

Aos técnicos Alex e Renan pelo apoio na montagem do aparato experimental.

Aos colegas do GIPQ, Grupo de Integração de Processos Químicos, com os quais tive a oportunidade de participar de discussões sobre os diversos temas de pesquisa explorados dentro do grupo e com os quais partilhei muitos momentos de trabalho e também descontração.

Aos técnicos do COPPEComb que partilharam comigo o espaço do laboratório e suportaram todo o frio necessário para a execução dos experimentos. E ninguém ficou resfriado.

Aos alunos de Iniciação Científica Pedro Cabral Nin Ferreira e Rarine Félix de Vasconcelos que muito colaboraram. Não posso deixar de agradecer também ao mestrando Hugo Villardi, que mesmo não atuando na mesma linha de pesquisa, contribuiu na etapa experimental sempre que necessário.

Ao CNPq e a FINEP pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

HIDRATO GASOSO DE DIÓXIDO DE CARBONO: ARMAZENAMENTO, CINÉTICA E EFEITO DE ADITIVOS

Cláudia Ferreira da Silva Lirio

Setembro/2012

Orientadores: Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Química

Os grandes desafios para o desenvolvimento de processos industriais aplicados a formação de hidratos para armazenamento de gás estão associados a estabilidade, cinética e capacidade de armazenamento. Desta forma, o objetivo principal dessa pesquisa foi compreender o comportamento de fases e cinético de sistemas envolvendo água, dióxido de carbono (CO_2), dodecilsulfato de sódio (DSS) e tetrahidrofurano (THF) na região de formação/estabilidade de hidrato. O equilíbrio de fases e a quantidade de gás armazenada foram avaliados para sistemas formados entre $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}/\text{THF}$ em condições de temperatura iguais a 274,1 e 277,1 K e pressões iguais a 3,0 e 5,0 MPa. Embora o DSS não tenha elevado significativamente a quantidade de gás armazenada, a sua combinação ao THF gerou um efeito de sinergia, apresentando rendimento superior a 90%. O acompanhamento visual do crescimento dos cristais e da variação de temperatura e pressão permitiu propor uma explicação para o efeito observado e a compreensão da diferença de comportamento entre hidratos de metano e de dióxido de carbono em presença de DSS. A modelagem termodinâmica se mostrou satisfatória na representação dos dados e previsão do tipo de estrutura formada. No caso de hidratos mistos de dióxido de carbono e THF também foi possível estimar a distribuição destes componentes pelas cavidades da estrutura formada.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CARBON DIOXIDE GAS HYDRATE: STORAGE, KINETIC AND EFFECT OF ADDITIVES

Cláudia Ferreira da Silva Lirio

September/2012

Advisors: Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Chemical Engineering

The major challenges for the development of industrial processes applied to hydrates formation to gas storage are associated to stability, kinetics and storage capacity. Thus, the main objective of this research was to understand the phase behavior and kinetics of systems involving water, carbon dioxide (CO_2), sodium dodecyl sulfate (SDS) and tetrahydrofuran (THF) in the region of formation/stability of hydrate. The phase equilibrium and the quantity of stored gas systems were evaluated for the systems $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$, and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}/\text{THF}$ at temperature equal to 274.1 and 277.1 K and pressures equal to 3.0 and 5.0 MPa. Although SDS has not elevated significantly the amount of gas stored, their combination to THF led to a synergistic effect, giving a yield exceeding 90%. The visual monitoring of the growth of crystals and changes in temperature and pressure allowed us to propose an explanation for the observed effect and understanding of the behavior difference between hydrates of methane and carbon dioxide in the presence of SDS. The thermodynamic modeling proved satisfactory in the data representation and prediction of the type of structure formed. In the case of mixed hydrates of carbon dioxide and THF was also possible to estimate the distribution of these components of the structure formed by the cavities.

ÍNDICE

	Pág.
1. Introdução	1
1.1 Hidratos Gasosos.....	2
1.2 Histórico e Ocorrências na natureza.....	5
1.3 Hidratos de Dióxido de Carbono.....	9
1.4 Aplicações para Hidratos de Dióxido de Carbono.....	11
1.4.1 Processo de dessalinização da água.....	11
1.4.2 Processos de separação gás-gás.....	13
1.4.3 Processos de refrigeração.....	14
1.4.4 Sequestro de dióxido de carbono em ambientes marinhos.....	14
1.5 Objetivos.....	16
1.6 Referências Bibliográficas.....	18
2. Revisão Bibliográfica.....	21
2.1 Revisão sobre Hidratos Gasosos de Dióxido de Carbono.....	22
2.2 Calor ou Entalpia de formação (ΔH_f) e número de hidratação.....	29
2.3 Cinética de nucleação, crescimento e decomposição.....	31
2.4 Conclusões parciais.....	36
2.5 Referências Bibliográficas.....	38
3. Materiais e Métodos.....	43
3.1 Materiais.....	44
3.2 Aparato Experimental.....	44
3.3 Procedimento Experimental.....	48
3.4 Metodologias de Cálculo.....	52
3.4.1 Entalpia ou Calor de formação.....	52
3.4.2 Número de moles consumido, Rendimento e Capacidade de Armazenamento.....	53
3.4.3 Cinética de crescimento.....	55
3.5 Referências Bibliográficas.....	56
4. Resultados e Discussões.....	57
4.1 Medida do volume interno da célula.....	58

4.2 Validação do Aparato Experimental.....	60
4.2.1 Sistemas CO ₂ /H ₂ O e CO ₂ /H ₂ O/DSS.....	60
4.2.2 Sistema CO ₂ /H ₂ O/THF.....	61
4.3 Cálculo da Entalpia ou Calor de formação (ΔH _f).....	62
4.4 Cinética de Formação e Capacidade de Armazenamento.....	70
4.4.1 Nucleação.....	70
4.4.2 Crescimento.....	74
4.5 Conclusões parciais.....	82
4.6 Referências Bibliográficas.....	83
5. Modelagem Termodinâmica.....	85
5.1 Descrição do sistema de formação de Hidrato.....	86
5.2 Equacionamento do modelo físico.....	86
5.2.1 Modelagem para a fase hidrato.....	88
5.2.2 Modelagem para as fases fluidas.....	91
5.3 Algoritmo de cálculo.....	95
5.4 Validação do Programa.....	97
5.5 Modelagem dos dados obtidos no presente estudo.....	100
5.6 Conclusões parciais da parte teórica.....	103
5.7 Referências Bibliográficas.....	104
6 Conclusões e Sugestões.....	106
6.1 Referências Bibliográficas.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1: Forma das três estruturas cristalinas e cavidades constituintes, onde: Structure significa estrutura. Fonte: Institute of Petroleum Engineering.....	2
Figura 1.2: Diagrama de fases mostrando as condições de pressão e temperatura adequadas para a estabilidade termodinâmica de hidratos de gás. Flechas brancas indicam a influência de gases como dióxido, que servem para promover a estabilidade do clatrato. Flechas pretas mostram como sais reduzem a estabilidade através de uma queda em atividade química da água. Fonte: Clenell (2000).....	8
Figura 1.3: Diagrama de equilíbrio entre as fases formadas por CO ₂ e H ₂ O adaptado de Yang <i>et al.</i> (2000), nos quais os dados Lw-Lco2-Vco2, H-Lw-V e H-Lco2-Vco2 foram atualizados por dados de Sabil (2009). As abreviações significam: H – hidrato, I – gelo, V – vapor, w – água, Q ₁ e Q ₂ – momentos quadrupolares.....	10
Figura 1.4: fluxograma de processo proposto por Javanmardi e Moshfeghian (2002)...	12
Figura 2.1: Diagrama de equilíbrio entre as fases formadas por CO ₂ e H ₂ O adaptado de Yang et al. (2000), nos quais os dados Lw-Lco2-Vco2, H-Lw-V e H-Lco2-Vco2 foram atualizados por dados de Sabil (2009). As abreviações significam: H – hidrato, I – gelo, V – vapor, w – água, Q ₁ e Q ₂ – momentos quadrupolares. A curva tracejada vermelha representa a curva de equilíbrio H-Lw-V deslocada pela presença de um aditivo.....	23
Figura 2.2: Gráfico típico de nucleação e crescimento de hidrato, onde: N _{tb} – número de mols de gás consumido até a turvação, N _{eq} – número de mols de gás consumido até o equilíbrio, T _{eq} – tempo decorrido até o equilíbrio, T _{tb} – tempo decorrido até que haja turvação. Adaptação de Natarajan et al. (1994).....	33
Figura 3.1: Fluxograma de aparato experimental para medida de dados cinéticos e de comportamento de fases. (1) célula de equilíbrio de fases; (2) bomba de alta pressão, (3) cilindro de gás; (4) banho termostático; (5) bomba de vácuo; (6) placa de agitação	

magnética; (7) web câmera; (8) fonte de luz; (10) computador; (9), (11), (12), (13), (14), (15) válvulas de duas vias; (16) válvula de sentido único; (17) válvula de três vias; P – Transdutor de pressão; T- sensor de temperatura.....45

Figura 3.2: Fotos do equipamento. (a), (b) vistas superior e frontal, respectivamente, da célula de equilíbrio de fases; (c) vista das janelas de safira e anéis de vedação ao lado da célula de equilíbrio acoplada aos sensores de pressão, temperatura, válvula acoplada ao sensor de pressão através de conexão T (para alimentação de solução líquida), válvula acoplada ao fundo da célula de equilíbrio e engate rápido (para execução de vácuo, alimentação de gás e descarga ao final do experimento).....45

Figura 3.3: Foto do conjunto experimental montado.....46

Figura 3.4: Rota da pressão e temperatura durante a formação e decomposição de hidrato formado pelo sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ em condição inicial igual a 293,2 K e 3,0 MPa.....49

Figura 3.5: representação gráfica da curva construída para cálculo da constante de crescimento k.....55

Figura 4.1: Análise estatística do erro das medidas.....59

Figura 4.2: Validação do aparato experimental - dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para os sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$ obtidos no presente estudo, por Sabil (2009) e Litao *et al.* (2009).....60

Figura 4.3: Validação do aparato experimental - dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para os sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ obtidos no presente estudo, por Sabil (2009) e por Seo *et al.* (2008).....62

Figura 4.4: Representação por Clausius-Clapeyron dos dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para o sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$ obtidos no presente estudo.....64

Figura 4.5: Calor de formação calculado em diferentes temperaturas para o sistema

CO ₂ /H ₂ O/DSS obtidos no presente estudo.....	65
Figura 4.6: Fator de Compressibilidade calculado em diferentes temperaturas para o sistema CO ₂ /H ₂ O/DSS obtidos no presente estudo.....	65
Figura 4.7: Representação por Clausius-Clapeyron dos dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para o sistema CO ₂ /H ₂ O/THF obtidos no presente estudo.....	67
Figura 4.8: Calor de formação calculado em diferentes temperaturas para o sistema CO ₂ /H ₂ O/THF obtidos no presente estudo.....	68
Figura 4.9: Fator de Compressibilidade calculado em diferentes temperaturas para o sistema CO ₂ /H ₂ O/THF obtidos no presente estudo.....	68
Figura 4.10: Temperatura de indução em função das pressões iniciais. Linha sólida: curva de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para hidratos gasosos simples de CO ₂	72
Figura 4.11: Pontos vazados - curvas de equilíbrio entre as fases H-L _w -V para água pura, DSS-500 ppm e THF-5 mol %; pontos vermelhos - pontos de indução para THF-5 mol %, DSS-500 ppm, DSS-5 ppm/THF 5 mol% e DSS-500 ppm/THF-5 mol%.....	74
Figura 4.12: Consumo de dióxido de carbono (mols de CO ₂ consumido/mols de água) na formação de hidratos simples de dióxido de carbono em diferentes condições.....	75
Figura 4.13: Consumo de dióxido de carbono (mols de CO ₂ consumido/mols de solução) na formação de hidratos de dióxido de carbono formados a partir de diferentes concentrações de DSS para as condições de 3.0 MPa e 277.15 K.....	76
Figura 4.14: Consumo de dióxido de carbono (mols de CO ₂ consumido/mols de solução) na formação de hidratos de dióxido de carbono formados a partir de soluções de DSS-500 ppm na condição de 274.15 K e 3.0 MPa.....	76
Figura 4.15: Consumo de dióxido de carbono (mols de CO ₂ consumido/mols de solução) na formação de hidratos de dióxido de carbono formados a partir de diferentes	

soluções na condição de 3.0 MPa e 274.15 K.....	77
Figura 4.16: Conversão percentual de CO ₂ livre a clatrato de CO ₂	79
Figura 4.17: Fotos da etapa de crescimento de hidratos de CO ₂ formados a partir de diferentes soluções. (a) água pura; (b) DSS-500 ppm; (c) THF-5 mol% ; (d), (e), (f) DSS-500 ppm/THF-5 mol% no início, após 16 minutos, após 20 minutos, respectivamente.....	81
Figura 5.1: Esquema representativo de um sistema formador de hidratos.....	86
Figura 5.2: Algoritmo de cálculo para o modelo físico proposto por van der Waals e Plateeuw (1956) associado a metodologia proposta por Parrish e Prausnitz (1972) e modificada por Munck <i>et al.</i> (1988).....	96
Figura 5.3: Valores experimentais (Berecz e Balla-Achs, 1983) e estimados (pelo presente estudo e pelo software CSMGem) para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO ₂	98
Figura 5.4: Valores experimentais (Litao <i>et al.</i> , 2009) e estimados (pelo presente estudo e pelo <i>software</i> CSMGem) para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO ₂	99
Figura 5.5: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO ₂ . O primeiro ponto corresponde ao uso do DSS como aditivo.....	101
Figura 5.6: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO ₂ sem o uso de aditivos e com o uso de DSS como aditivo.....	102
Figura 5.7: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos mistos de CO ₂ e THF.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1: Características das cadeias das três diferentes estruturas de hidrato.....	3
Tabela 1.2: Razões diâmetro molecular/diâmetro da cavidade para diferentes substâncias estabilizadoras de clatratos de estruturas do tipo I e II.....	4
Tabela 2.1: revisão de trabalhos com dados de equilíbrio de fases H-Lw-V para sistemas com CO ₂ e éteres sendo usados como aditivos promotores.....	24
Tabela 2.2: Valores de Entalpia de formação e número de hidratação obtidos por diferentes autores.....	30
Tabela 3.1: condições iniciais de pressão e temperatura e condições de formação adotadas para cada sistema neste estudo.....	51
Tabela 3.2: composição global (z _{CO₂}) em função da condição inicial de pressão.....	51
Tabela 4.1: dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para os sistemas CO ₂ /H ₂ O e CO ₂ /H ₂ O/DSS.....	61
Tabela 4.2: dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para o sistema CO ₂ /H ₂ O/THF.....	62
Tabela 4.3: Entalpia de formação e número de hidratação de hidratos simples de dióxido de carbono com e sem o uso de DSS como aditivo.....	63
Tabela 4.4: Entalpia de formação e número de hidratação de hidratos simples de dióxido de carbono com o uso de DSS como aditivo.....	66
Tabela 4.5: Entalpia de formação e número de hidratação de hidratos mistos de dióxido de carbono formados em presença de THF.....	69

Tabela 4.6: período e temperatura de indução para diferentes sistemas.....	73
Tabela 4.7: Constante de crescimento para hidratos formados a partir de diferentes sistemas a 3,0 MPa e 274,1 K.....	78
Tabela 4.8: capacidade de armazenamento (V/V %), % Teórico e Rendimento% de gás livre convertido a clatrato de dióxido de carbono para diferentes sistemas.....	80
Tabela 5.1: Número de cavidade do tipo i (1,2) por molécula para estruturas do tipo I e do tipo II.....	89
Tabela 5.2: parâmetros A_{ki} e B_{ki} para o cálculo da constante de Langmuir para hidratos formados em presença de dióxido de carbono e THF.....	90
Tabela 5.3: Propriedades obtidas através de estudos cristalográficos.....	91
Tabela 5.4: Parâmetros energéticos usados no modelo UNIQUAC.....	94
Tabela 5.5: Parâmetros dos componentes puros utilizados para a aplicação da Equação de Estado Cúbica de Peng Robinson e o Modelo UNIQUAC.....	94
Tabela 5.6: Coeficientes usados para o cálculo da constante de Henry.....	95
Tabela 5.7: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO ₂	97
Tabela 5.8: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO ₂	98
Tabela 5.9: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO ₂	100

Tabela 5.10: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO₂ com e sem o uso de DSS como aditivo.....101

Tabela 5.11: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio e valores estimados para a distribuição de CO₂ e THF pelas cavidades do retículo cristalino formado.....102

1

Introdução

1.1 Hidratos Gasosos

Hidratos gasosos ou clatratos são compostos cristalinos formados entre moléculas de água (ou quinol) e gases de baixo peso molecular, apolares ou pouco polares ou ainda, entre líquidos voláteis. As moléculas de água, unidas por ligações de hidrogênio, formam cavidades poliédricas de maneira que a substância não-estequiométrica formada apresenta as moléculas de água como hospedeiras e as da outra substância como hóspedes. O tipo de ligação intermolecular é parecido com a estrutura do gelo comum, mas o arranjo geométrico produz cavidades que cercam os gases originalmente em solução na água (Clennell, 2000), gerando um composto diferente na sua estrutura e em suas propriedades físicas.

As moléculas de água nos hidratos são capazes de se arranjar formando cavidades (cadeias) contendo faces hexagonais e pentagonais regulares. Tais cadeias são os blocos básicos de construção dos hidratos e três diferentes estruturas podem ser formadas, conforme apresentadas através da Figura 1.1. O único impedimento ao colapso dessas cadeias, sob a ação das suas próprias forças atrativas, é a presença das moléculas armazenadas em seu interior.

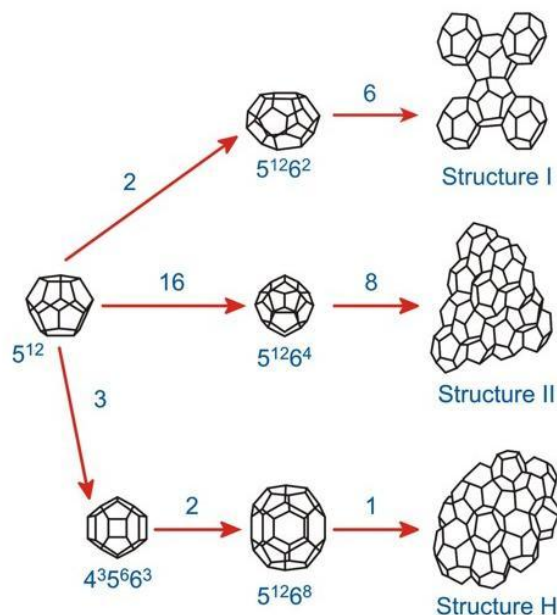


Figura 1.1: Forma das três estruturas cristalinas e cavidades constituintes, onde: Structure significa estrutura. Fonte: Institute of Petroleum Engineering.

Como o tamanho das cavidades formadas no interior do cristal depende do tamanho da molécula de gás enclausurada é possível encontrar na natureza diferentes estruturas de hidratos. A Estrutura I (sI), cúbica de corpo centrado, é geralmente formada a partir de pequenas moléculas de gás natural *in situ* em águas profundas a partir de gases biogênicos como metano, dióxido de carbono e gás sulfídrico. A estrutura II (sII), *lattice* em forma de diamante dentro de uma estrutura cúbica é encontrada quando o gás natural ou óleo contém moléculas maiores do que as de etano, mas menores do que as de pentano; esta representa os hidratos que ocorrem naturalmente na produção de hidrocarbonetos e em condições de processamento (gases termogênicos). A estrutura H (sH), hexagonal, possui cavidades grandes o suficiente para armazenar moléculas de tamanho equivalente à nafta e gasolina. A Tabela 1.1 exibe um resumo comparativo das três estruturas de hidrato.

Tabela 1.1: Características das cadeias das três diferentes estruturas de hidrato.

	Tipo de estrutura							
	I		II		H			
cavidade	p	g	p	g	p	m	g	
descrição	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ³ 6 ³	5 ¹²	6 ⁸
nº de cavidades/célula unitária	2	6	16	8	3	2	1	
raio da cavidade (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91*	4,06*	5,71*	
número de coordenação	20	24	20	28	20	20	36	
número de água/célula unitária	46		136		34			

* cavidades estimadas de modelos geométricos; p-pequena; g-grande. Fonte: Sloan (1998).

O hidrato do tipo H é sempre formado por duas diferentes substâncias hospedadas; sendo uma substância de molécula grande (tamanho molecular a partir de 8 Å) e outra de átomo ou molécula pequena (aproximadamente 4 Å), como xenônio (Xe) ou metano (CH₄). O armazenamento de gás natural em hidratos do tipo H tem sido estudado para aplicações industriais porque esta estrutura de hidrato é capaz de envolver grandes quantidades de gás natural. A quantidade de gás hospedado contido em 1 m³ de hidrato pode exceder 120 m³ em temperaturas e pressões padrões, o que equivale ao gás comprimido sob 120 MPa de pressão (Udachin *et al.* (2002) *apud* Takeya *et al.* (2006) e Uchida *et al.* (2006) *apud* Takeya *et al.* (2006). Pelo fato do cristal do tipo H possuir uma pressão de formação inferior aos dos tipos I e II (que também podem armazenar gás natural), hidratos do tipo H têm sido considerados como meios promissores para armazenar e transportar gás natural, até porque o hidrato pode conter uma molécula

grande como adamantina ($C_{10}H_{16}$) em adição ao CH_4 . Estudos recentes têm mostrado que mesmo diferenças mínimas na configuração da substância hospedada de molécula-grande exercem influência significativa nas condições de equilíbrio do hidrato (Takeya *et al.*, 2006).

A estabilidade do hidrato depende da razão entre o diâmetro molecular da molécula hospedada e o diâmetro da cavidade. Segundo Christiansen e Sloan (1994), um valor ótimo para esta razão situa-se em torno de 0,75. Sloan (1998) complementa que, para valores inferiores a 0,76 as forças moleculares atrativas não são capazes de contribuir para a estabilidade da cavidade, enquanto que para valores acima de 1,00 não é possível o ajuste das moléculas no interior das cavidades sem que haja distorção do *lattice*. A Tabela 1.2 ilustra razões diâmetro molecular/diâmetro da cavidade para diferentes substâncias estabilizadoras de clatratos de estruturas do tipo I e II.

Tabela 1.2: Razões diâmetro molecular/diâmetro da cavidade para diferentes substâncias estabilizadoras de clatratos de estruturas do tipo I e II

Tipo de Cavidade		Razão diâmetro molecular/diâmetro da cavidade			
		sI		sII	
		5^{12}	$5^{12} 6^2$	5^{12}	$5^{12} 6^4$
Substância	Diâmetro (Å)				
H ₂	2,72	0,533	0,464	0,542	0,408
N ₂	4,10	0,804	0,700	0,817*	0,616*
CH ₄	4,36	0,855*	0,744*	0,868	0,655
H ₂ S	4,58	0,898*	0,782*	0,912	0,687
CO ₂	5,12	1,000	0,834	1,020	0,769
C ₂ H ₆	5,50	1,080	0,939*	1,100	0,826
C ₃ H ₈	6,28	1,230	1,070	1,250	0,943*
i-C ₄ H ₁₀	6,50	1,270	1,110	1,290	0,976*
n-C ₄ H ₁₀	7,10	1,390	1,210	1,410	1,070

*ocupação por um hidrato simples. Fonte: Sloan (1998).

1.2 Histórico e Ocorrências na natureza

A primeira publicação a respeito dos clatratos foi feita por Davy em 1811, tendo sido o hidrato de gás cloro o primeiro a ser descoberto. Posteriormente, em 1823, Faraday corroborou esta informação, sugerindo a fórmula $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ para este clatrato.

Hidratos formados por diversos outros gases foram descobertos nos anos subsequentes, como os de: bromo (Br_2), dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de carbono (CO_2) e dissulfeto de carbono (CS_2). Em 1883, Roozeboom comprovou experimentalmente, que cada hidrato de gás, em temperatura determinada, apresentava apenas uma pressão de dissociação e que em soluções aquosas o equilíbrio era dependente da solubilidade do gás na água, sendo que a pressão de liquefação do gás é a pressão máxima que pode ser alcançada pelo gás durante a dissociação.

Segundo Freitas (1990), Villard foi um dos cientistas que mais contribuiu para o estudo dos clatratos. Em 1888, ele publicou dados a respeito da formação de hidratos de metano, etano, eteno, acetileno e N_2O , afirmando que não era possível a formação de hidratos a partir de gases fracamente solúveis em água e facilmente condensáveis, como a amônia, o propileno e o butileno. Já em 1896, Villard reportou a formação do hidrato de argônio, quimicamente inerte, e baseado nesta informação ele postulou a possibilidade de formação de hidratos de nitrogênio e oxigênio em altas pressões.

As pesquisas a respeito dos hidratos, no início do século XX, foram caracterizadas pela determinação de propriedades físicas, tais como calor de formação e composição dos hidratos conhecidos.

Embora os hidratos sejam encontrados na natureza estimando-se, inclusive, grandes volumes de gás natural armazenados nesta forma, o estudo a respeito dos hidratos foi impulsionado apenas quando este foi detectado como a causa de entupimentos em gasodutos, pois despertou o interesse da indústria do petróleo que estava em vasto desenvolvimento. Os primeiros trabalhos nesse sentido foram os publicados por Katz (1944), Sage e Lacey (1949). No primeiro foram apresentadas várias correlações para determinação da pressão de dissociação de hidratos em função da temperatura e da densidade do gás, enquanto que no segundo foram investigadas as condições de temperatura e pressão necessárias para a condensação da água em reservatórios de gás natural.

Em 1946 Miller e Strong (1946) reportaram um procedimento analítico para determinação da composição de hidratos em temperaturas inferiores a 0°C. Eles estudaram a influência de alguns não eletrólitos dissolvidos em água na decomposição dos hidratos. A motivação deste estudo estava atrelada à possibilidade de armazenamento e transporte de gás na forma de hidrato.

Nesta época, também houve investigações sobre os hidratos de gases nobres. Contribuíram de forma significativa para esta literatura os trabalhos de Bradley (1936), Godchot (1936) *apud* Freitas (1990), Nikitin (1936) *apud* Freitas (1990), Palin e Powell (1945) *apud* Freitas (1990).

Na intenção de avaliar o efeito de algumas substâncias, como eletrólitos, no processo de formação de hidrato, Bond e Russel (1949) *apud* Freitas (1990) avaliaram os efeitos do NaCl, CaCl₂, CH₃OH, C₂H₅OH, etilenoglicol, sacarose, dextrose, constatando que todos agiam como depressores do ponto de congelamento em hidratos de gás sulfídrico.

A partir de 1956 foram publicados importantes trabalhos teóricos a respeito dos clatratos. A contribuição da termodinâmica estatística ao estudo da formação dos clatratos possibilitou uma descrição físico-química dos compostos. Os trabalhos de van der Waals e Platteeuw (1959) sobre a descrição termodinâmica estatística dos clatratos de água e hidroquinona foram os mais significativos nesta área. Por esse motivo, a partir deste trabalho e, baseado nele, outros pesquisadores começaram a estudar as condições físicas de formação de hidratos através de modelos matemáticos preditivos. Estes estudos incluem predição de condições de formação de hidratos puros e também de alguns formados em presença de aditivos

O levantamento histórico de trabalhos publicados sobre hidratos deixa claro que o avanço nesta área foi impulsionado a partir da década de 1930, após a descoberta de que os hidratos de metano eram os responsáveis pelo entupimento de dutos de transporte de gás natural e causadores de problemas nas operações de perfuração de poços, como o desprendimento descontrolado de gás, danos em paredes de poços, vazamentos de gás e entupimento de outros equipamentos para este tipo de operação.

No tocante aos problemas de entupimento devido à formação de hidratos em dutos de transporte de gás ou óleo, prejudicando propósitos industriais, a busca passou a ser por soluções com o objetivo de evitar sua formação ou eliminá-los. Atualmente, a eliminação de hidratos pode ser feita através de quatro diferentes processos, denominados como: químico, mecânico, hidráulico e térmico. O método químico

consiste na injeção de aditivos com ação nas propriedades cinéticas, termodinâmicas ou dispersantes. O método hidráulico de remoção baseia-se na dissociação do tampão-hidrato através da despressurização, não sendo indicado para hidrocarbonetos líquidos, já que a despressurização induz a vaporização dos mesmos. O método térmico consiste na aplicação de um fluxo de calor localmente em direção ao tampão na parede do duto a fim de aumentar a temperatura do sistema acima do ponto de formação do hidrato. Pela sua metodologia, este método é limitado a dutos em regiões externas, mas inviável para equipamentos submarinos. Já o método mecânico, como *pipeline pigging*, também pode ser usado para evitar os tampões. *Pipeline pigs* são colocados nos dutos e viajam através deles, direcionando o fluxo. Estes dispositivos removem os obstáculos ou depósitos que encontram pelo caminho (Sloan, 2000).

A partir dos anos de 1960, os hidratos de metano passaram a despertar o interesse como fonte de energia. Na natureza, os hidratos são encontrados em regiões denominadas Zona de Estabilidade de Hidrato (ZEH). Ela representa a camada de sedimentos na qual pressão e temperatura correspondem às condições termodinâmicas favoráveis à existência de hidrato estável para determinada composição. Zonas de Estabilidade de Hidratos são encontradas em regiões frias da Terra, como no Ártico e em águas profundas. Segundo Makogon *et al.* (2007) nas regiões polares a profundidade no oceano para que haja ZEH é a partir de 200 metros, já para regiões equatoriais esse valor está em torno de 500 a 700 metros.

Kamath *et al.* (1987) reportaram diagramas que exibem o equilíbrio das fases gás-hidrato-água em função da temperatura e profundidade. O principal fator que controla a estabilidade termodinâmica e a distribuição espacial dos hidratos de gás é a variação em solubilidade de metano na água presente nos poros das rochas. A solubilidade do metano em água é baixa e varia em função da temperatura e da pressão hidrostática. As características físicas e químicas dos sedimentos também influenciam a forma de crescimento e estabilidade do hidrato ali formado. Além disso, a presença de gases como dióxido de carbono promove a estabilidade do clatrato, enquanto sais reduzem a estabilidade através da queda na atividade química da água. A Figura 1.2 exhibe o diagrama de fases para gás metano-água-hidrato de metano e o efeito de gases e sais sobre a curva de equilíbrio.

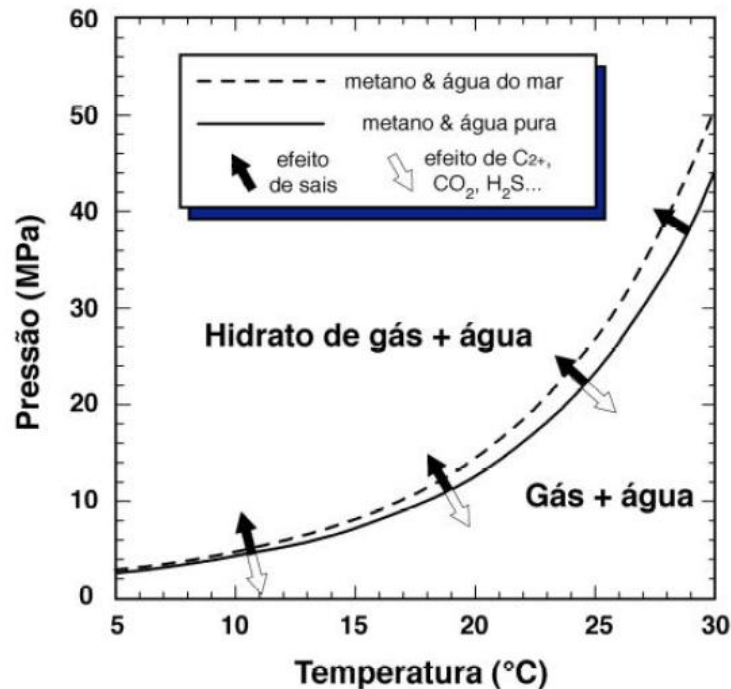


Figura 1.2: Diagrama de fases mostrando as condições de pressão e temperatura adequadas para a estabilidade termodinâmica de hidratos de gás. Flechas brancas indicam a influência de gases como dióxido, que servem para promover a estabilidade do clatrato. Flechas pretas mostram como sais reduzem a estabilidade através de uma queda em atividade química da água. Fonte: Clenell (2000).

