

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

MARIANA AMARAL DIAS

**INFLUÊNCIA DA SOLUBILIDADE DO DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)
EM ÁGUA NA FORMAÇÃO DE HIDRATOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

CURITIBA

2014

MARIANA AMARAL DIAS

**INFLUÊNCIA DA SOLUBILIDADE DO DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)
EM ÁGUA NA FORMAÇÃO DE HIDRATOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão Curso 2, do Curso de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano (DAQBI)

Co-orientador: Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi (DAMEC-LACIT) e Amanda Zorzi Guembaroski (PPGEM-LACIT)

CURITIBA

2014

TERMO DE APROVAÇÃO

MARIANA AMARAL DIAS

INFLUÊNCIA DA SOLUBILIDADE DO DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) EM ÁGUA NA FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca:

Membro 1 - Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 - Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales

Departamento Acadêmico de Mecânica (UTFPR)

Orientador - Prof. Dr. João Batista Floriano

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Co-Orientador - Prof. Dr. Luciano Fernando Dos Santos Rossi

Departamento Acadêmico de Mecânica (UTFPR)

Bel. Amanda Zorzi Guembaroski

PPGEM / LACIT (UTFPR)

Coordenadora de Curso - Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler (UTFPR)

Curitiba, 10 de setembro de 2014.

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Marisa, pois sem ela não seria possível tornar real o que antes era um sonho. Também por incentivar meus estudos desde o princípio e me ajudar de todas as formas a alcançar com êxito meus objetivos.

Ao meu amor, Patrick, simplesmente por estar presente na minha vida e por ter me dado à oportunidade de desfrutar do amor incondicional. Também pela sua compreensão nos momentos em que não pude estar presente e por ter me dado forças para concluir minha graduação.

Ao meu pai, Antonio, por ter me feito tão teimosa e me fazer não desistir dos meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Batista Floriano, por toda a paciência e dedicação de seu tempo para auxiliar em meus estudos e pela confiança em meu potencial.

Aos meus co-orientadores, Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi e Amanda Zorzi Guembaroski, por me concederem parte de seu conhecimento e me auxiliarem na redação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Henrique Dias dos Santos, por me dedicar o seu tempo e compartilhar seu conhecimento para a elaboração do modelo teórico implementado neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales, por compartilhar seu conhecimento para que a realização dos testes experimentais fosse possível.

A mestre, Celina Kakitani, por compartilhar sua experiência me auxiliando nos testes experimentais.

Às minhas amigas, Beatriz e Mariana, por tornarem minha experiência na graduação melhor do que eu imaginava e mesmo de longe continuarem presentes na minha vida.

Ao LACIT e ao DAQBI, pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

À PETROBRAS, pelo financiamento deste projeto.

RESUMO

DIAS, Mariana A. Influência da solubilidade do dióxido de carbono (CO₂) em água na formação de hidratos. 2014. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Devido à intensa liberação de CO₂ na atmosfera, muitos estudos têm sido realizados a fim de propor formas de removê-lo do ambiente. Uma destas formas é a captura do CO₂ em reservatórios salinos profundos. Este gás também é responsável pelo entupimento de linhas e tubulações, devido à formação de hidratos, durante a extração e transporte de petróleo e gás natural. O CO₂ comporta-se como uma molécula hóspede na estrutura cristalina de hidratos, em que a rede hospedeira é composta por várias moléculas de água unidas através de ligações de hidrogênio. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento do equilíbrio de fases do sistema CO₂ e água em diferentes composições nas faixas de pressão de 0,5 MPa a 6 MPa e temperatura de 275 K a 300 K. As medidas experimentais foram feitas utilizando o método estático sintético, em uma célula de aço inoxidável com pistão. O modelo teórico de solubilidade foi implementado através do programa EES com obtenção do coeficiente de fugacidade através da PR-EoS juntamente com a consideração de que a fração molar de água na fase vapor (y_2), no momento de aparição da bolha, pode ser desprezada. As considerações propostas neste trabalho mostraram uma boa concordância com os dados retirados da literatura e tanto a metodologia experimental quanto o modelo teórico foram confiáveis. O modelo teórico apresentou bons resultados quando comparado com as três composições experimentais estudadas ($x_1 = 0,0058$, $x_1 = 0,015$ e $x_1 = 0,025$).

Palavras-chave: Solubilidade. Dióxido de carbono. Equilíbrio de fases. Hidrato.

ABSTRACT

Dias, Mariana A. The influence of carbon dioxide (CO₂) solubility in water on hydrate formation. 2014. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Due to the intense release of CO₂ into the atmosphere, many studies have been conducted in order to propose ways for removing it from the environment. One of these ways is the capture of CO₂ in deep saline reservoirs. This gas is also responsible for clogging of lines and pipes due to hydrate formation during the extraction and transportation of natural gas and oil. The CO₂ behaves as a guest molecule in the crystalline structure of hydrates, wherein the host lattice is composed of several water molecules linked by hydrogen bonds. This work aims to evaluate the behavior of the phase equilibria of CO₂ and water system at different compositions in pressures ranging from 0.5 MPa to 6 MPa and temperatures of 275 K to 300 K. The experimental measurements were made using the synthetic static method without sampling phases, in a cell made stainless steel with piston. The theoretical model of solubility was implemented through the EES program to obtain the fugacity coefficient through the PR-EoS with the consideration that the mole fraction of water in the vapor phase (y_2) at the time of appearance of the bubble can be neglected. Proposals considerations in this work showed a good agreement with the data taken from the literature and both the experimental methodology as the theoretical model were reliable. The theoretical model showed good results when compared with all three experimental compositions ($x_1 = 0,0058$, $x_1 = 0,015$ and $x_1 = 0,025$).

Keywords: Solubility. Carbon dioxide. Phase equilibria. Hydrate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Estrutura molecular do hidrato de CO ₂ . Fonte: Adaptado de GEOEXPRO (2014).	13
Figura 2 -	Diagrama de fases para a mistura água/CO ₂ . Fonte: Adaptado de WENDLAND et al. (1999).	18
Figura 3 -	Diagrama de fases para a mistura água/CO ₂ contendo o prolongamento da curva GL ₁ V até a curva GHL ₂ , passando pelo ponto quádruplo Q ₂ . Os símbolos (○●□▲) representam os dados obtidos da literatura. Fonte: YOKOSEKI (2004).	19
Figura 4 -	Gráfico de pressão <i>versus</i> temperatura para uma mistura de água/CO ₂ em diferentes frações molares de CO ₂ (x), onde as linhas cheias representam o modelo teórico e os símbolos (○△◇●×) representam os pontos experimentais. Fonte: CHAPOY et al. (2004).	22
Figura 5 -	Consumo de gás <i>versus</i> tempo de formação de hidrato. Fonte: Adaptado de SLOAN e KOH (2008).	24
Figura 6 -	Gráfico de pressão <i>versus</i> temperatura para formação e dissociação de hidratos a volume constante. Fonte: Adaptado de SLOAN e KOH (2008).	25
Figura 7 -	Esquema da bancada experimental com linhas de circulação de água (azul), de gás (vermelha) e de aquisição de dados (roxa), sensor de temperatura da célula (Tc), sensor de temperatura da camisa (Tcam), transdutor de pressão da frente da célula (Pcel), transdutor de pressão do fundo da célula (Pf) e termoresistor (RTD).	30
Figura 8 -	Bancada experimental localizada no Laboratório de Ciências Térmicas (LACIT).	32
Figura 9 -	Fluxograma do procedimento experimental.	33
Figura 10 -	Esquema do pistão montado (a) e do pistão desmontado (b) com parafuso (1), rosca (2), anel de Buna N90 (3) e corpo do pistão (4).	34
Figura 11 -	Esquema da montagem da célula com rosca frontal (1), anel de teflon (2), janela de safira (3), corpo da célula (4) e rosca traseira (5).	34
Figura 12 -	Vista frontal da célula com entrada para sensor de temperatura (1), linha de gás (2) e janela lateral de safira para visualização (3).	35

Figura 13 - Visualização do sistema bifásico com as fases líquida (x_1 / x_2) e vapor (y_1 / y_2).	38
Figura 14 - Visualização do procedimento para determinação do ponto de bolha com o sistema despressurizado - bifásico (a), pressurizado - monofásico (b), com a despressurização – aparecimento da bolha (c) e totalmente despressurizado - bifásico (d).	40
Figura 15 - Diferença na formação da bolha para a mistura de água/CO ₂ (a) e para o CO ₂ puro (b).	40
Figura 16 - Procedimento para a formação de hidrato, antes da formação (a), no início da formação (b), durante o crescimento (c), hidrato estável (d), início da dissociação (e) e retorno ao sistema bifásico sem a presença de hidrato (f).	41
Figura 17 - Comparação entre as frações molares de CO ₂ teóricas calculada por VALTZ et al. (2004) e calculada com o modelo teórico proposto neste trabalho.	43
Figura 18 - Comparação dos dados obtidos experimentalmente com os dados teóricos do programa do Colorado School of Mines (CSMGem) para o CO ₂ puro.	44
Figura 19 - Comparação entre a fração molar de CO ₂ obtida experimentalmente por VALTZ et al. (2004) com a aproximação imposta ao modelo teórico do presente trabalho ($y_1 = 1$).	45
Figura 20 - Gráfico de pressão <i>versus</i> temperatura com os dados experimentais (símbolos) e com os dados teóricos (linhas cheias) para diferentes frações molares (x_1).	47
Figura 21 - Sobreposição das medidas obtidas experimentalmente neste trabalho com as composições $x_1 = 0,025$ (▲), $x_1 = 0,015$ (●) e $x_1 = 0,0058$ (■) com os dados do trabalho de CHAPOY et al. (2004).	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros usados no cálculo da Constante de Henry.	28
Tabela 2 -	Constantes utilizadas para o cálculo da fração molar experimental.....	36
Tabela 3 -	Constantes utilizadas para o cálculo teórico da fração molar.	38
Tabela 4 -	Média do erro relativo percentual para cada uma das isotermas utilizadas para a determinação da confiabilidade do modelo teórico. ...	43
Tabela 5 -	Média do erro relativo percentual para cada uma das isotermas utilizadas para a verificação das condições impostas ao modelo teórico.	46
Tabela 6 -	Resultados do ponto de bolha para três diferentes composições (x_1). .	46
Tabela 7 -	Média do erro relativo percentual das curvas teóricas e dos pontos obtidos experimentalmente.	48

LISTA DE SÍMBOLOS

x	Fração molar na fase líquida
y	Fração molar na fase vapor
P	Pressão do sistema
T	Temperatura do sistema
R	Constante universal dos gases
v	Volume molar
ω	Fator acêntrico
ϕ	Coefficiente de fugacidade
f	Fugacidade
γ	Coefficiente de atividade
k_H	Constante de Henry
ρ	Densidade
P_c	Pressão crítica
T_c	Temperatura crítica
ΔH	Entalpia molar
c	Densidade de energia coesiva
d_1	Parâmetro da equação para o cálculo da Constante de Henry
d_2	Parâmetro da equação para o cálculo da Constante de Henry
d_3	Parâmetro da equação para o cálculo da Constante de Henry
d_4	Parâmetro da equação para o cálculo da Constante de Henry

Sobrescritos

L	Fase líquida
V	Fase vapor
sat	Saturação
vap	Vaporização
∞	Diluição infinita

Subscritos

<i>i</i>	Componente
1	Dióxido de carbono
2	Água

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. JUSTIFICATIVA	15
3. OBJETIVOS	16
3.1 OBJETIVO GERAL	16
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
4.1 SOLUBILIDADE DO CO ₂ EM ÁGUA.....	17
4.2 METODOLOGIAS EMPREGADAS PARA O ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE FASES	20
4.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS PARA O ESTUDO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS.....	22
4.4 MODELO TEÓRICO	26
4.4.1 Cálculo do coeficiente de fugacidade	28
4.4.2 Cálculo da Constante de Henry.....	28
5. METODOLOGIA	29
5.1 MATERIAIS	29
5.2 BANCADA EXPERIMENTAL	29
5.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
5.3.1 Montagem do pistão	33
5.3.2 Montagem da célula	34
5.3.3 Preparo da fração molar a ser estudada	35
5.3.4 Determinação do ponto de bolha	36
5.3.5 Formação de hidrato	37
5.4 MODELO TEÓRICO	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1 VERIFICAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO DE BOLHA	39
6.2 VERIFICAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS.....	41
6.3 CONFIABILIDADE DO MODELO TEÓRICO	42
6.4 CONFIABILIDADE DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44
6.5 VERIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES IMPOSTAS AO MODELO TEÓRICO.....	45
6.6 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE COM O MODELO TEÓRICO.....	46
6.7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
7. CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

Os recentes avanços na exploração de petróleo em águas mais profundas estão associados a zonas de pressões elevadas e temperaturas baixas (SLOAN e KOH, 2008). São nestas zonas que, durante o processo de transporte do gás natural e extração do petróleo, podem ocorrer a formação de estruturas cristalinas semelhantes às do gelo, muito estáveis em tais condições, que bloqueiam as linhas e tubulações. Tal estrutura, conhecida como hidrato de gás, representada pela Figura 1, é formada por moléculas de água unidas através de ligações de hidrogênio (NICHOLAS et al., 2009). As moléculas de água comportam-se como uma rede hospedeira para moléculas de gases de baixa massa molecular como, por exemplo, metano, etano, propano, butano e dióxido de carbono (CHAPOY et al., 2003). A interação entre a rede hospedeira e a molécula hóspede ocorre através de forças de van der Waals, não havendo nenhuma ligação química entre elas (SERVIO e ENGLEZOS, 2001).

