

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA COM ÊNFASE AMBIENTAL E  
LICENCIATURA EM QUÍMICA

PENELLOPE PATRICIA ROMAN PROHMANN

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE  
METANO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA  
2014

PENELLOPE PATRICIA ROMAN PROHMANN

## **ESTUDO EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE METANO**

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

Orientador: Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales (LACIT/DAMEC)

Co-orientadores: Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi (LACIT/DAMEC); Eng. Celina Kakitani (LACIT/PPGEM).

CURITIBA  
2014

# TERMO DE APROVAÇÃO

PENELLOPE PATRICIA ROMAN PROHMANN

## ESTUDO EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE METANO

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 Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca:

**Membro 1** – Prof. Dr. Raul Henrique Erthal

Departamento Acadêmico de Mecânica (UTFPR)

**Membro 2** – Prof. Dr. João Batista Floriano

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

**Orientador** - Prof. Dr. Rigoberto Eleazar M. Morales

Departamento Acadêmico de Mecânica (UTFPR)

**Co-Orientadores** - Prof. Dr. Luciano F. dos Santos Rossi

Eng. Celina Kakitani

Departamento Acadêmico de Mecânica (UTFPR)

**Coordenadora de Curso** - Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Danielle Caroline Schnitzler (UTFPR)

Curitiba, 10 de março de 2014.

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

*Aos meus pais,  
Antonio Carlos e Amabile Prohmann  
e à minha irmã, Pamela Prohmann.  
Amo vocês.*

## **AGRADECIMENTOS**

Certamente estes parágrafos não irão falar de todas as pessoas que fizeram parte desta importante fase da minha vida. Contudo, desde já, peço perdão àqueles que por ventura não foram mencionados individualmente.

Reverencio o Professor Dr. Rigoberto E. M. Morales por sua dedicação e orientação deste trabalho e, por meio deste, eu me reporto à Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo financiamento do projeto e à toda a comunidade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), incluindo o Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC) e o Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), pelo apoio incondicional.

Agradeço à Engenheira Química e Mestranda Celina Kakitani pela co-orientação deste projeto e por todo o aprendizado compartilhado durante as principais fases do Trabalho de Conclusão de Curso.

Agradeço aos técnicos e funcionários do Laboratório de Ciências Técnicas (LACIT), situado na UTFPR, que contribuíram para a construção da bancada e deram todo o suporte técnico necessário durante a elaboração do trabalho. Bem como às alunas de iniciação científica que foram fundamentais para a realização das medidas experimentais.

Aos pesquisadores e examinadores presentes na banca examinadora, pela atenção e contribuição dedicadas à este estudo.

À amiga Sabrina Sugamoto Cercal pelo auxílio na confecção do desenho esquemático da bancada experimental. Bem como todos os meus amigos e familiares que deram suporte emocional e motivacional necessários para a conclusão deste importante desafio.

Por último, gostaria de deixar registrado também, o profundo agradecimento que tenho à Deus por todas as bênçãos concedidas.

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

*Madre Teresa de Calcutá*

## RESUMO

PROHMANN, Penelope P. Roman. **Estudo Experimental da Formação de Hidratos de Metano**, 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase Ambiental e Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Hidratos são cristais que se formam na presença de água e, principalmente, de hidrocarbonetos de baixa massa molecular e sob condições de alta pressão e/ou baixa temperatura. As condições para a formação de hidratos são semelhantes às presentes em operações de perfuração de poços e produção de óleo em águas profundas e ultra profundas no Brasil, e também em locais onde baixas temperaturas são frequentes. O entendimento das condições de formação de hidratos é essencial para o controle e minimização de problemas que podem causar a obstrução das linhas de produção de óleo e gás natural. Assim, no presente trabalho, utilizou-se uma célula de equilíbrio de fases que possibilita a construção de curvas de formação/dissociação de hidratos, base para a construção de uma curva de equilíbrio de fases Pressão *versus* Temperatura. O sistema utilizado é o de metano-água e as condições testadas estão na faixa de pressão de 5 a 16 MPa e temperaturas de 273 a 300 K. Os resultados obtidos são confrontados com um modelo termodinâmico, baseado em van der Vaals e Platteeuw (1959), desenvolvido no LACIT/UTFPR. Para as condições testadas o método mostrou-se eficiente para a formação de hidratos de metano e elaboração que curva de equilíbrio de fases, aproximando-se do modelo teórico utilizado.

**Palavras-chave:** Hidratos. Gás natural. Metano. Formação de Hidratos. Dissociação de Hidratos. Célula de equilíbrio de fases. Equilíbrio de fases.

## ABSTRACT

PROHMANN, Penelope P. Roman. **Experimental Study of Methane Hydrate Formation**, 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase Ambiental e Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Hydrates are crystals formed in the presence of water and especially of low molecular weight hydrocarbons and under conditions of high pressure and/or low temperature. The conditions for hydrate formation are similar to those present in deep and ultra-deep waters, and also in places where low temperatures are commonplace. Understanding the conditions is essential to be able to control and minimize clogging the lines of oil and natural gas. For this study, an equilibrium cell to enable the construction of formation and dissociation curves used for the hydrate phase equilibrium curve. The system used is methane-water and the experimental conditions tested are a pressure range of 5 to 16 MPa and temperatures between 273 and 300 K. The results will be faced with a thermodynamic model, based on van der Vaals and Platteeuw (1959), developed in LACIT/UTFPR. For the conditions tested the method is efficient for the formation of methane hydrates and elaboration of the phase equilibrium curve, approaching the theoretical model used.