Estima-se que as reservas de gás natural na forma de hidratos sejam da ordem de 10^{16} m^3 (Makogon *et al.*, 2007). O grande desafio para exploração dessas reservas está no desenvolvimento de técnicas para a recuperação do gás. Pelo fato de tais reservas estarem situadas, na maioria dos casos, em sedimentos no fundo dos oceanos, em lâminas d'água maiores do que 500 metros há o problema de estabilidade destes compostos, já que as condições de pressão e temperatura são as principais variáveis de influência para que o hidrato se mantenha estável ou sofra dissociação. E a retirada destes de um ambiente em profundidades de lâmina d'água maiores do que 500 metros repercute em mudanças das condições de pressão e temperatura as quais o composto está submetido.

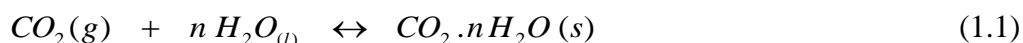
Atualmente o interesse industrial por hidratos de metano pode ser dividido em: formação indesejável em dutos de transporte de gás natural e óleos, decomposição natural em processos de exploração de petróleo e gás, exploração de reservas naturais como fonte energética e utilização de hidratos para o transporte e armazenamento de gás natural.

Hidratos de dióxido de carbono também têm servido como motivação para investigação do tema hidratos. A formação de hidratos de dióxido de carbono como tecnologia industrial desperta interesse, principalmente, devido ao seu potencial de aplicação em processos que visam à utilização de CO₂ tanto como matéria prima em outros setores industriais, quanto para mitigação deste gás do efeito estufa. Nestes casos, o hidrato de dióxido de carbono é formado pelo contato deste gás com a água em condições de temperatura e pressão específicas, favorecendo a separação do dióxido de carbono dos demais componentes da corrente gasosa. Após esta separação, o dióxido de carbono pode ser armazenado em reservatórios geológicos ou recuperado para reutilização como matéria-prima em outros setores industriais.

Independente da substância encapsulada, o grande desafio a ser solucionado para que os processos de formação de clatratos sejam aplicados industrialmente é o da sua estabilidade. Assim como sua formação só é possível, após o alcance das condições específicas de temperatura e pressão dentro da curva de equilíbrio de fases, a sua preservação de forma estável também depende de tais condições termodinâmicas. Somente com a determinação destas condições e o desenvolvimento de metodologia que favoreça a viabilidade técnica de se operar dentro da região de estabilidade será possível garantir a segurança da operação e a sua viabilidade econômica.

1.3 Hidratos de Dióxido de Carbono

Os hidratos simples de dióxido de carbono formam estrutura sI e são obtidos pela reação descrita pela Equação 1.1, na qual n equivale ao número de hidratação. O valor de n depende da quantidade de gás encapsulado que, por sua vez, depende das condições nas quais o hidrato é formado. Se todas as cavidades do retículo cristalino estiverem preenchidas seu valor é considerado igual a 5,75.



O conhecimento do diagrama de equilíbrio entre as diversas fases formadas por CO₂ e H₂O torna-se fundamental para determinação da região ótima de trabalho quando se deseja a formação desses compostos. Um diagrama montado a partir de dados publicados por diferentes autores é exibido pela Figura 1.3.

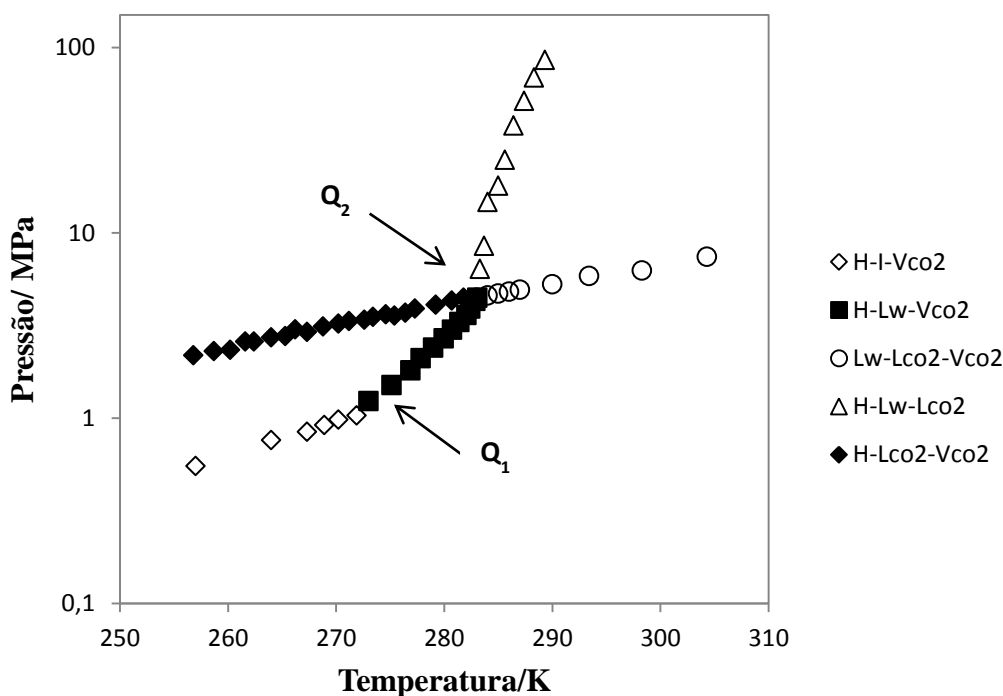


Figura 1.3: Diagrama de equilíbrio entre as fases formadas por CO_2 e H_2O adaptado de Yang *et al.* (2000), nos quais os dados Lw-Lco₂-Vco₂, H-Lw-V e H-Lco₂-Vco₂ foram atualizados por dados de Sabil (2009). As abreviações significam: H – hidrato, I – gelo, V – vapor, L – líquido, w – água, Q₁ e Q₂ – momentos quadrupolares.

Na Figura 1.2 Q₁ e Q₂ determinam os momentos quadrupolares de hidratos de dióxido de carbono. Q₁ (273,1 K, 1,256 MPa) é definido pelo equilíbrio entre as quatro fases H-I-Lw-V, enquanto que Q₂ (283,0 K, 4,499 MPa) é definido pela coexistência das fases H-Lw-Lco₂-Vco₂. A fim de garantirmos a formação apenas de hidratos, sem simultânea formação de gelo, é interessante escolhermos uma região de trabalho acima de 273,1 K. Por outro lado, para valores de temperatura a partir de 283,1 K, inclusive, já é possível perceber duas fases líquidas, uma referente à água e outra ao CO_2 .

A partir do diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ podemos concluir que a região de estabilidade dos hidratos de dióxido de carbono, a partir das fases líquida rica em água e gasosa rica em CO_2 , fica restrita ao intervalo formado por Q₁ e Q₂. Em termos industriais, tal faixa de operação pode não ser tão interessante em função dos custos decorrentes dos elevados valores de pressão, tornando-se um desafio encontrar regiões mais favoráveis a fim de que a técnica seja implementada industrialmente.

1.4 Aplicações para Hidratos de Dióxido de Carbono

Desde a revolução industrial, o aumento da contribuição humana para as emissões de dióxido de carbono, dentre outros gases do efeito estufa (GEE), não para de crescer. A crescente demanda por energia, atrelada a uma matriz energética mundial dependente de combustíveis fósseis, tem provocado desequilíbrios no ciclo natural do carbono e impactos ambientais negativos. Acredita-se que o aumento do volume dos GEE na atmosfera seja o grande responsável pelas mudanças climáticas que temos observado o que culminou, inclusive, em acordos internacionais a este respeito, como o Protocolo de Kyoto.

As principais fontes de emissão de dióxido de carbono são as indústrias termoelétricas, siderúrgicas, refinadoras de petróleo e gás natural, indústrias de fabricação de cimento e petroquímicas. Sendo estes ramos industriais essenciais para uma sociedade extremamente dependente de artefatos tecnológicos nos deparamos com o desafio de gerarmos energia e, simultaneamente, diminuirmos ou mitigarmos os efeitos dos GEE, em especial do dióxido de carbono, subproduto destes setores industriais. Uma mudança de paradigma é necessária a fim de combater com sucesso este problema ambiental e o segredo é olhar para o dióxido de carbono não apenas como um poluente GEE, mas também como matéria-prima valiosa (Sabil, 2009).

A reutilização do dióxido de carbono proveniente de gases de queima depende do desenvolvimento de processos de captura, transporte e armazenamento deste gás. Para captura podemos pensar em processos baseados em absorção química, adsorção, membranas ou hidratos gasosos. O transporte é uma fase intermediária que pode ser feita através de dutos ou embarcações. Já o armazenamento pode ser feito em reservatórios salinos profundos, reservatórios de óleo e gás depletados ou em minas de carvão.

A formação de hidratos gasosos de dióxido de carbono como técnica útil a processos de separação é relativamente recente e encontra-se em fase de desenvolvimento. Sua aplicação, porém, encontra espaço em diversos setores, como apresentados a seguir.

1.4.1 Processo de dessalinização da água

A dessalinização da água do mar ou salobra pela técnica de formação de hidratos é possível, pois o composto cristalino formado contém apenas água e gás. Desta forma, os sais e materiais biológicos presentes na água não participam da composição final do composto.

O processo consiste numa primeira etapa de formação dos cristais de hidrato pela injeção de refrigerante (substância formadora de hidrato) na água do mar com posterior separação destes cristais da solução concentrada residual. Os cristais, então, são aquecidos para recuperação do gás injetado e da água purificada. A Figura 1.4 apresenta uma proposta de fluxograma de processo apresentada por Javanmardi e Moshfeghian (2002).

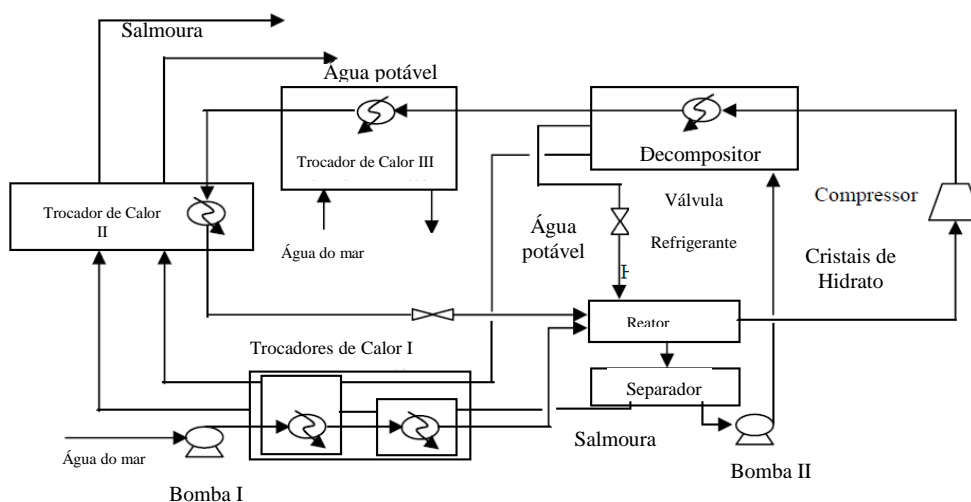


Figura 1.4: fluxograma de processo proposto por Javanmardi e Moshfeghian (2002).

No fluxograma apresentado, a água do mar é bombeada para dentro do reator após ter sido resfriada pelo conjunto de trocadores de calor I. Para esta troca térmica são utilizadas água potável e correntes de salmoura provenientes do separador e decompositor, respectivamente. A lama produzida no reator é filtrada e lavada no separador. Na sequência, ela é dividida em duas correntes: salmoura, que segue para a troca térmica com água potável e o refrigerante e depois é descartada do processo; e cristais de hidratos. Os cristais de hidratos lavados seguem para o decompositor, no qual são aquecidos, recuperando-se água purificada e gás. Os trocadores de calor II e III são utilizados para troca térmica da água potável antes dela ser liberada do processo. O refrigerante líquido após passar por uma válvula de estrangulamento é vaporizado no reator contribuindo para a refrigeração necessária para a formação de hidratos.

Simultaneamente, ele é agregado a estrutura dos cristais formados. O excesso de gás é comprimido no compressor, seguindo ao decompositor, trocadores de calor III e II e outra válvula de estrangulamento, retornando ao reator para atura novamente como refrigerante.

Apesar de existir na literatura algumas propostas para o processo de dessalinização da água do mar pela formação de hidratos, ele ainda não foi desenvolvido industrialmente. Autores como Lee *et al.* (2003) apontaram que a dificuldade para sua implementação advém da textura da suspensão na qual são formados os hidratos. No entanto, em trabalho apresentado por Javanmardi e Moshfeghian (2002) sobre avaliação econômica no processo representado pela Figura 1.3, eles mostraram que com a inclusão de um promotor, o custo total do processo torna-se comparável a processos convencionais como destilação flash em multi-estágios, destilação com múltiplos efeitos e osmose inversa. Os autores, porém, não expuseram quais promotores foram utilizados na simulação. Vale ressaltar que promotores no processo de formação de hidratos são substâncias que interferem no equilíbrio termodinâmico favorecendo a formação em pressões mais baixas e temperaturas mais elevadas que aquelas necessárias quando o gás a ser encapsulado está em presença apenas de água.

1.4.2 Processos de separação gás-gás

Com respeito ao emprego da técnica em processos de separação gás-gás pode-se destacar o desenvolvimento de uma planta de processo para extrair CO₂ de gases de combustão que tem sido desenvolvido pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos. Neste processo o gás de síntese (CO₂, H₂ e outros gases) é combinado com água “nucleada” pré-resfriada num reator de hidrato de CO₂. A mistura de saída (a suspensão de hidrato de CO₂, H₂ e outros gases) flui para um separador, o qual divide o fluxo em duas correntes: suspensão de hidrato de CO₂ e um produto gasoso rico em H₂. Num estudo inicial de avaliação econômica Tam *et al.* (2001) demonstraram que este processo apresentou menor custo de capital para que fosse feita a integração de um sistema de captura de carbono a uma planta com Ciclo combinado integrado à gaseificação, em comparação a processos de absorção com aminas ou Selexol. O custo para remoção do dióxido de carbono também foi menor para o processo proposto usando formação de hidratos. O custo neste caso foi igual a US\$ 8/tonelada de CO₂,

contra US\$ 21/tonelada de CO₂ para processos de absorção com aminas e US\$ 14/tonelada de CO₂ para processos com Selexol.

Em outro processo, proposto por Kang e Lee (2000), o tetrahidrofurano (THF) foi utilizado como um promotor para o hidrato a fim de diminuir a pressão de formação do equilíbrio e assim expandir a região de estabilidade do hidrato de gás também para uma corrente de gases de combustão. Segundo os autores, é possível recuperar até 99% (molar) de CO₂ presente na corrente do gás de combustão. As temperaturas operacionais moderadas (273,1–283,1 K) e a operação contínua são apontadas como as duas principais vantagens deste tipo de processo, possibilitando o tratamento de grandes quantidades de correntes gasosas.

1.4.3 Processos de refrigeração

Os clatratos de CO₂ também têm utilidade como fluidos de refrigeração em substituição aos clorofluorcarbonos (CFCs), já que o uso destes contribui para a destruição da camada de ozônio.

Neste caso os hidratos são utilizados como refrigerantes na forma de suspensões. O efeito desejado é obtido quando há mudança entre as fases sólida e líquida. Nesse contexto, segundo Liang *et al.* (2001), as suspensões de hidratos são bem apropriadas, pois as temperaturas de fusão de alguns hidratos são consistentes com as temperaturas necessárias em sistemas de ar condicionado. Além disso, o calor de dissociação dos hidratos de CO₂ pode ser obtido pela injeção direta de gás em solução aquosa, ao contrário das suspensões de gelo, que exigem métodos mecânicos (Martínez *et al.* (2008)).

1.4.4 Sequestro de dióxido de carbono em ambientes marinhos

A tecnologia de formação de hidratos de dióxido de carbono também encontra espaço para aplicação em processos de sequestro de CO₂. Vale ressaltar que a técnica de sequestro envolve três etapas: captura ou separação do CO₂ proveniente de uma corrente gasosa, transporte e armazenamento em meios geológicos ou oceânicos.

O método industrial utilizado atualmente pela indústria do gás natural para a captura de CO₂ tem sido a absorção reativa com soluções de amina. Na Noruega, desde 1996, uma empresa de exploração de petróleo e gás tem aplicado esta metodologia para

captura de CO₂ em correntes de gás natural. Na sequência, o CO₂ recuperado é injetado em um aquífero salino no Mar Norte, a 1000 metros de profundidade.

A técnica conhecida como Recuperação Avançada de Petróleo também tem sido associada ao sequestro de CO₂. Neste caso, o CO₂ previamente recuperado é utilizado para pressurização de poços antigos de petróleo e simultaneamente é armazenado nessas reservas. Independente da metodologia utilizada, a segurança dos processos de sequestro de CO₂ depende da capacidade de retenção das reservas geológicas, sendo necessário um monitoramento do gás injetado, o que tem sido feito no poço de petróleo de *Weyburn*, situado no Canadá e que aplica Recuperação Avançada de Petróleo desde o ano 2000. O projeto de monitoramento é executado por um consórcio internacional que envolve companhias dos Estados Unidos da América, de países da União Europeia e o governo canadense. Estima-se que dentro de 25 anos de operação do campo sejam produzidos 130 milhões de barris de óleo e injetados 20 milhões de toneladas de CO₂, os quais se espera que fiquem armazenados a 1.400 metros.

Nesse contexto, os hidratos de dióxido de carbono apresentam potencial de aplicação tanto na etapa de captura, em substituição aos processos tradicionais de absorção com aminas, quanto na etapa de armazenamento, ao injetar o dióxido de carbono no oceano.

Na primeira etapa, então, teríamos a aplicação de um processo típico de separação gás-gás, como explicado anteriormente. Quanto à segunda etapa aconteceriam fenômenos naturais por consequência da injeção de CO₂ na água do mar. Para profundidades oceânicas entre 1000 e 2000 metros o dióxido de carbono líquido difunde e dissolve-se na água do mar. Segundo Clennel (2000), o limite de profundidade necessário para surgimento de hidratos é aproximadamente 500 metros, podendo ir até 900 metros. Assim, o dióxido de carbono obtido através de um processo de captura de corrente gasosa utilizando a técnica de formação de hidratos e recuperado na forma gasosa pelo aquecimento dos cristais de hidrato de CO₂, poderia também ser injetado no oceano a profundidades tais que houvesse formação de hidratos de dióxido de carbono, os quais atuariam como forma de armazenamento desta substância.

Em relação ao armazenamento, outra técnica em potencial que tem sido investigada é a dissociação de clatratos de gás natural *in situ* com simultânea formação de clatratos de dióxido de carbono. A proposta consiste na injeção de CO₂, em altas pressões, em reservas de gás natural baseando-se nas condições de equilíbrio para a

dissociação de metano e formação de clatratos de CO₂. De acordo com Goel (2006), a aplicação desta técnica contribuiria com a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera, ao mesmo tempo em que permitiria a exploração de reservas de gás natural. Apesar desta proposta ser bastante interessante, o sequestro de CO₂ utilizando a técnica de formação de clatratos ainda encontra-se em estágio experimental, dependendo de respostas direcionadas a áreas como: solubilidade de dióxido de carbono em soluções salinas, cinética de formação e dissociação e estabilidade de clatratos de dióxido de carbono.

1.5 Objetivos

Diante do exposto, tornam-se claros os benefícios que os hidratos de dióxido de carbono podem proporcionar a diferentes aplicações industriais. O desafio, no entanto, para implementação de qualquer um dos processos em nível industrial encontra-se na compreensão da fenomenologia do processo, bem como no domínio da estabilidade do composto. As respostas para estas questões desafiadoras só podem ser encontradas através da investigação cinética e termodinâmica em processos de formação de tais compostos cristalinos.

Para execução dessas investigações é essencial a obtenção de informações sobre o equilíbrio entre as fases Hidrato-Líquida-Vapor (H-L-V) dos componentes dióxido de carbono, água e outros que possam favorecer o processo de formação. Além de informações sobre a cinética do processo. Nos dois casos, dados experimentais se tornam extremamente relevantes, pois favorecem a observação dos fenômenos permitindo algumas conclusões importantes, além de serem úteis para a validação de modelos matemáticos capazes de prever o comportamento de fases. Tais modelos acabam se tornando extremamente úteis em etapas posteriores de projeto e otimização de processos.

Assim, esta pesquisa de tese de Doutorado teve como objetivo principal compreender o comportamento de fases e cinético de sistemas envolvendo água, dióxido de carbono, dodecilsulfato de sódio e tetrahidrofurano na região de formação/estabilidade de hidrato. A fim de avaliar o comportamento dos sistemas em questão, são objetivos específicos deste trabalho de tese:

- determinar experimentalmente a cinética de formação do hidrato gasoso de dióxido de carbono em presença dos aditivos dodecilsulfato de sódio e tetrahydrofurano;
- determinar experimentalmente a capacidade de armazenamento das estruturas cristalinas estudadas;
- compreender o efeito dos diferentes aditivos (dodecilsulfato de sódio e tetrahydrofurano) na formação de hidratos gasosos de dióxido de carbono;
- selecionar e implementar em linguagem de programação um modelo termodinâmico simples e preditivo, capaz de representar os sistemas estudados experimentalmente, já que não foi encontrado um software comercial que possibilite a predição da pressão de dissociação para sistemas com o uso dos aditivos que serão empregados neste estudo.

Desta forma, este trabalho encontra-se estruturado como descrito a seguir.

No Capítulo 2 é apresentada a Revisão Bibliográfica, contendo trabalhos relacionados ao tema desta tese e identificando as lacunas desta área de pesquisa. No Capítulo 3 são apresentados os Materiais e Métodos adotados neste trabalho. Após apresentação dos materiais utilizados, é feito o detalhamento do aparato experimental montado e são apresentadas fotos do equipamento. O procedimento experimental e as metodologias de cálculo também são apresentados neste capítulo.

No Capítulo 4 são exibidos os Resultados e Discussões, divididos em: (i) medida do volume interno da célula de equilíbrio, (ii) validação do aparato experimental através de dados de equilíbrio de fases, (iii) cálculo da entalpia de formação e (iv) cinética de formação de capacidade de armazenamento.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados da Modelagem Termodinâmica. Inicialmente, são apresentadas todas as equações utilizadas para representação do equilíbrio entre as fases H-Lw-V para os sistemas em presença de água, dióxido de carbono, dodecilsulfato de sódio e tetrahydrofurano. Na sequência é exibido o algoritmo escrito para a implementação do modelo em Linguagem de Programação Fortran, a validação do mesmo com dados da literatura e a aplicação aos dados de equilíbrio levantados neste estudo.

Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as Conclusões obtidas e as Sugestões para trabalhos futuros. A fim de facilitar o acesso, as Referências Bibliográficas são apresentadas ao final de cada capítulo.

1.6 Referências Bibliográficas

- Bond e Russel (1949) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, *Estudo da formação de hidratos de gás*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Bradley, R. (1936) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Christiansen, R. L., Sloan, E. D. Jr., 1994, Mechanisms and Kinetics of Hydrate Formation. In: **Annals of the First International Conference on Natural Gas**, New York, U.S.A.
- Clennell, M. B., 2000, Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira, **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18 (3).
- Faraday, M. (1823) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Godchot (1936) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Goel, N., 2006, In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 51, pp. 169–184.
- Institute of Petroleum Engineering, 2012, Disponível em: <http://http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/hydrates_what.cfm>. Acesso em: 10 mar. 2012.
- Javanmardi, J., Moshfeghian, M., 2002, Energy Consumption Evaluatouon of Water Desalination by Hydrate Phenomenon. **The 6th Engineering Conference**, KFUPM, Drahran. v. 2, pp. 31-45.

- Kamath, A., Godbole, S. P., Pstermann, R. D., Collett, T. S., 1987, Evaluation of the stability of gas hydrates in Northern Alaska, **Cold Regions Science and Technology**, v. 14(2), pp. 107-119.
- Kang, S. P., Lee, H., 2000, Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements, **Environmental Science & Technology**, v. 34 (20), pp. 4397-4400.
- Katz (1944) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Lee, S., Liang, L., Riestenberg, D., West, O. R., Tsouris, C., Adams, E., 2003, CO₂ hydrate composite for ocean carbon sequestration, **Environmental Science Technology**, v. 37, pp. 3701-3078.
- Liang, D., Guo, K., Wang, R., Fan, S. S., 2001. Hydrate equilibrium data of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1,1-difluoroethane (HFC-152a), **Fluid Phase Equilibria**, v. 187-188, pp. 61-70.
- Makogon, Y. F., Holditch, S. A., Makogon, T. Y., 2007, Natural gas hydrates_ A potencial energy source for the 21st Century. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 56, pp. 14-31.
- Makogon, Y. F., Holditch, S. A., Makogon, T. Y., 2007, Natural gas-hydrates_ A potencial energy source for the 21st Century, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 56, pp. 14-31.
- Martinez, M. C., Dalmazzone, D., Furst, W., Delahaye, A., Fournaison, L., 2008, Thermodynamic properties of THF + CO₂ hydrates in relation with refrigeration applications. **The AIChE Journal**, v. 54, pp. 1088-1095.
- Miller e Strong (1946) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Nikitin (1936) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Palin e Powell (1945) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Roozeboom (1883) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Sabil, K. M., 2009, Phase Behaviour, Thermodynamics and Kinetics of Clathrate Hydrate Systems of Carbon Dioxide in Presence of Tetrahydrofuran and Electrolytes, *Ph.D. Dissertation*, Technische Universiteit Delft, Delft, Holanda.

- Sage e Lacey (1949) *apud* Freitas, A. M. V., 1990, Estudo da formação de hidratos de gás, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Sloan E. D., 1998, Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties, **Energy & Fuels**, v. 12, pp. 191-196.
- Sloan, E. D., 2000, Hydrate-plug remediation. In: SPE monograph hydrate engineering.
- Takeya, S., Hori, A., Uchida, T., Ohmura. R., 2006, Crystal Lattice Size and Stability of Type H Clathrate Hydrates with Various Large-Molecule Guest Substances, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, pp. 12943-12947.
- Tam, S. S., Stanton, M. E., Ghose, S., Deppe, G., Spencer, D. F., Currier, R. P., Young, J. S., Anderson, G. K., Le, L. A., Devlin, D. J., A high pressure process for carbon dioxide separation for IGCC plants. Disponível em: http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/1b4.pdf. Acesso em 10 junho 2012.
- Uchida *et al.*, 2006 *apud* Takeya, S., Hori, A., Uchida, T., Ohmura, R., 2006, Crystal Lattice Size and Stability of Type H Clathrate Hydrates with Various Large-Molecule Guest Substances, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, pp. 12943-12947.
- Udachin *et al.* (2002) *apud* Takeya, S., Hori, A., Uchida, T., Ohmura. R., 2006, Crystal Lattice Size and Stability of Type H Clathrate Hydrates with Various Large-Molecule Guest Substances, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, pp. 12943-12947.
- van der Waals, J. H., Platteeuw, J. C., 1959, Clathrate solutions, **Advances In Chemical Physics**, v. 2, pp. 2-57.
- Yang, S. O., Yang, I. M., Kim, Y. S., Lee, C. S., 2000, Measurement and prediction of phase equilibria for water + CO₂ in hydrate forming conditions, **Fluid Phase Equilibria**, v. 175, pp. 75-89.

2

Revisão Bibliográfica

2.1 Revisão sobre Hidratos Gasosos de Dióxido de Carbono

Como se sabe, o Diagrama de Equilíbrio de Fases do Dióxido de Carbono (Figura 1.3) define os limites de existência das diferentes fases para esta substância. Sendo um dos objetos deste estudo a faixa de estabilidade de Hidratos de dióxido de carbono, a região compreendida entre os momentos quadrupolares Q_1 (273,1 K, 1,256 MPa) e Q_2 (283,0 K, 4,499 MPa) será a região utilizada como referência ao longo deste trabalho. Tal região define os limites das condições termodinâmicas para a formação de hidratos simples de dióxido de carbono, ou seja, hidratos formados apenas entre dióxido de carbono e água.

Porém, sabe-se também que é possível a formação de hidratos mistos de dióxido de carbono, como é o caso dos hidratos formados em presença de éteres cíclicos. Éteres cíclicos, mesmo em pequenas quantidades, são capazes de formar hidratos mistos com gases de baixo peso molecular, como CO_2 , CH_4 e N_2 . E por estarem em pequenas quantidades, tais componentes são considerados como aditivos para a formação de hidratos.

A introdução destes aditivos tem demonstrado que ocorre a diminuição na pressão de formação de clatratos entre 30-80%, em uma temperatura específica (Sabil, 2009). Na prática, tem-se observado que estes aditivos são responsáveis, simultaneamente, pela queda da pressão e aumento da temperatura de formação de hidratos. Isto significa que a presença deles no sistema desloca a curva de equilíbrio para regiões de estabilidade mais atrativas em termos de aplicações industriais. Substâncias responsáveis por este comportamento são denominadas promotoras e têm sido investigadas como aditivos a fim de tornar a técnica economicamente mais atrativa. Uma representação qualitativa deste deslocamento é apresentada através da Figura 2.1, na qual a Figura 1.3 é reproduzida com o acréscimo da curva tracejada vermelha que representa a curva de equilíbrio H-Lw-V deslocada pela presença de um promotor.

O maior número de publicações sobre investigações científicas que envolvem o uso de promotores é voltada para hidratos de metano e embora os hidratos de metano apresentem propriedades físicas distintas dos hidratos de dióxido de carbono, ambos formam estrutura sI. Por este motivo e também pelo fato das duas moléculas serem de pequeno tamanho, é comum vermos na literatura que muitos dos comportamentos explorados para hidratos de metano são posteriormente investigados para os hidratos de

dióxido de carbono. Neste sentido, pode-se afirmar que os comportamentos observados para os hidratos de metano têm servido como referência para investigação de comportamentos semelhantes em hidratos de dióxido de carbono. Seguindo esta linha de raciocínio são apresentados alguns trabalhos sobre o uso de promotores, tanto para hidratos de metano quanto para hidratos de dióxido de carbono.

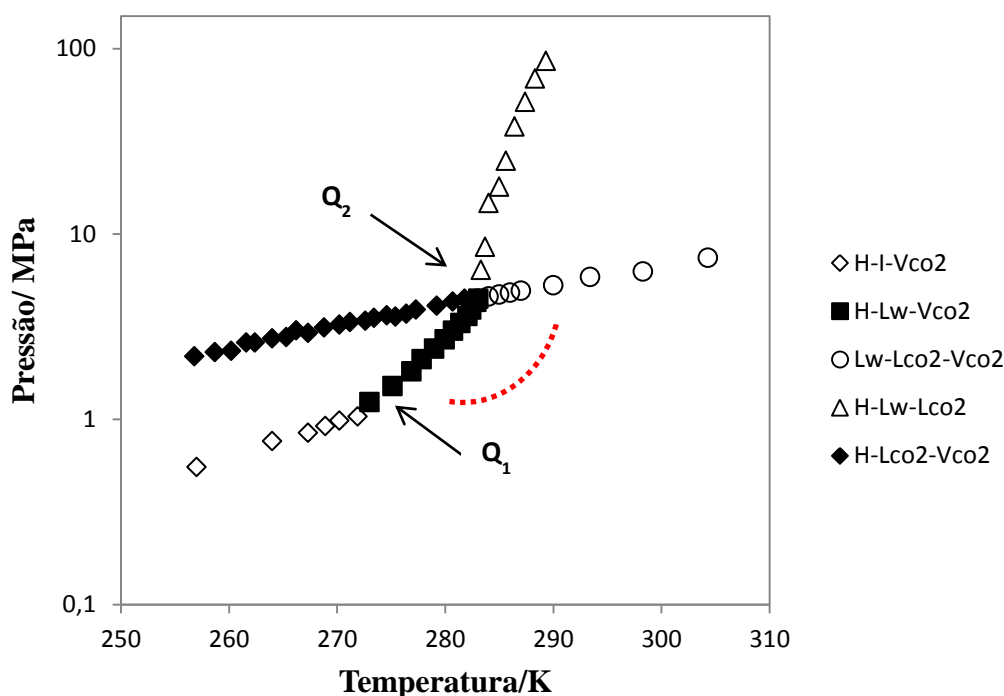


Figura 2.1: Diagrama de equilíbrio entre as fases formadas por CO₂ e H₂O adaptado de Yang *et al.* (2000), nos quais os dados Lw-Lco₂-Vco₂, H-Lw-V e H-Lco₂-Vco₂ foram atualizados por dados de Sabil (2009). As abreviações significam: H – hidrato, I – gelo, V – vapor, w – água, Q₁ e Q₂ – momentos quadrupolares. A curva tracejada vermelha representa a curva de equilíbrio H-Lw-V deslocada pela presença de um aditivo.