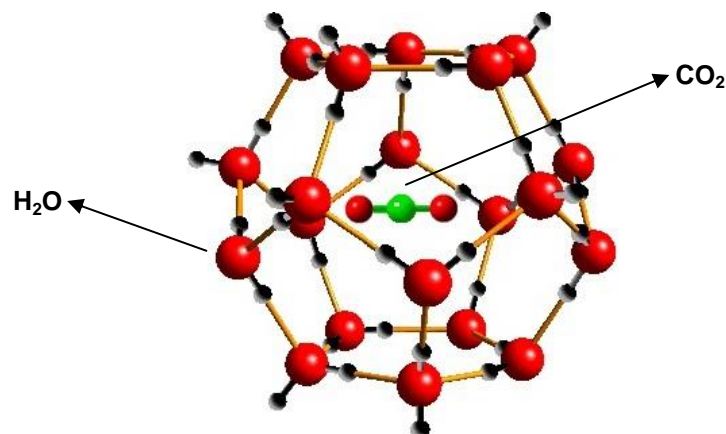


Figura 1 - Estrutura molecular do hidrato de CO₂. Fonte: Adaptado de GEOEXPRO (2014).

Os hidratos de hidrocarbonetos têm sido potencialmente estudados como futuras fontes de energia (WENDLAND et al., 1999), havendo evidências da presença de hidratos tanto na terra quanto no mar. As estimativas de reservas de hidratos são incertas, mas mesmo assim, a energia contida neles é significativamente grande quando comparada com a energia de combustível fóssil

depositado. Com a descoberta destas fontes de hidratos pelo mundo, uma das atividades mais almejadas é a forma de recuperação do gás preso em sua estrutura (SLOAN e KOH, 2008).

Por estar presente tanto no petróleo, quanto no gás natural, o CO_2 é um dos responsáveis pela formação de hidratos (WENDLAND et al., 1999). A evidência do bloqueio de linhas de transporte de gás em temperaturas acima do ponto de fusão normal da água, devido à formação de hidratos, aconteceu em meados de 1930. Este foi um marco importante para a indústria e para o começo de uma grande área de pesquisa (SLOAN e KOH, 2008). Para evitar esta formação, a análise de seu comportamento no equilíbrio de fases é fundamental para trazer segurança no transporte de petróleo (BURGASS et al., 2014). Devido à complexidade deste comportamento, desde os anos 1883 são encontrados estudos envolvendo sua solubilidade em água, em diferentes faixas de pressão e temperatura. Porém, muitos resultados destes estudos são divergentes entre si quando relacionados à influência dos parâmetros de pressão e temperatura com a diminuição da solubilidade do CO_2 em água (HAN et al., 2009, DIAMOND e AKINFIEV, 2003).

2. JUSTIFICATIVA

O comportamento termodinâmico de misturas binárias de água e hidrocarbonetos/dióxido de carbono é de grande interesse para a indústria do petróleo e do gás natural (CHAPOY et al., 2003). Dentro destas indústrias, o estudo de solubilidade é fundamental devido à presença de gases ácidos como, por exemplo, CO_2 e H_2S , os quais devem ser removidos durante o processamento de gás natural. A remoção destes gases também se faz necessária na descontaminação de águas residuárias. Uma das aplicações mais recentes para o estudo da solubilidade do CO_2 em água é o armazenamento deste gás estufa em reservatórios salinos profundos. Para isto, é muito importante o conhecimento da sua solubilidade em água em altas pressões (VALTZ et al., 2004).

Para condições de operação seguras, é de extrema importância a existência de um modelo termodinâmico de confiança que possa dar previsões precisas do comportamento de fases dos fluidos transportados. Existe um grande número de estudos na literatura sobre o comportamento no equilíbrio de fases do sistema água/ CO_2 nas faixas de temperatura de 288 K a 423 K, porém, na região de 270 K a 283 K, onde ocorre a formação de hidratos, estes estudos são escassos (BURGASS et al., 2014).

3. OBJETIVOS

Nesta seção são apresentados os objetivos geral e específico relacionados ao estudo em questão.

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a solubilidade do CO₂ em água em diferentes pressões, em função da temperatura.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer uma metodologia para o estudo do equilíbrio de fases da mistura binária constituída por água e CO₂, empregando um módulo de equilíbrio de fases nas faixas de temperatura e pressão de 275 K a 300 K e 0,5 MPa e 6 MPa, respectivamente;
- Definir um modelo teórico para o cálculo de solubilidade de gases em líquidos e aplicá-lo ao estudo em questão;
- Propor uma nova metodologia para formação e dissociação de hidratos utilizando uma célula de equilíbrio de fases com pistão;
- Estudar a influência da composição da mistura na formação de hidrato de CO₂.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para melhor entendimento da metodologia descrita neste trabalho, é necessária a abordagem de temas como a solubilidade do CO₂ em água e as metodologias já encontradas na literatura para o estudo de equilíbrio de fases e para a formação e dissociação de hidratos de gases. Estes temas serão apresentados nesta seção.

4.1 SOLUBILIDADE DO CO₂ EM ÁGUA

O diagrama de fases do sistema água/CO₂, apresentado na Figura 2, é composto pela sobreposição das curvas de equilíbrio da água pura e do CO₂ puro. As fases líquida, vapor, hidrato e gelo são descritas pelas letras L, V, H e G, respectivamente. Os subíndices 1, 2, H₂O e CO₂, correspondem, respectivamente, à fase contendo água em maior quantidade e CO₂ dissolvido, à fase contendo CO₂ em maior quantidade e água dissolvida, à água pura e ao CO₂ puro. Os equilíbrios entre as três fases são representados pelas linhas pontilhadas e os pontos representam os equilíbrios entre as quatro fases (ponto quádruplo) (Q₁). Já as duas linhas cheias representam a transição de fase do componente puro, neste caso, a curva de pressão de vapor do CO₂ (LV_{CO2}) e a curva de ponto de fusão da água (GL_{H2O}) (WENDLAND et al., 1999). A área destacada em vermelho na Figura 2 é a que será estudada neste trabalho.

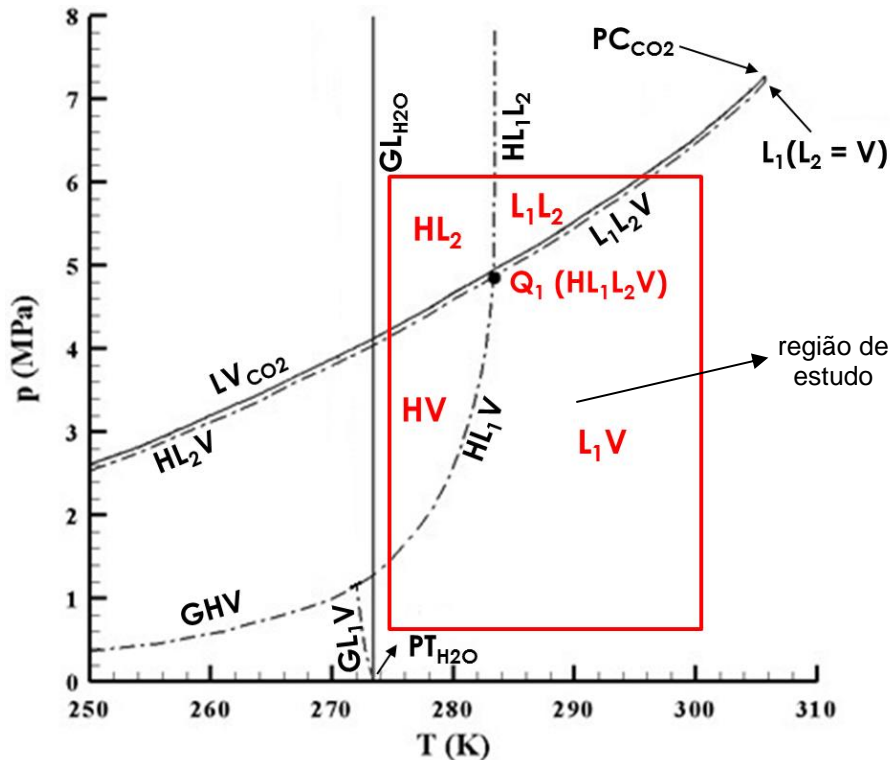


Figura 2 - Diagrama de fases para a mistura água/CO₂. Fonte: Adaptado de WENDLAND et al. (1999).

O ponto quádruplo Q_1 representa a existência de quatro fases em equilíbrio (HL_1L_2V), sendo o ponto de encontro entre quatro linhas trifásicas diferentes (L_1L_2V , HL_1L_2 , HL_2V e HL_1V), onde as três últimas representam a fase hidrato. Segundo WENDLAND et al. (1999), este ponto apresenta as coordenadas de pressão (P) e temperatura (T) iguais a 4,460 MPa e 282,91 K, respectivamente.

Com a redução de pressão ao longo da curva GL_1V , esta atinge o ponto triplo da água (PT_{H_2O}) (WENDLAND et al., 1999), ou seja, aquele no qual coexistem as fases sólida, líquida e vapor (SMITH et al., 2007). Já a curva de pressão de vapor do CO₂ termina em seu ponto crítico, onde os estados de líquido saturado e vapor saturado são idênticos (ÇENGEL e BOLES, 2013).

Em estudos como os de SONG e KOBAYASHI (1987), BURGASS et al. (2014), CHAPOY et al. (2012) e JÄGER et al. (2013), a curva GHL_2 não existe, sendo que a curva GL_1V termina ao encontrar com a curva GHV , como representado na Figura 2. Porém, em temperaturas inferiores a do ponto triplo da água, as curvas de equilíbrio trifásico apresentam muitas divergências entre diferentes estudos, devido a inexistência de dados experimentais nesta região. De acordo com os estudos de DIAMOND e AKINFIEV (2003), YOKOSEKI (2004) e WENDLAND et al.

(1999), a curva de equilíbrio GL_1V é prolongada até tornar-se a curva GHL_2 , incluindo também um ponto quádruplo Q_2 com as fases H, G, L_1 e V em equilíbrio, conforme representado na Figura 3.

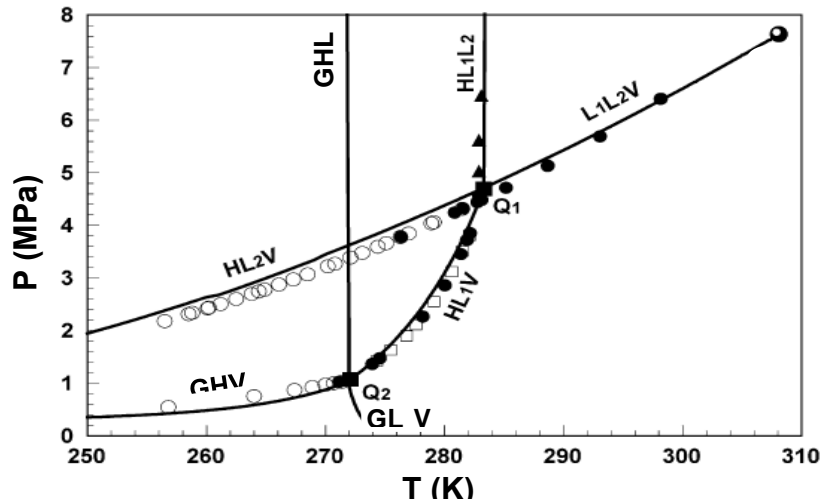


Figura 3 - Diagrama de fases para a mistura água/ CO_2 contendo o prolongamento da curva GL_1V até a curva GHL_2 , passando pelo ponto quádruplo Q_2 . Os símbolos (\circ \bullet \square \blacktriangle) representam os dados obtidos da literatura. Fonte: YOKOSEKI (2004).