**Keywords:** Hydrates. Natural gas. Methane Hydrate. Hydrate formation. Hydrate dissociation. Cell equilibrium. Phase equilibrium curve.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Áreas conhecidas de hidratos de gás no mundo. ....	17
Figura 2: Hidrato de gás natural. ....	14
Figura 3: Esquema de funcionamento dos equipamentos de perfuração. ....	15
Figura 4: Hidrato de metano. ....	16
Figura 5: Estruturas cristalográficas de um hidrato. Sendo em (a) sl, em (b) sll e em (c) sH. ....	20
Figura 6: Diferentes tipos de cavidades. ....	21
Figura 7: Estrutura e tipo de cavidade do hidrato de metano. ....	22
Figura 8: Três unidades de cristais de hidratos e as cavidades constituintes ....	23
Figura 9: (a) Tetradecaedro ( $5^{12}6^2$ ), (b) Hexadecaedro ( $5^{12}6^4$ ), (c) Dodecaedro irregular ( $4^35^66^3$ ), (d) Icosaedro ( $5^{12}6^8$ ). ....	25
Figura 10: Exemplo de estrutura II com metano e propano como moléculas ocluídas nas cavidades $5^{12}$ e $5^{12}6^4$ , respectivamente. ....	26
Figura 11: Estrutura básica do cristal de gelo Ih. ....	27
Figura 12: Detalhe da conformação tetraédrica e das ligações intermoleculares no cristal de gelo. ....	28
Figura 13: (a) Consumo de Gás x Tempo de Formação de Hidrato; (b) Temperatura e pressão para formação de hidrato de metano. ....	32
Figura 14: Formação de cristal de hidrato com relação as linhas de equilíbrio (AB) e a linha spinodal (CD). ....	34
Figura 15: Fotografia do cristal de hidrato simples de (a) tetrahidrofurano (II) (b) oxido etileno (I). ....	36
Figura 16: Ilustração da dissociação radial (a) comparado com a dissociação axial (b). ....	37
Figura 17: Esquemático do módulo de formação de hidratos de metano. ....	45
Figura 18: Detalhe da iluminação da Célula de Equilíbrio de Fases. Em (a) Janela de Safira Lateral e em (b) detalhe da captura de imagens do sistema via webcam. ....	47
Figura 19: Célula de equilíbrio de fases desmontada. ....	48

Figura 20: Esquemático do módulo utilizado para o trabalho experimental. Em ordem, 1 é o módulo em si, 2 representa a bomba seringa, 3 o banho termostático e 4 o sistema de aquisição de dados. ....	48
Figura 21: Vista geral da unidade.....	49
Figura 22: Curva de equilíbrio de fases teórica para Metano.....	50
Figura 23: Teste de vazamento sem vazamento.....	52
Figura 24: Exemplo de teste de vazamento que apresenta vazamento.....	53
Figura 25: Diagrama de formação e dissociação experimental para o hidrato de metano .....	57
Figura 26: Determinação do ponto de equilíbrio experimental. ....	59
Figura 27: Diagrama de formação de hidrato de metano em baixa pressão.....	60
Figura 28: Dissociação do hidrato de metano. 1) Início da dissociação às 07h49; 2) 08h09; 3) 09h06; 4) 10h; 5) 11h e 6) 12h.....	61
Figura 29: Diagrama de formação de hidrato de metano em alta pressão.....	62
Figura 30: Comparação do modelo teórico com as curvas experimentais. ....	63
Figura 31: Comparação dos dados experimentais em relação à média.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades das estruturas I, II e H. ....	24
Tabela 2: Razões diamétricas entre molécula ocluída e cavidade para as estruturas I e II. ....	29
Tabela 3: Propriedades cristalográficas dos hidratos. ....	42
Tabela 4: Condições de trabalho iniciais para a Curva 1 e para a Curva 2. ....	56
Tabela 5: Dados de equilíbrio experimental obtido para cada condição de pressão. ....	63

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Atividade de água
$\text{\AA}$	Unidade de medida de comprimento
$C_p$	Capacidade calorífica à pressão constante
$f$	Fugacidade
$g_s$	Massa relativa de um gás
$h$	Entalpia molar
$P$	Pressão
$R$	Constante universal dos gases
$s$	Entropia molar
$t$	Tempo
$T$	Temperatura
$\bar{T}$	Temperatura média
$v$	Volume molar
$Y_{ki}$	Probabilidade de uma molécula $k$ ser ocluída em uma cavidade $i$
$\alpha$	Fase que contém água juntamente com os compostos solúveis
$\Delta$	Variação de uma grandeza
$\mu$	Potencial químico
$v_i$	Número de cavidades por molécula

### Subscritos

$i$	Indica um componente em uma mistura
$o$	Indica uma condição de referência
$w$	Água

### Sobrescritos

$H$	Fase hidrato
$o$	Estado padrão
$\alpha$	Fase $\alpha$
$\beta$	Indica metaestabilidade