Mainusch *et al.* (1997) estudaram o efeito promotor da acetona na formação de hidratos de metano em soluções aquosas. Neste estudo foram determinadas as pressões para a transição entre as fases hidrato-líquido-vapor e líquido-vapor na faixa de pressão de 2,50 – 11,25 MPa. Eles observaram maiores temperaturas de formação dos hidratos para soluções aquosas cujas concentrações de acetona eram inferiores a 5% (molar), em comparação à água pura. Entretanto, para soluções cujas concentrações de acetona eram superiores a 5% (molar), as temperaturas de formação dos hidratos foram menores. Ou

seja, a acetona demonstrou ser uma promotora para hidratos de metano quando presente em concentrações inferiores a 5% (molar).

Baseados em dados disponíveis na literatura a respeito de diferentes classes de promotores Seo *et al.* (2001) selecionaram tetrahidrofurano (THF), óxido de propileno e 1,4- dioxano como potenciais estabilizantes dos sistemas trifásicos metano/água/ éteres cíclicos e nitrogênio/ água/éteres cíclicos para a formação de hidratos. Acetona também foi utilizada para comparação aos éteres. Em todos os casos foram medidas as condições do equilíbrio hidrato-líquido-vapor. Os hidratos formados apresentaram região de estabilidade deslocada para uma condição menor de pressão quando foram utilizadas maiores concentrações de éter. A comparação do efeito estabilizador para formação dos clatratos resultou na sequência THF > óxido de propileno > 1,4 - dioxano.

Em relação aos hidratos de dióxido de carbono, a Tabela 2.1 exhibe um panorama dos trabalhos disponíveis na literatura sobre o efeito de alguns aditivos em relação ao deslocamento da curva de equilíbrio H-Lw-V. A seleção dos trabalhos foi feita tendo como princípio a boa qualidade dos dados para o equilíbrio entre as fases de interesse (H-Lw-V).

Tabela 2.1: revisão de trabalhos com dados de equilíbrio de fases H-Lw-V para sistemas com CO₂ e éteres sendo usados como aditivos promotores.

Sistema	Aditivo	Concentração do aditivo	Fonte
CO ₂ - 17 mol%	THF	1; 3 mol%	Kang <i>et al.</i> (2001)
N ₂ - 83 mol%			
CO ₂ - 70 mol%	THF	1; 3 mol%	Kang <i>et al.</i> (2001)
N ₂ - balanço			
	THF	3,18; 5,97; 10,16; 10,97; 15,00 % (p/p)	Delahaye <i>et al.</i> (2006)
	acetona	3 mol%	Seo <i>et al.</i> (2008)
CO ₂	óxido de propileno	1; 3; 5, 10 mol%	
	1,4-dioxano	3 mol%	
	THF	1; 2; 3; 5 mol%	
	THF	1,2; 3,0; 5,0; 7,0 mol%	Sabil (2009)
	acetona	4; 6; 8; 10; 12; 16 % (p/p)	Maekawa (2011)

Não é coincidência o fato de quase todos os trabalhos explorarem o uso do THF. Assim como observado para os hidratos de metano, os hidratos de dióxido de carbono também apresentaram efeito estabilizante mais evidenciado quando se usou o THF como promotor. Em outras palavras, as condições para formação ou dissociação dos hidratos de dióxido de carbono foram maiores para a temperatura e menores para a pressão quando se usou THF como aditivo, em relação a sistemas sem uso de aditivos, ou ainda, em comparação a outros aditivos. O uso do THF, porém, não promove este efeito em qualquer concentração. Semelhantemente ao observado por Mainusch *et al.* (1997) na investigação da influência da acetona para as condições de equilíbrio dos hidratos de metano, o levantamento realizado quanto ao efeito do THF sobre os hidratos de dióxido de carbono revelou que a concentração ótima de operação a fim de alcançar maior efeito estabilizante é de 5 mol% em THF, como verificado em Seo *et al.* (2008) e Sabil (2009). Sabil (2009), inclusive, demonstra que para concentrações superiores a 5 mol% em THF o efeito de deslocamento da curva de equilíbrio de fases H-Lw-V é o mesmo, não havendo motivos para se operar em concentrações superiores a 5 mol%.

Este comportamento também foi observado no caso de misturas gasosas. Lee *et al.* (2010), por exemplo, investigaram o efeito do THF no processo de formação de hidrato para a captura de dióxido de carbono em pré-combustão. Para esta corrente gasosa composta por CO₂ e H₂, a pressão de dissociação no equilíbrio diminuiu com o aumento da concentração de THF, o que repercutiu na expansão da região de estabilidade do hidrato. Na concentração da solução aquosa em 1mol% de THF, a pressão de dissociação reduziu abruptamente de 11,0 para 1,87 MPa.

Em relação à ocupação das cavidades por clatratos binários de dióxido de carbono, o trabalho de Shin *et al.* (2009) avaliou hidratos formados pelos sistemas CO₂/THF/H₂O e CO₂/1,4-dioxano/H₂O. Eles concluíram que as moléculas de CO₂ conseguem ocupar as pequenas cavidades de hidratos de estrutura sII. Segundo eles, soluções aquosas em concentrações de THF ou 1,4-dioxano menores que 5,56 mol% levaram a inclusões de moléculas de CO₂ nos hidratos de composição THF.17H₂O (ou 1,4-dioxano.17H₂O) com hidrato puro de CO₂ formado com moléculas de água residuais.

Embora os trabalhos supracitados tenham demonstrado avanço quanto a uma faixa operacional com potencial econômico mais viável para aplicações industriais, nenhum deles explora a capacidade de armazenamento desses hidratos mistos, fator de extrema relevância quando se pretende aplicar a técnica de hidratos com finalidades de

armazenamento e/ou transporte. Sabe-se que até mesmo a formação de hidratos puros (a partir de água pura) não apresenta resultados satisfatórios em relação à capacidade de armazenamento e a taxa de formação. E, por isso, a capacidade de armazenamento tem sido outro desafio para que seja viável a implantação desta tecnologia em escala industrial. Neste sentido, porém, tem-se observado que a adição de surfactantes ao sistema pode prover algumas vantagens (Zhong e Rogers, 2000).

Mais uma vez, a maioria dos trabalhos que abordam este assunto refere-se a sistemas envolvendo metano ou uma mistura característica de gás natural sintético; pouca informação há em relação a sistemas que envolvam CO₂.

Link *et al.* (2003), por exemplo, avaliaram a capacidade de armazenamento de hidratos de metano formados a partir de diferentes soluções aquosas contendo diversos surfactantes, investigando ainda as características de formação e dissociação. O melhor resultado, quanto à quantidade de metano armazenada, foi obtido quando o surfactante utilizado foi o dodecilsulfato de sódio (DSS), possibilitando um armazenamento um pouco maior que 97% do limite teórico para um clatrato de estrutura sI. Baseados nestes dados, Lin *et al.* (2004) desenvolveram um estudo a fim de avaliar o comportamento cinético na formação/dissociação de hidratos de metano usando DSS e observaram os melhores resultados quando foi utilizada solução aquosa a 650 ppm (DSS), correspondendo a uma capacidade máxima de armazenamento igual a 170 volumes de gás/volume de sólido. Os autores também reportaram que o efeito de auto-preservação do hidrato de metano, na presença de DSS, foi menor em temperaturas mais baixas e maior, em temperaturas mais elevadas.

O trabalho desenvolvido por Sun *et al.* (2003) explorou, além da capacidade de armazenamento, os tempos necessários para a formação dos hidratos compostos por uma mistura de gás natural sintético e soluções aquosas contendo surfactantes. Os surfactantes usados foram dodecilsulfato de sódio (DSS), dipropileno glicol (DPG) e suas misturas. Além disso, foram realizados ensaios usando também o ciclopentano. Os autores observaram melhores resultados para a capacidade de armazenamento nas soluções que continham DSS (300 ppm). Nestes casos, quanto menor a pressão, maiores capacidades de armazenamento e velocidades de formação foram observadas. Embora, o DSS tenha apresentado vantagem quanto à capacidade de armazenamento, o tempo necessário para este processo foi maior em relação às soluções que continham DPG. A 4,54 MPa e 275,15 K foi possível armazenar 92 volumes de gás/volume de sólido em 250 minutos e 154 volumes de gás/volume de sólido em 500 minutos para as soluções

aquosas de DPG e DSS, respectivamente. Soluções contendo ciclopentano diminuíram o tempo de indução, mas também afetaram a capacidade de armazenamento, tendo em vista que este composto deve competir com o metano e o etano na ocupação das cavidades do cristal.

A comparação dos resultados obtidos por Sun *et al.* (2003), que usaram uma mistura de gás natural sintético, e Lin *et al.* (2004), que usaram metano como gás representativo de seu sistema, deixou evidente que as condições necessárias para que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado são estritamente dependentes da composição da mistura gasosa. O mesmo surfactante (DSS) apresentou diferentes influências na formação do hidrato. No caso em que metano era o único gás presente, foi necessária uma solução de DSS a 650 ppm, na pressão de 6,6 MPa e 276,4 K de temperatura para o armazenamento de 170 volumes de gás/volume de hidrato formado (170v/v), contra 154v/v armazenados em uma solução de DSS a 300 ppm, na pressão de 4,54 MPa e 275,15 K de temperatura ao se utilizar uma mistura de gás natural sintético.

Há na literatura sugestões divergentes com respeito ao mecanismo de ação dos surfactantes em meio de formação de hidratos de gás. Daimaru *et al.* (2007), Zong e Rogers (2000), Rogers *et al.* (2003) compõem o grupo que sugere a formação de uma estrutura do tipo micelar na fase aquosa como a responsável pelo aumento da taxa de captura das moléculas da fase gasosa. Diferentemente, Gayet *et al.* (2005) consideraram a ausência de micelas em seus sistemas experimentais e concluíram que o efeito de aumento de hidrato formado devido à adição de surfactante seria atribuída ao mecanismo de formação de hidrato pela força de capilaridade da água em leitos de hidratos porosos crescendo sobre as paredes das câmaras de formação de hidratos. Zhang *et al.* (2007) também discordam que o mecanismo esteja associado à formação de micelas, afirmando que a adição de um excesso em 1780 ppm (de DSS em relação a água) promove a formação de cristais sólidos, ao invés de micelas, os quais podem ser removidos através de filtros.

O principal efeito que tem sido investigado em relação à taxa de formação de hidratos é o efeito provocado por influência do tamanho de cadeia do surfactante. Daimaru *et al.* (2007) avaliaram o efeito do tamanho da cadeia carbônica de um surfactante sobre a cinética de formação de hidratos de xenônio e metano. Os surfactantes utilizados foram sal sódico de ácido 1- butanosulfônico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$), DSS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$) e sal sódico de ácido 1- octadecanosulfônico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SO}_3\text{Na}$). Tanto no caso do xenônio, quanto no caso do

metano, a taxa de formação foi acelerada quando foram adicionados os surfactantes, sendo que o efeito foi mais expressivo no caso do surfactante com menor comprimento de cadeia, que aumentou em 4 a 5 vezes a taxa de formação de hidrato de metano em relação ao metano com água pura.

Segundo Zhang e Lee (2009), embora o efeito promotor do DSS já tenha sido comprovado para hidrocarbonetos, nenhum estudo até o momento indicou o mesmo comportamento para os hidratos de CO₂. Kang e Lee (2010), porém, exploraram, além do DSS como surfactante nas concentrações de 40, 100 e 1500 ppm, o uso de sílica gel como meio poroso. Eles avaliaram a capacidade de armazenamento de gás nas condições (2,0 MPa, 273,2K) e (3,0 MPa, 275,2K), ambas para uma concentração de 100 ppm em DSS, obtendo um menor tempo de indução para a primeira condição. Eles, então, concluíram existir um valor ótimo de concentração do DSS a partir do qual o surfactante atua como inibidor, já que exprime menores taxas de formação e quantidade de gás armazenado. Apesar do resultado interessante exposto pelos autores, nada foi mencionado quanto à quantidade de gás livre convertida a hidrato, ou seja, o rendimento do processo.

Embora os experimentos de Kang e Lee (2010) tenham sido conduzidos em meio em presença de sílica gel, simulando um meio poroso, ele sugere a possibilidade de se alcançar aumento da capacidade de armazenamento para hidratos de dióxido de carbono também com o uso de surfactantes. Entretanto, pela revisão dos trabalhos ficou clara que este alcance não é possível pela condução dos experimentos da mesma forma em que são conduzidos os experimentos para obtenção de hidratos de metano, já que até o momento nenhum trabalho conseguiu tal resultado. Resta, assim, mais um desafio, que é o levantamento de uma metodologia que proporcione alcançar este objetivo.

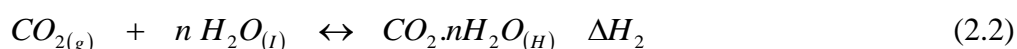
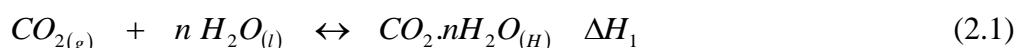
Tal levantamento depende da execução de experimentos de forma que seja possível acompanhar não apenas as condições de pressão e temperatura, mas também de forma visual o crescimento dos cristais em cada sistema em que a proporção de aditivos, promotores e/ou surfactantes, seja variada.

Genericamente pode-se dizer que os diversos trabalhos disponíveis sobre a influência de surfactantes na formação de hidratos visam explorar as propriedades cinéticas do processo, havendo, assim, poucas informações sobre o equilíbrio entre as fases H-Lw-V. Como exceção pode ser citado o trabalho de Litao *et al.* (2009), que levantou a curva de equilíbrio para sistemas formados por CO₂/H₂O/DSS na faixa de temperatura compreendida entre 275,1 e 282,9 K.

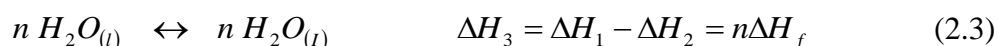
2.2 Calor ou Entalpia de formação (ΔH_f) e número de hidratação

A entalpia de formação, fusão ou dissociação é uma propriedade física importante no estudo de formação de hidratos gasosos, pois revela a quantidade de energia necessária para a formação do composto cristalino. Através da sua relação aos dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V também é possível mostrar como o ΔH_f se relaciona a propriedades microscópicas, já que a partir dele é possível calcular o número de hidratação do hidrato formado. O cálculo, tanto do calor de formação, quanto do número de hidratação pode ser feito através de dois métodos.

Pelo método direto a entalpia de dissociação pode ser medida por técnicas de calorimetria, difração de raio X, dentre outras. Este método, porém, apresenta algumas dificuldades, como o fato da água líquida não ser completamente convertida a hidrato sem oclusão de água e pela dificuldade em conseguir reprodutibilidade de oclusão de moléculas hospedadas. Assim, a partir de 1900 a maioria dos pesquisadores adotou o método indireto proposto inicialmente por de Forcrand *apud* Sloan e Koh (2008). Este método considera o equilíbrio entre o gás, em nosso caso o CO_2 , n mol de água líquida (ou gelo) e hidrato, conforme as Equações 2.1 e 2.2.



A subtração entre as Equações 2.1 e 2.2 no ponto quadrupolar Q_1 (273,1 K, 1,256 MPa) fornece a Equação 2.3.



Como a entalpia de fusão da água é igual a -6,01 kJ/mol, o número de hidratação n pode ser calculado através da Equação 2.4.

$$n = \frac{\Delta H_3}{\Delta H_f} \quad (2.4)$$

A Tabela 2.2 apresenta uma revisão de dados da literatura para o calor de formação e o número de hidratação obtidos por diferentes autores para sistemas CO₂/H₂O. Vale ressaltar que em alguns casos, os autores não expressaram em qual temperatura o calor de formação foi calculado, em outros foi apresentado um valor médio para uma faixa de temperatura compreendida dentro do intervalo para os pontos Q₁ (273,1 K, 1,256 MPa) e Q₂ (283,0 K, 4,499 MPa).

Tabela 2.2: Valores de Entalpia de formação e número de hidratação obtidos por diferentes autores.

ΔH (kJ/mol)	n	T/K	Método	Referência
Direto				
-	7,24 - 7,68	-	Raman	Uchida <i>et al.</i> (1995)
-	6,0 - 7,8	-	queda de pressão	Aya <i>et al.</i> (1997)
-	≥ 7	-	NMR	Ripmeester and Ratcliffe (1998)
	7,2	278,2	calorimetria	Kang <i>et al.</i> (2001)
65,22	6,2	276,0	difração de raio X	Udachin <i>et al.</i> (2001)
65,22	-	280,3	DSC	Delahaye <i>et al.</i> (2006)
Indireto				
60,2	6,07		Clausius-Clapeyron	Larson (1955)
58,99	7,3	273,2		Bozzo <i>et al.</i> (1975)
58,16	-	283,2		Vlahakis <i>et al.</i> (1972)
59,9	7,3	273,2		Long (1994)
73,00	-	-		Kamath (1984)
80,1	-	-		Skovborg and Rasmussen (1994)
68,71	-	273,7		Yoon <i>et al.</i> (2003)
57,66	6,21	273,2		Sabil (2009)
74,44 - 59,06	8,25 - 5,98	273,65 - 281,42		
58,2 - 62,5	5,7 - 6,4	282,2 - 274,2		Clapeyron

Segundo Anderson (2003), os métodos direto e indireto para determinação de ΔH_f fornecem resultados consistentes, mas não está claro qual é o mais preciso. A eficácia do método indireto é comprovada em diversos trabalhos, como os de Anderson (2002, 2003 e 2004), que comparam resultados obtidos pelos métodos direto e indireto. Sloan e Koh (2008) afirmam que a acurácia do método proposto por de Forcrand (1902) está relacionada à determinação de ΔH_1 e ΔH_2 a partir de medidas de pressão e temperatura no equilíbrio trifásico H-Lw-V e H-I-V pela aplicação da equação de Clausius-Clapeyron, Equação 2.5. Vale ressaltar, porém, que a equação de Clausius-Clapeyron é uma simplificação da equação de Clapeyron, a qual, quando aplicada também gera resultados coerentes, como pode ser visto em Anderson (2003).

$$\frac{d \ln(P)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H}{z R} \quad (2.5)$$

Na Equação 2.5, P corresponde a pressão, T a temperatura, ΔH é a entalpia de dissociação, z é o fator de compressibilidade e R é a constante universal dos gases.

2.3 Cinética de nucleação, crescimento e decomposição

A cinética de formação dos hidratos, em comparação à sua termodinâmica, ainda é pouco compreendida, tendo ocorrido avanços de estudos nesta subárea apenas a partir da década de 1980. Entretanto sua compreensão é de vital importância para a concepção fenomenológica do processo e, conseqüentemente, o projeto de reatores em escala industrial.

Como os demais processos de mudança de fases, a formação de hidratos é um processo no qual a energia livre de Gibbs do gás dissolvido no líquido é maior do que a energia livre de Gibbs do hidrato, o que favorece a agregação das moléculas de água e gás para formarem o hidrato. A separação de uma nova fase requer a formação de uma interface, que está associada com a variação de energia livre de Gibbs (G_{sistema}), já que as moléculas na região interfacial sempre possuem maior energia do que aquelas na fase *bulk* (Ribeiro e Lage, 2008). A transição entre as etapas de nucleação e crescimento é marcada pela variação da energia livre de Gibbs e pelo alcance de um raio crítico. Num primeiro momento o processo é dominado pela energia livre de Gibbs relacionada à área interfacial, havendo assim uma tendência maior a decomposição do hidrato, até o momento em que o termo de energia relacionado a fase *bulk* passa a ser o dominante, de forma que o núcleo alcança um tamanho crítico, neste ponto $dG_{\text{sistema}}/dr = 0$. Para arranjos cujo raio (r) seja maior que o raio crítico (r_c), $r > r_c$, o crescimento estará sempre associado à redução de energia livre de Gibbs do sistema, sendo o processo espontâneo (Ribeiro e Lage, 2008). Em outras palavras, o raio crítico representa a barreira que os arranjos devem transpor a fim de que seja possível o crescimento espontâneo do cristal.

A presença de superfícies ou de partículas em suspensão é capaz de favorecer a nucleação devido à redução na energia livre de Gibbs (energia superficial específica), o

que favorece também o surgimento de uma nova fase e a classificação do processo de nucleação do tipo heterogêneo. Quanto menor o ângulo de contato entre a superfície e o hidrato, menor quantidade de trabalho será necessária para a formação de uma nova fase. Esta conclusão é confirmada pela verificação de menores valores para o raio crítico em nucleações do tipo heterogêneas, em comparação às homogêneas. Desta forma, a interface gás-líquido é a região mais favorável à nucleação, pois é justamente a região onde ocorre a redução da energia superficial específica e, nos casos de gases que apresentam baixa solubilidade na solução, é também a região onde a concentração de moléculas destes gases é maior. Vale ressaltar, entretanto, que a formação de hidratos não está restrita a região interfacial, já que Vysnuiuskas e Bishnoi (1983) constataram a sua ocorrência também na fase líquida.

O processo de formação de hidrato é similar à cristalização e pode ser dividido em duas etapas: nucleação e crescimento. Vysnuiuskas e Bishnoi (1983) sugerem o processo de agregação das moléculas como uma etapa precursora a formação do núcleo do hidrato. Durante a nucleação o núcleo estável do hidrato é formado a partir de uma solução supersaturada e esse cresce continuamente para formar os cristais de hidrato (Bishnoi e Natarajan, 1996). A fase de nucleação é definida também pelo período de indução. Este fenômeno ocorre até que seja formado o núcleo estável (de tamanho crítico) do hidrato, a partir de então acontece o fenômeno de crescimento do hidrato.

A observação experimental do término do período de indução pode ser feita visualmente; através de uma ligeira queda de pressão no interior do reator (devido a perda de supersaturação no líquido); através de um discreto aumento da temperatura da solução (devido ao calor liberado pela formação repentina da fase estável) e, ainda, pela descontinuidade na curva de número de mols de gás consumido.

O estudo cinético de formação de hidratos costuma ser realizado através de reatores munidos de sistema de agitação e janela de safira, possibilitando a observação da nucleação e crescimento dos cristais. No início, o reator carregado com a solução aquosa é aberto para a entrada do gás com o qual se deseja formar o hidrato, ocorrendo, num primeiro momento, a dissolução do gás na solução até que o equilíbrio seja alcançado. O período compreendido entre o equilíbrio alcançado e o crescimento dos cristais marca o tempo ou período de indução, sendo possível observar visualmente a transição entre estas etapas. Neste momento a solução, anteriormente límpida, se torna translúcida. Segundo Natarajan *et al.* (1994), o tamanho crítico do núcleo do hidrato, mesmo sendo menor que uma partícula visível a olho nu, ainda é grande suficiente para

favorecer a turvação da solução antes que um núcleo individual se torne visível. A Figura 2.2 ilustra, esquematicamente, as fases ocorridas durante a formação de cristais de hidrato.

O período de indução pode ser compreendido como a medida da habilidade do sistema supersaturado em se manter no estado de equilíbrio metaestável, ou seja, ele equivale ao tempo de vida do sistema neste estado. O tempo de indução não é uma característica física fundamental do sistema, mas é acessível experimentalmente e contém informações qualitativas importantes sobre a cinética do processo de nucleação já que é dependente da força motriz para promover a nucleação, da heterogeneidade da superfície interna do reator, do grau de agitação do sistema, da presença de impurezas, do grau de super-resfriamento e do histórico térmico da água.

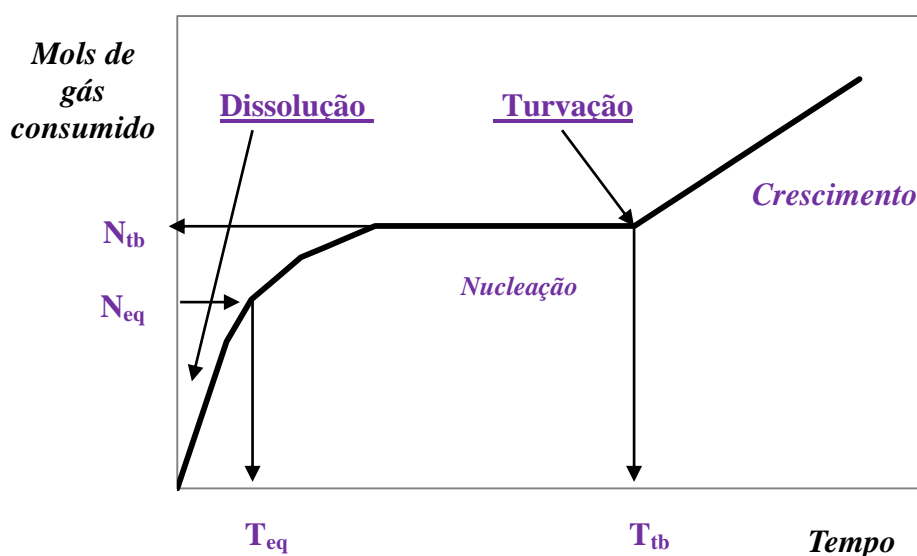


Figura 2.2: Gráfico típico de nucleação e crescimento de hidrato, onde: N_{tb} – número de mols de gás consumido até a turvação, N_{eq} – número de mols de gás consumido até o equilíbrio, T_{eq} – tempo decorrido até o equilíbrio, T_{tb} – tempo decorrido até que haja a turvação. Adaptação de Natarajan *et al.* (1994).

A combinação dos resultados obtidos pelos trabalhos de North *et al.* (1998), Jensen *et al.* (2008) e Sabil (2009) nos permite algumas conclusões quanto a fase de nucleação nos processos de formação de hidratos simples de CO_2 . A primeira é que existe um valor mínimo de pressão para o qual é viável a medição do período de indução. Este valor, 1,95 MPa, equivale ao valor a partir do qual se inicia a supersaturação de dióxido de carbono em água. Abaixo desse valor não há formação de

hidratos. Por outro lado, há também um valor extremo de pressão até o qual é possível perceber variações para o período de indução. Sabil (2009) demonstrou que a partir de 2,96 MPa, a fase líquida está completamente saturada em CO₂, de forma que o período de indução torna-se praticamente constante. Desta forma, uma faixa operacional interessante para investigação encontra-se no intervalo de pressão inicial do sistema compreendido entre 1,95 e 2,96 MPa.

Segundo Natarajan *et al.* (1994), a força motriz para a nucleação do hidrato é definida como a diferença entre a fugacidade do gás dissolvido no líquido e a fugacidade no equilíbrio SLG (sólido-líquido-gás), ambas nas condições de temperatura e pressão no equilíbrio. Entretanto, como os pontos experimentais relativos à concentração do gás no ponto de turvação da solução se distribuem para os dois lados da linha de equilíbrio da região de metaestabilidade para as fases gás-líquido, esta definição foi adaptada para a diferença existente entre a fugacidade do vapor e a fugacidade no equilíbrio. Tal definição é coerente com o fenômeno de supersaturação que ocorre na região de nucleação e é capaz de justificar alguns comportamentos, como os observados por Falabella (1975) *apud* Ribeiro e Lage (2008). Ele constatou ausência do período de indução para o sistema composto por 90% de metano e 10% de etano.

Skovborg *et al.*, 1993 *apud* Ribeiro e Lage (2008), por sua vez, verificaram a dependência do tempo de indução com a taxa de agitação e com a força motriz na formação de hidratos de metano e etano. Experimentos conduzidos a taxa de agitação constante demonstraram uma variação exponencial do tempo de indução com a dimensão da força motriz.

Já Knox *et al.*, 1961 *apud* Ribeiro e Lage (2008), identificaram o grau de super-resfriamento como um fator importante para a taxa de formação do hidrato, adotando a definição como sendo a diferença entre a temperatura de equilíbrio para formação do hidrato em certa pressão e a temperatura experimental.

Entende-se como histórico térmico da água, as transformações de fase (líquida-sólida-hidrato) ocorridas anteriormente à sua utilização para formação de hidrato. Vysnuiuskas e Bishnoi (1983) mediram o período de indução para sistemas com diferentes qualidades de água e observaram menores valores nos casos em que a água havia sido derretida ou obtida após a dissociação do hidrato.

Skovborg *et al.*, 1993 *apud* Ribeiro e Lage (2008) também observaram este comportamento em sistemas de hidratos formados a partir de metano e etano, atribuindo estes resultados ao fato das estruturas de água, na fase líquida e em temperaturas

próximas as de solidificação, estarem mais ordenadas e rígidas devido a uma atividade molecular limitada, quando comparada à água pré-aquecida.

Giavarani *et al.* (2003) verificaram uma formação quase imediata do hidrato de propano a partir do gelo em fusão ($T = 273,1 \text{ K}$, $P = 0,4 \text{ MPa}$), mas um processo muito mais longo, variando entre 13,3 e 18 horas, quando foi usada água líquida ($T = 274,1 \text{ K}$ e $P = 0,36\text{-}0,48 \text{ MPa}$).

Zatsepina *et al.* (2004) verificaram que até mesmo a adição de pequenas quantidades de água (obtida por degelo) à água destilada foi capaz de diminuir o tempo de nucleação dos hidratos de CO_2 estudados em seus sistemas. A explicação mais aceitável para o efeito de memória, como também é conhecido, é a existência de estruturas residuais, na forma de arranjos poliédricos menores do que um núcleo crítico, com cadeias de hidrato parcialmente formadas. Evidências macroscópicas da existência destas estruturas residuais, através da medida da viscosidade aparente de solução após formação e dissociação de hidratos, foram verificadas por Sloan e Koh. (2008).

Para o desenvolvimento de processo para armazenamento de gás na forma de hidratos também é essencial o conhecimento a respeito das taxas de decomposição dessas estruturas. Em estudo desenvolvido por Kamath *et al.* (1984), no qual foi avaliada a decomposição térmica de hidratos de propano em propano gasoso e água, constatou-se que a taxa de transferência de calor poderia ser correlacionada a uma expressão que incorpora a força motriz para a decomposição, a qual é expressa pela diferença de temperatura entre o seio do fluido e a superfície do hidrato.

Englezos *et al.* (1987) realizaram experimentos de decomposição de hidratos de metano em um reator do tipo semi-batelada e com agitação. Os experimentos foram conduzidos de forma que os hidratos eram formados em pressão superior à pressão de equilíbrio das três fases e a partir de então a pressão era diminuída a uma pressão abaixo da pressão de equilíbrio de fases, mantendo a temperatura constante e agitação suficiente a fim de evitar efeitos de transferência de massa. Os autores sugeriram que o fenômeno de decomposição ocorria em duas etapas: destruição do *lattice* do clatrato na superfície de uma partícula de hidrato e dessorção das moléculas de gás desta superfície. Assim, eles propuseram um modelo no qual a taxa de decomposição era proporcional à força motriz, definida como uma diferença entre a fugacidade do metano nas condições de equilíbrio hidrato-vapor-água líquida e a fugacidade do metano no seio da fase gasosa.

Ainda na intenção de compreender o mecanismo de dissociação dos hidratos Sun e Chen (2006) estudaram a decomposição de hidratos de metano em temperaturas inferiores e superiores a 273,1 K. Eles observaram que a água gerada em temperaturas inferiores a 273,1 K era transformada rapidamente em gelo na superfície do cristal de hidrato e sob estas circunstâncias o gás recuperado deveria se difundir através do hidrato e da mistura de gelo até o seio da fase gasosa, ou seja, a dissociação era controlada pela difusão do gás. Já em temperaturas superiores a 273,1 K, a decomposição acontecia mais rápida, podendo ser tratada cineticamente como uma reação de primeira ordem.