SOMEYA et al. (2005) observaram que a diminuição na solubilidade do CO_2 ocorre em duas situações, em temperaturas menores que 283,0 K e durante a queda de pressão para a formação de hidrato. Desta forma, a solubilidade do CO_2 é influenciada não só pela temperatura, mas também pela pressão do sistema.

SERVIO e ENGLEZOS (2001) realizaram um estudo nas faixas de temperatura de 274 K a 284 K e pressão de 2 MPa a 6 MPa, onde foi observado que na ausência de hidrato, a solubilidade do CO_2 em água aumenta com a diminuição da temperatura. Já na presença de hidrato, a uma dada pressão, esta solubilidade diminuiu com a diminuição da temperatura. Isto comprova que a solubilidade do CO_2 não é fortemente influenciada pela pressão na região de formação de hidrato. A explicação para estes resultados experimentais foi apresentada com base em um modelo teórico.

4.2 METODOLOGIAS EMPREGADAS PARA O ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE FASES

Os métodos para o estudo de equilíbrio de fases são classificados em dois tipos principais, os dinâmicos e os estáticos. Nos métodos dinâmicos, ocorre o deslocamento de uma fase sobre a outra, possuindo assim um tempo suficiente para que seja alcançado o equilíbrio em condições pré-estabelecidas. Já o método estático, consiste em colocar os componentes em um recipiente fechado. O método dinâmico pode ainda ser subdividido em extrativo ou contínuo, dependendo da forma pela qual as fases estudadas entram em contato (SILVA, 2004). No método dinâmico extrativo a fase não volátil é introduzida de modo descontínuo, permanecendo como fase estacionária durante todo o experimento. Já no método dinâmico contínuo, os componentes são bombeados continuamente e então misturados, até que o equilíbrio seja atingido (PENEDO, 2007). Esta subdivisão também ocorre nos métodos estáticos, podendo estes serem do tipo analítico, onde a composição das fases em equilíbrio é determinada diretamente através da retirada de amostras do sistema, ou do tipo sintético, onde a composição é determinada indiretamente por técnicas não intrusivas (SILVA, 2004).

O método mais utilizado para o estudo de solubilidade em altas pressões e baixas temperaturas é o estático sintético. Neste método a temperatura é mantida constante e o sistema é pressurizado até a formação de uma única fase líquida. Faz-se então uma despressurização no sistema até que haja o aparecimento do primeiro sinal de transição de fase. No caso de uma transição líquido-vapor, observa-se o aparecimento da primeira bolha, onde, a composição global do sistema equivale à composição da fase predominante (líquida) (MEHL, 2009).

Com uma célula semelhante a que foi utilizada no presente trabalho, com pistão de volume variável de 10 cm^3 a 70 cm^3 , HAN et al. (2009) realizaram experimentos através do método estático sintético nas faixas de temperatura de 313,2 K a 343,2 K e pressão de 4,33 MPa a 18,34 MPa, respectivamente. A célula era inicialmente evacuada com uma bomba de vácuo e posteriormente era injetada uma quantidade de água previamente medida, sendo o gás inserido através de uma bomba de alta pressão. A correlação dos dados medidos com os dados teóricos foi realizada através de um modelo teórico, o qual considera as ligações de hidrogênio

entre as moléculas de água na mistura. Foi observado que a fração de ligação de hidrogênio diminui com o aumento da pressão em um sistema isotérmico.

WENDLAND et al. (1999) utilizaram uma célula semelhante, porém com volume fixo e duas janelas de visualização realizando seu procedimento com a temperatura variando na faixa de 270 K a 305 K e pressão constante de até 7,4 MPa. Na presença de uma fase sólida (hidrato), a célula foi agitada manualmente em torno do seu eixo horizontal. Novos resultados experimentais foram encontrados para o ponto quádruplo Q_1 ($P = 4,460$ MPa e $T = 282,91$ K), o qual apresentou boa concordância com os dados da literatura. Por sua vez, a célula de SOMEYA et al. (2005) era constituída de três janelas de visualização e seus experimentos foram realizados com variação de temperatura na faixa de 275,5 K a 293 K e pressões constantes de 7 MPa, 10 MPa e 12 MPa. A retirada de amostras de dentro da célula foi realizada utilizando um microfiltro para reter os cristais de hidrato. Neste estudo foi evidenciada que a solubilidade na presença de hidrato diminui com a diminuição da temperatura e da pressão. Uma célula PVT com volume médio de 30 cm^3 foi utilizada em ambos os trabalhos.

A célula PVT, descrita no trabalho de CHAPOY et al. (2004), construída com liga de titânio, de volume de 60 cm^3 continha um pistão equipado com um micrômetro para medição de seu deslocamento e a agitação era realizada através de um campo de rotação magnético. As quantidades de água e CO_2 foram medidas através de uma balança analítica e o ponto de bolha foi determinado através do método gráfico em condições isotérmicas. No método descrito foi possível obter um gráfico de pressão *versus* volume, no qual a mudança da inclinação da reta corresponde ao ponto de bolha da mistura. A composição das misturas variou de 0,0026 a 0,023 (fração molar de CO_2) e os dados obtidos experimentalmente convergiram com o modelo desenvolvido pelo autor. Seus dados, tanto experimentais quanto teóricos, puderam ser dispostos em um gráfico de pressão *versus* temperatura, representado pela Figura 4.

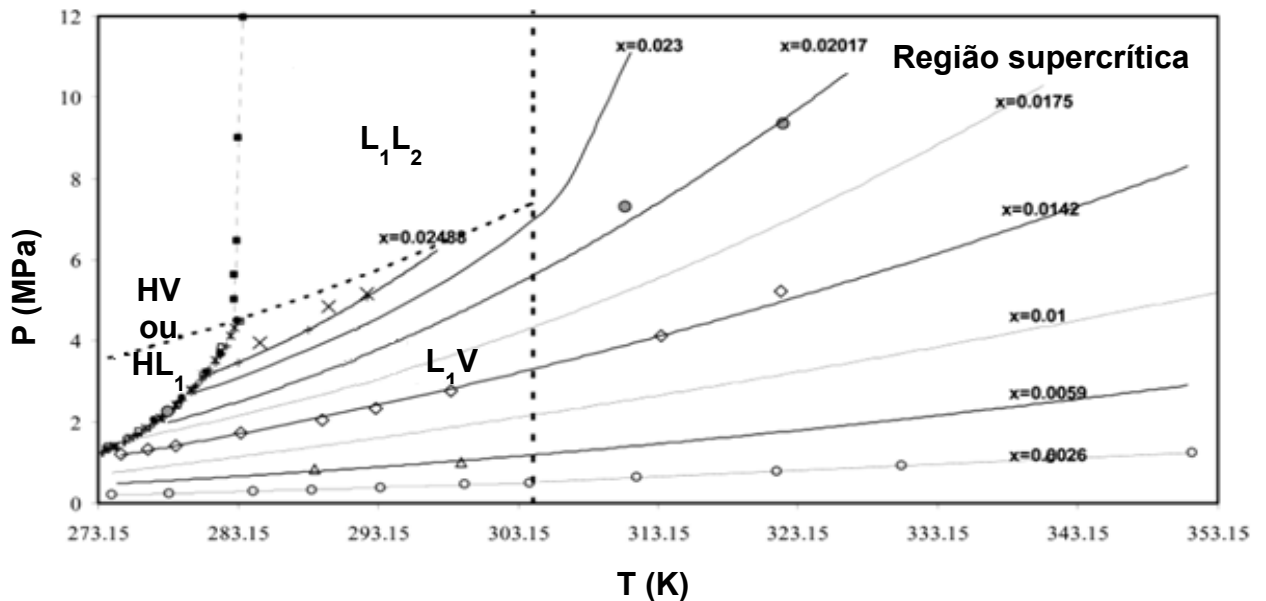


Figura 4 - Gráfico de pressão *versus* temperatura para uma mistura de água/CO₂ em diferentes frações molares de CO₂ (x), onde as linhas cheias representam o modelo teórico e os símbolos (○△◇●×) representam os pontos experimentais. Fonte: CHAPOY et al. (2004).

VALTZ et al. (2004), realizaram experimentos entre temperaturas de 278,2 K e 318,2 K e pressões de até 8 MPa, sendo importante salientar que este trabalho difere dos demais por utilizar a metodologia estática analítica com amostragem da fase fluida, seguida de análise por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica. A célula de equilíbrio utilizada era construída inteiramente de safira com volume aproximado de 28 cm³. Novos dados experimentais foram obtidos na faixa de temperatura de 278,2 K a 318,2 K. Estes dados foram representados por três modelos diferentes, onde o primeiro modelo, cujos parâmetros foram ajustados a partir de dados da literatura, permitiu validar os novos dados gerados. Já o segundo modelo foi capaz de prever mais precisamente a composição da fase vapor, porém foi observado um desvio para a solubilidade do CO₂ em altas pressões.

4.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS PARA O ESTUDO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Os estudos de formação e dissociação de hidratos seguem as metodologias baseadas em temperatura constante (método isotérmico), pressão constante (método isobárico) ou volume constante (método isocórico). Um resumo destas metodologias é apresentado a seguir.

1. Método isotérmico: Neste método o sistema líquido-gás é mantido a temperatura constante e pressurizado a uma pressão mais elevada que a pressão de formação do hidrato. O encapsulamento de gás pelas moléculas de água reduz gradualmente a pressão do sistema. Para a dissociação, realiza-se uma despressurização lenta e gradual para que não haja variação de temperatura. Portanto, para uma dada temperatura, a pressão de equilíbrio é observada visualmente com o desaparecimento dos cristais de hidrato. A pressão permanece constante, evidenciando a dissociação completa do hidrato (SLOAN e KOH, 2008).

2. Método isobárico: Neste método a pressão do sistema é mantida constante através de um pistão. A temperatura do sistema é reduzida até que ocorra a formação do hidrato. Quando esta formação ocorre, é necessária a manutenção de pressão através da injeção de gás na parte traseira do pistão. Após a formação, a temperatura é aumentada lentamente, mantendo a pressão do sistema constante com a retirada de gás, até que os cristais de hidrato desapareçam completamente (SLOAN e KOH, 2008).

3. Método isocórico: Neste método a temperatura do sistema líquido-gás é reduzida fazendo com que a pressão também diminua ligeiramente. A formação do hidrato provoca uma queda acentuada de pressão. A temperatura é então aumentada lentamente para iniciar a dissociação do hidrato e o ponto de equilíbrio é determinado pela intersecção da curva de dissociação com a curva de resfriamento inicial. Este procedimento fornece uma determinação mais precisa do ponto de equilíbrio, uma vez que não é determinado visualmente e sim graficamente (SLOAN e KOH, 2008).

O estudo de hidratos de gás envolve basicamente três etapas dependentes do tempo: a formação do hidrato, o crescimento e a dissociação. As duas primeiras podem ser ilustradas em um gráfico do consumo de gás *versus* o tempo em um sistema com agitação, pressão e temperatura constantes, observado na Figura 5 (SLOAN e KOH, 2008).

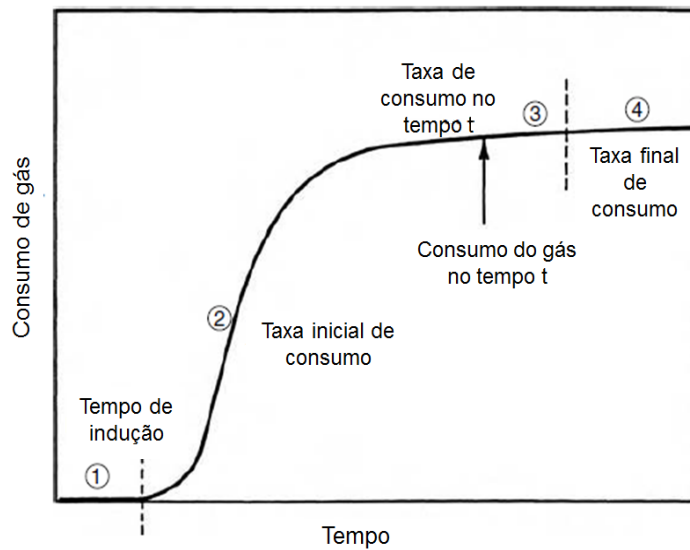


Figura 5 - Consumo de gás versus tempo de formação de hidrato. Fonte: Adaptado de SLOAN e KOH (2008).