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
1.1	OBJETIVOS.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	CARACTERÍSTICAS DA ESTRUTURA DOS HIDRATOS.....	19
2.1.1	Cavidades e Estruturas .....	21
2.1.2	Estruturas Moleculares e Semelhança com o Gelo .....	27
2.1.3	Características da Molécula Ocluída .....	28
2.2	FORMAÇÃO DE HIDRATOS .....	30
2.2.1	Nucleação de Hidratos .....	33
2.2.2	Crescimento e Dissociação de Hidratos .....	35
2.3	MODELAGEM TERMODINÂMICA .....	37
2.3.1	Descrição e Equacionamento do Sistema .....	38
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	43
3.1	APARATO EXPERIMENTAL .....	43
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
3.2.1	Etapa Preliminar .....	50
3.2.2	Teste de Vazamento.....	51
3.2.3	Formação do Hidrato .....	53
3.2.4	Dissociação do Hidrato.....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
4.1	QUESTÕES PRELIMINARES .....	55
4.1.1	Condições Testadas .....	55
4.2	RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	56
4.2.1	Diagrama P x T para a Formação do Hidrato de Metano .....	57
4.2.1.1	Ponto de Equilíbrio Experimental do Hidrato de Metano.....	58
4.2.1.2	Comparação do comportamento em duas situações distintas: alta pressão e baixa pressão.....	59
4.2.2	Curva de Equilíbrio de Fases para o Hidrato de Metano .....	62
4.3	COMENTÁRIOS SOBRE O MÉTODO .....	64
5	CONCLUSÃO .....	66
6	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	67
7	REFERÊNCIAS.....	68
8	APÊNDICE .....	72

## 1 INTRODUÇÃO

De maneira geral, hidratos são compostos sólidos, com aparência de gelo que inflama quando aquecido conforme observa-se na Figura 1. Eles se formam em meio aquoso, quando gases de baixa massa molecular ou hidrocarbonetos de cadeias curtas entram em contato com a água (água do mar, água contida nos fluidos de perfuração ou proveniente do próprio reservatório), sob condições de alta pressão e baixa temperatura.



**Figura 1: Hidrato de gás natural.**

**Fonte: Portal Medquímica, 2010.**

A formação desses cristais de hidrato ocorre quando há a estabilização de um retículo cristalino, através de pontes de hidrogênio, englobando uma molécula – geralmente gasosa (BAPTISTA, 2007). Estes cristais podem causar problemas em operações de perfuração de poços e produção em águas profundas. Por exemplo, em operações de perfuração de poços, esquematizado na Figura 2, podem ocorrer os seguintes problemas: (a) entupimento das *choke lines* e das *kill lines* (tubulações de acesso secundário

ao poço); (b) obstrução do espaço anular (espaço existente entre a coluna de perfuração e a formação rochosa) abaixo do BOP (válvula para controle de erupções gasosas, explosões); (c) prisão da coluna de perfuração devido à formação de hidratos no *riser* (equipamento que conecta a cabeça do poço à plataforma), em frente ao BOP ou no revestimento; (d) dificuldade na abertura e no fechamento das gavetas do BOP.

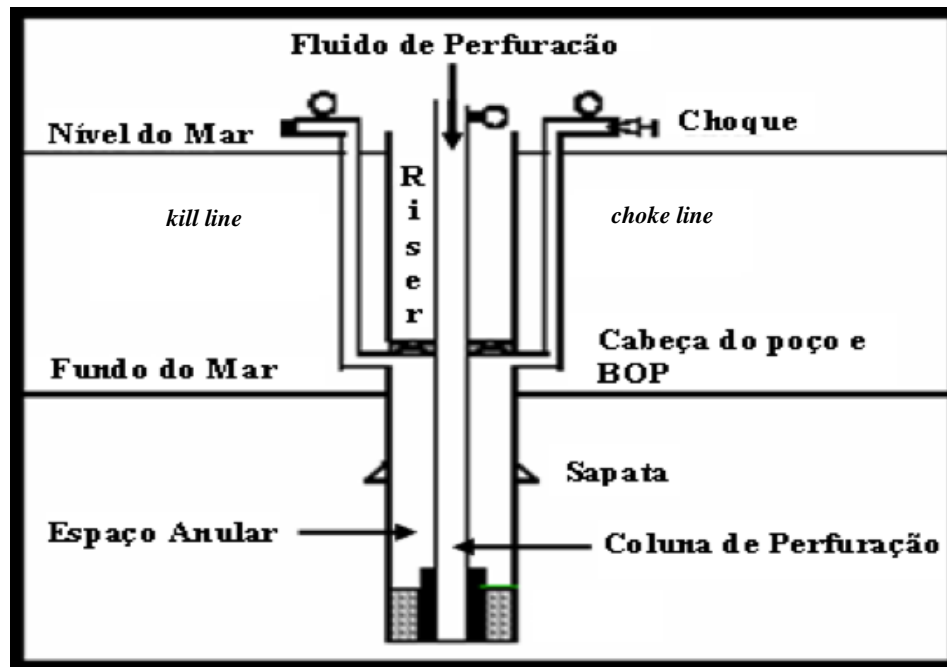


Figura 2: Esquema de funcionamento dos equipamentos de perfuração.

Fonte: Santos, 2006.