Embora pouco abordado até o momento, o tratamento através de reações de primeira ordem, apresenta bastante relevância, uma vez que permite a obtenção de valores para taxas de formação e decomposição de hidratos. E estas informações são essenciais para a predição do tempo de estabilidade do produto em determinada condição termodinâmica.

2.4 Conclusões parciais

Até o momento a formação de hidratos de metano ou dióxido de carbono sem o uso de aditivos foi observada apenas em regiões de temperatura e pressão não muito interessantes em termos de viabilidade técnico-econômica para implantação do processo em escala industrial. Porém, a inclusão de aditivos promotores tem demonstrado o favorecimento, tanto o deslocamento da curva de equilíbrio de fases H-Lw-V para regiões de temperaturas mais elevadas e pressões mais baixas (em comparação a sistemas sem aditivos), quanto o aumento da capacidade de armazenamento e das taxas de formação. Estas duas últimas características, no entanto, foram demonstradas apenas para os hidratos de metano.

Pela revisão dos trabalhos, pode-se concluir que dentre os aditivos investigados com vistas ao deslocamento da curva de equilíbrio de fases para hidratos de dióxido de carbono, aquele que se mostrou mais eficiente foi o THF. A concentração ótima, neste caso, foi igual a 5 mol%. Tendo ficado claro não haver qualquer efeito benéfico quando se opera em concentrações superiores a 5 mol%. Embora alguns autores citem que a presença de THF reduz a quantidade de gás armazenada, fato observado pelo valor de pressão alcançada ao final do experimento ser mais elevado em comparação a sistemas

formadores de hidratos sem THF, não foram encontrados trabalhos nos quais a capacidade de armazenamento de hidratos mistos de dióxido de carbono e THF tivesse sido calculada.

Já em relação a ganhos quanto a capacidade de armazenamento e a cinética do processo (período de indução, taxa de formação) não foi demonstrado, até o momento, qualquer efeito benéfico pelo uso de surfactantes em sistemas formadores de hidratos de dióxido de carbono. A não ser para o sistema explorado por Kang e Lee (2010), mas este apresentava sílica gel em seu meio reacional, modificando, assim, as condições de heterogeneidade do sistema. Acredita-se que por este mesmo motivo, também não tenham sido encontradas informações quantitativas sobre a capacidade de armazenamento, período de indução e taxas de formação em sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{surfactantes}$. Além disso, foi encontrado apenas um trabalho que apresentava a curva de equilíbrio de fases para o sistema composto por $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$.

A revisão de trabalhos também revelou a inexistência do cálculo do calor de formação e do número de hidratação para sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{surfactantes}$.

Assim, diante do levantamento bibliográfico foi possível identificar algumas lacunas que são apresentadas aqui no formato de perguntas, as quais este trabalho se propõe a responder.

1. Por que os surfactantes são capazes de aumentar a capacidade de armazenamento e as taxas de formação dos hidratos de metano e não o são para os hidratos de dióxido de carbono?
2. É possível alcançarmos este aumento de alguma outra forma?
3. Qual o efeito sobre as propriedades cinéticas e de armazenamento quando são usados simultaneamente dois aditivos promotores para a formação de hidratos de dióxido de carbono? Um deles já tendo demonstrado efeito positivo nas condições de equilíbrio, quando usado separadamente. E o outro apresentando potencial efeito positivo em relação a capacidade de armazenamento e propriedades cinéticas, também ao ser usado separadamente. Será que existe algum efeito de sinergia?

Para responder a estas perguntas adotou-se como estratégia experimental a realização de ensaios para medida de equilíbrio de fases H-Lw-V e das propriedades cinéticas, que são apresentadas no próximo capítulo.

2.5 Referências Bibliográficas

- Anderson, G. K., 2002, Solubility of Carbon Dioxide in Water under Incipient Clathrate Formation Conditions, **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 47, pp. 219-222.
- Anderson, G. K., 2003, Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation, **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, pp. 1171-1183.
- Anderson, G. K., 2004, Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the Clapeyron equation, **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 36, pp. 1119-1127.
- Aya, I., Yamane, T. K., Nariai, H., 1997, Solubility of CO₂ and density of CO₂ Hydrate at 30 MPa, **Energy**, v. 22 (2-3), pp. 263 – 271.
- Bishnoi, P. R., Natarajan, V., 1996, Formation and decomposition of gas hydrates, **Fluid Phase Equilibria**, v. 117 (1-2), pp. 169-177.
- Bozzo, A. T., Chen, H. -S., Kass, J. R., Barduhn, A. J., 1975, The properties of Hydrate of chlorine and carbon dioxide, **Desalination**, v. 16, pp. 303 – 320.
- Daimaru, T., Yamasaki, A., Yanagisawa, Y., 2007, Effect of surfactant carbon chain length on hydrate formation kinetics, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 56, pp. 89-96.
- de Forcrand *apud* Sloan, E. D., Koh, C. A., 2008, **Clathrate hydrates of natural gas**: 3rd edition. Marcel Dekker, New York. pp. 113-116.
- Delahaye, A., Fournaison, L., Marinhas, S., Chatti, I., Petitet, J.-P., Dalmazzone, D., F.rst, W., 2006, Effect of THF on Equilibrium Pressure and Dissociation Enthalpy of CO₂ Hydrates Applied to Secondary Refrigeration, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, pp. 391-397.
- Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D., 1987, Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane, **Chemical Engineering Science**, v. 42 (11), pp. 2659-2666.
- Falabella, B. J. (1975) *apud* Ribeiro, C. P., Lage, P. L. C., 2008, Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions, **Chemical Engineering Science**, v. 63 (8), pp. 2007-2034.
- Gayet, P., Dicharru, C., Marion, G., Gracia A., Lachaise, J., Nestrov, A., 2005, Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by

- using a small amount of surfactant as hydrate promoter, **Chemical Engineering Science**, v. 60, pp. 5751-5758.
- Giavarani, C., Maccioni, F., Santarelli, M. L., 2003, Formation kinetics of propane hydrates, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, pp. 1517–1521.
- Jensen, L., Thomsen, K., von Solms, N., 2008, Propane hydrate nucleation: Experimental investigation and correlation, **Chemical Engineering Science**, v. 63, pp. 3069-3080.
- Kamath, V. A., 1984, A study of heat transfer characteristics during dissociation of gas hydrates, *PhD Thesis*, Uni. Of Pittsburgh.
- Kamath, V. A., Holder, G. D., Angert, P. F., 1984, Three phase interfacial heat transfer during the dissociation of propane hydrates, **Chemical Engineering Science**, v. 39 (10), pp. 1435-1442.
- Kang, S.-P., Lee, H., Lee, C.-S, Sung, W.-M, 2001, Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran, **Fluid Phase Equilibria**, v. 185 (1-2), pp. 101-109
- Kang, S-P., Lee, J-K., 2010, Kinetic behaviours of CO₂ hydrates in porous media and effect of kinetic promoter on the formation kinetics, **Chemical Engineering Science**, v. 65 (5), pp. 1840-1845.
- Knox *et al.*, 1961 *apud* Ribeiro, C. P., Lage, P. L. C., 2008, Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions, **Chemical Engineering Science**, v. 63 (8), pp. 2007-2034.
- Larson, S.D., 1955, Phase studies of the two-component carbon dioxide-water system involving the carbon dioxide hydrate. *PhD Thesis*, Uni. of Illinois.
- Lee, H. J., Lee, J. D., Linga, P., Englezos, P. Kim, Y. S. Lee, M. S., Kim, Y. D., 2010, Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide, **Energy**, v. 35 (6), pp. 2729-2733.
- Lin, W., Chen, G-J., Sun, C-Y., Guo, X-Q., Wu, Z-K., Liang, M-Y., Chen, L-T., Yang, L-Y., 2004, Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate, **Chemical Engineering Science**, v. 59, pp. 4449-4455.
- Link, D. D., Ladner, E. P., Elsen, H. A., Taylor, C. E., 2003, Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates, **Fluid Phase Equilibria**, v. 211, pp. 1-10.
- Litao, C., Changyu, S., Guangiin, C., Yungiang, N., Zhansong, S., Yantao, L., 2009, Measurements of Hydrate Equilibrium Conditions for CH₄, CO₂, and CH₄ + C₂H₆ +

- C_3H_8 in Various Systems by Step-heating Method, Thermodynamic and Chemical Engineering Data, Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 17 (4), pp. 635–641.
- Long, J. P., 1994, Gas hydrate formation mechanism and kinetic inhibition, *PhD Thesis*, Colorado School of Mines.
- Maekawa, T., 2011, Equilibrium conditions of clathrate hydrates formed from carbon dioxide and aqueous acetone solutions, **Fluid Phase Equilibria**, v. 303 (1), pp. 76-79.
- Mainusch, S., Peters, C. J., Arons, J. S., 1997, Experimental Determination and Modeling of Methane Hydrates in Mixtures of Acetone and Water, **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 42, pp. 948-950.
- Natarajan, V., Bishnoi, P. R., Kalogerakis, N., 1994, Induction phenomena in gas hydrate nucleation, **Chemical Engineering Science**, v. 49 (13), pp. 2075-2087.
- North, W. J.; Blackwell, V. R.; Morgan, J. J., 1998, Studies of CO_2 hydrate formation and dissolution, **Environmental Science & Technology**, v. 1998, 32 (5), pp. 676–681.
- Ribeiro, C. P., Lage, P. L. C., 2008, Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions, **Chemical Engineering Science**, v. 63 (8), pp. 2007-2034.
- Ripmeester, J. A., Ratcliffe, C. I., Powell, B. M., 1998, The Diverse Nature of Dodecahedral Cages in Clathrate Hydrates As Revealed by ^{129}Xe and ^{13}C NMR Spectroscopy: CO_2 as a Small-Cage Guest, **Energy & Fuels**, v. 12, pp. 197-200.
- Rogers, R. D., Kothapalli, C., Lee, M. S., Woolsey, Jr., 2003, Catalysis of gas hydrates by biosurfactants in seawater-saturated sand/clay, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 81, pp. 973-980.
- Sabil, K. M., 2009, Phase Behaviour, Thermodynamics and Kinetics of Clathrate Hydrate Systems of Carbon Dioxide in Presence of Tetrahydrofuran and Electrolytes, *Ph.D. dissertation*, Technische Universiteit Delft, Delft, Holanda.
- Seo, Y., Kang, S.-P., Lee, S., Lee, H., 2008, Experimental Measurements of Hydrate Phase Equilibria for Carbon Dioxide in the Presence of THF, Propylene Oxide, and 1,4-Dioxane, **Journal Of Chemical Engineering Data**, v. 53, pp. 2833-2837.
- Seo, Y-T., Kang, S-P., Lee, H., 2001, Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone, **Fluid Phase Equilibria**, v. 189, pp. 99-110.

- Shin, H. J., Lee, Y-L., I., J.-H., Han, K. W., Lee, J-W., Lee, Y., Lee, J., Jang, W-Y, Y., J-H, 2009, Thermodynamic stability, spectroscopic identification and cage occupation of binary CO₂ clathrate hydrates, **Chemical Engineering Science**, v. 64 (24), pp. 5125-5130.
- Skovborg *et al.*, 1993 *apud* Ribeiro, C. P., Lage, P. L. C., 2008, Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions, **Chemical Engineering Science**, v. 63 (8), pp. 2007-2034.
- Skovborg, P., Rasmussen, P., 1994, Comments on: hydrate dissociation enthalpy and guest size, **Fluid Phase Equilibria**, v. 96, pp. 223 - 231.
- Sloan, E. D., Koh, C. A., 2008, **Clathrate hydrates of natural gas**: 3rd edition. Marcel Dekker, New York. pp. 113-116.
- Sun, C., Chen, G., 2006, Methane hydrate dissociation above 0°C and below 0°C, **Fluid Phase Equilibria**, v. 242 (2), pp. 123-128.
- Sun, Z., Wang, R., Ma, R., Guo, K., Fan, S., 2003, Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters, **Energy Conversion and Management**, v. 44, pp. 2733-2742.
- Uchida, T., Takagi, A., Kawabata, J., Mae, S. and Hondoh, T., 1995. Raman-spectroscopy analyses on the growth-process of CO₂ hydrates. **Energy Conversion and Management**, 36, v. 6-9, pp. 547-550.
- Udachin *et al.* (2002) *apud* Takeya, S., Hori, A., Uchida, T., Ohmura. R., 2006, Crystal Lattice Size and Stability of Type H Clathrate Hydrates with Various Large-Molecule Guest Substances, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, pp. 12943-12947.
- Udachin K. A., Ratcliffe C. I., Ripmeester J. A., 2001, Structure, Composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal x-ray diffraction measurements, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, pp. 4200 – 4204.
- Vlahakis, J. G., Chen, H.-S., Suwandi, M. S., Barduhn, A. J., 1972, The growth rate of ice crystals: Properties of carbon dioxide hydrate, a review of properties of 51 gas hydrates, *Syracuse U. Research and Development Report 830 prepared for US Department of Interior*.
- Vysniauskas, A., Bishnoi, P. R., 1983, A Kinetic-study of methane hydrate formation, **Chemical Engineering Science**, v. 38 (7), pp. 1061-1072.

- Yang, S. O., Yang, I. M., Kim, Y. S., Lee, C. S., 2000, Measurement and prediction of phase equilibria for water + CO₂ in hydrate forming conditions, **Fluid Phase Equilibria**, v. 175, pp. 75-89.
- Yoon J. H., Yamamoto Y., Komai T., and Haneda H., 2003, Rigorous approach to the prediction of the heat of dissociation of gas hydrates. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, pp. 1111–1114.
- Zatsepina, O. Y., Riestenberg, D., Mccallum, S. D., Gborigi, M., Brandt, C., Buffett, B. A., Phelps, T. J., 2004, Influence of water thermal history and overpressure on CO₂-hydrate nucleation and morphology, **American Mineralogist**, v. 89, pp. 1254–1259.
- Zhang, J. S., Lee, S., Lee, J. W., 2007, Kinetics of Methane Hydrate Formation from SDS Solution, **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 46, pp. 6353-6359.
- Zhang, J., Lee, J. W., 2009, Equilibrium of Cyclopentane + CO₂ and Cyclopentane + H₂ Hydrates, **Journal of Chemical Engineering Data** 54, pp. 659-661.
- Zhong, Y., Rogers, R. E., 2000, Surfactant effects on gas hydrate formation, **Chemical Engineering Science**, v. 55, pp. 4175-4187.

3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo para obtenção dos dados experimentais foram:

- dióxido de carbono (CO_2) Alta Pureza (99,99%) fornecido pela Linde Gás com peso e concentrações máximas de 80 ppm de nitrogênio, 5 ppm de água e 10 ppm de oxigênio;
- água destilada (H_2O);
- dodecilsulfato de sódio (DSS) ultrapuro 99% fornecido pela VETEC Química;
- tetrahidrofurano (THF) fornecido pela VETEC Química;
- etilenoglicol mono PA fornecido pela VETEC Química para refrigeração do sistema.

As soluções preparadas com água destilada apresentaram as seguintes composições:

- soluções de DSS: 5, 100, 500 ppm;
- solução de THF: 5 mol%;
- soluções compostas por DSS/THF: DSS-5 ppm/THF-5 mol%, DSS-500 ppm/THF-5 mol%.

3.2 Aparato Experimental

Para medidas de equilíbrio entre as fases H-Lw-V (hidrato-líquido rico em água-vapor), do período de indução, das taxas de reação e da capacidade de armazenamento para os sistemas aqui apresentados foi montado um aparato experimental similar ao utilizado por Zhang *et al.* (2007). A Figura 3.1 representa o seu fluxograma, enquanto que as Figuras 3.2 e 3.3 exibem fotos de partes do equipamento e do conjunto montado.

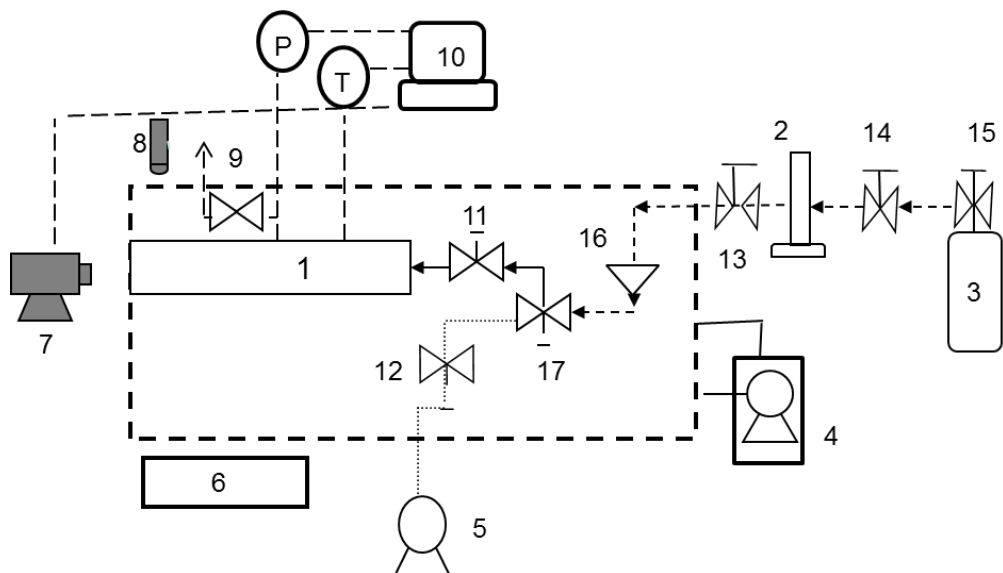


Figura 3.1: Fluxograma de aparato experimental para medida de dados cinéticos e de comportamento de fases. (1) célula de equilíbrio de fases; (2) bomba seringa de alta pressão, (3) cilindro de gás; (4) banho termostático; (5) bomba de vácuo; (6) placa de agitação magnética; (7) web câmera; (8) fonte de luz; (10) computador; (9), (11), (12), (13), (14), (15) válvulas de duas vias; (16) válvula de retenção; (17) válvula de três vias; P – transdutor de pressão; T- sensor de temperatura.



Figura 3.2: Fotos do equipamento. (a), (b) vistas superior e frontal, respectivamente, da célula de equilíbrio de fases; (c) vista das janelas de safira e anéis de vedação ao lado da célula de equilíbrio acoplada aos sensores de pressão, temperatura, válvula acoplada ao

sensor de pressão através de conexão T (para alimentação de solução líquida), válvula acoplada ao fundo da célula de equilíbrio e engate rápido (para execução de vácuo, alimentação de gás e descarga ao final do experimento).



Figura 3.3: Foto do conjunto experimental montado.

As válvulas (9), (11), (12), (16) e (17), através das quais o gás foi inserido ou retirado da célula de equilíbrio (1) e a célula de equilíbrio (1) permaneceram imersos em um banho termostático retangular formado por uma caixa, através da qual o líquido refrigerante circulava, e um banho termostático Quimis (4). A válvula de três vias (17) permitia a conexão entre a célula de equilíbrio (1) e a linha de alimentação de gás, através do alinhamento das válvulas (11) e (16), ou entre a célula de equilíbrio (1) e a linha de vácuo (5), através do alinhamento das válvulas (11) e (12). O conjunto imerso no banho termostático foi posicionado sobre uma placa de agitação (6). No topo da célula de equilíbrio (1) há dois orifícios de entrada através dos quais se comunicam uma válvula de duas vias (9), conectada a um transdutor de pressão (P), e o sensor de temperatura (T). O transdutor de pressão e sensor de temperatura foram comunicados diretamente ao computador (10) para aquisição e registro dos dados experimentais. Uma web câmera (7) e uma fonte de luz (8) foram posicionadas a frente e na lateral da célula de equilíbrio (1), pelo lado de fora do banho termostático. A web câmera (7) também foi conectada ao computador (10) para acompanhamento visual dos experimentos. O gás presente no cilindro (3) foi alimentado na pressão desejada através de uma bomba

seringa de alta pressão (2) que na sua configuração opera com duas válvulas de alta pressão antes (14) e após (13) o seu cilindro interno. A válvula de sentido único (16) visava impedir o retorno de gás da linha de alimentação para o cilindro da bomba tendo como finalidade garantir a preservação da bomba.

Para melhor elucidação, facilitando a reprodução da montagem deste a quem puder interessar, cada item, como numerado na Figura 3.1 é também especificado a seguir.

(1) Célula de equilíbrio construída em aço inox 316, diâmetro interno de 17,9 mm, comprimento de 140,5 mm e capacidade hidráulica de 18 mL (20°C e 1 atm). Apesar de apresentar três orifícios na parte superior, somente dois deles foram utilizados. Um deles foi usado como entrada para o sensor de temperatura (T), enquanto que no outro foi utilizada uma conexão que permitiu o encaixe de uma válvula para alimentação de líquido e realização de vácuo, além de um transdutor de pressão (P). Os visores frontal e lateral foram vedados através de janelas de safira. Diante do visor frontal foi posicionada uma câmera de vídeo conectada ao computador, enquanto que diante do visor lateral foi posicionada uma lanterna.

(2) Bomba de Alta Pressão (Bomba Seringa ISCO 260D) encamisada e com cilindro de 260 mL, pressão máxima de operação igual a 500 atm e vazão máxima igual a 107 mL/min.

(3) Cilindro de CO₂ utilizado para armazenamento do gás.

(4) Banho Termostático (Quimis Q214M) acoplado à caixa de aço dentro da qual o aparato foi posicionado. O sistema foi montado de forma que o fluido de refrigeração circulasse pela camisa de resfriamento do cilindro interno da bomba de alta pressão e pela caixa de aço acoplada.

(5) Bomba de vácuo (Edwards EM) com vazão máxima de 1,5 m³/h.

(6) Placa de agitação magnética (IKA C-MAG H57): utilizada junto a um agitador magnético de dimensões 3 x 10 mm que fica no interior da célula (o conjunto garante a homogeneização do sistema).

(7) Câmera modelo Logitech Quickcam Orbit AF para visualização do comportamento de fases em tempo real, gravação do experimento e segurança do analista.

(8) Fonte de luz fornecida por uma lanterna de luz branca.

(9) Válvula de duas vias (conectada a célula através do transdutor de pressão) adaptada para acoplamento de mangueira a fim de execução de vácuo no interior da célula e na linha de gás até a válvula de três vias.

(10) Microcomputador para aquisição de dados.

(11) Válvula de duas vias conectada a engate rápido Swagelock (lado macho SS - QC4 - D1 - 400 e fêmea SS - QC4 - B1 - 400) com pressão máxima igual a 206 bar para facilitar a montagem e desmontagem da célula do aparato experimental através da qual o gás é alimentado ao sistema.

(12) Válvula de duas vias para alinhamento do sistema a bomba de vácuo.

(13, 14) Válvulas de duas vias H.I.P. para entrada e saída de gás no cilindro da bomba de alta pressão.

(15) Válvula reguladora do cilindro de gás.

(16) Válvula de retenção Swagelock (SS-CHS4-1) para garantir que o CO₂ alimentado não retorne a bomba, preservando o equipamento.

(17) Válvula de três vias para alterar alinhamento entre célula de equilíbrio de fases e bomba de alta pressão ou entre célula de equilíbrio e bomba de vácuo.

Os visores de safira são da marca Swiss Jewel Company. O visor frontal (modelo W 26.90) apresenta diâmetro igual a 0,995/1,005 in e espessura igual a 0,370/0,380 in, enquanto que o visor lateral (modelo W 16.00) apresenta diâmetro igual a 0,623/0,627 e espessura igual a 0,1855/0,1895 in.

O transdutor de pressão (Swagelok) proporciona faixa de operação de 0 a 350 bar, sinal: 4 – 20 mA e indicador/controlador de pressão (Gefran modelo 600-R-R-0-0-1). Já o sensor de temperatura liga Tipo T – SS316 (Alutal) oferece faixa de operação - 200 a 370 °C com indicador digital de temperatura Alutal (modelo IS 2000K).

3.3 Procedimento Experimental

O método sintético, utilizado neste estudo para obtenção dos dados de equilíbrio de fases e estudo cinético, consiste na combinação entre observações visuais e medidas de dados pressão- temperatura para determinação dos pontos de equilíbrio de fases.

As variáveis medidas durante o experimento, no interior da célula de equilíbrio, foram temperatura e pressão obtidas através dos sensores de temperatura e

pressão ligados diretamente à placa de aquisição de dados instalada no microcomputador. Segundo Mehl (2009), a principal vantagem desse método é a ausência de necessidade de retirada de amostra para análise, o que faz com que o experimento seja simples e seguro.

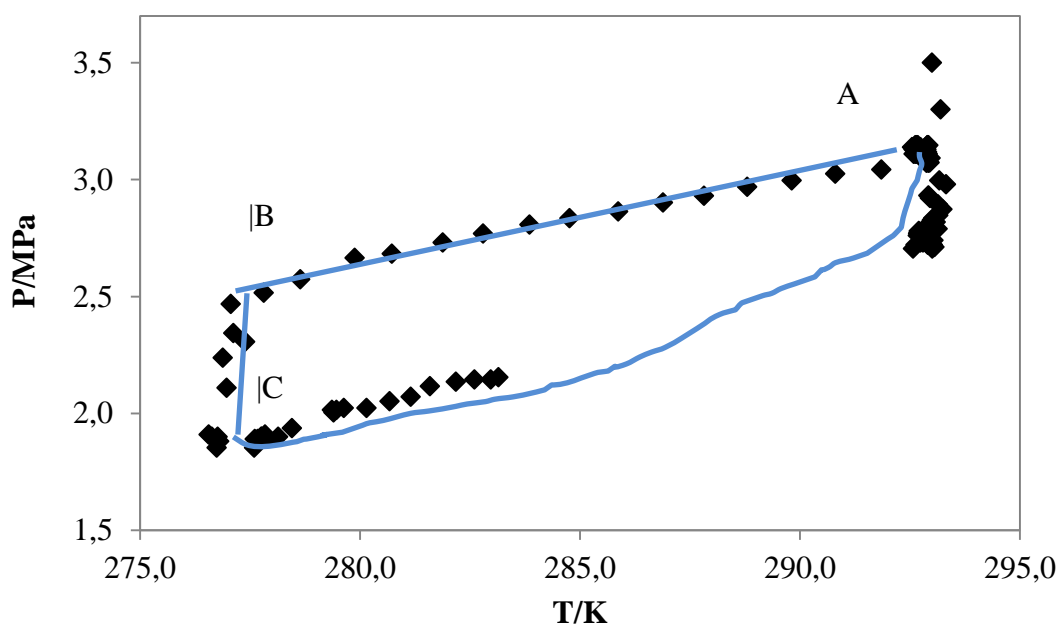


Figura 3.4: Rota da pressão e temperatura durante a formação e decomposição de hidrato formado pelo sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ em condição inicial igual a 293,2 K e 3,0 MPa.

A metodologia de medida dos dados adotada foi uma adaptação ao método *Closed Loop* ou *T-Cycle*, ele recebe este nome pelo fato das perturbações ao sistema serem feitas na temperatura e seguindo um ciclo de queda e posterior elevação desta propriedade. O método permite a medida do período de indução, taxa de formação e capacidade de gás armazenada. Uma das vantagens do método *T-Cycle* ou da medida dos dados cinéticos através de uma taxa de resfriamento constante é que a formação de hidratos é menos estocástica (Sloan e Koh, 2008). O método original pode ser melhor compreendido pela análise da Figura 3.4, adaptada de Sloan e Koh (2008) e gerada após execução de um dos nossos experimentos.

Inicialmente a célula é carregada com a solução aquosa (10 cm^3) e conectada ao sistema banho termostático e válvulas, nos quais é feito vácuo. Após estabilização da temperatura inicial desejada, a bomba é pressurizada. Assim que a pressão na bomba é estabilizada, procede-se a injeção do gás na condição de pressão e temperatura desejada. Observa-se, então, leve queda de pressão devido a solubilização do gás na fase líquida.

Na sequência, a temperatura do sistema é diminuída ($0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para que haja formação de hidrato (A – B). A queda da pressão observada nesta etapa é devido tanto a solubilidade do gás na fase líquida, quanto a contração do gás devido ao resfriamento. Após esta etapa, observa-se a queda mais abrupta da pressão, correspondendo ao início da formação de hidrato. Neste ponto, a taxa de formação apresenta o maior valor e tende a decrescer até que a quantidade máxima de gás capturado seja alcançada. Após a completa formação de hidrato, inicia-se o procedimento reverso, no qual a temperatura é elevada gradualmente favorecendo a dissociação do hidrato formado e consequentemente o aumento da pressão no sistema até que se retorne a condição inicial do método.

Neste trabalho, a adaptação foi feita quanto a etapa de dissociação. Quando o interesse foi medir dados de equilíbrio de fases (H-Lw-V), o procedimento foi interrompido quando a condição de equilíbrio foi alcançada. Já quando o interesse foi a medida de dados cinéticos o procedimento foi interrompido antes da etapa de dissociação. Vale ressaltar a importância da etapa de solubilização do dióxido de carbono, detectável através de um pequeno decréscimo na pressão e pequeno acréscimo na temperatura, a fim de evitar o mascaramento de dados medidos para as etapas de formação e dissociação.

A Tabela 3.1 apresenta as condições iniciais de pressão e temperatura adotadas e as condições de formação para cada sistema. Cada ensaio exigiu dois dias corridos de experimento. Ao total, desprezando os experimentos perdidos por problemas operacionais (falta de energia durante a madrugada, vazamento de gás) foram realizados 61 experimentos úteis (pela qualidade dos dados gerados). A determinação da composição global dos sistemas é dependente da pressão inicial de cada experimento e é apresentada na Tabela 3.2.

A seleção das condições iniciais de pressão foi feita com base nos limites de pressão (mínimo e máximo) em que são possíveis observar o período de indução, como exposto no capítulo 2, item 2.3. Foi incluída uma condição superior a este limite (5,0 MPa) a fim de avaliar a influência desta condição também quanto a quantidade de gás alimentada no sistema e se havia alguma vantagem quanto a capacidade de armazenamento quando a quantidade gás alimentada era maior. Após os primeiros ensaios (sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$), como não foi observado qualquer ganho quanto a capacidade de armazenamento pelo uso da condição de pressão inicial igual a 5,0 MPa,

adotou-se como condição inicial de pressão o valor igual a 3,0 MPa. Explicações sobre este fato serão discutidas mais adiante, no item 4.3.1.

Tabela 3.1: condições iniciais de pressão e temperatura e condições de formação adotadas para cada sistema neste estudo.

Sistema	P_{inicial}/MPa	T_{inicial}/K	T_{formação}/K
CO ₂ /H ₂ O	2,0	293,1	274,1
	3,0	293,1	274,1
	3,0	293,1	277,1
CO ₂ /H ₂ O	5,0	293,1	274,1
	5,0	293,1	277,1
CO ₂ /H ₂ O/DSS-5 ppm	3,0	293,0	277,1
CO ₂ /H ₂ O/DSS-100 ppm	3,0	293,0	277,1
CO ₂ /H ₂ O/DSS-500 ppm	3,0	293,0	274,1
	3,0	293,0	277,1
CO ₂ /H ₂ O/THF-5 mol%	3,0	293,0	274,1
CO ₂ /H ₂ O/DSS-5 ppm/THF-5 mol%	3,0	293,0	274,1
CO ₂ /H ₂ O/DSS-5 00ppm/THF-5 mol%	3,0	293,0	274,1

Tabela 3.2: composição global (z_{CO_2}) em função da condição inicial de pressão.

P_{inicial}/MPa	z_{CO_2}
2,0	0,05
3,0	0,08
5,0	0,15

Tendo como base as condições limites para a formação de hidratos de dióxido de carbono simples ($Q_2 = 283,1$ K) e mistos com THF ($Q_2 = 291,8$ K), a fim de manter a mesma condição inicial para todos os sistemas, adotou-se 293,1 K, como temperatura inicial. Novamente, mais detalhes sobre como essa decisão foi assumida serão discutidos do capítulo seguinte, no item 4.3.1.

A escolha das condições de temperatura para a formação de hidratos foi feita levando-se em consideração a relevância de trabalhar acima de 273,1 K a fim de evitar a formação de gelo, o que poderia mascarar as conclusões a respeito dos hidratos, objeto deste estudo. Como a literatura reporta que menores valores de temperatura costumam

elevar o rendimento do processo, já que nessas condições a estabilidade do hidrato é favorecida, adotou-se 274,1 K e 277,1 K como temperaturas de formação. Como na decisão pela melhor condição de trabalho para a pressão inicial, após alguns ensaios constatou-se o reportado pela literatura, adotando apenas a condição 274,1 K como condição de formação.