Na Figura 5, o tempo de indução ou tempo de nucleação (ponto 1), é caracterizado como o tempo necessário para que cristais formados sejam vistos macroscopicamente. De forma equivalente, é também quando se consegue detectar um consumo de gás significativo. Ainda dentro do período de indução, a formação de hidrato pode não ocorrer devido à metaestabilidade, mesmo as coordenadas de pressão e temperatura encontrando-se dentro da região estável de formação de hidratos. A metaestabilidade pode ser definida como a capacidade de um estado persistir por um longo período de tempo, mesmo não estando em equilíbrio. O ponto 2 indica o período onde o hidrato ultrapassa a região de metaestabilidade e seu crescimento ocorre rapidamente. Conforme a formação de hidrato é evidenciada, a taxa de consumo de gás vai diminuindo, indicando assim os pontos 3 e 4 (SLOAN e KOH, 2008).

Uma forma de representação das etapas de formação, crescimento e dissociação do hidrato é dada em função da pressão e temperatura. Para esta representação, a temperatura é variável de acordo com o tempo e o volume permanece constante durante todo o procedimento (SLOAN e KOH, 2008). Através desta representação é possível a obtenção de dados importantes como o ponto de equilíbrio de hidratos. No gráfico representado pela Figura 6, observam-se todas as etapas anteriormente citadas.

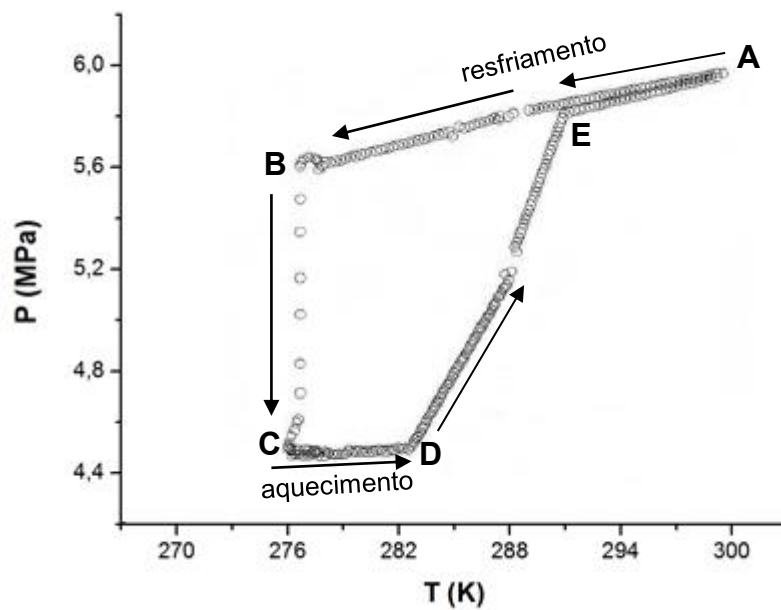


Figura 6 - Gráfico de pressão versus temperatura para formação e dissociação de hidratos a volume constante. Fonte: Adaptado de SLOAN e KOH (2008).

Para esta metodologia, o sistema é pressurizado com o gás até uma determinada pressão. O experimento inicia-se no ponto A, no qual é realizado um resfriamento rápido para uma faixa de pressão e temperatura que correspondam à região de formação de hidrato e abaixo do ponto de equilíbrio. A pressão também decresce linearmente com a temperatura e este período corresponde ao período de indução (ponto A para o ponto B). A partir do momento em que começa a ocorrer a formação do hidrato (ponto B), é observada uma queda de pressão devido ao consumo de gás. O período referente à queda de pressão do ponto B para o ponto C é o período de crescimento do hidrato. Com a estabilização do crescimento, inicia-se a etapa de dissociação com o aquecimento do sistema a partir do ponto C. Com o aumento da temperatura, a pressão também aumenta, primeiro suavemente (até o ponto D), seguida de um aumento brusco (até o ponto E). Neste ponto, o hidrato encontra-se completamente dissociado. O ponto de equilíbrio do hidrato, ou seja, o ponto onde as coordenadas de pressão e temperatura encontram-se dentro da curva HL_1V , representada na Figura 2, é determinado pelo cruzamento da curva de resfriamento (ponto A até ponto B) com a curva de aquecimento (ponto D até ponto E) (SLOAN e KOH, 2008).

Uma das características para um bom desenvolvimento de equipamentos para medidas em hidratos depende de uma agitação vigorosa, pois assim o

equilíbrio é atingido mais rapidamente, evitando estados metaestáveis (SLOAN e KOH, 2008). Uma revisão destes equipamentos e métodos encontra-se no trabalho de SLOAN e KOH (2008).

4.4 MODELO TEÓRICO

Estabelecido o equilíbrio líquido-vapor tem-se a igualdade das fugacidades, onde a fugacidade do componente i é a mesma nas fases líquida e vapor, conforme visualizado na Equação (1).

$$f_i^L(P,T) = f_i^V(P,T) \quad (1)$$

A fugacidade na fase vapor pode ser representada pela Equação (2), onde ϕ_i^V é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor, P é a pressão do sistema e y_i é a fração molar do componente i na fase vapor (PRAUNITZ et al., 1999).

$$f_i^V(P,T) = \phi_i^V P y_i \quad (2)$$

Seguindo o modelo proposto por VALTZ et al. (2004), a fugacidade do componente gasoso (1) na fase líquida, representada pela Equação (3), é descrita em função da constante de Henry k_H , da fração molar do componente 1 na fase líquida x_1^L e de um termo exponencial, denominado fator de correção de *Poynting*. Este fator considera que o líquido está em uma pressão P diferente da pressão de saturação P_2^{sat} e é dependente do volume molar do componente 1 à diluição infinita v_1^∞ , da temperatura T do sistema e da constante universal dos gases R ($8,314 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) (PRAUSNITZ et al., 1999).

$$f_1^L(P,T) = k_H x_1^L \exp \left[\frac{v_1^\infty}{RT} (P - P_2^{sat}) \right] \quad (3)$$

O valor do volume molar v_1^∞ é obtido através da Equação (4), a qual é dependente de T , de R , da pressão crítica do componente 1 (P_{c1}), da temperatura crítica do componente 1 (T_{c1}) e da densidade de energia coesiva da água (c_2).

$$v_1^\infty = \left[0,095 + 2,35 \left(\frac{TP_{c1}}{c_2 T_{c1}} \right) \right] \cdot \frac{RT_{c1}}{P_{c1}} \quad (4)$$

A variável c_2 é calculada a partir da entalpia de vaporização do componente 2 (ΔH_2^{vap}), do volume molar de saturação do componente 2 (v_2^{sat}), de R e de T , conforme Equação (5).

$$c_2 = \frac{\Delta H_2^{vap} - RT}{v_2^{sat}} \quad (5)$$

Já a fugacidade do componente líquido (2) na fase líquida, representada pela Equação (6), é descrita em função do coeficiente de atividade do componente 2 na fase líquida (γ_2^L), do coeficiente de fugacidade do componente 2 na condição de saturação (ϕ_2^{sat}), da P_2^{sat} , da fração molar do componente 2 na fase líquida (x_2^L) e do fator de correção de Poynting considerando o volume molar do componente 2 na condição de saturação (v_2^{sat}).

$$f_2^L(P, T) = \gamma_2^L \phi_2^{sat} P_2^{sat} x_2^L \exp \left[\frac{v_2^{sat}}{RT} (P - P_2^{sat}) \right] \quad (6)$$

Igualando as Equações (2) e (3) obtém-se a equação de solubilidade dada pela Equação (7).

$$x_1^L = \frac{y_1 \phi_1^V P}{k_H \exp \left[\frac{v_1^\infty}{RT} (P - P_2^{sat}) \right]} \quad (7)$$

Através da Equação (7) observa-se que a solubilidade do componente 1 (x_1) além de depender da temperatura e da pressão, também depende do coeficiente de fugacidade e da Constante de Henry.

4.4.1 Cálculo do coeficiente de fugacidade

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade do componente 1 (CO_2) na fase vapor ϕ_1^V utilizou-se a Equação de Estado de Peng-Robinson (*PR-EoS*), a qual encontra-se implementada no programa EES (*Engineering Equation Solver*).

4.4.2 Cálculo da Constante de Henry

Para o cálculo da Constante de Henry k_H , utilizou-se o modelo proposto por VALTZ et al. (2004), como mostrado na Equação (8), que é dependente de T e de quatro parâmetros (d_1 , d_2 , d_3 e d_4).

$$\log_{10}(k_H) = d_1 + \frac{d_2}{T} + d_3 \log_{10}(T) + d_4 T \quad (8)$$

Estes parâmetros são obtidos através de um ajuste de dados experimentais retirados da literatura, conforme observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros usados no cálculo da Constante de Henry.

d_1	74,424 Pa
d_2	-3796,5 Pa·K
d_3	-21,6779 Pa
d_4	0,00056 Pa·K ⁻¹

Fonte: VALTZ et al. (2004).

5. METODOLOGIA

Nesse tópico serão descritos os materiais utilizados neste trabalho, a descrição detalhada do aparato experimental e o procedimento experimental minuciosamente apresentado.

5.1 MATERIAIS

Nos experimentos foram utilizados dióxido de carbono fornecido pela White Martins com pureza mínima de 99,995 % em massa e concentrações menores que 0,5 ppm para hidrocarbonetos, 2 ppm para oxigênio, 1 ppm para água 5 ppm para nitrogênio. Utilizou-se também água ultra pura, obtida através do sistema Millipore Direct-Q 8Uv, fornecida pelo Laboratório de Química Analítica do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

5.2 BANCADA EXPERIMENTAL

Toda a bancada experimental é encontrada no Laboratório de Ciências Térmicas (LACIT) do Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAMEC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

A bancada, cujo esquema é apresentado na Figura 7, é composta por um cilindro de gás, um banho termostático (Julabo F12-EH) com incerteza de $\pm 0,3$ K, uma bomba seringa (Teledyne Isco 260D) com incerteza no fluxo de $\pm 0,5$ %, um agitador magnético (Fisatom 752), um sistema de aquisição de dados (National Instruments NI USB-6009), um transdutor de pressão da frente da célula (WIKA S-11) com incerteza de $\pm 0,25$ % e outro transdutor de pressão do fundo da célula (SMAR LD 301) com incerteza de $\pm 0,3$ % , um termorresistor (Salvi Casagrande

PT10/B/3 -50°C a 350°C) com incerteza de $\pm 0,4\text{ K}$ e um sensor de temperatura (termopar tipo J).

Na bancada existe uma linha de gás, representada pela cor vermelha, onde o gás originário do cilindro passa por todo o sistema até chegar à célula. A outra linha é a de aquisição de dados, representada pela cor roxa. Por ela os dados adquiridos dos transdutores de pressão e dos sensores de temperatura são transmitidos do sistema até o microcomputador. Por último, a linha de circulação de água, representada pela cor azul, mostrando o sistema de refrigeração/aquecimento do sistema, camisa de circulação e bomba seringa, fazendo com que todo o sistema entre em equilíbrio térmico.

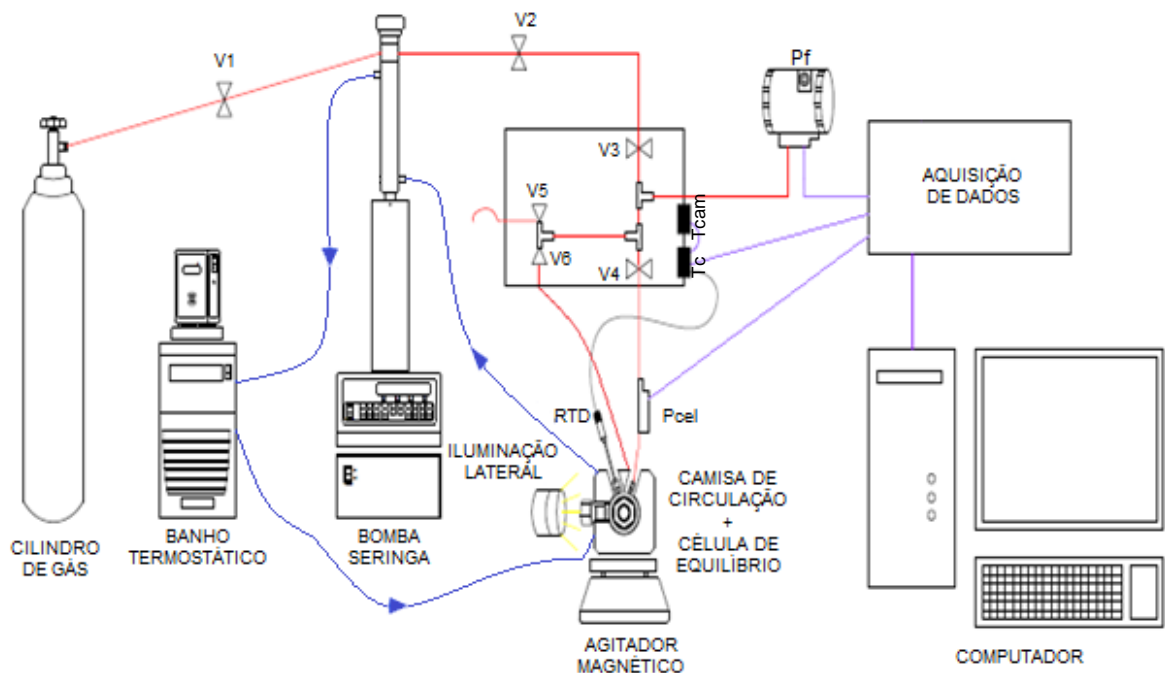


Figura 7 - Esquema da bancada experimental com linhas de circulação de água (azul), de gás (vermelha) e de aquisição de dados (roxa), sensor de temperatura da célula (Tc), sensor de temperatura da camisa (Tcam), transdutor de pressão da frente da célula (Pcel), transdutor de pressão do fundo da célula (Pf) e termoresistor (RTD).