Estas situações podem implicar em um aumento do consumo energético, perda de produtividade, comprometimento da segurança operacional e possíveis danos em equipamentos (SANTOS, 2006). Muitas vezes, a formação de hidratos é inevitável. Porém, estes podem escoar dispersos no óleo ou no gás, sem provocar prejuízos significativos nas linhas e equipamentos. O grande problema está quando estes hidratos se aglomeram de maneira descontrolada podendo formar plugues de hidratos, provocar acidentes ou entupimento de linhas de produção. A remoção de hidratos implica em interromper completamente as operações, o que significa grandes prejuízos.

A Figura 3 apresenta um exemplo de como ocorre a retirada de um plugue de hidrato de metano de uma linha de produção de óleo.



**Figura 3: Hidrato de metano.**

**Fonte: Petrobras**

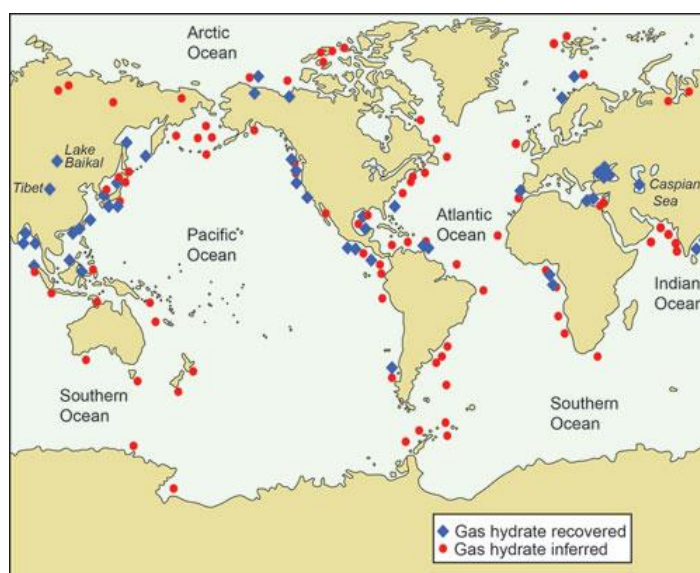
Além disso, hidratos existem naturalmente na natureza. Segundo previsões da Agência Internacional de Energia (AIE) a demanda de energia primária – aquela que existe na natureza – deverá aumentar em um terço entre 2010 e 2035 (FERNANDES, 2012). Para atender esta crescente demanda, a exploração de recursos alternativos vem ganhando força na área de energias alternativas. Hidratos de gás natural aparecem como uma alternativa interessante e apresentam um grande potencial energético, podendo constituir-se em uma reserva de energia ainda não produzida (MORALES, 2003). Especialistas estimam que a quantidade de energia estocada nos depósitos de hidrato em todo mundo é, no mínimo, o dobro comparado ao do petróleo e gás. Pesquisadores já haviam extraído com sucesso gás de reservatórios de hidrato de metano em terra (existente no Círculo Ártico), mas não a partir do leito marinho, onde a maior parte destas reservas são encontrados (OGLOBO, 2013).

Apesar deste grande reserva existir, ainda não há incentivo para este tipo de exploração. Contudo o Japão anunciou em março de 2013 que, pela



primeira vez no mundo, foi conseguido extrair gás combustível de um depósito de hidrato de metano do fundo do mar.

A incidência de hidratos de gás natural ocorre especificamente em sedimentos submarinos e em regiões de pergelissolo – do inglês, *permafrost*, uma camada de solo impregnada de gelo, quase impermeável, que está presente em 20% da superfície da Terra, sendo encontrada no Ártico e na Antártida (SLOAN, 1998). A Figura 4 mostra que cerca de 99% dos hidratos de gás estão no sedimento oceânico e apenas 1% se encontra nas áreas de pergelissolo. Os locais marcados em azul mostram áreas em que os hidratos foram recuperados em amostras do fundo do mar e os pontos vermelhos indicam áreas em que hidratos de gás foram inferidos a partir de dados geofísicos.



**Figura 4: Áreas conhecidas de hidratos de gás no mundo.**

**Fonte: USGS – Sound Waves, 2012.**

Há uma abundância de reservatórios de hidratos ao redor do mundo com um potencial de energia estimado maior que ao de gás, carvão e petróleo (ERSLAND et al., 2010). Previsões recentes indicam que há um volume total de cerca de  $1,2 \times 10^{17} \text{ m}^3$  de gás metano nos oceanos (KLAUDA e SANDLER, 2005, *apud* GUAN et al., 2009).

Para o estudo da formação de hidratos são utilizados diagramas de fases, que permitem compreender os pontos de referência importantes no estudo que se deseja realizar. De modo geral, esses diagramas são de misturas contendo as fases água + hidrocarboneto.

O Laboratório de Ciências Térmicas – LACIT - da UTFPR desenvolve projetos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico na área de perfuração e produção de petróleo em águas profundas e ultra profundas, em conjunto com o CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobrás). Neste contexto, está inserida a problemática da formação de hidratos na perfuração e produção de óleo em águas profundas, por isso busca-se o conhecimento sobre o fenômeno e desenvolvimento de uma metodologia que venha a ter aplicação na indústria de petróleo.

Academicamente o desenvolvimento do projeto é interessante por envolver várias disciplinas e áreas científicas consideradas complexas, o que transforma esta pesquisa em um grande desafio de final de curso.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consiste, principalmente, no estudo experimental da formação de hidratos de metano utilizando uma célula de equilíbrio de fases a altas pressões.