3.4 Metodologias de Cálculo

3.4.1 Entalpia ou Calor de formação

Diante das incertezas dos métodos diretos para a medição do número de hidratação, consideramos que o método proposto por de Forcrand *apud* Sloan e Koh (2008) com a aplicação da equação de Clausius-Clapeyron é apropriado para a obtenção de valores aproximados para a entalpia de formação e o número de hidratação.

A entalpia de formação, fusão ou dissociação foi calculada pelo método indireto pela aplicação da equação de Clausius-Clapeyron, através da Equação (3.1). Com esta informação e a entalpia de fusão da água também foi calculado o número de hidratação, vide conjunto de Equações (2.1) a (2.4).

$$\frac{d \ln(P)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H}{z R} \quad (3.1)$$

Neste caso, P é a pressão, T é a temperatura, ΔH é a entalpia de dissociação, z é o fator de compressibilidade e R é a constante universal dos gases. O fator de compressibilidade z foi calculado através da Equação 3.2, equação de Lee Kesler.

$$z = z^0 + w z^1 \quad (3.2)$$

Os valores de z^0 e z_1 foram obtidos através de tabelas em (Smith *et al.*, 2001) e w é o fator acêntrico, obtido através do banco de dados DIPPR (2000).

O coeficiente angular obtido pela relação linear representada matematicamente na Equação 3.1 equivale ao lado direito desta equação.

3.4.2 Número de moles consumido, Rendimento e Capacidade de Armazenamento

A partir das medidas de pressão e temperatura, coletadas a cada dez segundos, foi calculado o número de mols de CO₂ através da Equação 3.3. O fator de compressibilidade (z) foi obtido pela Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson, conforme o conjunto de Equações 3.4 a e 3.4 b. O número de moles de CO₂ consumido foi obtido pela diferença do número de moles de CO₂ consumido a cada intervalo de tempo avaliado e calculado através de uma rotina implementada em linguagem Fortran.

$$n = \frac{P.V}{z.R.T} \quad (3.3)$$

$$Z = \frac{1}{\left(1 - \frac{b}{V}\right)} - \frac{a(T)}{R.T} \cdot \frac{1}{\left(V + 2.b - \frac{b^2}{V}\right)} \quad (3.4 a)$$

$$\left. \begin{aligned} a(T) &= 0,45724 \cdot \frac{(R.T_c)^2}{P_c} \cdot \left[1 + \beta \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2 \\ \beta &= 0,37464 + 1,5422 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \\ b &= \frac{0,07780 \cdot R.T_c}{P_c} \end{aligned} \right\} \quad (3.4b)$$

O rendimento do processo foi avaliado pela razão entre a quantidade de gás consumida e a quantidade de gás carregada inicialmente na célula, conforme a Equação 3.5.

$$Rendimento\% = \frac{N_{CO_2}^{consumido}}{N_{CO_2}^{inicial}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Como o interesse do processo é o armazenamento de gás na forma sólida com a vantagem de redução de volume, é importante conhecermos a capacidade de armazenamento dos hidratos formados.

Ganji *et al.* (2007) definiram que a capacidade de armazenamento (V/V) de hidratos gasosos pode ser medida calculando o número de moles de gás consumido em relação ao consumo teórico. Esta definição revela a quantidade de gás capturada no hidrato em relação à quantidade máxima de gás que seria armazenada caso todas as suas cavidades estivessem preenchidas. Assim, o número de moles teórico de CO₂ armazenado corresponde à quantidade calculada com base nas propriedades de cada tipo de estrutura de hidrato formada. Segundo Sloan e Koh (2008), o valor teórico da razão entre moles de água e moles de gás para estruturas do tipo I é igual a 5,75, enquanto que em estruturas do tipo II, este valor é igual a 5,67. Em ambos os casos, a capacidade de armazenamento (V/V) foi calculada através do conjunto de Equações 3.6.

$$\left. \begin{aligned} V/V &= \frac{N_{CO_2}^{consumido} \cdot 170}{n_{CO_2}^{teórico}} \\ N_{CO_2}^{teórico} &= \frac{N_{H_2O}^{consumido}}{x} \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

O volume de gás utilizado foi igual a 170 Sm³ e seguiu a metodologia publicada por Carroll (2009), a qual utiliza a massa molecular do hidrato, a sua densidade e a sua composição (distribuição entre as fases H, L e V). Este valor corresponde à quantidade de gás armazenada em 1m³ de hidrato quando expandida a condições padrão (288,1K, 0,1 MPa).

Um hidrato de CO₂, por exemplo, que apresenta densidade (273,15 K) igual a 1107 kg/m³, massa molecular igual a 21,59 kg/kmol e 13,9 mol% de vapor terá 7,127 kmol de CO₂. Usando a equação do gás ideal, pode-se calcular o volume de gás quando expandido na condição padrão (288,15 K, 0,1 MPa), obtendo-se o valor aproximado de 170 Sm³. Como as propriedades físicas adotadas para o cálculo, em especial a composição, sofrem muito pouca variação para valores de temperatura variando entre 273,15 K e 283,15 K, o valor de 170 Sm³ serve para o cálculo de todas as condições operacionais investigadas aqui.

3.4.3 Cinética de crescimento

A cinética de crescimento dos cristais será avaliada considerando uma reação de 1ª ordem, sendo calculada pela Equação 3.7. Neste caso, k é a constante de crescimento, N^{CO_2} é o número de mols de dióxido de carbono no instante de tempo t , $N_s^{CO_2}$ é o número de mols de dióxido de carbono no estado estacionário e $N_h^{CO_2}$ é o número de mols de dióxido de carbono no interior do hidrato no instante de tempo t . A partir da curva construída para $\ln(N_0^{CO_2} - N_s^{CO_2} / N^{CO_2} - N_s^{CO_2})$ versus tempo, obtém-se a constante k . $N_0^{CO_2}$ equivale ao número inicial de mols de dióxido de carbono. A Figura 3.5 ilustra o formato da curva a ser construída para o cálculo da constante de crescimento k .

$$\frac{d N_h^{CO_2}}{d t} = k (N^{CO_2} - N_s^{CO_2}) \quad (3.7)$$

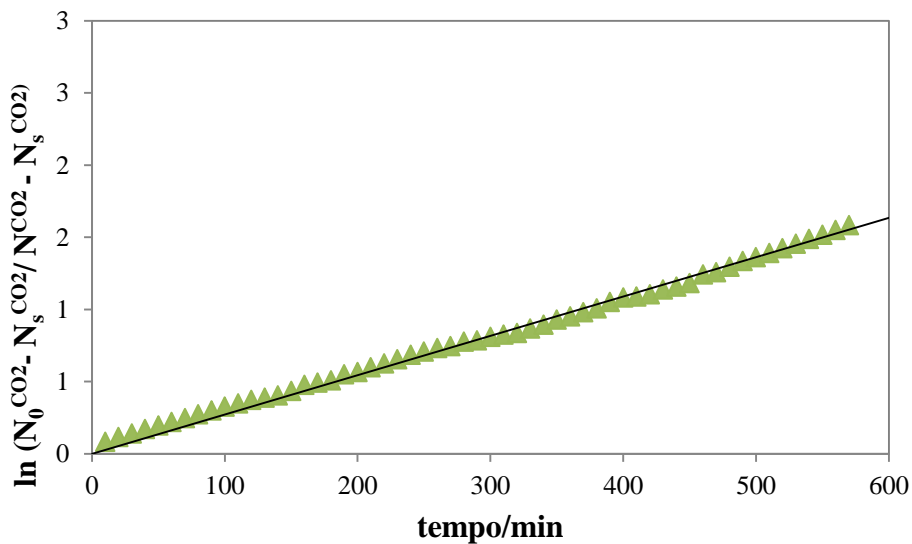


Figura 3.5: representação gráfica da curva construída para cálculo da constante de crescimento k .

3.5 Referências Bibliográficas

- Carroll, J., 2009, **Natural Gas Hydrates – A Guide for Engineers**, 2nd edition. Elsevier, Oxford, pp. 205 – 206.
- de Forcrand *apud* Sloan, E. D., Koh, C. A., 2008, **Clathrate hydrates of natural gas**: 3rd edition. Marcel Dekker, New York. pp. 113-116.
- DIPPR Information and Data Evaluation Manager. 2000, Copyright BYU- TPL.
- Ganji, H., Manteghian, M., Mofrad, H. R., 2007, Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity, **Fuel Processing Technology**, v. 88, pp. 891–895.
- Mehl, A., 2009, Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO₂ supercrítico, *Tese de M.Sc.*, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Sloan, E. D., Koh, C. A., 2008, **Clathrate hydrates of natural gas**: 3rd edition. Marcel Dekker, New York. pp. 113-116.
- Smith J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., 2001, **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**, 6th ed. Mc Graw Hill, Singapore.
- Zhang, J. S., Lee, S., Lee, J. W., 2007, Kinetics of Methane Hydrate Formation from SDS Solution, **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 46, pp. 6353-6359.

4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados e está dividido em quatro itens:

1. Medida do volume interno da célula de equilíbrio;
2. Validação do aparato experimental através de dados de equilíbrio de fases;
3. Cálculo da Entalpia de Formação;
4. Cinética de Formação e Capacidade de Armazenamento.

Os três últimos itens são apresentados para os sistemas formados pela combinação das substâncias dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O), dodecilsulfato de sódio (DSS) e tetrahidrofurano (THF).

4.1 Medida do volume interno da célula

A fim de evitar comprometimento das medidas, o aparato experimental foi proposto e montado de tal forma que o volume morto fosse minimizado ao máximo, tendo sido adotado como desprezível. Para isto a válvula de alimentação do gás foi posicionada diretamente na entrada da célula de equilíbrio. Assim, todas as quantificações do gás foram executadas considerando-se apenas o volume interno da célula de equilíbrio de fases.

A medida do volume da célula de equilíbrio foi executada através da inundação de toda a célula e a quantificação da massa de água destilada, a 298,1 K e 0,1 MPa, seguida de cinco determinações. A partir da densidade da água (nestas condições) o volume de água foi determinado.

Na sequência foi realizada uma análise estatística das medidas a fim de verificar a existência de possíveis discrepâncias. O nível de confiança considerado foi de 95%. As Equações 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam o cálculo para o desvio padrão, o cálculo dos limites inferior (LIC) e limite superior (LSC) de tolerância em cada intervalo, respectivamente.

$$\sigma_{x_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (4.1)$$

$$LIC = \bar{X} - 1,96 \cdot \sigma_{x_i} \quad (4.2)$$

$$LSC = \bar{X} + 1,96 \cdot \sigma_{x_i} \quad (4.3)$$

Onde:

N - quantidade de pontos medidos,

X_i - valor da massa de água em cada ponto,

\bar{X} - média para o conjunto de pontos medidos,

σ_{x_i} - desvio padrão,

1,96 - valor constante devido à consideração de 95% de confiança.

A Figura 4.1 ilustra a representação gráfica da análise estatística para verificação da existência de discrepâncias, que não foram verificadas. O valor obtido como média das medidas e utilizado como volume da célula de equilíbrio é de 35,35 ($\pm 0,04$) cm^3 .

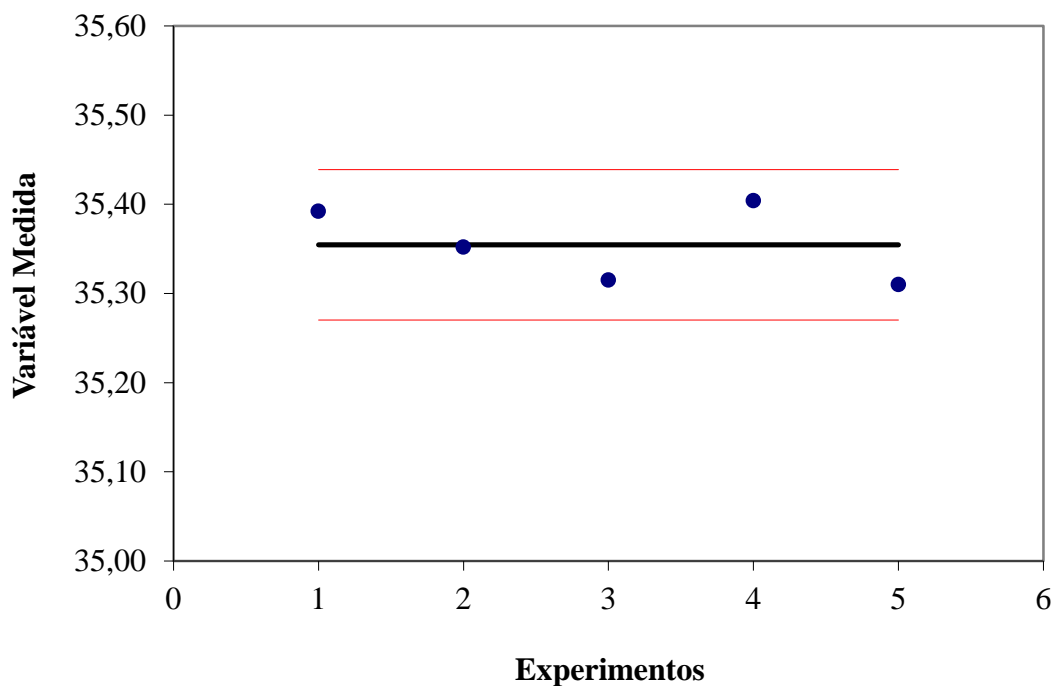


Figura 4.1: Análise estatística do erro das medidas.

4.2 Validação do Aparato Experimental

A validação do aparato experimental foi feita a partir de dados disponíveis na literatura para sistemas envolvendo $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$. Esta etapa também foi essencial para a compreensão da metodologia de condução do experimento e a percepção dos diferentes comportamentos em cada sistema.

4.2.1 Sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$

Os dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V publicados por Sabil (2009) e Litao *et al.* (2009) foram utilizados como referência para validação do aparato experimental. A Figura 4.2 apresenta a comparação entre os dados obtidos na literatura e do presente trabalho, sendo possível constatar a concordância entre eles. Já a Tabela 4.1 apresenta os dados de equilíbrio obtidos neste estudo para os sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$.

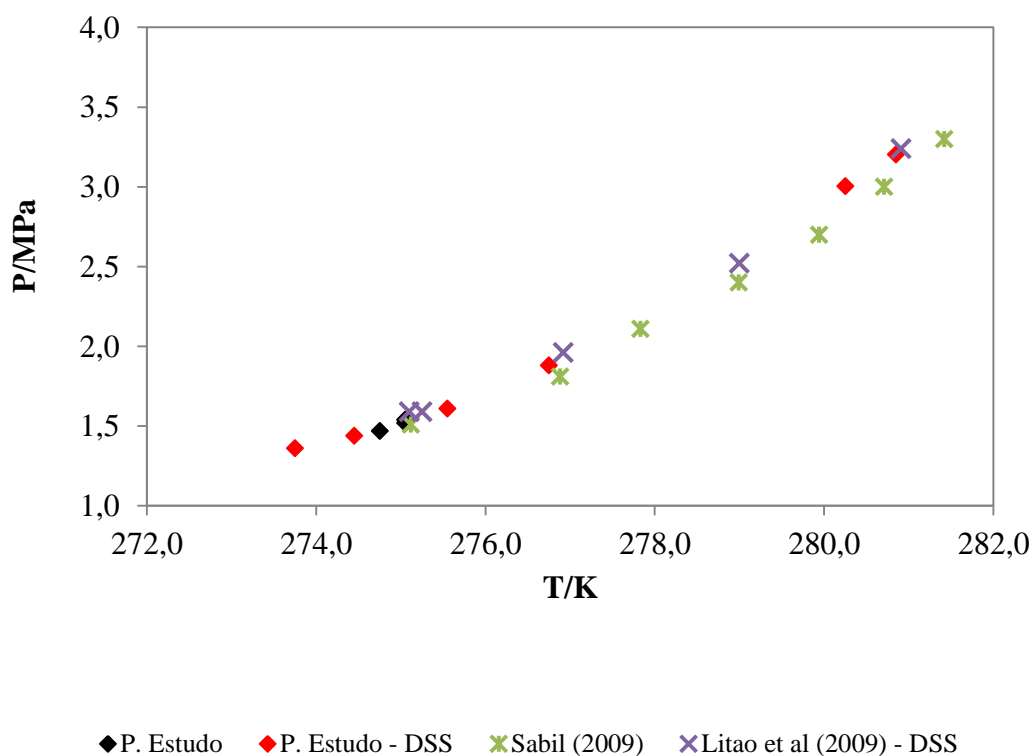


Figura 4.2: Validação do aparato experimental - dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para os sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$ obtidos no presente estudo, por Sabil (2009) e Litao *et al.* (2009).

Tabela 4.1: dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para os sistemas CO₂/H₂O e CO₂/H₂O/DSS.

Sistema	T/K	P/MPa
CO₂/H₂O	274,75	1,5
	275,05	1,5
	275,05	1,5
CO₂/H₂O/DSS	273,75	1,4
	274,45	1,4
	275,55	1,6
	276,75	1,9
	280,25	3,0
	280,85	3,2

Embora todos os experimentos tenham sido repetidos, existe uma dificuldade inerente ao procedimento experimental quanto a obtenção de um valor pré-determinado de pressão de equilíbrio. Isto porque a determinação da pressão é feita em função do consumo de gás e das sucessivas perturbações na temperatura para que haja dissociação do hidrato até a presença de poucos cristais livres em solução. Sendo assim, a validação tanto do equipamento, quanto do procedimento experimental foi executada tendo como critério uma faixa de condições obtida pelos diferentes autores.

4.2.2 Sistema CO₂/H₂O/THF

Os dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V publicados por Sabil (2009) e Seo *et al.* (2008) foram utilizados como referência para validação do aparato experimental. Em ambos os estudos, a concentração ótima de solução foi igual a 5 mol%. Por este motivo, esta foi a concentração adotada para este trabalho. A Figura 4.3 apresenta a comparação entre os dados obtidos na literatura e do presente trabalho, sendo possível também constatar a concordância entre eles. A Tabela 4.2 apresenta os dados de equilíbrio obtidos neste estudo para o sistema CO₂/H₂O/THF.

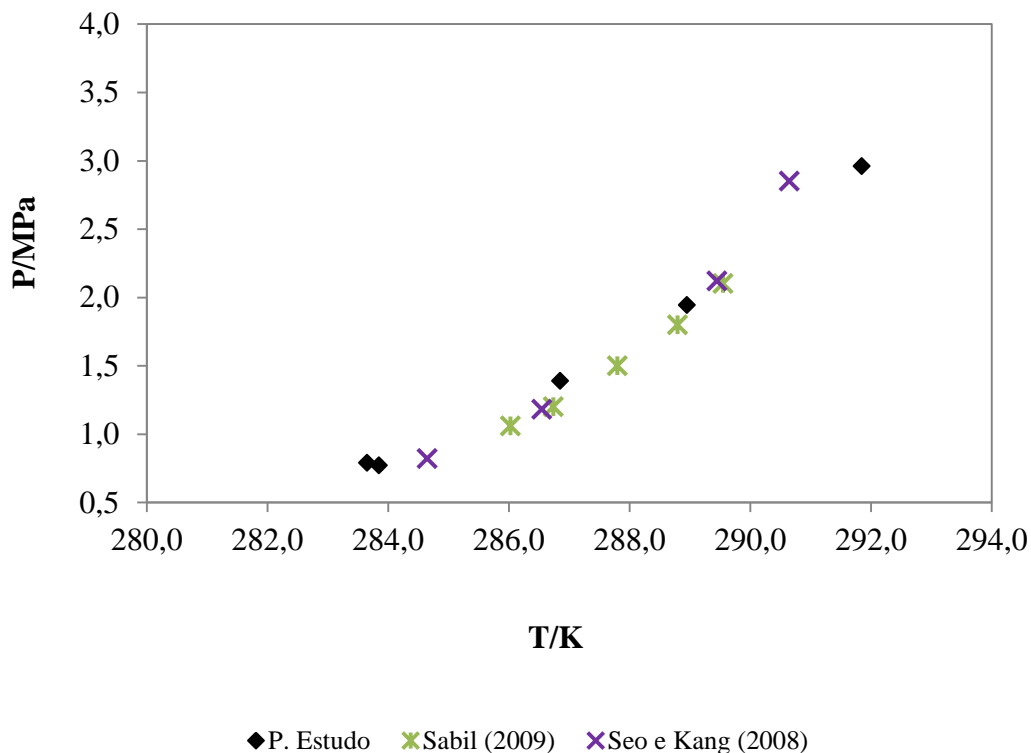


Figura 4.3: Validação do aparato experimental - dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para os sistemas CO₂/H₂O/THF obtidos no presente estudo, por Sabil (2009) e por Seo *et al.* (2008).

Tabela 4.2: dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para o sistema CO₂/H₂O/THF.

Sistema	T/K	P/MPa
CO ₂ /H ₂ O/THF	286,85	1,4
	288,95	1,9
	283,85	0,8
	283,65	0,8
	291,85	3,0

4.3 Cálculo da Entalpia ou Calor de formação (ΔH_f)

O cálculo do ΔH_f foi feito inicialmente a partir de pontos de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de sistemas disponíveis na literatura. Como a concentração em DSS é muito baixa e como ele não interfere no deslocamento da curva de equilíbrio, o número de hidratação também foi calculado para esse sistema. Os resultados obtidos usando

dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V provenientes da literatura são apresentados através das Tabelas 4.3.

Tabela 4.3: Entalpia de formação e número de hidratação de hidratos simples de dióxido de carbono com e sem o uso de DSS como aditivo.

sem aditivo			
T/K	P/MPa	ΔH (kJ/mol)	n
275,3	1,59	70,8	7,9
277,2	2,01	68,2	7,4
279,2	2,55	65,2	6,9
279,9	2,86	63,1	6,6
		66,8	7,2
DSS como aditivo (500 ppm)			
T/K	P/MPa	ΔH (kJ/mol)	n
275,1	1,59	69,3	7,6
276,9	1,96	67,1	7,2
279,0	2,52	63,9	6,7
280,9	3,24	56,1	5,4
		64,1	6,7

Fonte de dados H-Lw-V: Litao *et al.* (2009).

Pela Tabela 4.3 pode-se constatar também a similaridade dos resultados com respeito ao calor de formação e ao número de hidratação para os sistemas com e sem DSS, o que revela que a aplicação da metodologia de cálculo do número de hidratação tradicionalmente utilizada apenas para hidratos formados na ausência de aditivos também pode ser estendida para este caso.

Desta forma, a metodologia foi aplicada aos dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V medidos neste estudo para os sistemas com DSS. Como explicado no capítulo anterior, a obtenção do calor de formação depende dos valores de pressão e temperatura, a partir dos quais é calculado o fator de compressibilidade e construída a curva $\ln(P)$ versus $(1/T)$, exposta através da Figura 4.4. Por ela também é possível observar a boa correlação dos dados, inclusive pelo fator de correlação R^2 igual a 0,9966.

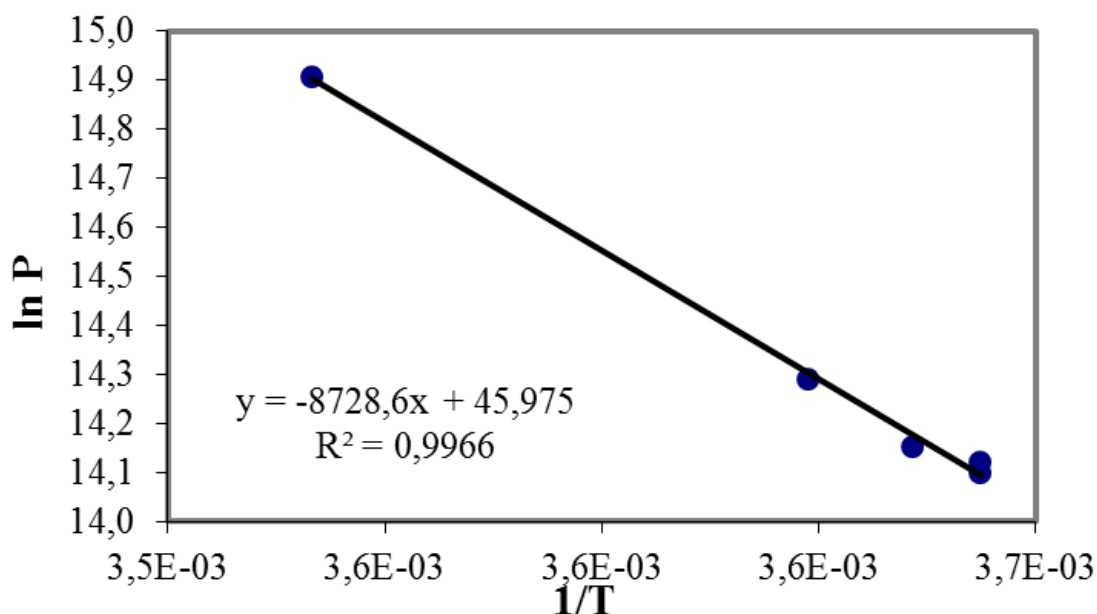


Figura 4.4: Representação por Clausius-Clapeyron dos dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para o sistema CO₂/H₂O/DSS obtidos no presente estudo.

Pela observação das Figuras 4.5 e 4.6 percebe-se que a variação do calor de formação e do fator de compressibilidade, em função da temperatura, seguem a mesma tendência. Como argumentado por Skovborg e Rasmussen (1994), tanto o calor de formação, quanto o fator de compressibilidade devem exibir uma alteração da mesma ordem de grandeza para que a inclinação da curva obtida pela representação de Clausius-Clapeyron seja constante.

Assim, os resultados obtidos para os dados de equilíbrio levantados neste estudo revelaram um valor médio igual a 63,2 e 6,6 para o calor de formação e o número de hidratação, respectivamente, como expostos na Tabela 4.4, que também apresenta o valor do número de hidratação.

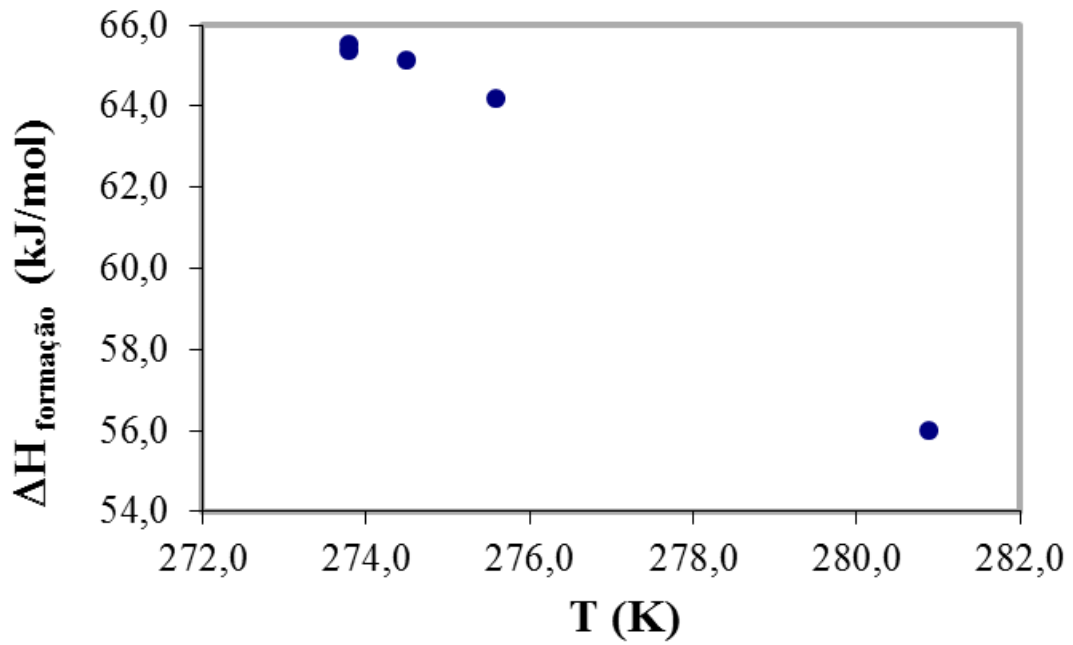


Figura 4.5: Calor de formação calculado em diferentes temperaturas para o sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$ obtidos no presente estudo.

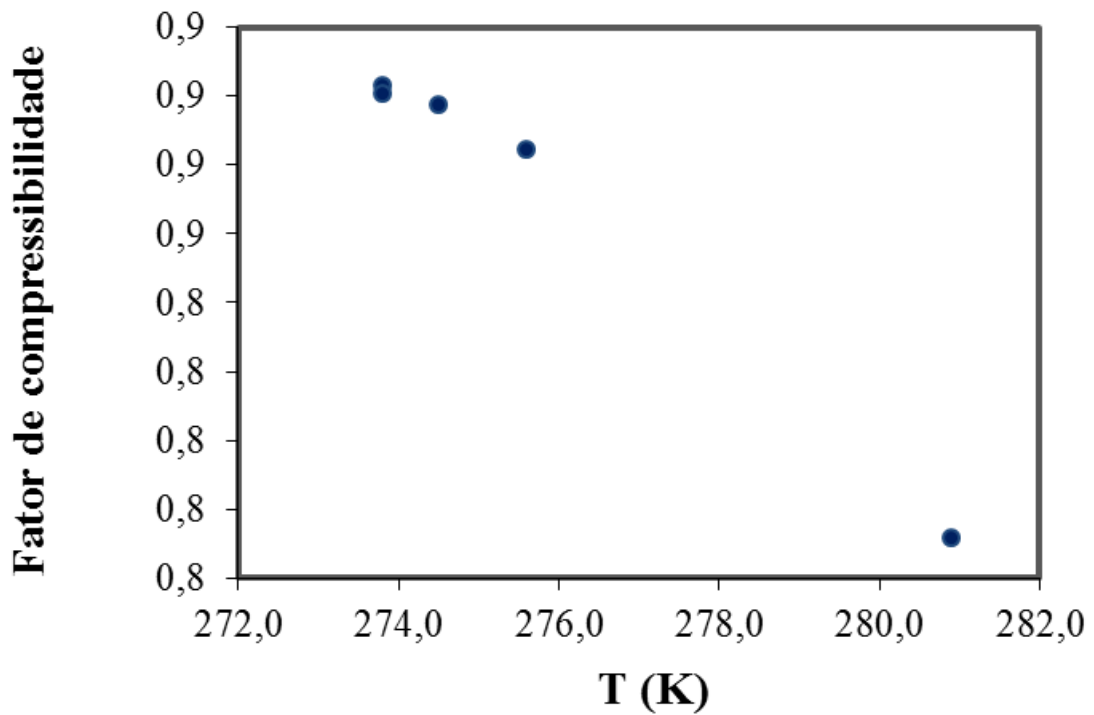


Figura 4.6: Fator de Compressibilidade calculado em diferentes temperaturas para o sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$ obtidos no presente estudo.

Tabela 4.4: Entalpia de formação e número de hidratação (n) de hidratos simples de dióxido de carbono com o uso de DSS como aditivo.

DSS como aditivo (500 ppm)			
T/K	P/MPa	ΔH (kJ/mol)	n
273,8	1,3	65,5	7,0
273,8	1,4	65,4	7,0
274,5	1,4	65,1	6,9
275,6	1,6	64,2	6,8
280,9	3,0	56,0	5,4
		63,2	6,6

Fonte de dados H-Lw-V: presente estudo.

Mesmo havendo grande variação dos resultados apresentados pelos diferentes autores, observa-se que a média dos valores está próxima ao valor médio obtido neste estudo, demonstrando a coerência dos nossos resultados com os de outros pesquisadores, conforme exposto através da Tabela 2.2

Algumas considerações teóricas podem ser feitas relacionando o número de hidratação e o grau de ocupação das cavidades. Se todas as cavidades da estrutura sI estiverem preenchidas o número de hidratação é igual a 5,75, obtido pela razão 46 moléculas de água por célula unitária ÷ 8 cavidades por célula unitária. Já se apenas as cavidades maiores estiverem preenchidas, espera-se o número de hidratação igual a 7,67, obtido pela razão 46 moléculas de água por célula unitária ÷ 6 cavidades por célula unitária.