O funcionamento da bancada experimental baseia-se em transportar o gás contido no cilindro até a bomba seringa através das linhas de gás, acionadas por uma válvula agulha (V1), a qual só é aberta quando é necessário o carregamento da bomba permitindo o fluxo de gás do cilindro para a bomba. Da bomba, o gás segue pelas válvulas de alimentação (V2 e V3) que são fundamentais para o isolamento do

sistema caso haja algum vazamento. Quando abertas V2 e V3, o gás segue a linha até atingir o transdutor de pressão do fundo da célula (Pf) que tem como função, acompanhar a variação da pressão que move o pistão. A partir da válvula V3 o gás pode ser encaminhado para o fundo da célula (V4), para a purga (V5) ou para a frente da célula (V6). Se encaminhado para a frente da célula, passa pelo segundo transdutor de pressão, o da frente da célula (Pcel), o qual mostra o valor real da pressão no interior da célula, ou seja, a pressão de injeção do gás que fará parte da mistura água/CO₂. Tanto os dados dos transdutores de pressão, quanto os dos sensores de temperatura são transmitidos a um sistema de aquisição de dados e então repassados a um computador.

A temperatura da célula é controlada através de uma camisa de circulação de água feita de alumínio, a qual possui um sensor de temperatura (Tcam). A água provinda do banho termostático circula nesta camisa e segue para a bomba a fim de manter todo o sistema na mesma temperatura.

O agitador magnético é posicionado embaixo da célula para facilitar o alcance do equilíbrio dentro da célula, na qual está contida uma barra magnética para proporcionar a agitação.

Na janela lateral da célula, é posicionada uma lâmpada LED para facilitar a visualização do conteúdo de dentro da célula e acompanhar as mudanças de transição de fase e na janela frontal, é posicionada uma webcam (Logitech C920) com a finalidade de monitorar as mudanças de fase ocorridas.

Uma fotografia da bancada experimental pode ser vista na Figura 8.



Figura 8 - Bancada experimental localizada no Laboratório de Ciências Térmicas (LACIT).

5.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As medidas experimentais foram realizadas utilizando uma célula com pistão. A célula consiste em um tubo cilíndrico de aço inoxidável 316 com diâmetro interno de 1,8 cm e volume aproximado de 35 cm³. Nesta célula estão contidas duas janelas de safira, uma posicionada na parte frontal para visualização com diâmetro de 25 mm e espessura de 9 mm e outra posicionada na parte lateral para iluminação com diâmetro de 15 mm e espessura de 4 mm. O pistão, feito do mesmo material da célula por ser resistente à corrosão e a altas pressões, tem um diâmetro de 1,7 cm e volume de 13 cm³.

O procedimento experimental foi dividido em seis etapas, sendo que as três primeiras são iguais tanto para a determinação do ponto de bolha quanto para a formação de hidrato. Esta divisão é observada conforme o fluxograma apresentado na Figura 9.

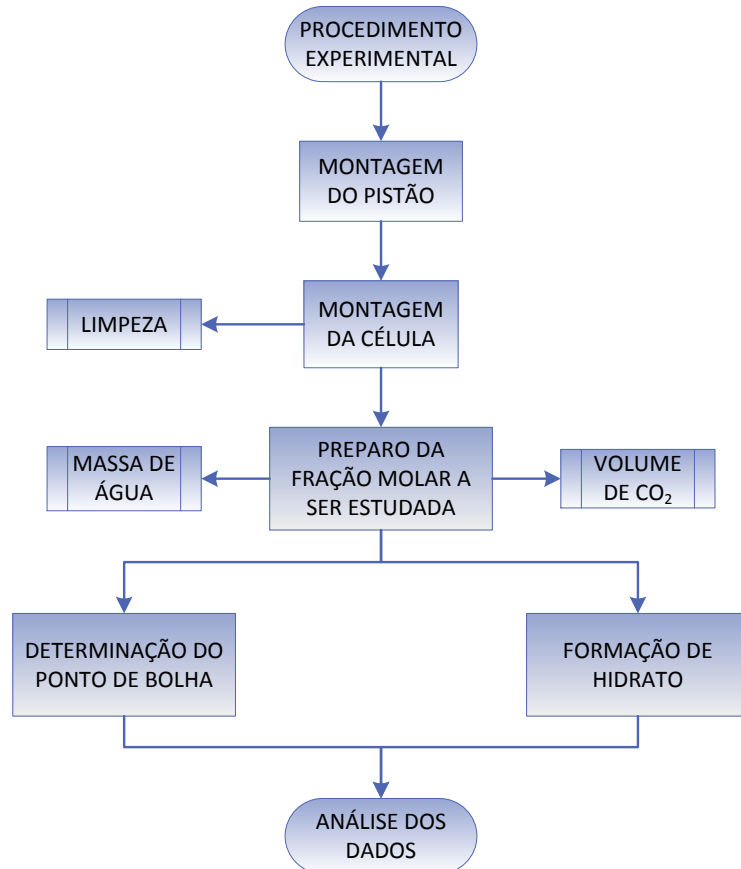


Figura 9 - Fluxograma do procedimento experimental.

5.3.1 Montagem do pistão

Um esquema do pistão e de sua montagem é mostrado na Figura 10. No pistão são utilizados dois anéis de Buna N90, localizados entre o corpo do pistão e a rosca do parafuso, que tem a função de vedação da área entre o pistão e a célula. A montagem do pistão requer um cuidado especial, pois o ajuste destes anéis é fundamental para que não ocorra a passagem de gás para dentro da célula. No corpo do pistão são colocados os anéis, um em cada lado, seguido da rosca e do parafuso. Este parafuso possui o aperto suficiente para que o pistão entre na célula com a força do operador.



Figura 10 - Esquema do pistão montado (a) e do pistão desmontado (b) com parafuso (1), rosca (2), anel de Buna N90 (3) e corpo do pistão (4).

5.3.2 Montagem da célula

Um esquema da montagem da célula é mostrado na Figura 11. Com o pistão montado, realiza-se a limpeza da célula de equilíbrio com álcool e algodão para não causar arranhões na parte interna da célula. Inicia-se a montagem da célula com a colocação do pistão seguido de um anel de teflon e da rosca traseira vedada por uma fita de teflon para que haja vedação do sistema. Pela parte frontal da célula é adicionada uma barra magnética e então se coloca a janela de safira vedada por um anel de teflon em cada uma das faces da safira seguido da rosca frontal também vedada por uma fita de teflon. A janela lateral é montada seguindo a mesma ordem da montagem da janela frontal.

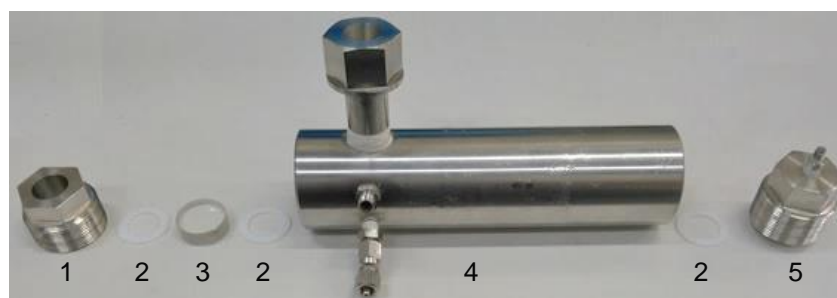


Figura 11 - Esquema da montagem da célula com rosca frontal (1), anel de teflon (2), janela de safira (3), corpo da célula (4) e rosca traseira (5).

Após a montagem da célula, esta é colocada dentro da camisa de circulação de água.

5.3.3 Preparo da fração molar a ser estudada

Mede-se a massa da quantidade de água ultra pura correspondente à fração molar desejada em uma balança analítica (JKI JK-EAD-2204N) com incerteza de $\pm 0,0001$ g. A água é então injetada dentro da célula, com o auxílio de uma seringa, através da entrada do sensor de temperatura. Após a injeção de água, as conexões da linha de gás e do sensor de temperatura são fechadas. Estas conexões podem ser visualizadas na Figura 12.

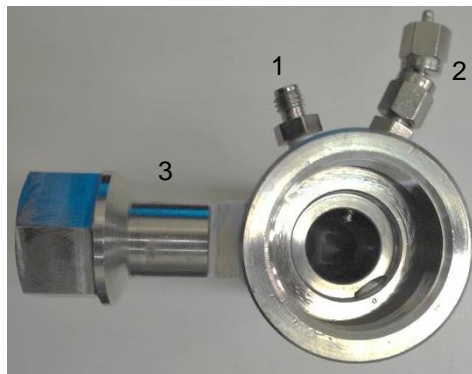


Figura 12 - Vista frontal da célula com entrada para sensor de temperatura (1), linha de gás (2) e janela lateral de safira para visualização (3).

O banho termostático é então regulado para que a temperatura da célula permaneça em 288,2 K. Inicialmente é realizada uma purga para eliminar o ar atmosférico presente dentro da célula. Este procedimento é realizado através da pressurização da bomba seringa para uma pressão aproximada de 3 MPa. Com a bomba pressurizada, faz-se a abertura da válvula V4 seguida da injeção de CO₂ com a válvula V5 aberta, para que o gás não dissolva na água contida dentro da célula e sim somente retire o ar atmosférico.

Feita a purga, as válvulas V4 e V5 são fechadas e então a bomba é novamente pressurizada, agora para uma pressão de 10 MPa, na temperatura de 288,2 K. Optou-se pela utilização destes valores de pressão e temperatura para determinar a densidade do CO₂, apesar da densidade ser conhecida em diferentes pares de coordenadas de pressão e temperatura. Este valor de densidade e os valores utilizados para o cálculo da fração molar experimental encontram-se na

Tabela 2. Com as válvulas V1 e V3 fechadas, a válvula V2 é aberta para que toda a linha também se encontre na mesma pressão da bomba. Após a pressurização deste sistema, aguarda-se até que o fluxo de gás na bomba seja nulo para que não haja variação no volume de CO₂ injetado na célula. Injeta-se a quantidade de gás dentro da célula que corresponde à fração molar a ser estudada. Com as válvulas V5 e V6 fechadas, abre-se levemente a válvula V4. É feito o controle do volume de gás injetado na célula através do *display* da bomba. Anota-se o volume antes de iniciar a injeção e depois para a verificação exata do volume inserido. Após a injeção da quantidade de gás desejada, a válvula V4 é fechada.

Tabela 2 - Constantes utilizadas para o cálculo da fração molar experimental.

M_2	18,0153 g·mol ⁻¹
M_1	44,0095 g·mol ⁻¹
ρ_1 (288,2 K e 10 MPa)	0,8901 g·cm ⁻³

Fonte: NIST (2014).

5.3.4 Determinação do ponto de bolha

Feita a injeção de gás, a linha do fundo é então conectada à célula e a pressão da bomba é reduzida para que, quando aberta a válvula V6 o pistão não se mova bruscamente para frente da célula.

Após a injeção de gás é observado um sistema bifásico dentro da célula, sendo necessária a pressurização para que este sistema torne-se monofásico. Com as válvulas V3 e V6 abertas, o gás provindo da bomba realiza a pressurização do sistema através do deslocamento do pistão de modo que na parte frontal da célula ocorra a presença de somente uma fase líquida.

A temperatura do banho é então regulada para que a temperatura da célula estabilize na temperatura de estudo desejada e aguardam-se aproximadamente 30 minutos para que o sistema atinja o equilíbrio. Inicia-se a etapa de despressurização do sistema, com uma taxa de 0,1 MPa por minuto, até que haja o aparecimento da primeira bolha. Neste momento, anota-se a temperatura e a pressão exata do sistema. Este procedimento é repetido mais duas vezes para que os dados sejam

obtidos em triplicata. A temperatura do banho é então alterada para a próxima temperatura de estudo e o mesmo procedimento de despressurização é repetido nas diferentes temperaturas.