O enfoque deste estudo está relacionado na validação da bancada experimental construída no Laboratório de Ciências Térmicas (LACIT), que se encontra nas dependências da UTFPR. Os resultados obtidos dos testes experimentais são comparados com o modelo termodinâmico desenvolvido no LACIT/UTFPR, o qual é baseado no modelo de van der Waals e Platteeuw (1959).

As medidas experimentais foram realizadas na faixa de pressão de 5 a 16 MPa e temperatura de 273 a 300 K.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo será dedicado à revisão dos principais estudos que foram realizados sobre a formação de hidratos. Segundo Baptista (2007), o conhecimento científico sobre hidratos de gás natural evoluiu sob três abordagens distintas.

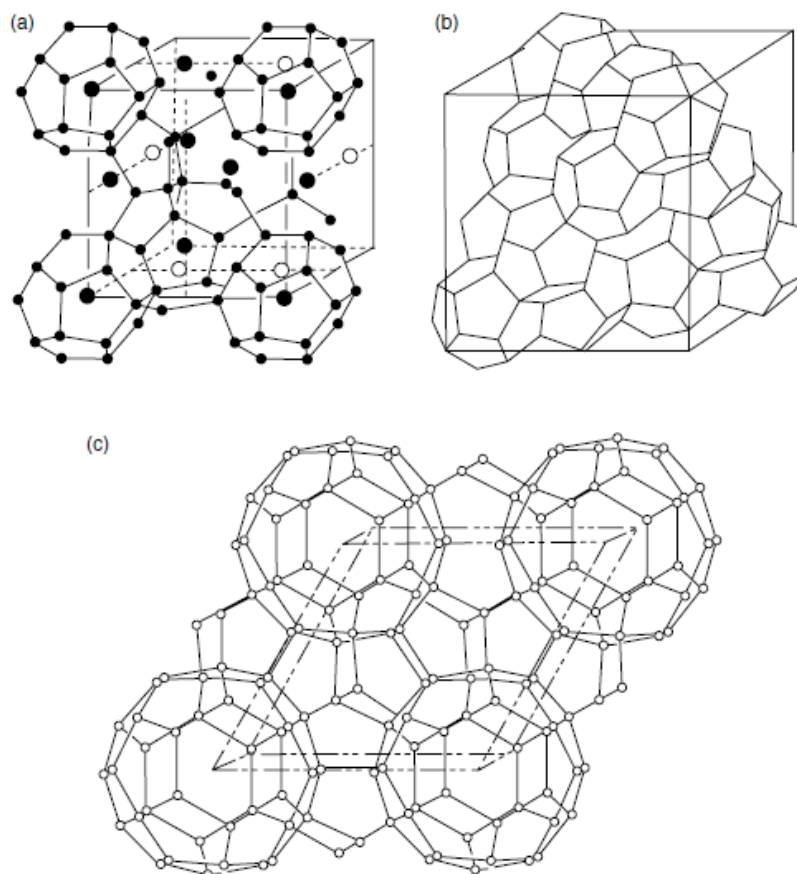
1. A descoberta do fenômeno da formação de hidratos ocorreu em 1810, onde se deu a primeira abordagem sobre essas espécies. Os estudos objetivavam aprofundar o conhecimento sobre o fenômeno, sob a ótica da pesquisa fundamental, mas sem o objetivo de aplicação prática.

2. Pouco mais de 100 anos depois, dando início em 1934, foi quando se observou pela primeira vez o real fenômeno de formação de hidratos na indústria de gás natural. Nesta abordagem a formação de hidratos é tida como um obstáculo para a indústria de petróleo e gás.

3. No início da década de 60 se deu o início da terceira abordagem quando se percebeu que há formação de hidratos naturalmente nas profundezas do oceano, pergelissolo. Nessa abordagem o objetivo é aproveitar os hidratos como fonte energética, transporte e estocagem de gás, entre outros.

### 2.1 CARACTERÍSTICAS DA ESTRUTURA DOS HIDRATOS

Existem três conformações possíveis dos hidratos. São elas as estruturas I, II e H, também conhecidas (do inglês) como sI, sII e sH, respectivamente. Estas estruturas cristalográficas estão esquematizadas na Figura 5.



**Figura 5: Estruturas cristalográficas de um hidrato. Sendo em (a) sI, em (b) sII e em (c) sH**

**Fonte: Sloan, 2007.**

Há uma semelhança considerável entre as estruturas e propriedades mecânicas dos hidratos com as do gelo, visto que a fase água dos hidratos é aproximadamente 85%. As estruturas cristalográficas são formadas através do agrupamento de poliedros convexos, a fim de formarem uma cavidade, dentro das quais se localizam moléculas estabilizadoras da estrutura do hidrato. Contrariamente às estruturas I e II, a estrutura H necessita de duas moléculas hospedeiras para se estabilizar: uma pequena, como metano e uma maior, típica de uma fração de óleo, com um tamanho maior de 7,4 Å (RIBEIRO e LAGE, 2008).

A estrutura I é formada por moléculas ocluídas de diâmetro entre 4,2 Å e 6 Å, por exemplo metano, etano, dióxido de carbono. Nitrogênio e moléculas pequenas incluindo o hidrogênio ( $d < 4,2$  Å) e moléculas simples e maiores (6 Å

$< d < 7 \text{ \AA}$ ), como o propano e o iso-butano formarão a estrutura II. Moléculas maiores ( $7 \text{ \AA} < d < 9 \text{ \AA}$ ), como o iso-pentano podem formar a estrutura H quando acompanhadas por moléculas menores como o metano, nitrogênio, etc.