Através da Tabela 4.4 pode-se observar que o aumento da temperatura favorece a ocupação de todas as cavidades, enquanto que para valores mais baixos de temperatura há maior ocupação das cavidades maiores apenas. Estes resultados são coerentes ao fato da pressão de vapor ser maior para temperaturas mais elevadas. Assim, a maior ocupação de todas as cadeias acaba sendo favorecida em condições de temperaturas mais elevadas. Além disso, no estudo apresentado por Sum *et al.* (1997), embora tenha sido desenvolvido para misturas de metano e dióxido de carbono, não foi encontrada qualquer evidência da ocupação de moléculas de CO₂ em cadeias pequenas formadas por hidratos de estrutura sI. Sabe-se também que o tamanho da molécula de CO₂ (5,12 Å) é muito próximo ao tamanho da cavidade menor de sI, o que dificulta o ajuste das moléculas a esta cavidade. Já a cavidade maior da estrutura sI apresenta uma razão diâmetro molecular/diâmetro da cavidade igual a 0,834 (conforme Tabela 1.2), sugerindo uma acomodação mais fácil.

A metodologia de Clausius-Clapeyron também foi aplicada para o cálculo do calor de formação para sistemas em que o THF foi utilizado como aditivo. A Figura 4.7 exibe a boa correlação entre os dados $\ln(P)$ e $1/T$ utilizados para o cálculo da entalpia de formação.

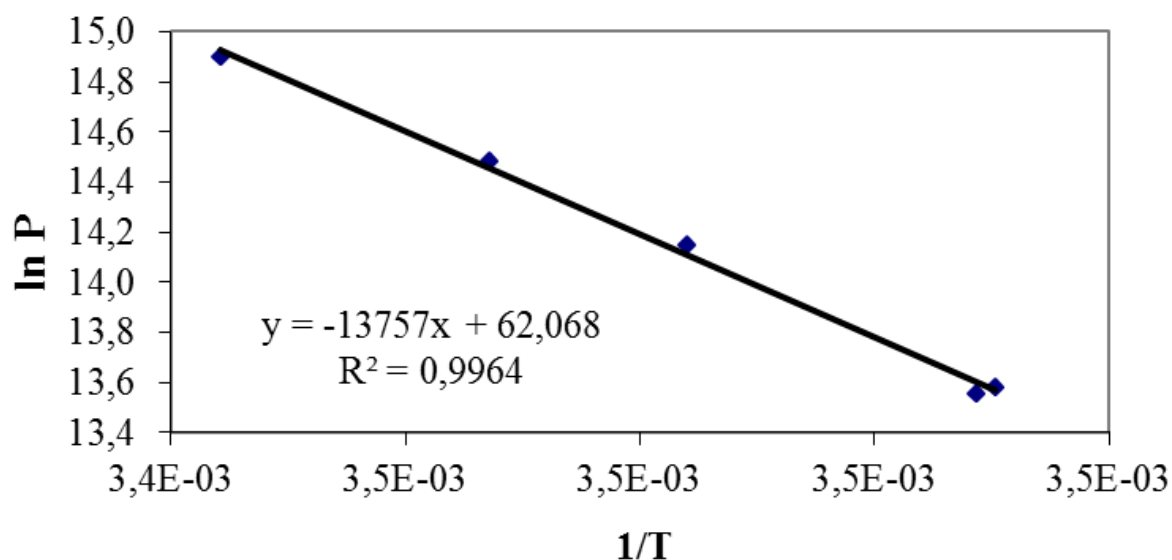


Figura 4.7: Representação por Clausius-Clapeyron dos dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para o sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ obtidos no presente estudo.

Assim como no estudo do sistema anterior, as Figuras 4.8 e 4.9 foram construídas a fim de verificar que a variação do calor de formação e do fator de compressibilidade, em função da temperatura, segue a mesma tendência, confirmando o bom ajuste dos pontos exibidos na Figura 4.7.

Os resultados obtidos para os dados de equilíbrio levantados neste estudo revelaram um valor médio igual a 103,6 para o calor de formação, como exposto na Tabela 4.5. Como já mencionado, o THF muda o tipo de estrutura formada, sII. Por este motivo, a metodologia para o cálculo do número de hidratação não foi estendida para este caso.

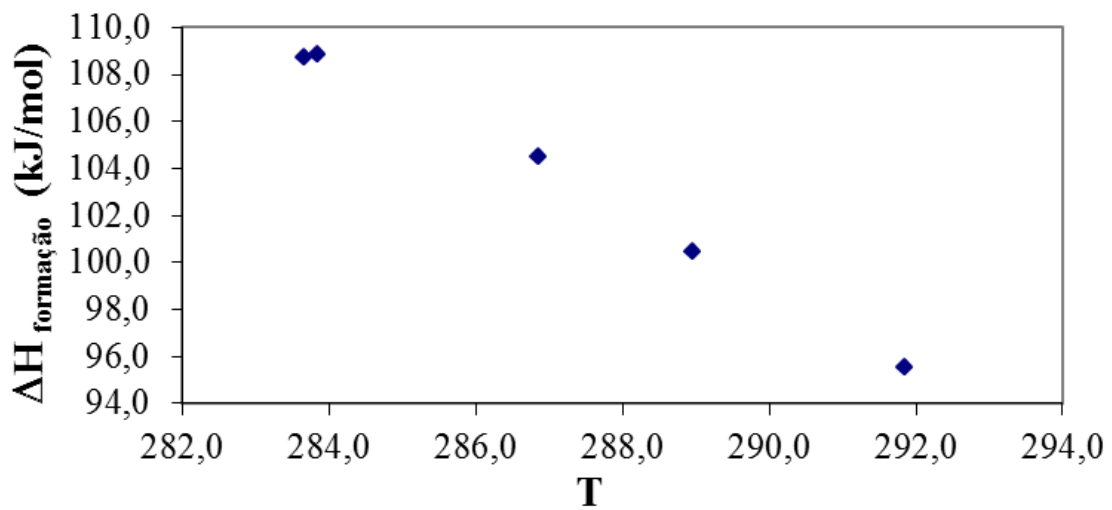


Figura 4.8: Calor de formação calculado em diferentes temperaturas para o sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ obtidos no presente estudo.

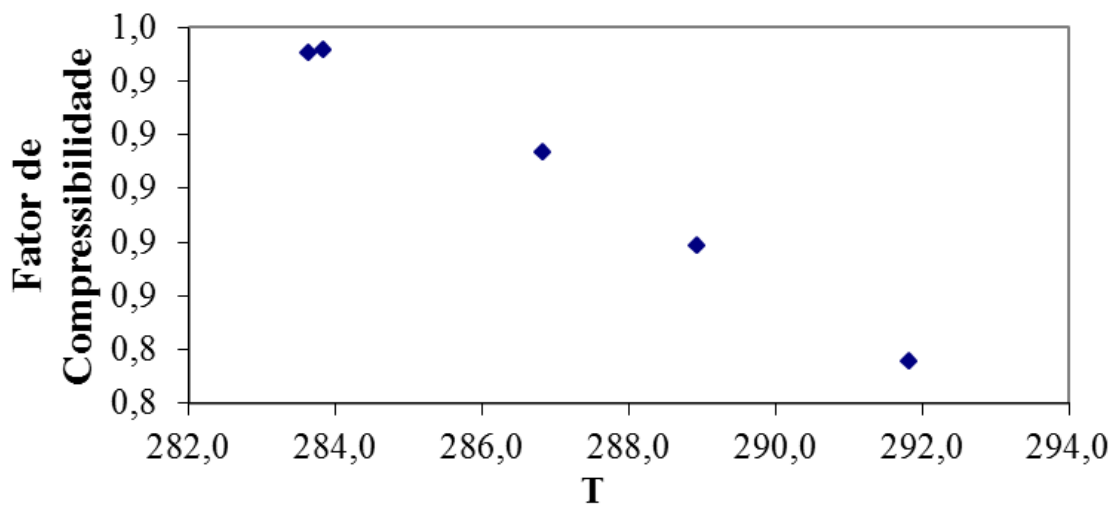


Figura 4.9: Fator de Compressibilidade calculado em diferentes temperaturas para o sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ obtidos no presente estudo.

Tabela 4.5: Entalpia de formação e número de hidratação de hidratos mistos de dióxido de carbono formados em presença de THF.

THF como aditivo (5 mol%)		
T/K	P/MPa	ΔH (kJ/mol)
283,7	0,8	108,7
283,9	0,8	108,8
286,9	1,4	104,5
289,0	1,9	100,5
291,9	3,0	95,6
		103,6

Novamente, observa-se a queda no valor da entalpia de dissociação em função do aumento da temperatura. Como o THF desloca a curva de equilíbrio para valores mais elevados de temperatura fica inviável a comparação dos resultados entre sistemas sem aditivo (ou com DSS) aos sistemas com THF para o mesmo valor de temperatura. Porém, se a comparação for feita para os valores mais próximos possíveis, 280,9 K em sistemas em presença de DSS e 283,65 K em presença de THF, constata-se que o valor da entalpia de formação quase dobra. Este fato pode ser explicado pela quantidade de moléculas de água associada a cada tipo de estrutura (sI ou sII) e a relação entre a entalpia de formação e a quantidade de água necessária para a formação do retículo cristalino. Em estruturas sI são necessárias 46 moléculas de água para formação de uma célula unitária, enquanto que em estruturas sII são necessárias 136 moléculas de água por célula unitária. Desta forma, a energia necessária para formação dos cristais é bem maior para que a estrutura sII seja formada. Vale ressaltar, porém, que o número maior de moléculas de água, na estrutura sII, não repercutirá em maior quantidade de moléculas de dióxido de carbono aprisionadas. Devido ao maior diâmetro das moléculas de THF, em relação as de CO₂, a presença de THF no sistema promove a formação da estrutura sII. As moléculas de THF, então, ocupam as cavidades da estrutura formada, o que favorece a posterior acomodação das moléculas de CO₂. Por este motivo que o THF aumenta a estabilidade de hidratos de dióxido de carbono, ou seja, favorece a sua formação em temperaturas mais elevadas e em pressões mais baixas. Na realidade, é a formação de hidratos mistos de CO₂ e THF que promove tal estabilidade.

Não foram encontrados dados da literatura semelhantes aos apresentados aqui para sistemas com THF. Os exemplos mais próximos a realidade deste estudo foram os apresentados por Delahaye *et al.* (2006) e Sabil (2009). No primeiro caso, eles estimaram a entalpia de formação igual a 163 kJ/mol para a temperatura de 280 K em

hidratos formados em solução de THF concentrada a 4,44 mol%. Já no segundo, a entalpia foi estimada em 145,82 kJ/mol para a temperatura de 286,03 K em hidratos formados em solução de THF concentrada a 5,0 mol%. No estudo de Sabil (2009), cuja concentração da solução foi igual a deste estudo, o valor apresentado para a entalpia de formação em sistemas sem THF foi igual a 62,48 kJ/mol (a 280,71 K). Mesmo que a comparação aqui não possa ser feita com extremo rigor, qualitativamente observamos que o aumento da entalpia de formação seguiu a mesma tendência do que a observada neste estudo, o que evidencia mais uma vez a coerência dos nossos resultados.

4.4 Cinética de Formação e Capacidade de Armazenamento

Como já citado anteriormente há na literatura bastante informação a respeito da termodinâmica dos processos de formação de hidrato e dos tipos de estruturas, bem como sobre suas respectivas características. Informações, porém, que relacionam o processo a propriedades dependentes do tempo são mais escassas, já que estas apresentam maior dificuldade quanto a sua medição. Neste estudo, a cinética do processo foi avaliada quanto a nucleação e ao crescimento.

4.4.1 Nucleação

A utilização do método *Closed Loop* possibilita avaliar-se a nucleação através das medidas do período de indução e temperatura de indução. O período de indução corresponde ao tempo necessário para ocorrer uma detecção macroscópica do hidrato, o que acontece após a nucleação e no instante anterior a fase de crescimento. Em termos experimentais, o período de indução é o intervalo de tempo compreendido entre o final da etapa de solubilização do gás (quando se inicia a diminuição da temperatura do sistema) e a observação de uma turvação da solução.

O método *Closed Loop*, como citado na literatura, elucida que a injeção de gás deve ser feita na pressão e temperatura desejadas, não deixando claro quais são esses valores. O primeiro desafio, então, foi a definição das condições iniciais.

A princípio pensou-se ser possível utilizar um mesmo ensaio para obter, tanto as condições de equilíbrio entre as fases H-Lw-V, quanto às cinéticas. Foi observado, porém, que a medida da condição de equilíbrio só era viável quando o valor da temperatura inicial estava próximo ao da temperatura de indução. Para avaliar esta

relação, alguns ensaios foram conduzidos em temperaturas iniciais iguais a 279,1 K e 293,1 K, para os sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$. Estes sistemas foram escolhidos, pois o valor limite para o equilíbrio entre as fases H-Lw-V é igual a 283,1 K. Concluiu-se, então, que a 279,1 K a composição global de CO_2 é igual a 0,05, enquanto que a 293,1 K, este valor equivale a 0,08. Em outras palavras, existe uma composição global limite em CO_2 para que seja possível a medida da condição de equilíbrio. Na fração molar igual a 0,08, por exemplo, era possível perceber visualmente o equilíbrio entre as fases e registrar a temperatura de equilíbrio, porém a quantidade de gás inicialmente injetada ao sistema repercutia na medida final de pressão e todos os valores assim medidos eram, em muito, superiores àqueles esperados pelo conhecimento prévio da curva de equilíbrio. Como o objetivo do trabalho era comparar aspectos cinéticos e termodinâmicos dos sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}/\text{THF}$ ficou claro que não seria viável a realização de um mesmo ensaio para medir ambos os tipos de dados para todos os sistemas. Isto porque cada sistema apresenta sua própria temperatura de indução e, embora a quantidade não interfira nas medidas termodinâmicas, ela repercute nas cinéticas.

Desta forma, para os ensaios de equilíbrio de fases, a temperatura inicial utilizada foi próxima e superior a temperatura de indução. Já para os ensaios cinéticos decidiu-se por uma condição inicial que permitisse manter a mesma composição global para todos os sistemas. Esta escolha foi feita a partir de valores da literatura para hidratos gasosos simples de CO_2 e de ensaios de equilíbrio para hidratos gasosos de CO_2 em presença de THF (5 mol%). O objetivo dos ensaios foi, além de validar o equipamento, reproduzir a curva de equilíbrio e ter convicção do valor limite de temperatura em que estes compostos podiam ser observados. No primeiro caso, a temperatura limite é igual a 283,1 K (Q_2). Já no segundo, o valor foi igual a 291,85 K. Por este motivo, adotou-se 293,1 K como a temperatura inicial para os ensaios cinéticos.

Como a nucleação e o crescimento parecem ter uma analogia direta aos processos de cristalização, pode-se utilizar os conceitos destes processos para avaliar diferentes regiões em gráficos que comparam a curva de equilíbrio entre as fases H-Lw-V e a curva obtida pela marcação do ponto de turbidez para cada condição de pressão inicial, como visto na Figura 4.10.

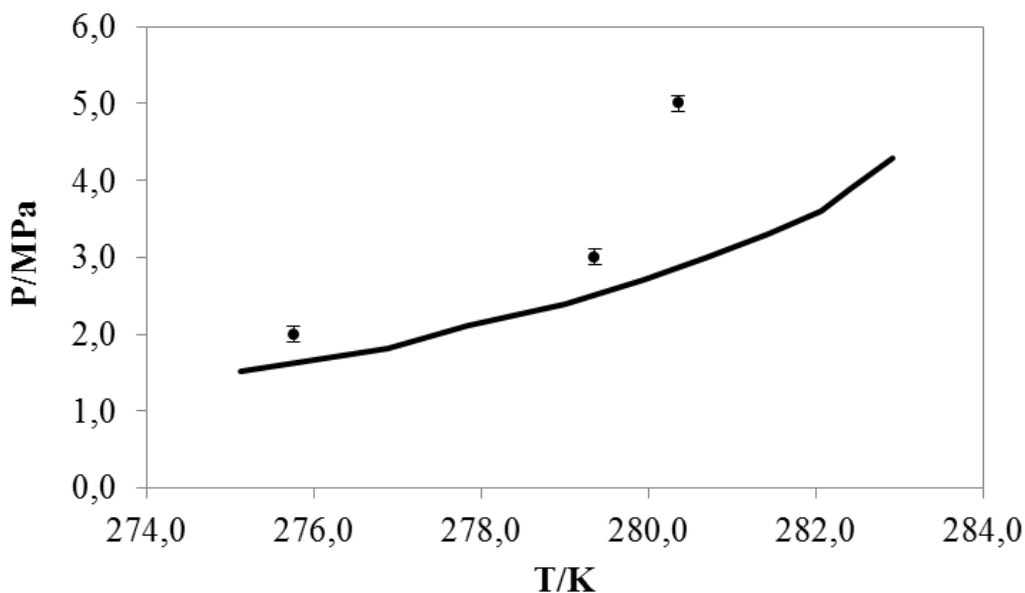


Figura 4.10: Temperatura de indução em função das pressões iniciais. Linha sólida: curva de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para hidratos gasosos simples de CO₂.

A região abaixo da curva de equilíbrio entre as fases H-Lw-V corresponde à região na qual a cristalização é impossível. Toda a região entre a curva de equilíbrio e a curva formada pelos pontos equivale à região metaestável, na qual a cristalização espontânea é improvável, a não ser que seja introduzida uma semente de nucleação. Já a região a esquerda da curva, formada pelos pontos experimentais, é a zona onde a cristalização ocorre espontaneamente. Conclui-se, então, que para haver nucleação seja necessário, antes, alcançar a supersaturação, que está associada a temperatura de subresfriamento. Este subresfriamento pode ser medido pela diferença entre as temperaturas na condição de equilíbrio entre as fases H-Lw-V e a condição de indução. Logo, a temperatura de subresfriamento apresenta relação direta com as condições operacionais e com a nucleação. Pela Figura 4.10 pode-se observar que a temperatura de indução é maior, para um valor maior de pressão inicial em sistemas de hidratos gasosos simples de CO₂. É compreensível que o enriquecimento de gás na interface implique numa transposição mais fácil da região de metaestabilidade para a região de formação instantânea de hidrato.

As temperaturas e períodos de indução também foram comparados para os sistemas formados pelas diferentes composições de aditivos. A Tabela 4.6 mostra que esses parâmetros não diferem quanto a formação de hidratos obtidos a partir de água pura ou pela adição de DSS nas diferentes concentrações avaliadas. Entretanto, as

soluções preparadas com THF apresentaram valores mais baixos para o período de indução e mais elevados para a temperatura de indução. Este comportamento já era esperado para o THF, pois este desloca a curva de equilíbrio de forma a estender a região de estabilidade. Ou seja, o deslocamento da curva de equilíbrio acontece para maiores valores de temperatura e menores valores de pressão. Mesmo quando misturas de DSS e THF foram testadas, a presença de THF interferiu de forma positiva na indução, revelando que o surfactante, nas concentrações avaliadas, modifica muito pouco esta propriedade do THF. Ainda para o sistema DSS-500 ppm/THF-5 mol%, caso em que o aumento foi de 8 minutos, o período de indução foi bem menor do que para os sistemas sem aditivo. Uma possível explicação para o aumento do período de indução observado entre os sistemas DSS-5 ppm/THF-5 mol% e DSS-500 ppm/THF-5 mol% será dada mais adiante, pois sua compreensão depende de algumas observações da etapa de crescimento.

Tabela 4.6: período e temperatura de indução para diferentes sistemas.

Sistema	Indução	
	período/min.	T/K
sem aditivo	60(±2)	279,3(±0,1)
DSS - 5 ppm	60(±2)	279,3(±0,1)
DSS - 100 ppm	60(±2)	279,3(±0,1)
DSS - 500 ppm	60(±2)	279,3(±0,1)
THF - 5 mol%	17(±2)	289,1(±0,1)
DSS - 5 ppm / THF - 5 mol%	13(±2)	290,1(±0,2)
DSS - 500 ppm / THF - 5 mol%	25(±2)	288,4(±0,1)

Embora não se tenha medido os pontos de equilíbrio entre as fases H-L_W-V para os sistemas formados por misturas dos dois aditivos, o resultado alcançado para a indução demonstra que tais pontos encontram-se entre as curvas H-L_W-V dos sistemas CO₂/H₂O e CO₂/H₂O/THF, estando mais próxima deste último. Essas curvas e pontos são exibidos pela Figura 4.11.

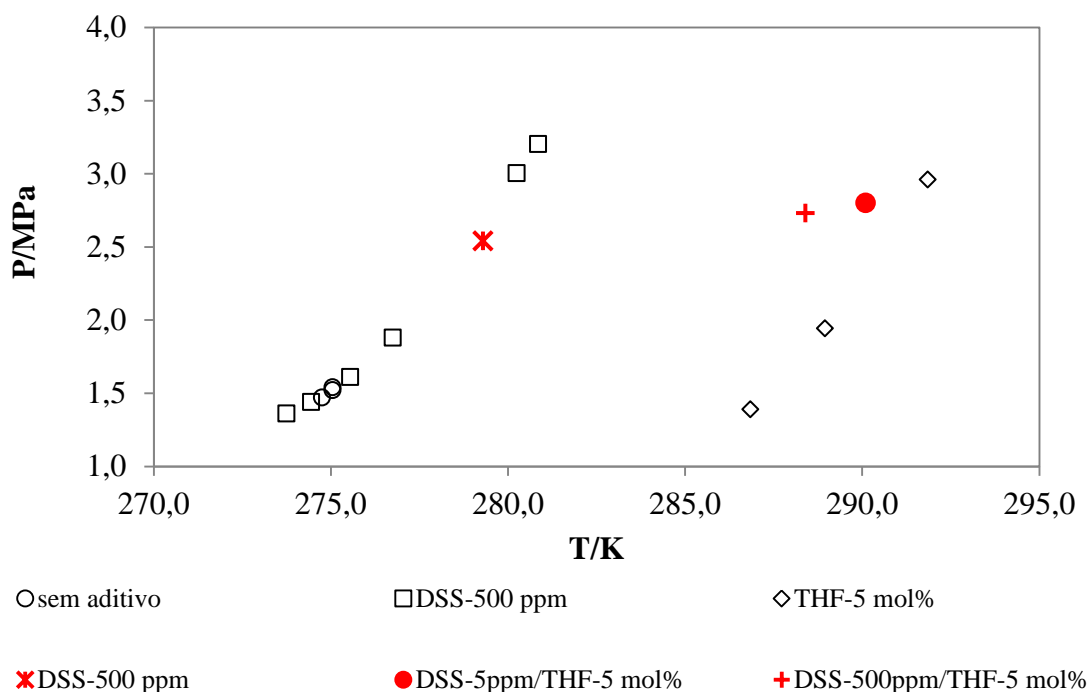


Figura 4.11: Pontos vazados - curvas de equilíbrio entre as fases H-L_w-V para água pura, DSS-500 ppm e THF-5 mol %; pontos vermelhos - pontos de indução para THF-5 mol %, DSS-500 ppm, DSS-5 ppm/THF 5 mol% e DSS-500 ppm/THF-5 mol%.

4.4.2 Crescimento

A fase de crescimento de hidratos é assumida a partir do período de indução até o alcance do estado estacionário. Neste ponto, a taxa de CO₂ consumida é máxima. A fim de padronizar todos os sistemas, a quantidade de gás consumida foi dividida pela quantidade de água em cada sistema. A Figura 4.12 revela o crescimento de hidratos simples de dióxido de carbono avaliados para as pressões 3,0 e 5,0 MPa, e para as temperaturas 274,15 e 277,15 K.

Como maiores valores de pressão inicial refletem maior quantidade de gás adicionada ao sistema, esperava-se um consumo maior e mais rápido para os sistemas ensaiados a 5,0 MPa, o que não foi observado. Em ambas as temperaturas, o consumo de gás, nas primeiras duas horas do estágio de crescimento, foi mais rápido para a pressão 5,0 MPa. No entanto, a quantidade consumida de gás a partir deste ponto tende a estacionar ou crescer muito lentamente. Ao se comparar as curvas de crescimento obtidas a 274,15 K, percebe-se que a quantidade de gás consumida ao final do processo é bem maior para a pressão inicial do sistema igual a 3,0 MPa. Este comportamento

pode ser compreendido como o limite alcançado para o armazenamento de CO_2 , que depende da temperatura, pressão, mas também da quantidade de água, que atua como reagente limitante. Neste estudo, a quantidade de $10,0 \text{ cm}^3$ de líquido foi adotada em função do tamanho da célula de equilíbrio. Este valor possibilitou uma boa observação visual do processo, sem perda de segurança.

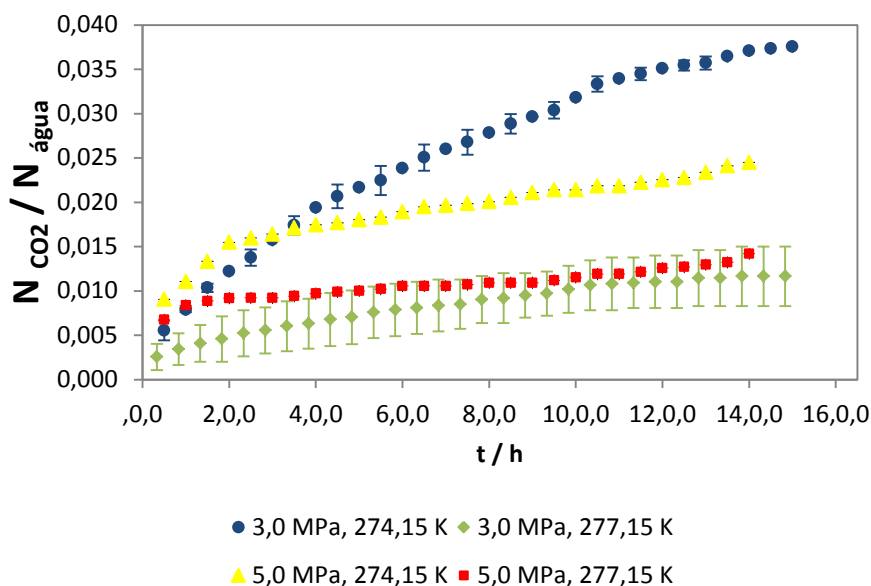


Figura 4.12: Consumo de dióxido de carbono (mols de CO_2 consumido/mols de água) na formação de hidratos simples de dióxido de carbono em diferentes condições.

Para a condição inicial de 3,0 MPa, a fração molar de CO_2 é igual a 0,08, já para a pressão 5,0 MPa, este valor é igual a 0,15. Entende-se, assim, que para este estudo, o valor de pressão inicial ideal para melhor avaliação dos sistemas é igual a 3,0 MPa. Já para os ensaios realizados a 277,15 K, não houve aumento para o consumo final de gás, independente da pressão inicial. Desta forma, o melhor resultado, em termos de quantidade de gás enclausurada para os hidratos sem o uso de aditivos, foi obtido a 3,0 MPa e 274,1 K.

A contribuição do DSS para a etapa de crescimento de hidratos de dióxido de carbono foi avaliada pela comparação das curvas construídas a partir das soluções a 5, 100 e 500 ppm. O melhor resultado foi obtido para a concentração de 500 ppm, semelhante aos trabalhos publicados para os hidratos de metano. Pela Figura 4.13 percebe-se que não há diferença, em termos de quantidade máxima de gás aprisionada, para as concentrações mais baixas. Já a Figura 4.14 mostra a curva de crescimento de

hidratos obtidos a partir da solução de DSS a 500 ppm para as condições de 3,0 MPa a 274,15 K e 277,15 K. Semelhantemente aos hidratos formados a partir de água pura, a temperatura de 274,15 K apresentou melhor resultado.

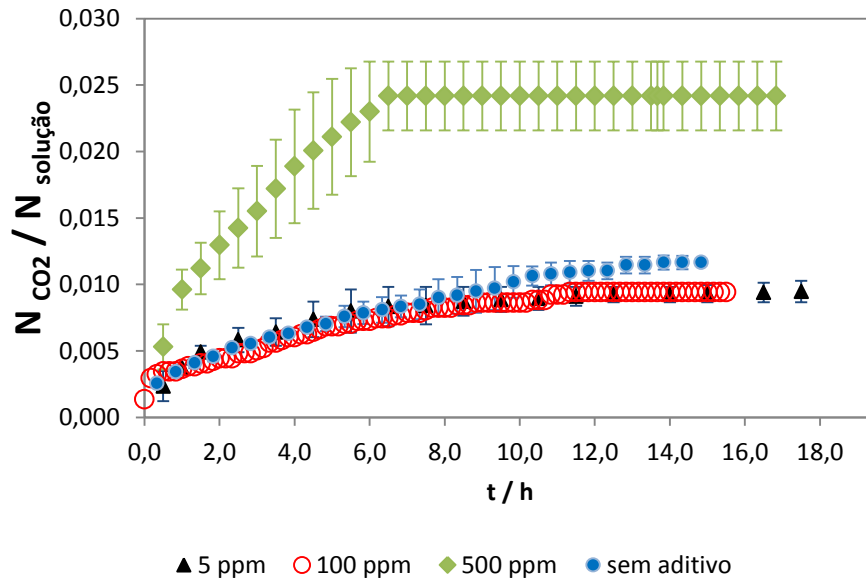


Figura 4.13: Consumo de dióxido de carbono (mols de CO₂ consumido/mols de solução) na formação de hidratos de dióxido de carbono formados a partir de diferentes concentrações de DSS para as condições de 3,0 MPa e 277,15 K.

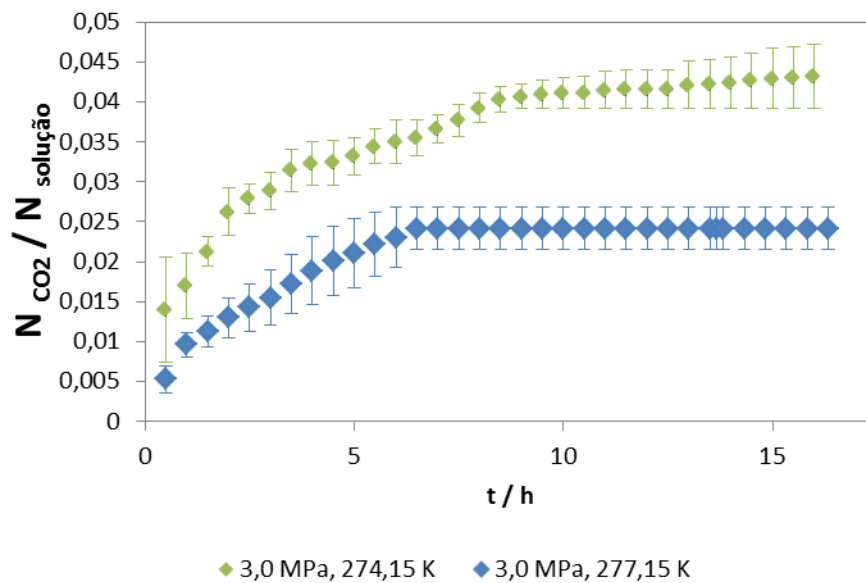


Figura 4.14: Consumo de dióxido de carbono (mols de CO₂ consumido/mols de solução) na formação de hidratos de dióxido de carbono formados a partir de soluções de DSS-500 ppm na condição de 274,15 K e 3,0 MPa.

A comparação das curvas de crescimento para hidratos de CO_2 formados a partir de água pura (sem aditivo), soluções DSS-500 ppm, THF-5 mol%, DSS-5 ppm/THF-5 mol% e DSS-500 ppm/THF-5 mol% pode ser vista pela Figura 4.15. Neste caso, observa-se a sobreposição dos pontos para os sistemas THF-5 mol% e DSS-5 ppm/THF-5 mol%, revelando que esta concentração de DSS não é suficiente para que haja modificação na quantidade de gás capturada. Além disso, a quantidade de gás consumida para os sistemas em presença de THF é menor do que em sistemas sem aditivos. Tal comportamento está associado ao tipo de estrutura formada. No capítulo 2, vimos que a estabilidade do hidrato depende da razão entre o diâmetro molecular e o diâmetro da cavidade, sendo as razões diâmetro molecular/diâmetro da cavidade, para estrutura sI, iguais a 1,000 (cavidade menor) e 0,834 (cavidade maior). Enquanto que para a estrutura sII, as razões são iguais a 1,020 e 0,769, respectivamente.