5.3.5 Formação de hidrato

Para a formação de hidrato utilizou-se a célula de equilíbrio com as mesmas etapas iniciais descritas para a determinação de ponto de bolha. Contudo, com a composição da mistura conhecida, determinou-se uma região acima do ponto de equilíbrio e fez-se a pressurização do sistema através do pistão, com a abertura das válvulas V3 e V6. Feita esta pressurização, o sistema foi então fechado e somente a válvula V6 permaneceu aberta para o acompanhamento da pressão no fundo da célula.

O sistema foi resfriado e a formação do hidrato foi observada visualmente. Realizou-se uma tentativa de dissociação com a primeira etapa de aquecimento rápido seguida do aquecimento lento.

5.4 MODELO TEÓRICO

Utilizando o modelo descrito na seção 4.4 realizaram-se os cálculos teóricos considerando as composições da mistura água/CO₂ sendo as mesmas das medidas experimentalmente. Para este cálculo utilizou-se o programa EES e considerou-se que a fração molar de gás no momento de aparição da primeira bolha no sistema é igual a um, ou seja, $y_1 = 1$. Sendo assim, a quantidade de água presente nesta bolha foi desconsiderada, ou seja, $y_2 = 0$. Esta consideração pode ser realizada devido ao fato da pressão de vapor do CO₂ ser muito maior que a da água, ou seja, o CO₂ apresenta uma tendência maior em passar da fase líquida para a fase vapor. A presença das fases líquida e vapor (bolha) podem ser visualizadas na Figura 13. Ao considerar a presença de somente um componente na fase vapor, o cálculo do

coeficiente de fugacidade é simplificado ao de um componente puro, de acordo com Equação (18).

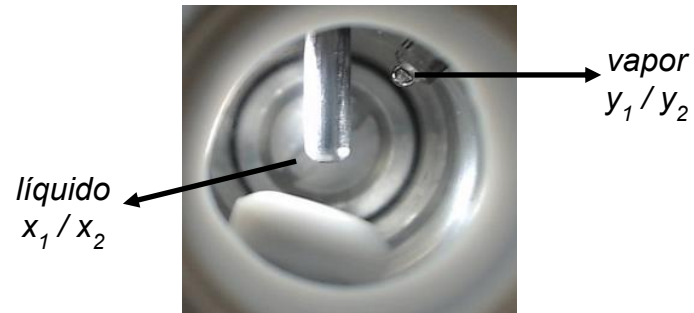


Figura 13 - Visualização do sistema bifásico com as fases líquida (x_1/x_2) e vapor (y_1/y_2).

Para o cálculo teórico foram utilizados os parâmetros dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Constantes utilizadas para o cálculo teórico da fração molar.

P_{c_1}	7,3773 MPa
T_{c_1}	304,1282 K
ω_1	0,22394
R	8,31447 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹

Fonte: NIST (2014).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados os resultados experimentais e teóricos obtidos neste trabalho, bem como a discussão e comparação destes resultados com os dados reportados na literatura.

6.1 VERIFICAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO DE BOLHA

Na Figura 14 são observadas todas as etapas do procedimento experimental para a determinação do ponto de bolha. No início do experimento, após a injeção de gás dentro da célula, notou-se a presença de um sistema bifásico, contendo uma fase líquida e outra fase vapor (Figura 14 a). Após a pressurização, o sistema que antes era bifásico tornou-se monofásico, pois todo o gás encontrava-se dissolvido na fase líquida (Figura 14 b). Com a despressurização foi observada a volta de um sistema bifásico com o aparecimento da primeira bolha de gás. Neste ponto, o gás começou a se desprender da fase líquida para formar uma fase vapor (Figura 14 c). O sistema retornou a forma inicial de um sistema bifásico onde uma pequena parte do gás encontrava-se dissolvida na fase líquida (Figura 14 d).

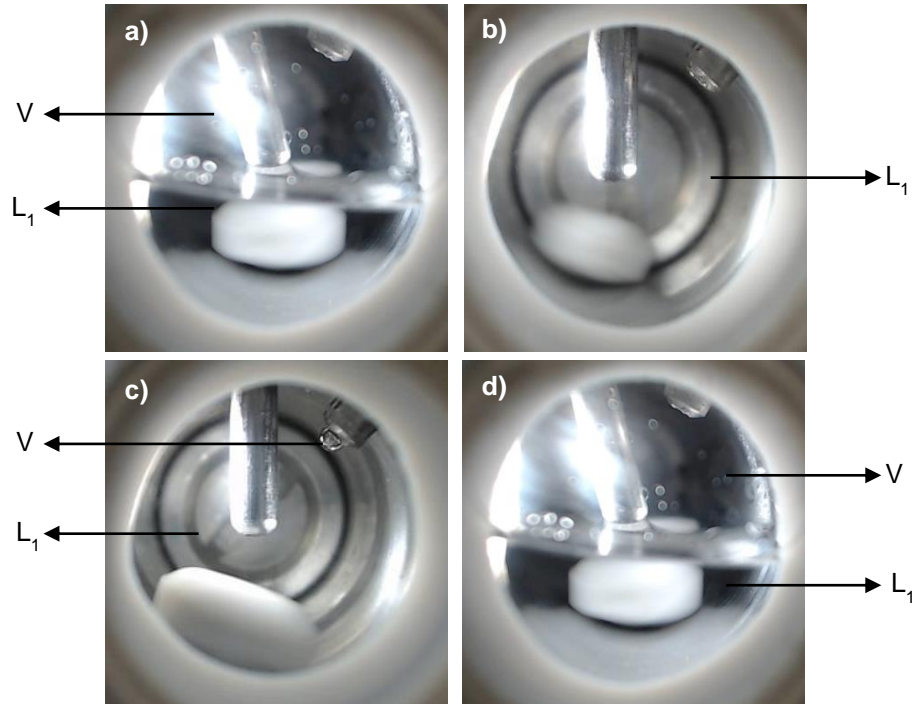


Figura 14 - Visualização do procedimento para determinação do ponto de bolha com o sistema despressurizado - bifásico (a), pressurizado - monofásico (b), com a despressurização – aparecimento da bolha (c) e totalmente despressurizado - bifásico (d).

Verificou-se que o aparecimento da bolha mostra-se distinto quando o sistema contém CO_2 puro e quando contém a mistura água/ CO_2 . Esta diferença está ilustrada na Figura 15, onde foi observado o surgimento da bolha no final da linha de gás quando o sistema continha água/ CO_2 (Figura 15 a). Já para o caso do CO_2 puro, notou-se o aparecimento da bolha no corpo superior da célula (Figura 15 b).

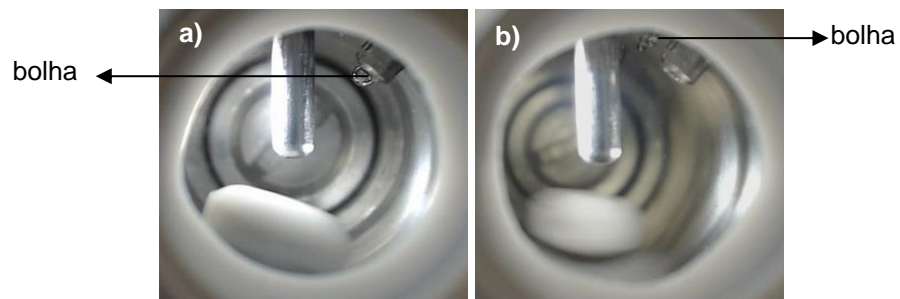


Figura 15 - Diferença na formação da bolha para a mistura de água/ CO_2 (a) e para o CO_2 puro (b).

6.2 VERIFICAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Foi realizada a formação de hidrato com a etapa de pressurização do sistema, o qual continha inicialmente duas fases líquidas (L_1L_2) (Figura 16 a). O sistema apresentou duas fases líquidas, pois a composição da mistura utilizada neste procedimento foi maior ($x_1 = 0,2$) do que as utilizadas para determinação do ponto de bolha. Com o resfriamento do sistema observou-se o início da formação de hidrato e a presença de um sistema trifásico (L_1L_2H) (Figura 16 b). Com o crescimento do hidrato, observou-se o consumo de uma das fases líquidas até seu total desaparecimento, formando um sistema novamente bifásico, porém com uma fase hidrato e uma fase líquida (HL_2) (Figura 16 c). Aguardou-se o consumo da fase líquida L_1 e o crescimento do hidrato atingir uma proporção significativa (Figura 16 d) para iniciar a etapa de dissociação. Realizou-se então a tentativa de dissociação do hidrato crescido com o início da etapa de aquecimento (Figura 16 e). Com o aquecimento, o hidrato foi então totalmente dissociado e o sistema retornou ao seu estado que continha duas fases líquidas (Figura 16 f)

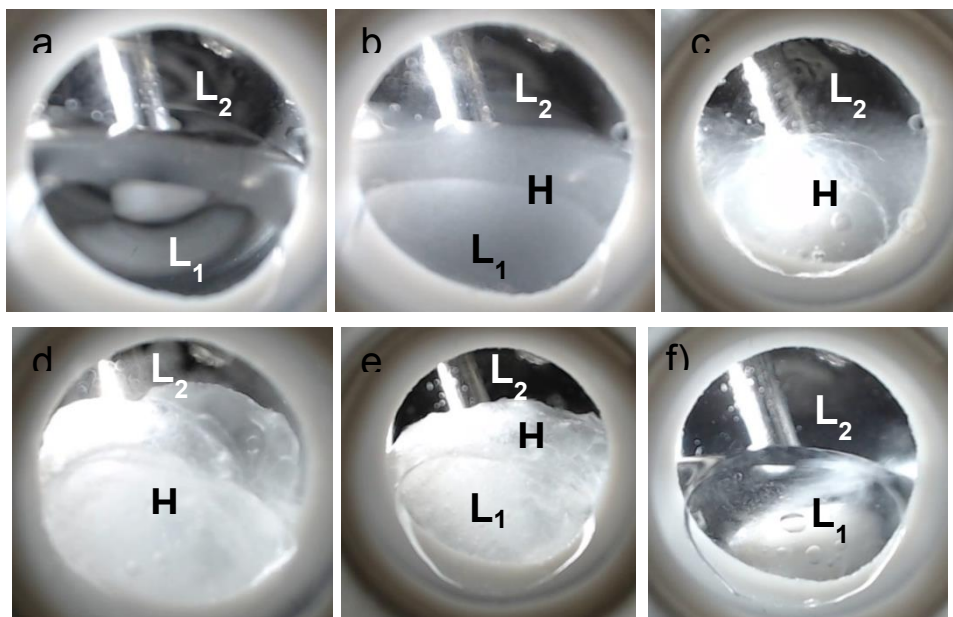


Figura 16 - Procedimento para a formação de hidrato, antes da formação (a), no início da formação (b), durante o crescimento (c), hidrato estável (d), início da dissociação (e) e retorno ao sistema bifásico sem a presença de hidrato (f).

A formação de hidrato, (Figura 16 b), ocorreu na temperatura de 277,4 K e pressão de 3,91 MPa, coordenadas estas que correspondem a região onde é encontrado o hidrato no diagrama de fases da Figura 2. A tentativa de obter um método de formação e dissociação de hidrato, com a utilização de uma célula de equilíbrio de fases com pistão, foi realizada com êxito. Porém, não foi possível a aquisição de nenhum dado de ponto de equilíbrio, mas sim, somente dados visuais os quais evidenciaram que é possível formar e dissociar hidratos nestas condições experimentais. Este ponto não foi obtido, pois não foi observado o comportamento das curvas de resfriamento e aquecimento semelhante as da Figura 6, não sendo possível realizar a intersecção entre estas duas curvas.

Um problema observado durante os experimentos foi a ineficiência da agitação do sistema. Sendo assim, foi necessário um tempo maior para visualizar a formação do hidrato devido à demora do sistema em atingir o equilíbrio.

6.3 CONFIABILIDADE DO MODELO TEÓRICO

Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto utilizaram-se os valores da pressão medida experimentalmente e da fração molar de CO₂ calculada pelo Modelo 1, presentes no trabalho de VALTZ et al. (2004). Com estas informações, foi realizada a comparação com a fração molar de CO₂ calculada através do modelo proposto no presente trabalho utilizando o programa EES. O modelo utilizado por VALTZ et al. (2004) assemelha-se ao utilizado neste trabalho, pois ambos utilizam a Equação (7) para calcular a solubilidade do CO₂ em água. Com a diferença de que, no primeiro, o cálculo do coeficiente de fugacidade não é realizado para um componente puro, mas sim para uma mistura de componentes, pois sua metodologia permite a determinação da fração molar da fase vapor (y_1) através do método estático analítico. Já no presente trabalho, esta fração foi aproximada para $y_1 = 1$, uma vez que a pressão vapor do CO₂ é muito maior que a da água nestas condições e também não foi possível determinar este valor experimentalmente devido à escolha do método. Esta aproximação

Observou-se uma boa concordância dos dados principalmente em temperaturas inferiores a 298,28 K e pressões inferiores a 4 MPa, conforme observado na Figura 17.