### 2.1.1 Cavidades e Estruturas

As estruturas de hidratos são formadas por pontes de hidrogênio entre as moléculas de água. A nomenclatura usualmente utilizada para as cavidades dos hidratos é na forma  $n_i^{m_i}$ , em que  $n_i$  é o número de arestas da face do tipo “ $i$ ” e  $m_i$  representa o número de faces com  $n_i$  arestas. Por exemplo, uma cavidade do tipo  $5^{12}$  é um poliedro formado por doze faces pentagonais. Para exemplificar, na Figura 6 em (a) observa-se doze faces pentagonais ( $5^{12}$ ), em (b) doze faces pentagonais e duas faces hexagonais ( $5^{12}6^2$ ), em (c) doze faces pentagonais e quatro faces hexagonais ( $5^{12}6^4$ ), em (d) três faces quadradas, seis faces pentagonais e três faces hexagonais ( $4^35^66^3$ ) e em (e) doze faces pentagonais e oito faces hexagonais ( $5^{12}6^8$ ).

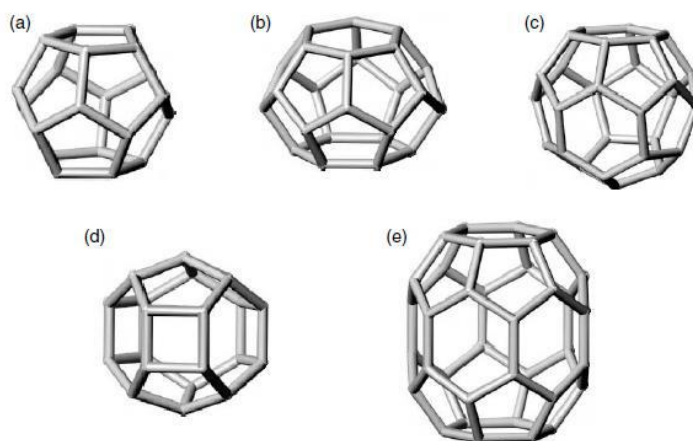
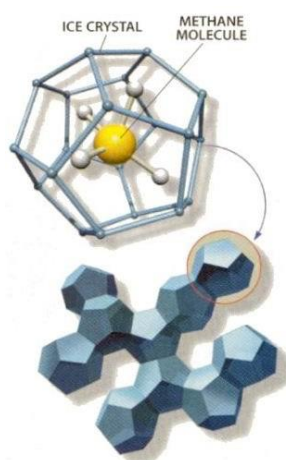


Figura 6: Diferentes tipos de cavidades.

Fonte: Baptista, 2007.

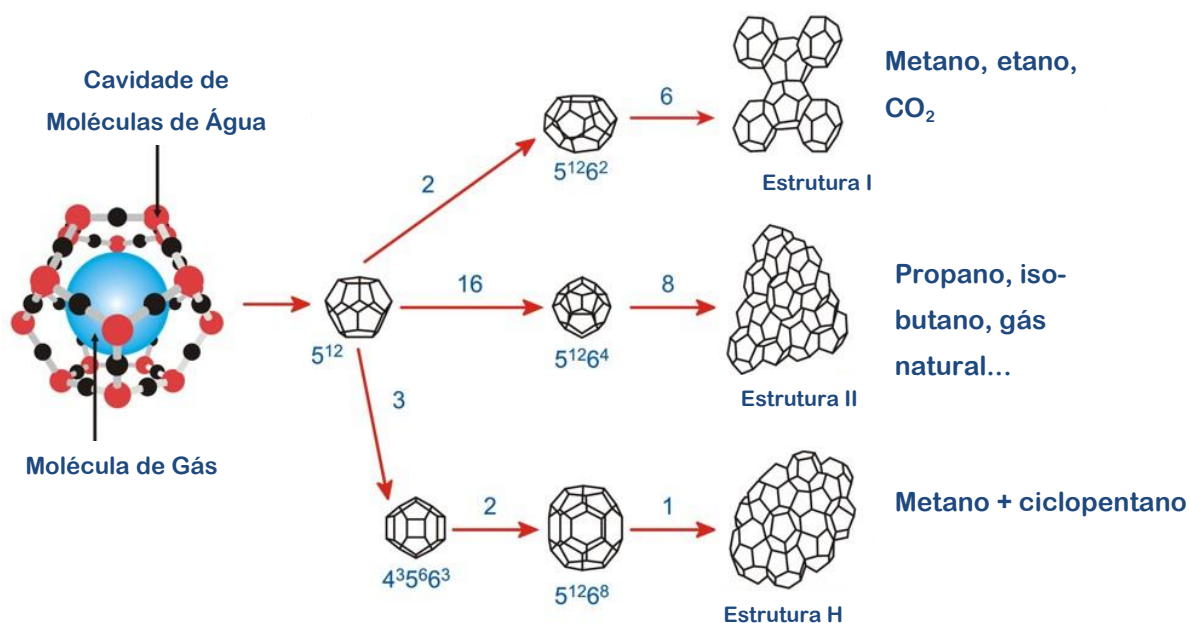
Em um hidrato, as moléculas de água formam uma estrutura tridimensional, semelhante a uma gaiola, onde ocorre o aprisionamento de uma molécula, que é responsável pela estabilização da estrutura do hidrato.