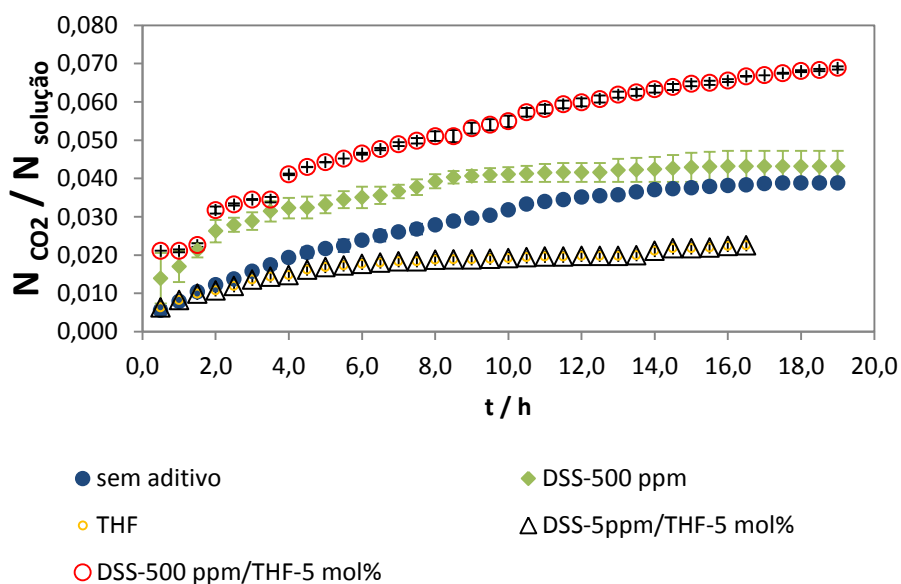


Figura 4.15: Consumo de dióxido de carbono (mols de CO_2 consumido/mols de solução) na formação de hidratos de dióxido de carbono formados a partir de diferentes soluções na condição de 3,0 MPa e 274,15 K.

Hidratos simples de dióxido de carbono, formados a partir dos sistemas sem aditivo ou com DSS, formam estruturas sI. Nestes casos, as moléculas de CO_2 têm condições de preencher todas as cavidades maiores e possivelmente algumas cavidades menores por apresentarem razões diâmetro molecular/diâmetro da cavidade favoráveis. Já os hidratos de THF ou hidratos mistos de THF e CO_2 formam estruturas sII. Pelo

tamanho das moléculas de THF, estas preenchem as cavidades maiores de sII, sobrando apenas as cavidades menores para as moléculas de CO₂. Além disso, a razão diâmetro molecular/diâmetro da cavidade menor da estrutura sII é um pouco maior que a unidade, sugerindo mais dificuldade para acomodação das moléculas de gás. Pode-se concluir, então, que o DSS (na maior concentração avaliada) além de não interferir na etapa de nucleação, pois o período de indução é o mesmo de sistemas sem uso de aditivos, altera muito pouco a etapa de crescimento. Este comportamento já demonstra diferenças quanto ao fenômeno de formação de hidratos de dióxido de carbono e de metano, apesar de ambos formarem o mesmo tipo de estrutura (sI), pois para hidratos de metano a presença do DSS atua, tanto na nucleação, quanto no crescimento.

A fim de se confirmar a análise gráfica feita para a taxa de crescimento, a constante de crescimento, considerando-se cinética de 1^a ordem, foi calculada para hidratos formados a partir de soluções sem uso de aditivos, THF-5 mol%, DSS-500 ppm e DSS-500 ppm/THF- 5 mol%, para a condição de 3,0 MPa e 274,1 K. Para isso, os valores exibidos na Tabela 4.7 revelam que, em comparação aos hidratos formados apenas com água pura, o valor da constante de crescimento variou muito pouco quando o DSS foi utilizado e diminuiu um pouco mais que a metade para os sistemas com THF. Já para o sistema DSS-500 ppm/THF-5mol% a constante obtida foi 1,4 vezes maior. Assim, pode-se afirmar que o THF atua de forma positiva apenas para a etapa de nucleação, o DSS (a 500 ppm) não altera a nucleação e interfere muito pouco na etapa de crescimento e a combinação dos dois aditivos favorece tanto a fase de nucleação, quanto o crescimento. Observando o comportamento diferente e interessante, além do aspecto visual dos cristais de hidrato obtidos pelo uso simultâneo dos dois aditivos é possível tirar algumas conclusões sobre como se processa este fenômeno.

Tabela 4.7: Constante de crescimento para hidratos formados a partir de diferentes sistemas a 3,0 MPa e 274,1 K.

Sistema	k/h⁻¹
sem aditivo	0,0036
THF-5 mol%	0,0017
DSS-500 ppm	0,0038
THF-5 mol% / DSS-500 ppm	0,0051

O rendimento do processo, ou seja, a conversão de gás livre a clatrato de dióxido de carbono, para cada sistema estudado, pode ser visto na Figura 4.16 e na Tabela 4.9, sendo o melhor resultado aquele obtido para o sistema DSS-500 ppm/THF 5 mol%, 91.9 (± 7.2). A Tabela 4.8 exibe também a capacidade de armazenamento e o % teórico de gás encapsulado. O % teórico equivale a quantidade de gás encapsulada em relação ao que seria encapsulado se todas as cavidades do hidrato fossem preenchidas. Em outras palavras, ele é calculado de forma semelhante a capacidade de armazenamento (V/V) sem incluir a informação de expansão do gás para condição padrão, cujo volume corresponde a 170 Sm^3 (como explicado no capítulo anterior). A título de comparação, vale ressaltar que Sun *et al.* (2007) obtiveram capacidade de armazenamento igual a 154 V/V durante 500 minutos de crescimento de hidratos de gás natural, a 4,54 MPa e 275,15 K. Resultado, este, similar ao alcançado por Ganji *et al.* (2007) para os hidratos de metano provenientes de soluções de DSS concentradas a 500 ppm (155 V/V), contra 20 V/V para hidratos de metano obtidos usando-se água pura. Por este último, pode-se observar um aumento de 87% da capacidade de armazenamento pelo uso do DSS.

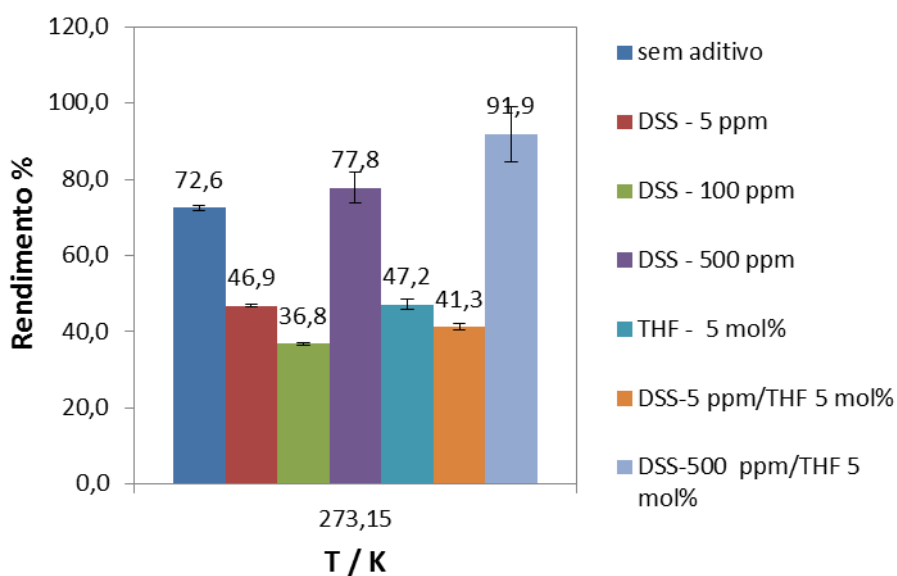


Figura 4.16: Rendimento percentual de CO_2 livre convertido a clatrato de CO_2 .

Neste trabalho, porém, constatou-se que o DSS só aumenta a capacidade de armazenamento e o rendimento quando formados a 277,1 K. Naquela condição observou-se um aumento de 25% para a capacidade de armazenamento e 28% para a

conversão. Para a temperatura 274,1 K, não houve alteração quanto a capacidade de armazenamento e a conversão aumentou apenas 7%. Entretanto, ao se comparar estes mesmos resultados àqueles obtidos para soluções DSS-500 ppm/THF-5 mol%, o aumento foi igual a 70% para a capacidade de armazenamento e 21% para a conversão. Atentando para o erro experimental dos hidratos formados para as soluções concentradas a 5 e 500 ppm, pode-se concluir que os resultados para a capacidade de armazenamento são equivalentes.

Tabela 4.8: capacidade de armazenamento (V/V), % Teórico e Rendimento% de gás livre convertido a clatrato de dióxido de carbono para diferentes sistemas.

Sistema	P/MPa	T/K	V/V	% Teórico	Rendimento %
CO ₂ /H ₂ O	3,0	274,1	64(±4)	38(±2)	72,6(±0,7)
		277,1	33(±1)	19(±0)	39,2(±0,7)
	5,0	274,1	94(±2)	55(±1)	56,3(±3,6)
		277,1	73(±4)	43(±2)	44,5(±1,7)
DSS-500 ppm	3,0	274,1	64(±4)	37(±2)	77,8(±3,9)
			44(±1)	26(±0)	54,5(±1,0)
DSS-5 ppm		277,1	40(±4)	24(±2)	46,9(±0,4)
THF - 5 mol%	3,0	274,1	46(±0)	27(±0)	47,2(±1,4)
THF 5 mol% / DSS 5 ppm			38(±0)	22(±0)	41,3(±0,8)
THF 5 mol% / DSS 500 ppm			206(±20)	121(±12)	91,9(±7,2)

No caso dos hidratos formados pela combinação do THF e DSS, a 5 mol% e 500 ppm, respectivamente, além da quantidade de gás armazenada ter sido maior, houve um rápido consumo de gás nos primeiros 16 minutos da fase de crescimento. A aparência dos cristais, durante este período assemelhou-se aos cristais formados de soluções THF-5 mol %. Após este tempo, porém, a aparência dos cristais se aproximou daqueles formados para sistemas com água pura ou com soluções de DSS. Através da Figura 4.17 pode-se observar as fotos da etapa de crescimento dos cristais para os diferentes sistemas. Vale ressaltar que nas fotos a, b, f, o crescimento acontece da interface gás-líquido para o fundo da célula (em direção a solução). Já nas fotos c, d, e, o crescimento é observado da interface gás-líquido para o topo da célula e os cristais têm aparência mais fina, transparente e com aspecto pontiagudo.

Este resultado indica que a formação de hidratos a partir de soluções DSS-500 ppm/THF-5mol% eleva a quantidade de gás armazenada por conta do processo acontecer em duas etapas. Na primeira etapa, parece haver a formação da estrutura sII, a qual atua como promotora da segunda etapa, que corresponde a formação da estrutura sI. Desta forma, após a formação de hidratos mistos de THF e CO₂, dá-se início a formação da estrutura sI. Como as moléculas de THF são bem maiores que as cavidades desta estrutura, as moléculas de CO₂ estão habilitadas a ocupar sozinhas quase todas as cavidades desta estrutura, senão todas.

Esta explicação é corroborada pelo estudo de Zhang *et al.* (2010). Eles observaram que o bicarbonato compete com monômeros do dodecilsulfato de sódio (DS⁻) pela adsorção de sítios de hidratos de THF. Para concentrações de carbonato abaixo de 2 μM, o domínio de forças hidrofóbicas devido aos monômeros DS⁻ na superfície do hidrato ocorre para uma solução de DSS concentrada a 0,17 mM e desaparece mesmo a 2,42 mM de DSS quando pequena quantidade de carbonato (5 M) é adicionada à solução com hidratos de THF.

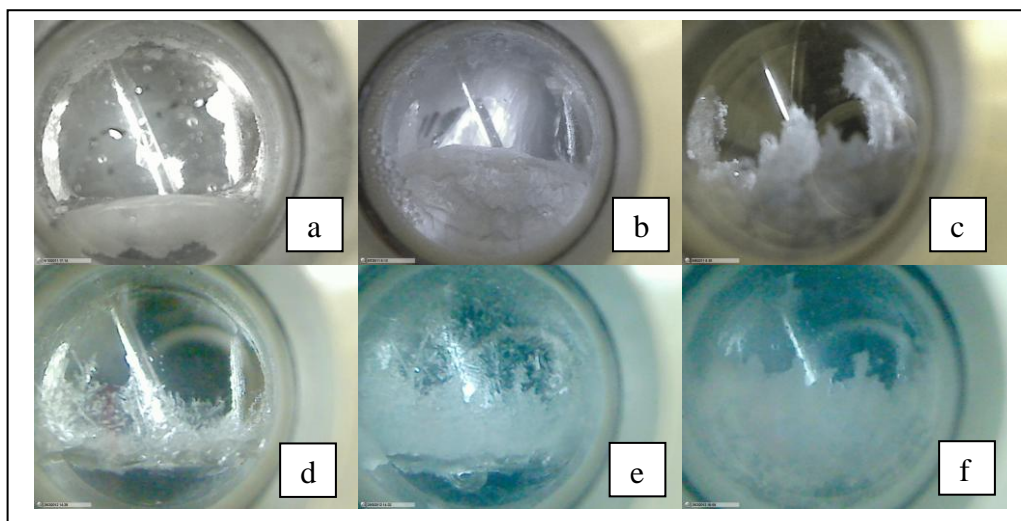


Figura 4.17: Fotos da etapa de crescimento de hidratos de CO₂ formados a partir de diferentes soluções. (a) água pura; (b) DSS-500 ppm; (c) THF-5 mol% ; (d), (e), (f) DSS-500 ppm/THF-5 mol% no início, após 16 minutos, após 20 minutos, respectivamente.

A observação do aspecto visual dos cristais formados para os diferentes sistemas, associada às conclusões de Zhang *et al.* (2010) nos permitiu entender a

formação de hidratos a partir da solução DSS-500 ppm/THF-5mol% seguindo os seguintes passos:

1. Formação de hidratos mistos com estrutura sII devido a presença das moléculas de THF, que ocupam as cavidades maiores desta estrutura e possibilitam melhor acomodação (estabilidade) para moléculas de CO₂;
2. Adsorção dos íons HCO₃⁻ na superfície dos hidratos de THF;
3. Ocupação das cavidades vazias dos hidratos de THF pelas moléculas de CO₂;
4. Decréscimo da concentração dos íons HCO₃⁻ na superfície dos hidratos de THF;
5. Formação de hidratos simples de CO₂ (estrutura sI).

Este resultado também possibilita a compreensão de por que os hidratos de dióxido de carbono formados usando surfactantes não são capazes de armazenar tão grande quantidade de gás como os hidratos de metano. Como o metano não é solúvel em água, não há formação de íons e, conseqüentemente, competição por sítios de adsorção, favorecendo maior encapsulamento deste gás.

4.5 Conclusões parciais

Na validação do aparato experimental através da medição de dados de equilíbrio entre as fases H-Lw-V, todos os sistemas se comportaram de forma coerente com os dados disponíveis na literatura. Ficou nítida também a dificuldade na repetição da temperatura de equilíbrio devido à própria metodologia experimental adotada. Isto explica também a escassez de apresentação de dados de equilíbrio juntamente ao desvio padrão das medidas.

A comparação da entalpia de formação calculada para cada sistema corroborou a informação de mudança de tipo de estrutura formada para sistemas com participação de THF. O DSS, no entanto, não altera a estrutura formada, nem ocupa as cavidades do retículo cristalino e, por este motivo, a entalpia de formação para estes sistemas apresenta resultados similares aos sistemas sem uso de aditivo.

O DSS não apresentou qualquer influência sobre o período de indução e a temperatura de indução, porém o THF atuou favorecendo menores períodos de indução. Já a combinação dos dois aditivos apresentou melhor resultado para o período de

indução em comparação a sistemas sem aditivos, porém inferior ao do sistema que tinha o THF como único aditivo.

O melhor resultado, em termos de rendimento, capacidade de armazenamento e taxa de crescimento, foi obtido para o sistema que combinou o uso do DSS, concentrado a 500 ppm, e do THF, concentrado a 5 mol%. Este comportamento atrelado ao acompanhamento visual dos crescimentos dos cristais em cada sistema permitiu a compreensão de que a formação de hidratos simples de CO₂, diferentemente dos hidratos simples de metano, não é favorecida em presença de DSS como único aditivo devido a um efeito de competição por sítios de adsorção. Entretanto, quando THF também está presente, este atua como catalisador, já que estabiliza o hidrato formado, favorecendo o armazenamento de maior volume de gás.

4.6 Referências Bibliográficas

- Delahaye, A., Fournaison, L., Marinhas, S., Chatti, I., Petitet, J.-P., Dalmazzone, D., F.rst, W., 2006, Effect of THF on Equilibrium Pressure and Dissociation Enthalpy of CO₂ Hydrates Applied to Secondary Refrigeration, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, pp. 391-397.
- Ganji, H., Manteghian, M., Mofrad, H. R., 2007, Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity, **Fuel Processing Technology**, v. 88, pp. 891-895.
- Litao, C., Changyu, S., Guangiin, C., Yungiang, N., Zhansong, S., Yantao, L., 2009, Measurements of Hydrate Equilibrium Conditions for CH₄, CO₂, and CH₄ + C₂H₆ + C₃H₈ in Various Systems by Step-heating Method, **Thermodynamic and Chemical Engineering Data, Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17 (4), pp. 635–641.
- Sabil, K. M., 2009, Phase Behaviour, Thermodynamics and Kinetics of Clathrate Hydrate Systems of Carbon Dioxide in Presence of Tetrahydrofuran and Electrolytes, *Ph.D. dissertation*, Technische Universiteit Delft, Delft, Holanda.
- Seo, Y., Kang, S.-P., Lee, S., Lee, H., 2008, Experimental Measurements of Hydrate Phase Equilibria for Carbon Dioxide in the Presence of THF, Propylene Oxide, and 1,4-Dioxane, **Journal Of Chemical Engineering Data**, v. 53, pp. 2833-2837.

- Skovborg, P., Rasmussen, P., 1994, Comments on: hydrate dissociation enthalpy and guest size, **Fluid Phase Equilibria**, v. 96, pp. 22-231.
- Sum, A. K., Burruss, R. C., Sloan Jr., E. D., 1997, Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, pp. 7371-7377.
- Sun, C.Y., Chen, G.J., Ma, C.F., Huang, Q. Luo, H. and Li, Q.P., 2007, The growth kinetics of hydrate film on the surface of gas bubble suspended in water or aqueous surfactant solution, **The Journal of Crystal Growth**, v. 306, pp. 491-499.
- Zhang, J. S., Lo, C., Somasundaran, P., Lee, J. W., 2010, Competitive adsorption between SDS and carbonate on tetrahydrofuran hydrates, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, pp. 286 – 288.

5

Modelagem Termodinâmica

5.1 Descrição do sistema de formação de Hidrato

Para que haja formação de hidratos é necessário haver água livre no sistema, ou seja, água passível de mudança de estado de agregação, a depender das condições de temperatura e pressão. Um esquema representativo desse tipo de sistema envolve as fases α , G ou L_2 e H, conforme mostrado na Figura 5.1.

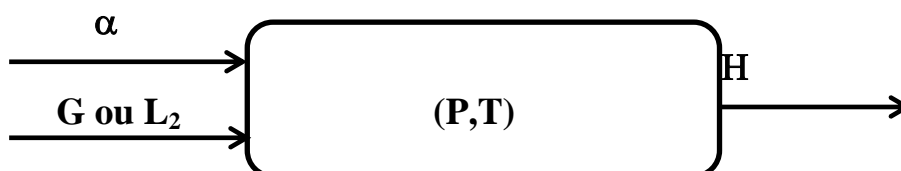


Figura 5.1: Esquema representativo de um sistema formador de hidratos.

Ao se considerar os componentes do sistema sendo água (H_2O) e gás (G), a água livre pode se apresentar na forma líquida rica em água (L_1), na forma de gelo (I) ou na forma de vapor de água. Esta fase que costuma ser denominada de fase α será a provedora da substância que formará o retículo cristalino.

A fase gasosa G é composta pela(s) substância(s) que estabilizará(ão) o retículo cristalino instável (hipoteticamente vazio) formado pelas moléculas da fase α . A estabilização do retículo também poderia ser feita por moléculas de uma fase líquida rica nesses componentes (L_2).

A fase hidrato (H), por sua vez, é o retículo cristalino formado pelas moléculas da fase α e da fase G (ou L_2), podendo ocorrer em três tipos de estruturas I, II e H, a depender das características da molécula a ser encapsulada, conforme detalhado em capítulo anterior.

5.2 Equacionamento do modelo físico

Um sistema está em equilíbrio termodinâmico quando ele está em equilíbrio térmico, mecânico e químico. Assim, para um sistema a pressão e temperatura constantes, o equilíbrio termodinâmico é caracterizado pela minimização da energia livre de Gibbs ou pelo princípio da igualdade dos potenciais químicos. O potencial

químico pode ser expresso em função da fugacidade de um componente, conforme equação 5.1.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{f}{P^0} \right) \quad (5.1)$$

onde μ^0 é o potencial químico no estado de referência, T é a temperatura, R a constante universal dos gases, P^0 a pressão no estado de referência e f a fugacidade. Fazendo a igualdade dos potenciais químicos para o equilíbrio multifásico e multicomponente, se tem a Equação 5.2, na qual k é o número de fases existentes e i o número de componentes.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^k, i = 1, 2, \dots, n \quad (5.2)$$

Neste caso, as possíveis fases formadas serão H-hidrato, L – líquida, I – gelo e V – vapor, de forma que a expressão 5.2 se torna igual a equação 5.3.

$$\mu_i^H = \mu_i^L = \mu_i^I = \mu_i^V \quad (5.3)$$

Representando as fases fluidas por α , pode-se simplificar a expressão 5.3 para a Equação 5.4.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^H \quad (5.4)$$

Reescrevendo a Equação 5.1 sendo a água o componente i e apenas as fases fluidas (α) e hidrato (H), tem-se a Equação 5.5 para o cálculo do potencial químico da água na fase α , que corresponde a fase fluida. O cálculo da fugacidade do(s) componente(s) na fase fluida é feito usando uma equação de estado cúbica e será detalhada mais adiante.

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^0 + RT \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) \quad (5.5)$$

5.2.1 Modelagem para a fase hidrato

Para o cálculo do potencial químico da água para a fase hidrato é utilizado o modelo proposto por van der Waals e Plateeuw (1959), baseado na termodinâmica estatística, associado a metodologia proposta por Parrish e Prausnitz (1972) e modificada por Munck *et al.* (1988). Neste caso, o potencial químico da água é calculado através da Equação 5.6, na qual μ_w^0 corresponde ao potencial químico da água num estado de referência (estado de agregação líquido ou gelo à T e P); μ_w^β é o potencial químico da água no retículo cristalino desocupado; v_m corresponde ao número de cavidades do tipo m ocupada por um composto do tipo l, sendo possíveis 2 cavidades; θ_{ml} é a fração da ocupação de cavidades do tipo m ocupadas por moléculas do tipo l determinada através da constante adsortiva de Langmuir (C_{ml}) para a molécula do tipo l na cavidade m, Equação 5.7. Nesta, f_j é a fugacidade do componente j na fase vapor em equilíbrio com o hidrato. Os valores de v_m , listados por tipo de estrutura são apresentados na Tabela 5.1. Por último, a combinação das Equações 5.5, 5.6 e 5.7 resultam na Equação 5.8.

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ki} \right) \quad (5.6)$$

$$\theta_{ki} = \frac{C_{ki} f_k}{\left(1 + \sum_j C_{ji} f_j \right)} \quad (5.7)$$

$$\mu_w^\beta - \mu_w^0 = RT \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) - RT \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ki} \right) \quad (5.8)$$

Tabela 5.1: Número de cavidade do tipo i (1,2) por molécula para estruturas do tipo I e do tipo II.

	Estrutura	
	sI	sII
v₁	1/23	2/17
v₂	3/23	1/17

A constante adsortiva de Langmuir representa macroscopicamente a interação existente entre as moléculas gás-água a nível microscópico na cavidade. Vale mencionar que a proposta inicial feita por van der Waals e Plateeuw (1959) usava o modelo de célula de Lenard-Jones-Devonshire para a sua representação. Este cálculo, mesmo apresentando certa complexidade foi testado por autores como Mckoy e Sinanoglu (1963), Parrish e Prausnitz (1972) e John *et al.* (1985), apresentando bons resultados. Parrish e Prausnitz (1972), entretanto, propuseram também a relação empírica, apresentada pela Equação 5.9, para o cálculo da constante de Langmuir. A equação é válida para a faixa de temperatura de 260 a 300 K. A partir desta simplificação muitos autores passaram a modelar seus sistemas utilizando o modelo de van der Waals e Plateeuw (1959) associado à relação empírica proposta por Parrish e Prausnitz (1972). Munck *et al.* (1988), por exemplo, utilizaram tal metodologia, mas ajustaram novos parâmetros e obtiveram melhores resultados do que Parrish e Prausnitz (1972). Os valores dos parâmetros ajustados por Munck *et al.* (1988) e Delahaye *et al.* (2006) estão na Tabela 5.2.

$$C_{ki} = \left(\frac{A_{ki}}{T} \right) \exp \left(\frac{B_{ki}}{T} \right) \quad (5.9)$$

Pelo uso da expressão de Gibbs-Duhem, que relaciona a variação do potencial químico de uma substância com variações em grandezas de maior praticidade como pressão e temperatura, é possível voltar a expressão 5.8, reescrevendo-a na forma da Equação 5.10.

Tabela 5.2: parâmetros A_{ki} e B_{ki} para o cálculo da constante de Langmuir para hidratos formados em presença de dióxido de carbono e THF.

	Estrutura	Cavidade menor (1)		Cavidade maior (2)	
		$A_{ki} \times 10^3$ (K/bar)	B_{ki} (K)	$A_{ki} \times 10^3$ (K/bar)	B_{ki} (K)
CO₂	sI	0,2442	3410	41,90	2813
	sII	0,0834	3615	839,87	2025
THF	sI	-	-	-	-
	sII	-	-	$6,60 \times 10^8$	1003,22

Faixa de validade: P: 0-50,7 MPa; T: 250 -305 K. Fonte: Munck *et al.* (1988) e Delahaye *et al.* (2006).

$$\frac{\Delta\mu^0}{RT^0} - \int_{T^0}^T \left(\frac{\Delta H^0 + \Delta C_p (T - T^0)}{RT^2} \right) dT + \int_{P^0}^P \frac{\Delta V^0}{RT} dP = \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) - \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ki} \right) \quad (5.10)$$

Onde $\Delta\mu^0 = \Delta\mu_w^\beta (T,P) - \Delta\mu_w^0 (T^0,P)$ representa a diferença entre os potenciais químicos da água no retículo cristalino hipoteticamente “vazio” e da água pura no estado de referência; T^0 é a temperatura de referência igual a 273,15 K; ΔH^0 equivale a diferença de entalpias molares entre a água no retículo cristalino “vazio” e um estado de agregação puro (gelo ou líquido na temperatura de referência); ΔC_p é a diferença entre as capacidades caloríficas da água na fase metaestável β e um estado de agregação puro (gelo ou líquido na temperatura de referência); ΔV^0 é a diferença entre os volumes molares da água no retículo cristalino “vazio” e em um estado de agregação puro (gelo ou líquido na hipoteticamente temperatura de referência); T é a temperatura média calculada pela média entre a temperatura operacional e a temperatura de referência, Equação 5.11. O estado de referência adotado é a água pura como gelo ou líquido na temperatura de referência $T^0 = 273,15K$. Os valores de $\Delta\mu^0$, ΔH^0 , ΔC_p e ΔV^0 são valores conhecidos por análises cristalográficas e são apresentados na Tabela 5.3.

$$\bar{T} = \frac{T + 273,15}{2} \quad (5.11)$$

Tabela 5.3: Propriedades obtidas através de estudos cristalográficos.

	Estrutura	
	I	II
$\Delta\mu^0$ (J/mol)		
(gelo)	-	-
(líquido)	1264	883
ΔH^0 (J/mol)		
(gelo)	1151	808
(líquido)	-4858	-5201
ΔV^0 (cm ³ /mol)		
(gelo)	3	3,4
(líquido)	4,6	5
ΔC_p (J/mol.K)		
(gelo)	-	-
(líquido)	39,16	39,16

Fonte: Munck *et al.* (1988).

Há na literatura muitos trabalhos que utilizam o modelo com as simplificações propostas por Munck *et al.* (1988) para a predição de pressões de dissociações inclusive de misturas gasosas com diversos componentes e em presença de inibidores, porém não foi encontrada aplicação do mesmo em sistemas com aditivos promotores.

5.2.2 Modelagem para as fases fluidas

Para o cálculo da fugacidade das fases fluidas é usada a equação de estado cúbica proposta por Peng e Robinson (1976) Equação 5.12.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2b \cdot V - b^2} \quad (5.12)$$

R é a constante universal dos gases, P é a pressão, T é a temperatura, V é o volume molar, a e b são parâmetros volumétricos que são calculados conforme o conjunto de Equações 5.13.

$$\begin{aligned}
 a &= 0,45725 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \\
 b &= 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}
 \end{aligned}
 \tag{5.13}$$

Onde T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica, α é a constante em função da temperatura, que está definida na Equação (5.14), na qual w corresponde ao fator acêntrico.

$$\alpha^{0,5} = 1 + \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) (0,37464 + 1,5422 w - 0,26992 w^2)
 \tag{5.14}$$

A regra de mistura utilizada foi a quadrática, descrita na Equação 5.15, na qual a_i e a_j correspondem aos parâmetros a do componente puro, b_i e b_j correspondem aos parâmetros b do componente puro, k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de ajuste.

$$\begin{aligned}
 a_{ij} &= \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) & k_{ij} &= k_{ji} \\
 b_{ij} &= \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) & l_{ji} &= l_{ij}
 \end{aligned}
 \tag{5.15}$$

O fator de compressibilidade (Z) para as fases líquida e vapor são a menor e maior raízes calculadas pela Equação 5.16, respectivamente. Os parâmetros adimensionais A e B são calculados através das Equações 5.17 e 5.18, nas quais a e b são calculados conforme regra de mistura citada anteriormente. Em todos os casos P , corresponde a pressão; T , a temperatura; R , a constante universal dos gases.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0
 \tag{5.16}$$

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2}
 \tag{5.17}$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T}
 \tag{5.18}$$

A solução da Equação 5.19 fornece o coeficiente de fugacidade e pela Equação 5.20 obtém-se a fugacidade; y_i é a composição da fase gasosa, γ_i é o coeficiente de atividade e P é a pressão do sistema.

$$\ln \phi_i = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B}\right) \quad (5.19)$$

$$\hat{f}_i = y_i \cdot \gamma_i \cdot P \quad (5.20)$$

Para sistemas onde a fase líquida é composta apenas por água, o coeficiente de atividade é igual a 1. Nos demais casos, o modelo UNIQUAC (Universal Quase-Chemical Activity Coefficient Model) é utilizado para a sua obtenção. As equações utilizadas para o cálculo das propriedades são apresentadas pelas Equações 5.21 e 5.22.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^n x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} \sum_i^n q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) - \sum_i^n q_i x_i \ln \sum_i^n \theta_j \tau_{ji} \quad (5.21)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j^n r_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j^n q_j x_j} \quad \tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij}}{RT}\right) \quad (5.22)$$

Onde o subscrito i indica a espécie e j é um índice mudo, x_i é a fração molar do componente i , r_i é o volume molar relativo, q_i é a área molecular superficial relativa, ϕ_i é a fração relacionada ao volume molar relativo, θ_i é a fração relacionada a área molecular relativa, τ_{ji} é o parâmetro de interação binária dependente da temperatura, u_{ij} é o parâmetro obtido pela regressão de dados obtidos de Lazzaroni *et al.* (2004) e também utilizados em Sabil (2009) são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Parâmetros energéticos usados no modelo UNIQAC.