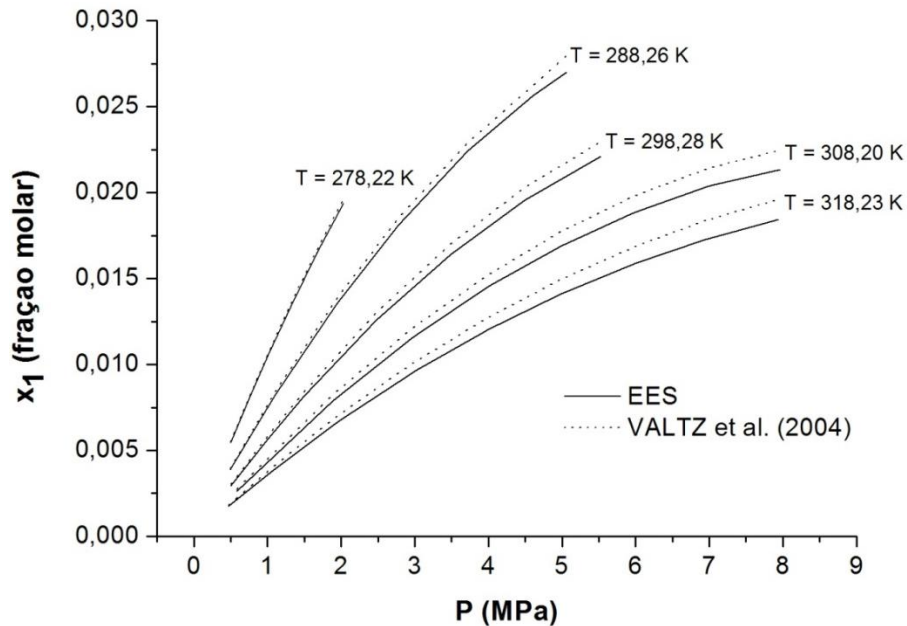


Figura 17 - Comparação entre as frações molares de CO₂ teóricas calculada por VALTZ et al. (2004) e calculada com o modelo teórico proposto neste trabalho.

Comparando os dados presentes na Figura 17, foi possível calcular a média do erro relativo percentual para cada uma das isotermas, as quais estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 - Média do erro relativo percentual para cada uma das isotermas utilizadas para a determinação da confiabilidade do modelo teórico.

Isoterma T / K	Média do erro relativo percentual (%)
278,22	1,0 ± 0,1
288,26	2,4 ± 0,5
298,28	3,4 ± 0,3
308,30	4,6 ± 0,5
318,23	5,4 ± 0,7

Nota-se que a média do erro relativo percentual aumenta conforme ocorre o aumento da temperatura, porém como neste trabalho as temperaturas mais altas

estão em torno de 300 K, então o erro máximo obtido encontra-se menor do que o obtido para a temperatura de 308,30 K ($4,6 \pm 0,5$ %).

O erro associado às maiores temperaturas pode estar relacionado ao fato de que, com o aumento da temperatura a pressão de vapor de água também aumenta. Sendo assim, a fração molar de água na fase vapor tende a aumentar, ou seja, y_2 torna-se maior que zero e y_1 torna-se menor que um.

6.4 CONFIABILIDADE DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Utilizando a metodologia descrita, realizou-se um teste com CO_2 puro para comparação com dados teóricos obtidos através do programa CSMGem (SLOAN; KOH, 2007). Com estes dados, juntamente com os dados de ponto de bolha do CO_2 puro, obtidos experimentalmente, construiu-se o gráfico de pressão *versus* temperatura, conforme observado na Figura 18.

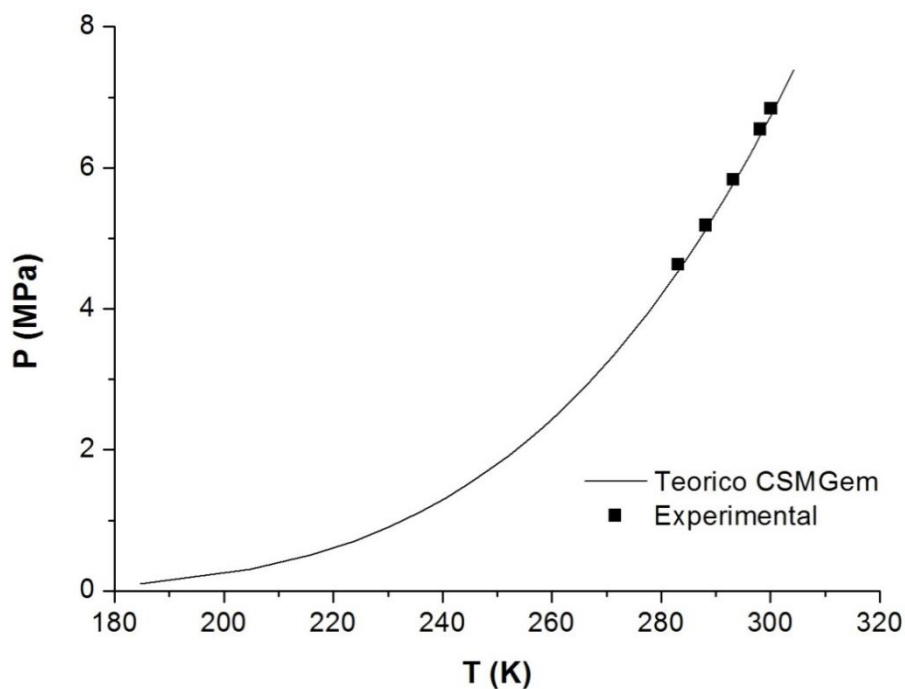


Figura 18 - Comparação dos dados obtidos experimentalmente com os dados teóricos do programa do Colorado School of Mines (CSMGem) para o CO_2 puro.

Para a curva do CO₂ puro a média do erro relativo percentual obtida foi de $(0,9 \pm 0,5) \%$, mostrando uma boa concordância entre os dados experimentais e teóricos.

6.5 VERIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES IMPOSTAS AO MODELO TEÓRICO

Foi realizada uma comparação entre a fração molar de CO₂ obtida experimentalmente por VALTZ et al. (2004) com a aproximação imposta ao modelo teórico utilizado neste trabalho, descrita na seção 5.4. Esta comparação pode ser observada através de um gráfico de fração molar *versus* pressão, conforme observado na Figura 19.

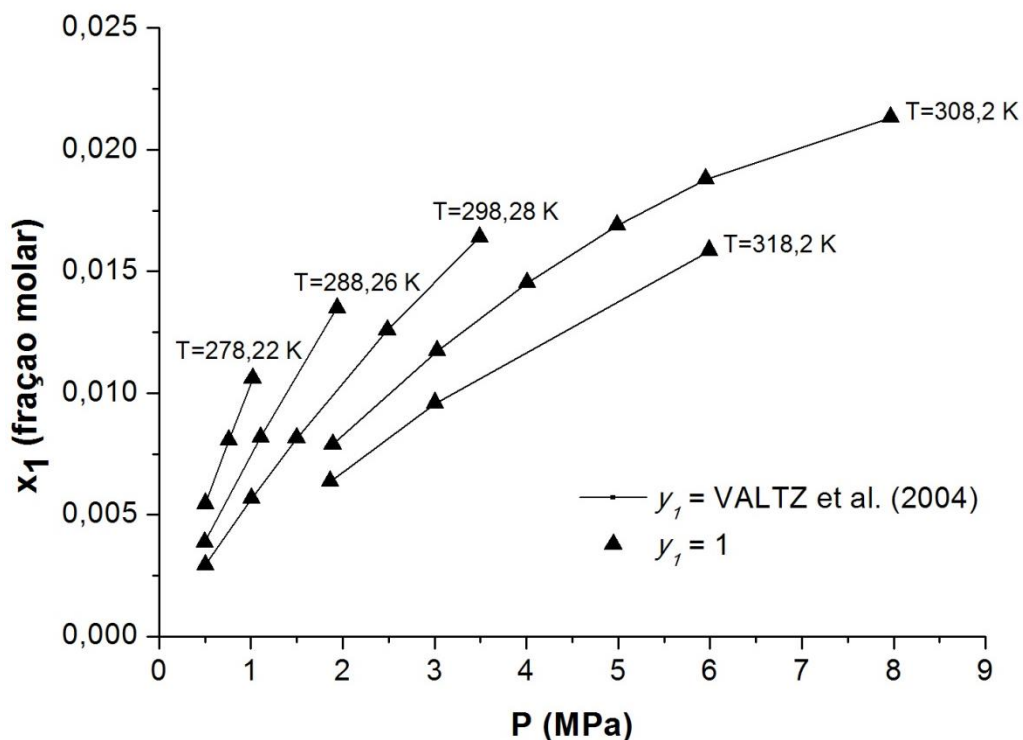


Figura 19 - Comparação entre a fração molar de CO₂ obtida experimentalmente por VALTZ et al. (2004) com a aproximação imposta ao modelo teórico do presente trabalho ($y_1 = 1$).

Pela Figura 19, observou-se que, em diferentes temperaturas, a tendência foi a mesma tanto para os pontos que representam a condição de $y_1 = 1$ quanto para

os dados obtidos por VALTZ et al. (2004), no qual o autor realizou a medida experimental desta composição.

Semelhante à seção 6.3 foi verificada a média do erro relativo percentual para cada uma das isotermas, as quais estão dispostas na Tabela 5.

Tabela 5 - Média do erro relativo percentual para cada uma das isotermas utilizadas para a verificação das condições impostas ao modelo teórico.

Isoterma T / K	Média do erro relativo percentual (%)
278,22	0,13 ± 0,05
288,26	0,1 ± 0,1
298,28	0,2 ± 0,1
308,2	0,21 ± 0,09
318,2	0,4 ± 0,2

Em geral, notou-se um pequeno aumento na média do erro conforme a temperatura é aumentada, porém, ainda assim estes erros apresentaram-se baixos (< 1 %).

6.6 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE COM O MODELO TEÓRICO

Os pontos de bolha foram obtidos experimentalmente através da variação de pressão, expressadas na Tabela 6, juntamente com as temperaturas nas quais foram realizados os experimentos.

Tabela 6 - Resultados do ponto de bolha para três diferentes composições (x_1).

x_1	0,0058	0,015	0,025
T / K	P / MPa		
276,2	-	-	2,500
278,2	-	1,615	2,850
283,2	0,876	1,875	3,710
288,2	1,022	2,145	-
293,2	1,190	2,750	5,620
298,2	1,335	3,020	-
300,2	1,393	3,251	-

Para efeito de comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e o modelo teórico proposto neste trabalho, construiu-se o gráfico de pressão *versus* temperatura para cinco diferentes composições (Figura 20), sendo que para três delas foram obtidos dados experimentais para correlação.

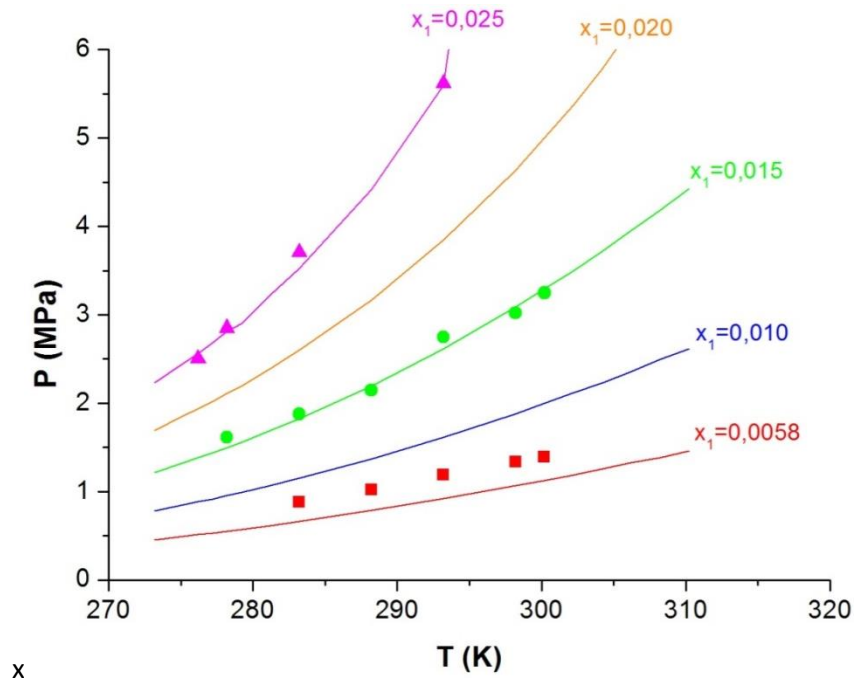


Figura 20 - Gráfico de pressão *versus* temperatura com os dados experimentais (símbolos) e com os dados teóricos (linhas cheias) para diferentes frações molares (x_1).