A Figura 7, junto à Figura 8, ilustram a estrutura de um hidrato de gás, mostrando como a molécula se ajusta dentro da cavidade e como os agrupamentos das cavidades ficam aglomerados a fim de formarem uma estrutura de hidrato. Exemplos de gases que formam hidratos, como já citado anteriormente, incluem metano, etano, propano, butano, dióxido de carbono e ácido sulfídrico - componentes comuns do gás natural.



**Figura 7: Estrutura e tipo de cavidade do hidrato de metano.**

**Fonte: Farag et al., 2011.**



**Figura 8: Três unidades de cristais de hidratos e as cavidades constituintes**

Fonte: adaptado de Institute of Petroleum Engineering, 2013.

A Tabela 1 apresenta um resumo de informações sobre os tipos e tamanhos das diferentes cavidades encontradas nos hidratos de gás natural. Moléculas pequenas como metano e propano formam estruturas do tipo I, enquanto que moléculas maiores como propano e iso-butano formam estruturas do tipo II. Até moléculas grandes como isopentano e neo-hexano formam hidratos do tipo H na presença de uma molécula auxiliar, por exemplo gás metano (SLOAN, 1998).

Tabela 1: Propriedades das estruturas I, II e H.

Propriedades	Estrutura I		Estrutura II		Estrutura H		
	Pequena	Grande	Pequena	Grande	Pequena	Média	Grande
Tamanho de Cavidade							
Tipo de cavidade	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Raio Médio (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	3,91	3,91
Variação % do Raio	3,4	14,4	5,5	1,73	Não Disponíveis		
Cavidades / Célula unitária	2	6	16	8	3	2	1
Moléculas de água / célula unitária	46		136		34		
Tipo de Cristal	Cúbico		Cúbico		Hexagonal		

Fonte: Adaptado de Subramanian, Kini e Sloan Jr (2000) e Baptista (2007).

O dodecaedro pentagonal ( $5^{12}$ ) apresenta um raio médio de 3,95 Å quando presente na estrutura I, e de 3,91 Å na estrutura II. Através de análise cristalográfica mostrou-se que moléculas de argônio (3,83 Å) e de kriptônio (4,04 Å) estabilizam a cavidade  $5^{12}$  da estrutura II. Posteriormente, determinou-se que nitrogênio e oxigênio também estabilizam a cavidade  $5^{12}$  da estrutura II. Por sua vez, metano (4,36 Å) e sulfeto de hidrogênio (4,58 Å) são moléculas ocupantes das cavidades  $5^{12}$  da estrutura I. Hélio, hidrogênio e neônio não são capazes de formar hidratos, pois devido ao reduzido diâmetro (menor que 3 Å), não estabilizam nenhuma cavidade (BAPTISTA, 2007).

A cavidade  $5^{12}6^2$  é denominada “tetradecaedro”. Essa cavidade apresenta doze faces pentagonais e duas faces hexagonais diametralmente opostas, com um raio médio de 4,33 Å.

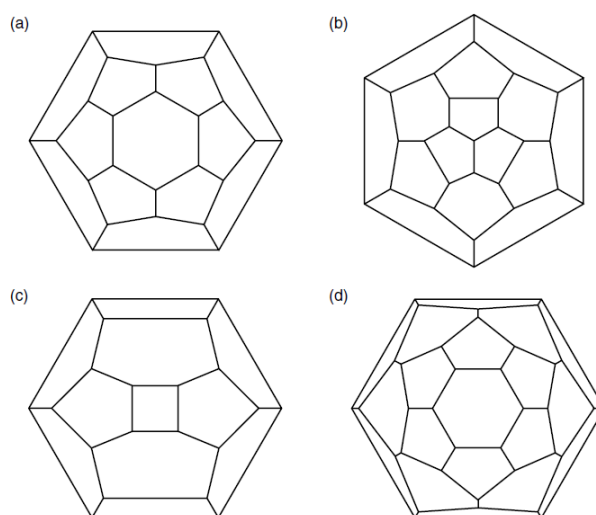
A cavidade  $5^{12}6^4$  é denominada “hexadecaedro”. Essa cavidade possui quatro faces hexagonais simetricamente distribuídas, e doze faces pentagonais. Dentre todas as cavidades, essa é a que possui a geometria mais próxima a uma esfera, e seu raio médio é de 4,73 Å.



A cavidade  $4^35^66^3$  é denominada “dodecaedro irregular”. A geometria dessa cavidade é notável devido à presença de três faces quadradas e três faces hexagonais, as quais apresentam um elevado nível de tensão nas pontes de hidrogênio. De acordo com estimativas, o raio médio dessa cavidade é de 4,06 Å.

Finalmente, a maior de todas as cavidades, o “icosaedro” ( $5^{12}6^8$ ). Essa estrutura possui doze faces pentagonais e oito faces hexagonais, e seu raio médio é de 5,71 Å (SLOAN e KOH, 2007).

A Figura 9 ilustra a geometria das cavidades tetradecaedro, hexadecaedro, dodecaedro irregular e icosaedro.