Sistema	u_{12} (cal/mol)	u_{21} (cal/mol)
CO ₂ (1) + THF (2)	4,308*T - 1553,951	-9,505*T + 4057,368
CO ₂ (1) + H ₂ O (2)	-13,197*T + 3940,916	17,077*T - 5233,738
THF (1) + H ₂ O (2)	-0,03095*T ² + 17,24524*T - 1412,38571	-0,66048*T ² + 443,01762*T - 72510,32286

Os parâmetros dos componentes puros utilizados para o cálculo da Equação de Estado Cúbica de Peng Robinson e o Modelo UNIQAC estão listados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Parâmetros dos componentes puros utilizados para a aplicação da Equação de Estado Cúbica de Peng Robinson e o Modelo UNIQAC.

Componente	Tc/K	Pc/MPa	w	r	q
CO ₂	304,21	7,383	0,22362	1,299	1,292
THF	540,15	5,190	0,22535	2,866	2,172
H ₂ O	647,13	22,055	0,34486	0,920	1,400

Fonte: DIPPR(2000)

Para o cálculo da fugacidade da água na fase α pode acontecer 3 casos:

- caso I: a fase α é uma fase líquida rica em água e assim a fugacidade se iguala a fugacidade de referência, Equação 5.23;

$$f_w^\alpha = f_w^0 \quad (5.23)$$

- caso II: a fase α é uma fase sólida (gelo) e assim a fugacidade se iguala a fugacidade de referência, Equação 5.24;

$$f_w^\alpha = f_w^0 \quad (5.24)$$

- caso III: quando há concentrações significativas de CO₂, sua solubilidade em água deve ser considerada, sendo calculada através da

regra de Lewis-Randall, Equação 5.25, de forma que a fugacidade da água na fase α seja calculada pela Equação 5.26, na qual x_{CO_2} representa a solubilidade de CO_2 em água e pode ser calculada usando a constante de Henry para CO_2 . A constante de Henry em função da temperatura é obtida pela Equação 5.27, que aplicada a lei de Raoult possibilita o cálculo da solubilidade de CO_2 . As constantes da Equação 5.27 são apresentadas na Tabela 5.6.

$$f_w^L = x_w f_w^0 \quad (5.25)$$

$$f_w^L = (1 - x_{CO_2}) f_w^0 \quad (5.26)$$

$$\ln H_{CO_2} = HA + \frac{HB}{T} + HC * \ln(T) + HD * T \quad (5.27)$$

Tabela 5.6: Coeficientes usados para o cálculo da constante de Henry.

HA (bar)	HB (bar.K)	HC (bar/ ln K)	HD (bar/K) x 10 ⁴
162,39	-8880,6	-22,014	1,1201

5.3 Algoritmo de cálculo

Um algoritmo descrito na Figura 5.2 foi proposto e implementado em Linguagem de Programação Fortran. O método numérico utilizado foi o da secante, necessitando de duas estimativas iniciais para a pressão. O procedimento iterativo é interrompido quando a pressão e a função resíduo atingem uma tolerância menor ou igual a 10^{-6} . Os desvios relativos foram calculados a cada ponto e a média para o desvio relativo foi obtida através da Equação 5.28.

$$Desvio\% = \frac{1}{NP} \sum_1^{NP} \left| \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right| \times 100 \quad (5.28)$$

Onde P_{exp} é a pressão experimental, P_{calc} é a pressão calculada no programa, NP é o número de pontos.

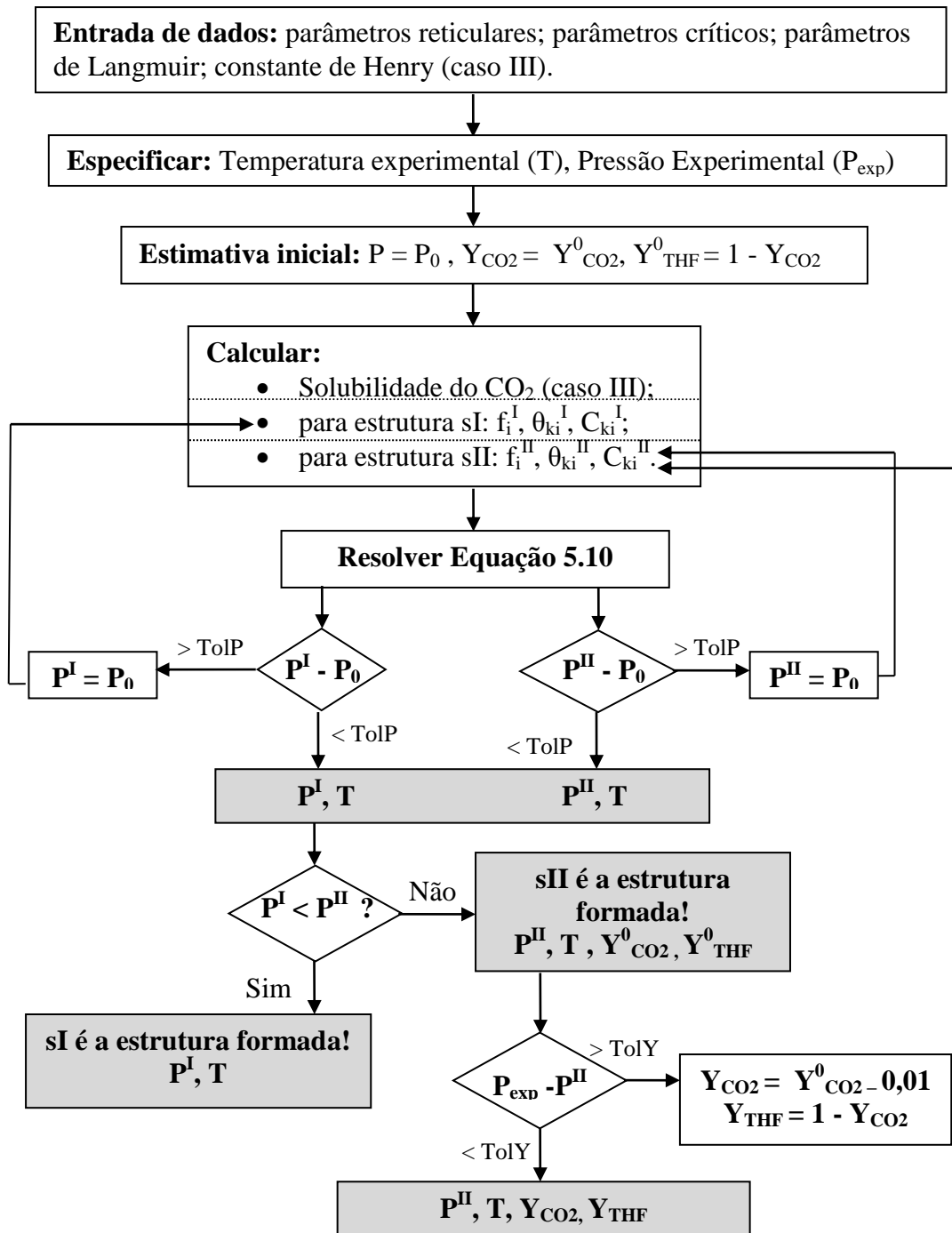


Figura 5.2: Algoritmo de cálculo para o modelo físico proposto por van der Waals e Plateeuw (1956) associado a metodologia proposta por Parrish e Prausnitz (1972) e modificada por Munck *et al.* (1988).

5.4 Validação do Programa

A validação do programa foi feita utilizando-se dados da literatura. A título de comparação são apresentados também os resultados obtidos através do *software* comercial CSMGem que, dentre outras funções, é capaz de prever temperaturas e/ou pressões de formação de hidratos.

A depender do método utilizado para a formação de hidrato, torna-se difícil a obtenção do mesmo valor de temperatura na condição de equilíbrio. Por este motivo, é rara a disponibilidade de pressões experimentais na condição de equilíbrio para o mesmo valor de temperatura, o que inviabiliza o cálculo do desvio padrão das medidas. No entanto, os dados experimentais publicados por Berecz e Balla-Achs (1983) apresentam, pelo menos, dois valores de pressão no equilíbrio H-Lw-V para a mesma temperatura e foram utilizados para validação do programa. Os valores experimentais e estimados para a pressão, além do desvio %, são apresentados na Tabela 5.7. A representação gráfica dos mesmos valores é apresentada pela Figura 5.3.

Tabela 5.7: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO₂.

T/K	P _{exp} /MPa					P. Estudo		CSMGem	
	(1)	(2)	(3)	Média	D.Padrão	P _{calc} /MPa	Desvio%	P _{calc} /MPa	Desvio%
273,92	-	1,41	1,27	1,34	0,07	1,36	1,19	1,33	1,04
276,15	-	1,80	1,79	1,79	0,00	1,78	0,91	1,80	0,47
278,92	-	2,48	2,68	2,58	0,10	2,52	2,43	2,47	4,30
280,87	3,31	-	3,46	3,39	0,08	3,28	3,17	3,29	2,94
281,87	3,78	-	3,91	3,85	0,06	3,80	1,19	3,82	0,60
282,05	-	3,94	4,01	3,98	0,03	3,91	1,72	3,96	0,28
283,04	4,62	-	6,57	5,59	0,97	5,32	4,82	5,34	4,44
				3,22	0,19		2,20		2,01

Fonte: Berecz e Balla-Achs (1983).

O bom ajuste dos valores calculados para a pressão, aos pontos experimentais, pode ser percebido pelos baixos desvios obtidos, ou seja, dentro do erro experimental obtido pelo cálculo do desvio padrão.

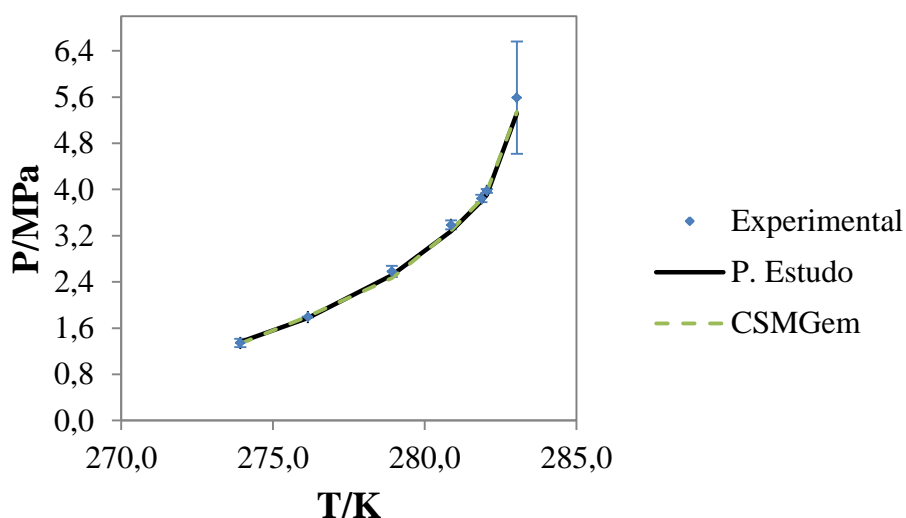


Figura 5.3: Valores experimentais (Berecz e Balla-Achs, 1983) e estimados (pelo presente estudo e pelo *software* CSMGem) para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO₂.

Os dados experimentais apresentados por Litao *et al.* (2009), semelhantemente aos levantados neste estudo, não apresentam repetição para os valores de temperatura. Por este motivo, estes também foram utilizados na validação do programa e os resultados são apresentados através da Tabela 5.8 e da Figura 5.4.

Tabela 5.8: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO₂.

T/K	P _{exp} /MPa	P _{calc} /MPa		Desvio %	
		P. Estudo	CSMGem	P. Estudo	CSMGem
275,25	1,59	1,59	1,59	0,3	0,0
277,15	2,01	2,00	2,01	0,5	0,0
279,15	2,55	2,56	2,59	0,2	1,6
279,85	2,86	2,75	2,85	3,9	0,3
				1,2	0,5

Fonte: Litao *et al.* (2009).

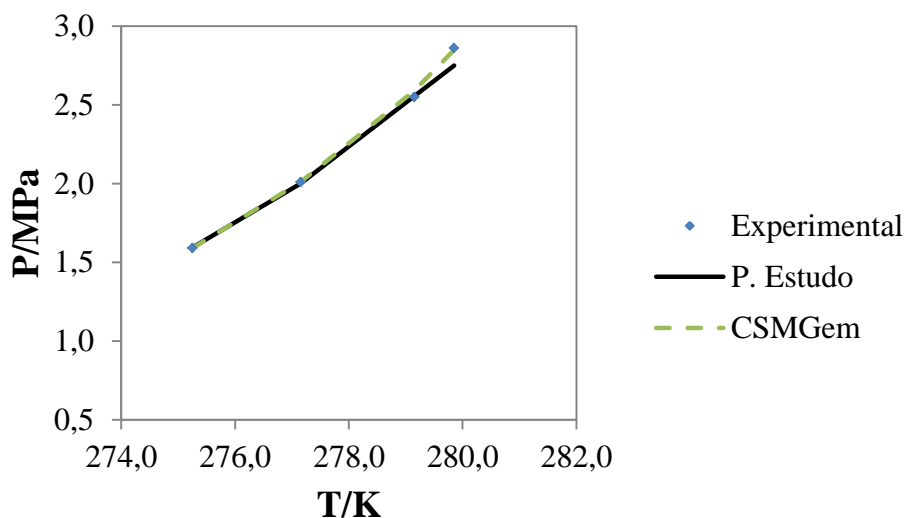


Figura 5.4: Valores experimentais (Litao *et al.*, 2009) e estimados (pelo presente estudo e pelo *software* CSMGem) para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO₂.

Embora não seja possível a comparação dos valores estimados ao erro experimental, constata-se que os desvios obtidos, tanto utilizando o *software* CSMGem, quanto o calculado pelo programa implementado neste estudo, são baixos, encontrando-se dentro da média obtida por diferentes modelos. Sloan e Koh (2009), por exemplo, compararam os resultados obtidos para a predição da pressão do equilíbrio H-Lw-V para cinco programas distintos, incluindo o CSMGem. Ao se tratar da predição da pressão para sistemas com apenas um componente, como é o caso dos hidratos simples de CO₂, os desvios na pressão variaram entre 3,5 e 8,8 %.

Assim, em virtude dos baixos valores obtidos para os desvios relativos percebe-se a eficácia, tanto do modelo implementado, quanto do *software* comercial para a predição dos dados. Vale ressaltar que o *software* CSMGem foi desenvolvido com a colaboração do *Center for Hydrate Research Consortium*, que forneceu diretamente valores experimentais para sua validação, contribuindo, assim, para um banco de dados muito extenso. Os membros do consórcio *Center for Hydrate Research Consortium* inclui empresas como: BP, Chevron, ConocoPhillips, ExxonMobil, Halliburton, Petrobras, Schlumberger, Shell, Statoil. Ainda assim, com acesso a uma quantidade menor de dados experimentais, o modelo implementado mostrou-se eficiente na predição dos dados e será útil para a predição de condições de equilíbrio com a utilização dos aditivos de interesse neste estudo, o que não é possível com

software supracitado. Embora o CSMGem seja disponibilizado comercialmente, ele não permite a inclusão de substâncias como o dodecilsulfato de sódio (DSS) e o tetrahidrofurano (THF).

Em todos os casos até aqui, foi apresentada como resultado da simulação a formação da estrutura sI.

5.5 Modelagem dos dados obtidos no presente estudo

Os valores experimentais obtidos durante este estudo para a condição de equilíbrio entre as fases H-Lw-V foram modelados para os sistemas CO₂/H₂O, CO₂/DSS e CO₂/THF.

Como o DSS não altera o tipo de estrutura formada e nem desloca a região de equilíbrio de fases, os resultados obtidos com este aditivo são apresentados junto àqueles obtidos para sistemas sem aditivos.

Inicialmente são apresentados os resultados em que se conseguiu a repetição do valor de temperatura, tendo sido uma condição para o sistema sem aditivo e outra para o sistema com DSS. Pela avaliação da Tabela 5.9 e da Figura 5.5 pode-se perceber que os valores calculados encontram-se dentro do erro experimental, demonstrando que o modelo é capaz de prever de forma satisfatória a pressão de equilíbrio.

Tabela 5.9: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO₂.

Sistema	T/K			P _{exp} /MPa		P _{calc} /MPa
				Média	D.Padrão	
DSS	273,75	1,33	1,36	1,35	0,02	1,34
sem aditivo	275,05	1,52	1,55	1,54	0,02	1,55

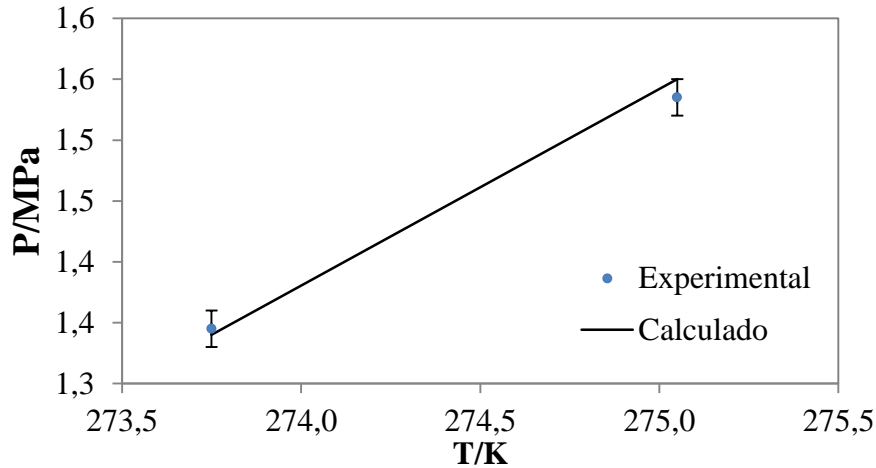


Figura 5.5: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO₂. O primeiro ponto corresponde ao uso do DSS como aditivo.

Na sequência são apresentados, através da Tabela 5.10 e da Figura 5.6, todos os resultados obtidos, incluindo aqueles em que não se alcançou a repetição da temperatura. Novamente os desvios obtidos encontram-se dentro da faixa aceitável para a modelagem aplicada. A aplicação do modelo para os sistemas avaliados em presença e ausência de DSS indicaram que a estrutura mais estável, e por isso, a estrutura formada foi a do tipo sI.

Tabela 5.10: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO₂ com e sem o uso de DSS como aditivo.

T/K	P _{exp} /MPa	P _{calc} /MPa	Desvio%
sem aditivo			
274,75	1,47	1,46	0,5
275,05	1,54	1,55	0,4
275,05	1,52	1,55	1,7
			0,8
DSS			
273,75	1,33	1,34	1,1
273,75	1,36	1,34	1,1
274,45	1,44	1,43	0,9
275,55	1,61	1,63	1,0
276,75	1,88	1,88	0,0
280,25	3,01	3,00	0,0
280,85	3,20	3,21	0,3
			0,7

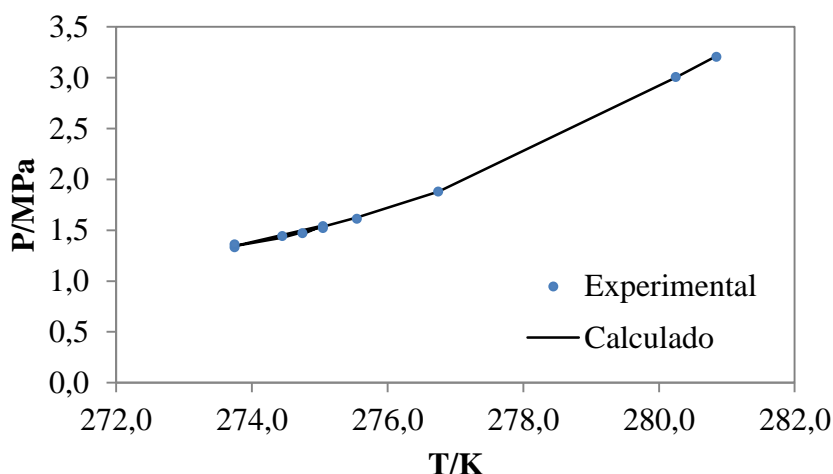


Figura 5.6: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos de CO₂ sem o uso de aditivos e com o uso de DSS como aditivo.

O resultado da estimação da pressão na condição de equilíbrio de fases H-Lw-V para sistemas em presença de CO₂ e THF é apresentado pela Tabela 5.11 e Figura 5.7. Em todos os casos o programa indicou que a estrutura mais estável foi a do tipo sII. Embora o THF seja introduzido no sistema na forma de solução aquosa, sabe-se que a mudança de estrutura formada, nestes casos, é justamente devido à participação deste aditivo volátil na ocupação das cavidades do retículo cristalino formado. Entretanto, a distribuição do CO₂ e THF no interior das cavidades é desconhecida. Por este motivo, estimou-se tal proporção, que é representada por Y_{CO_2} e Y_{THF} .

Tabela 5.11: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio e valores estimados para a distribuição de CO₂ e THF pelas cavidades do retículo cristalino formado.

T/K	P _{exp} /MPa	P _{calc} /MPa	Desvio%	Y _{CO₂}	Y _{THF}
283,65	0,77	0,78	1,5	0,89	0,11
283,65	0,79	0,78	1,3	0,89	0,11
286,85	1,39	1,35	2,8	0,93	0,07
288,85	1,94	1,93	0,5	0,95	0,05
291,85	2,96	2,89	2,5	0,96	0,04
			1,7		

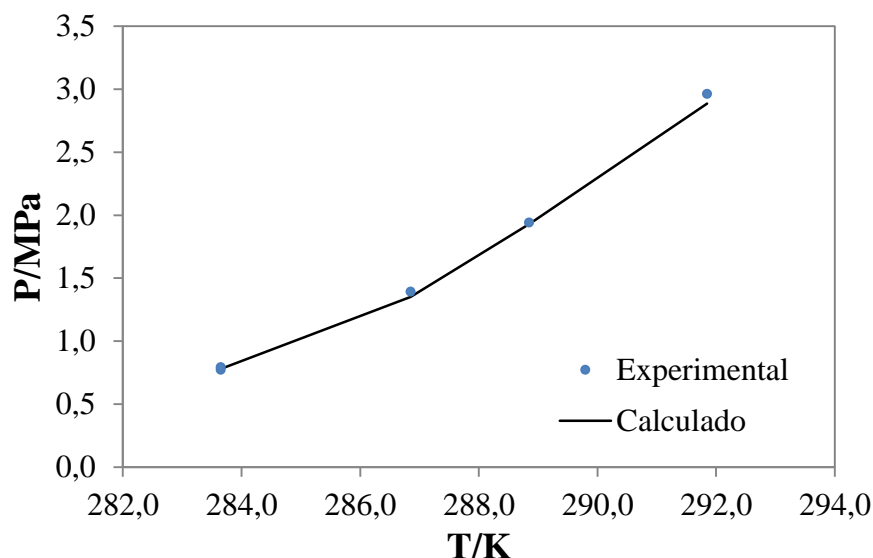


Figura 5.7: Valores experimentais e estimados para a pressão de equilíbrio entre as fases H-Lw-V de hidratos mistos de CO₂ e THF.

Os resultados deste cálculo iterativo permitiu a observação de que uma pequena quantidade de THF ocupando as cavidades já é suficiente para promover o efeito estabilizante em hidratos mistos de CO₂ e THF. Além disso, a quantidade de THF (proporcionalmente a de CO₂) ocupando as cavidades do retículo cristalino, aumenta com o decréscimo da temperatura. Ou seja, à medida que a condição de temperatura se afasta da região de estabilidade para hidratos mistos de CO₂ e THF e se aproxima da região estável para hidratos simples de CO₂, faz-se necessária maior quantidade de THF para promover a estabilidade do hidrato. Neste sentido, vale lembrar que quanto maior a ocupação das cavidades pelas moléculas de THF, menor a disponibilidade de cavidades para a ocupação pelas moléculas de CO₂.

5.6 Conclusões parciais da parte teórica

Os resultados da modelagem aplicada, a partir da combinação de diversos modelos disponíveis na literatura e do algoritmo proposto em Linguagem de Programação Fortran foram satisfatórios. Os desvios obtidos se apresentaram dentro dos valores médios encontrados através de outros programas, como o *software* comercial CSMGem.

Embora o CSMGem apresente bons resultados, sua aplicação fica limitada a componentes disponibilizados no pacote, não sendo possível a predição de propriedades para sistemas com outros componentes como aditivos, como é o caso do THF.

O modelo aplicado, além de fornecer o tipo de estrutura formada, também gerou a distribuição dos componentes gasosos (CO₂)/voláteis (THF) no interior das cavidades.

Embora a proposta de modelagem para a fase hidrato seja uma das mais antigas e relativamente simples, em comparação a propostas mais recentes de modelos, o modelo avaliado se mostrou uma ferramenta útil para a predição de pressões de dissociações mesmo com a inclusão de aditivos. A partir de agora novos aditivos podem ser previamente avaliados pelo grupo de pesquisa antes mesmo de partirmos para etapas experimentais, as quais, como ficou nítido neste trabalho, exigem grande esforço de tempo (dois dias corridos para realização de um ensaio) e custo. Além, é claro, de obtermos dados essenciais para um posterior trabalho de projeto e/ou otimização de processo.

5.7 Referências Bibliográficas

- Berecz, E., Balla-Achs, M., 1983, **Gas Hydrates**, Elsevier, Amsterdam.
- Delahaye, A., Fournaison, L, Marinhas, S., Chatti, I., Petitet, J.-P., Dalmazzone, D., F.rst, W., 2006, Effect of THF on Equilibrium Pressure and Dissociation Enthalpy of CO₂ Hydrates Applied to Secondary Refrigeration, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, pp. 391-397.
- John, V. T., Papadopoulos, K. D., Holder, G. D., 1985, A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates, **The AIChE Journal**, v. 31 (2), pp, 252-259.
- Lazzaroni, M. J., Bush, D., Jones, R., Hallett, J. P., Liotta, C. I., Eckert, C. A., 2004, High-Pressure Phase Equilibria of Some Carbon Dioxide-OrganicWater systems, **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, pp. 143-154.
- McKoy, V., Sinanoglu, O., 1963, Theory of dissociation pressures of some gas hydrates, **The Journal of Chemical Physics**, v. 38 (12), pp. 2946-2956.
- Munck, J., Skjold-Jorgensen, S., Rasmusen, P., 1988, Computations of the formation of gas hydrates, **Chemical Engineering Science**, v. 43 (10), pp. 2662-2672.

- Parrish, W. R., Prausnitz, J. M., 1972, Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 11, pp. 26-35.
- Peng, D. Y., Robinson, D. B., 1976, A new two-constant equation of state, **Industrial and Engineering Fundamentals**, v. 15, pp. 59-64.
- van der Waals, J. H., Platteeuw, J. C., 1959, Clathrate solutions, **Advances In Chemical Physics**, v. 2, pp. 2-57.

6

Conclusões e Sugestões

Um grande desafio para o desenvolvimento deste trabalho de Tese consistiu na montagem do aparato experimental, a partir do qual foram levantados todos os dados experimentais e realizados os cálculos que nos permitiram alcançar as conclusões aqui apresentadas. Este aparato, a partir de então, servirá para continuidade de investigações dentro da mesma Linha de Pesquisa.

Apesar da região de estabilidade já ser conhecida, novos dados de equilíbrio de fases para sistemas $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{DSS}$ e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ foram gerados, tendo sido coerentes com aqueles disponíveis na literatura.

A metodologia experimental baseada no Método Visual foi eficiente para a medição dos dados, porém devido ao tipo de montagem executada para o controle de temperatura, esta tarefa se tornou difícil. Como as temperaturas de trabalho eram muito baixas, o banho termostático somente era capaz de controlar a temperatura do sistema se a refrigeração do laboratório fosse mantida. Por este motivo, alguns experimentos foram perdidos quando o aparelho de ar condicionado do laboratório apresentava algum problema. Além disso, o tempo gasto com a realização de ensaios era extenso. Para a obtenção de uma condição de equilíbrio de fases eram necessários dois dias completos de experimentos. No primeiro era feita a formação, aguardando que não houvesse mais variação da pressão, e no segundo era feita a dissociação de forma lenta e gradual até alcançar a condição de equilíbrio. Já para o levantamento de dados cinéticos, nova amostra era montada, também aguardando de um dia para o outro para que o sistema entrasse em estado estacionário.

Pode-se concluir que o objetivo deste trabalho foi alcançado, pois a avaliação dos aditivos DSS e THF nas etapas de nucleação e crescimento permitiu constatar o tipo de influência exercida por cada um separadamente e o efeito sinérgico promovido pelo uso simultâneo dos dois aditivos. Ou seja, a estratégia adotada favoreceu a compreensão dos comportamentos de fases e cinético de sistemas envolvendo água, dióxido de carbono, dodecilsulfato de sódio e tetrahydrofurano na região de formação/estabilidade de hidrato.

Outra contribuição deste trabalho é a proposta feita a respeito da forma como o fenômeno de formação de hidratos acontece, concluindo que o efeito sinérgico só é possível devido a formação, num primeiro momento, de hidratos de THF (estrutura sII), que atuam como catalisadores, já que promovem o início da formação dos hidratos num intervalo de tempo bem menor do que quando ele não está presente e, ainda, estabilizam o retículo pela ocupação das cavidades maiores do cristal pelas moléculas de THF. Num

segundo momento, após 16 minutos de crescimento dos cristais, a formação de cristais ocorre com aspecto visual diferente dos primeiros dezesseis minutos e semelhantes aos hidratos formados em presença apenas de água ou de água e DSS. Em suma, esta diferença acontece devido a competição por sítios de adsorção na superfície do hidrato, o que favorece maior quantidade de gás capturado no interior do retículo.

A modificação do tipo de estrutura formada em sistemas nos quais o THF está presente foi corroborada pelo cálculo da entalpia de formação e pela modelagem termodinâmica aplicada. O programa implementado que utilizou o modelo proposto por van der Waals e Plateeuw (1959) para a modelagem da fase hidrato e a Equação de Estado Cúbica de Peng e Robinson (1976) para a modelagem das fases fluidas se mostrou eficiente para a estimativa da pressão de formação, inclusive para sistemas com THF e DSS como aditivos, o que não foi possível calcular com o *software* comercial CSMGem.

Desta forma, as três perguntas apresentadas no capítulo 1 como lacunas na literatura sobre o assunto e as quais este trabalho se propôs a responder, foram alcançadas pela observação e avaliação dos resultados obtidos pelo conjunto de experimentos conduzidos. A título de memorização, são elas:

“1. Por que os surfactantes são capazes de aumentar a capacidade de armazenamento e as taxas de formação dos hidratos de metano e não o são para os hidratos de dióxido de carbono?

2. É possível alcançarmos este aumento de alguma outra forma?

3. Qual o efeito sobre as propriedades cinéticas e de armazenamento quando são usados simultaneamente dois aditivos promotores para a formação de hidratos de dióxido de carbono? Um deles já tendo demonstrado efeito positivo nas condições de equilíbrio, quando usado separadamente. E o outro apresentando potencial efeito positivo em relação a capacidade de armazenamento e propriedades cinéticas.”

A experiência adquirida com o desenvolvimento deste trabalho nos permite apresentar as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- alteração da montagem do aparato experimental de forma que o controle de temperatura seja menos influenciado por alterações da temperatura do laboratório, evitando perdas de trabalho;
- levantamento da curva de equilíbrio entre as fases H-Lw-V para sistemas formados por DSS na concentração de 500 ppm e THF na concentração de 5 mol%;

- levantamento da taxa de dissociação de hidratos formados em sistemas CO₂/H₂O/DSS-500 ppm/THF-5 mol% em diferentes temperaturas, à pressão atmosférica;
- avaliação da cinética do processo a partir de outra metodologia em que a alimentação do gás seja feita na temperatura desejada de formação (274,1 K por exemplo);
- estender o estudo para sistemas com gás natural a fim de contribuir para o desenvolvimento de processo que viabilize o transporte de gás natural na forma de hidratos;
- estender a modelagem termodinâmica para sistemas com outros aditivos.

6.1 Referências Bibliográficas

van der Waals, J. H., Platteuw, J. C., 1959, Clathrate solutions, **Advances In Chemical Physics**, v. 2, pp. 2-57.

Peng, D. Y., Robinson, D. B., 1976, A new two-constant equation of state, **Industrial and Engineering Fundamentals**, v. 15, pp. 59-64.