Observou-se que para a menor composição ($x_1 = 0,0058$) os dados teóricos estão de acordo com os experimentais, porém esta composição apresentou-se acima do esperado teoricamente. Este fato pode ser explicado pela pequena quantidade de CO_2 injetada na célula, a qual é controlada pelo volume da bomba e pode estar sujeita a um erro maior do que quando injetado um maior volume de gás. O desvio correspondente a esta composição apresentou um valor bem maior do que os erros associados às outras composições. Estes erros estão dispostos na Tabela 7.

Tanto para a composição intermediária ($x_1 = 0,015$) quanto para a maior composição ($x_1 = 0,025$), os dados teóricos apresentaram-se satisfatórios por estarem de acordo com os resultados experimentais, tanto em relação à tendência

dos pontos quanto na concordância dos valores de x_1 , possuindo um erro associado de 3 % e 2 %, respectivamente.

Tabela 7 - Média do erro relativo percentual das curvas teóricas e dos pontos obtidos experimentalmente.

x_1	Média do erro relativo percentual (%)
0,0058	28 ± 4
0,015	3 ± 2
0,025	2 ± 2

Foi possível associar os dados experimentais obtidos neste trabalho, contidos no gráfico da Figura 20, com os dados teóricos e experimentais de CHAPOY et al. (2004). A sobreposição destes pontos apresentou resultados bem satisfatórios conforme observado na Figura 21.

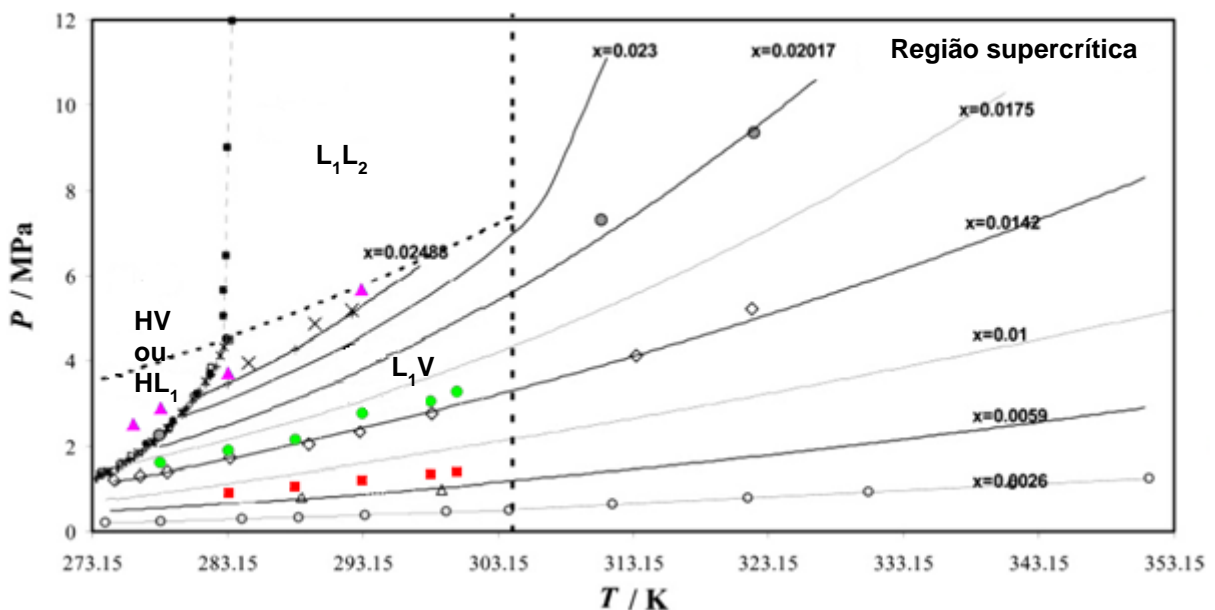


Figura 21 - Sobreposição das medidas obtidas experimentalmente neste trabalho com as composições $x_1 = 0,025$ (\blacktriangle), $x_1 = 0,015$ (\bullet) e $x_1 = 0,0058$ (\blacksquare) com os dados do trabalho de CHAPOY et al. (2004).

Pela Figura 21, fica bem evidente que a solubilidade do CO_2 em água aumenta com o decréscimo da temperatura, o que condiz com as informações descritas por CHAPOY et al. (2004) e VALTZ et al. (2004).

Observou-se a mesma diferença entre o modelo e os dados experimentais para a menor composição ($x_1 = 0,0058$), tanto na Figura 20 quanto na Figura 21. Para as outras composições, os valores experimentais encontram-se próximos dos obtidos por CHAPOY et al. (2004). Notou-se que, para $x_1 = 0,025$, os dois pontos à esquerda do gráfico encontram-se na região onde ocorre a fase hidrato. A ausência de hidrato nestes dois pontos pode ser explicada devido à metaestabilidade do sistema água/CO₂.

6.7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma questão a ser destacada neste trabalho é a necessidade da utilização de um equipamento acoplado ao pistão, no qual seja possível observar seu deslocamento dentro da célula. Com isto, o ponto de bolha pode ser determinado não só visualmente, mas também graficamente, pois torna possível a determinação do volume do sistema durante a variação da temperatura. Esta adequação da bancada experimental com a construção de uma nova célula, traria mais confiança aos resultados experimentais.

Outra proposta para promover a agitação do sistema de forma mais eficaz, seria a utilização de um agitador do tipo intrínseco. Esta agitação tornaria os testes experimentais mais rápidos.

Com a metodologia experimental e o modelo teórico implementado, fica aberta a oportunidade para estudos envolvendo a solubilidade em água de hidrocarbonetos como, por exemplo, metano e propano.

7. CONCLUSÃO

A metodologia utilizada para determinação do ponto de bolha em uma mistura binária de água/CO₂ apresentou-se bastante satisfatória, uma vez que para as três diferentes composições estudadas ($x_1 = 0,0058$, $x_1 = 0,015$ e $x_1 = 0,025$), duas delas estiveram de acordo com o modelo teórico proposto, com um erro relativo percentual máximo de 3 %. Para a primeira composição ($x_1 = 0,0058$) os pontos experimentais ficaram acima da curva teórica, porém seu comportamento foi o mesmo dos dados calculados através do programa EES. Este deslocamento pôde ser explicado devido à baixa quantidade de gás injetado na célula, na etapa de preparo da fração molar a ser estudada.

A confiabilidade da metodologia experimental através da utilização de um componente puro, neste caso o CO₂, mostrou-se bastante eficaz, uma vez que possuiu um erro de 0,9 % quando comparada com os dados teóricos obtidos do programa CSMGem (da *Colorado School of Mines*, Golden, CO, USA) .

O modelo teórico proposto neste trabalho obteve êxito em seus objetivos. Isto foi observado ao comparar o modelo proposto com dados retirados da literatura, os quais obtiveram um erro relativo percentual máximo de 4,6 %, levando em consideração a temperatura máxima que foi estudada neste trabalho (300 K). Similarmente, ao comparar as considerações feitas neste trabalho para a obtenção da fração molar de gás na fase vapor (y_1) com as frações obtidas experimentalmente de dados retirados da literatura, observou-se um erro máximo de 0,4 %.

Foi possível também observar a formação de hidratos de CO₂ e de sua dissociação. Porém, a tentativa de proposta de um método utilizando uma célula de equilíbrio de fases contendo um pistão, foi apenas para a visualização desta formação e dissociação. Não foi possível a aquisição de dados sobre o ponto de equilíbrio.

Alguns problemas observados durante a realização dos experimentos servem como base para a melhoria do sistema para estudos futuros. Dentre estes problemas destacam-se o sistema de agitação o qual não promove a completa mistura das fases.

REFERÊNCIAS

BURGASS, Rod; CHAPOY, Antonin; DUCHET-SUCHAUX, Pierre; TOHIDI, Bahman. Experimental water content measurements of carbon dioxide in equilibrium with hydrates at (223.15 to 263.15) K and (1.0 to 10.0) MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 69, p. 1-5, 2014.

CHAPOY, Antonin; COQUELET, Christophe; RICHON, Dominique. Measurement of the Water Solubility in the Gas Phase of the Ethane + Water Binary System near Hydrate Forming Conditions. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, p. 957-966, 2003.

CHAPOY, Antonin; HAGHIGHI, Hooman; BURGASS, Rod; TOHIDI, Bahman. On the phase behaviour of the (carbon dioxide + water) systems at low temperatures: Experimental and modelling. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 47, p. 6-12, 2012.

CHAPOY, Antonin; MOHAMMADI, Amir H.; CHARETON, Albert; TOHIDI, Bahman; RICHON, Dominique. Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide-Water System. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, p. 1794-1802, 2004.

ÇENGEL, Yunus A.; BOLES, Michael A. **Thermodynamics An Engineering Approach**. 5. ed. São Paulo: McGraw Hill, 2006.

DIAMOND, Larry W.; AKINFIEV, Nikolay N. Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 208, p. 265-290, 2003.

GEOEXPRO. **The favourite petroleum geoscience magazine**. Disponível em: <<http://www.geoexpro.com/articles/2012/12/gas-hydrates-part-i-burning-ice>>. Acesso em: 01 jul. 2014.

HAN, Ji M.; SHIN, Hun Y.; MIN, Byoung-Moo; HAN, Keun-Hee; CHO, Ara. Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide + water system. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 212-216, 2009.

JÄGER, Andreas; VINS, Václav; GERNERT, Johannes; SPAN, Roland; HRUBÝ, Jan. Phase equilibria with hydrate formation in H₂O + CO₂ mixtures modeled with reference equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 100-113, 2013.

MEHL, Ana. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos e CO₂ Supercrítico**. 2009. 210 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>. Acesso em: 01 jul. 2014.

NICHOLAS, Joseph W.; DIEKER, Laura E.; SLOAN, E. D.; KOH, Carolyn A. Assessing the feasibility of hydrate deposition on pipeline walls – Adhesion force measurements of clathrate hydrate particles on carbon steel. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, p. 322-328, 2009.

PENEDO, Pedro L. M. **Estudo sobre a potencialidade da extração de produtos naturais utilizando CO₂ supercrítico**. 2007. 139 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PENG, Ding-Yu; ROBINSON, Donald B. A New Two-Constant Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 15, p. 59-64, 1976.

PRAUSNITZ, John M.; LICHTENTHALER, Rudiger N.; AZEVEDO, Edmundo G. **Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.

ROSSI, Luciano F. S. Formação de hidratos em sistemas de gás natural. 1990. 93 f. Tese (Mestrado em Engenharia do Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.

SERVIO, Phillip; ENGLEZOS, Peter. Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 190, p. 127-134, 2001.

SILVA, Inaldo C. M. **Fracionamento do óleo de *Copaifera multijuga* Hayne pelo uso de CO₂ pressurizado**. 2004. 86 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 2004.

SLOAN, E. Dendy; KOH, Carolyn A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3. ed. New York: CRC Press, 2008.

SLOAN, E. Dendy; KOH, Carolyn A. **The Colorado School of Mines Hydrate Prediction Program**. CSMGem version 1.10. Golden, CO, USA: 2007.

SMITH, John M.; VAN NESS, Hendrick C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOMEYA, Satoshi; BANDO, Shigeru; CHEN, Baixin; SONG, Yongehen; NISHIO, Masahiro. Measurement of CO₂ solubility in pure water and the pressure effect on it in the presence of clathrate hydrate. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 48, p. 2503-2507, 2005.

SONG, Kyoo Y.; KOBAYASHI, Riki. Water Content of CO₂ in Equilibrium With Liquid Water and/or Hydrates. **SPE Formation Evaluation**, v. 2, p. 500-508, 1987.

VALTZ, Alain; CHAPOY, Antonin; COQUELET, Christophe; PARICAUD, Patrice; RICHON, Dominique. Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 333-344, 2004.

WENDLAND, Martin; HASSE, Hans; MAURER, Gerd. Experimental Pressure-Temperature Data on Three- and Four-Phase Equilibria of Fluid, Hydrate, and Ice Phases in the System Carbon Dioxide-Water. **J. Chem. Eng. Data**, v. 44, p. 901-906, 1999.

YOKOSEKI, Akimichi. Solid-liquid-vapor phases of water and water-carbon dioxide mixtures using a simple analytical equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 222-223, p. 55-66, 2004.