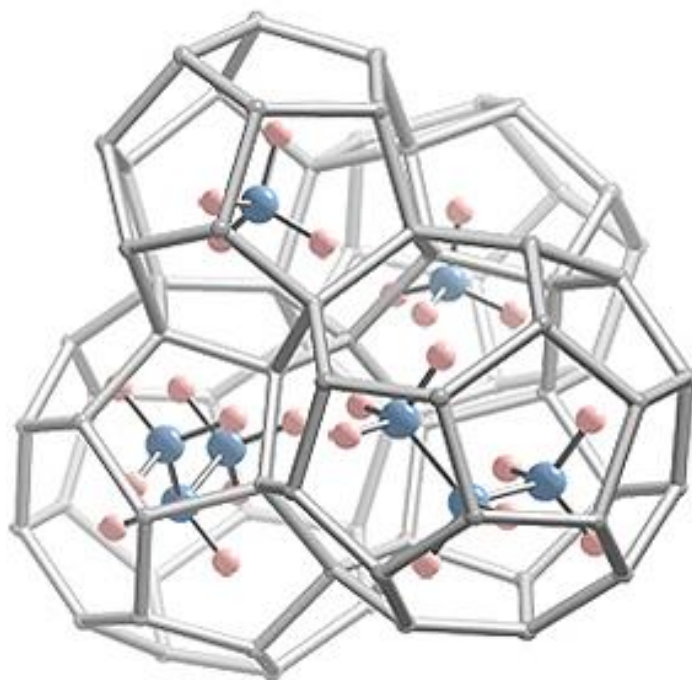


**Figura 9: (a) Tetradecaedro ( $5^{12}6^2$ ), (b) Hexadecaedro ( $5^{12}6^4$ ), (c) Dodecaedro irregular ( $4^35^66^3$ ), (d) Icosaedro ( $5^{12}6^8$ ).**

Duas características importantes devem ser observadas nas cavidades  $4^35^66^3$  e  $5^{12}6^8$ . A primeira é a elevada tensão existente nas pontes de hidrogênio, devido ao maior número de faces quadradas e hexagonais. A segunda é o desvio de esfericidade – a não esfericidade causa uma tensão angular significativa, desestabilizando a molécula - que essas cavidades apresentam, quando comparadas ao dodecaedro pentagonal (BAPTISTA, 2007).

A fração de ângulos tensionados em cada uma das cinco cavidades pode ser estimada considerando que os ângulos formados pelas estruturas pentagonais estão livres de tensões em relação ao ângulo H-O-H na molécula de água ( $104,5^\circ$ ). Considera-se também que os ângulos existentes nas estruturas cúbicas e hexagonais estão sujeitos ao mesmo nível de tensões (desvio angular de  $15^\circ$ ). A fração de ângulos tensionados cresce na ordem:  $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$ ,  $5^{12}6^4$ ,  $5^{12}6^8$  e  $4^35^66^3$  (0%, 16,7%, 28,6%, 44,4% e 50% respectivamente). Nota-se que as duas últimas cavidades, possuem praticamente a metade de seus ângulos sob tensão. Essas tensões podem implicar em uma lenta cinética de formação (BAPTISTA, 2007).

A Figura 10 mostra um exemplo de um cristal de hidrato em que aparecem duas cavidades contendo propano e duas cavidades contendo metano. É possível observar também o tamanho relativo entre uma cavidade pequena ( $5^{12}$ ) e uma cavidade grande ( $5^{12}6^4$ ).

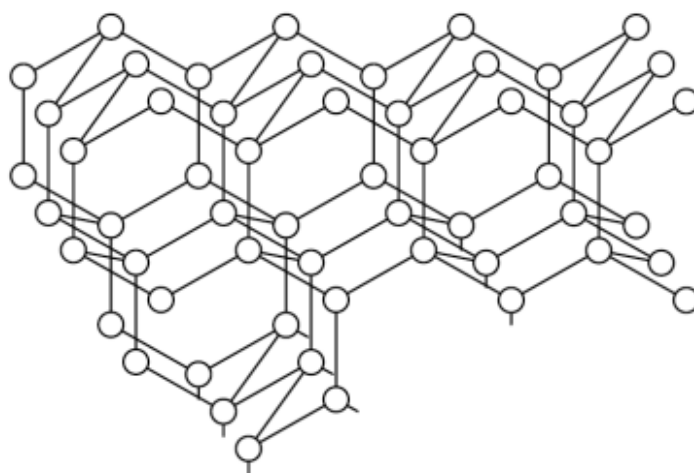


**Figura 10: Exemplo de estrutura II com metano e propano como moléculas ocluídas nas cavidades  $5^{12}$  e  $5^{12}6^4$ , respectivamente.**

**Fonte: Janda Lab.**

### 2.1.2 Estruturas Moleculares e Semelhança com o Gelo

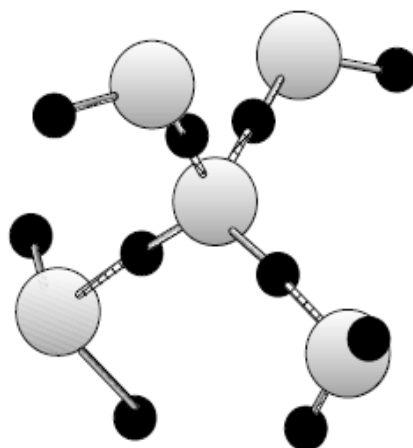
A estrutura básica do cristal é a água e é conhecida como gelo Ih (“*hexagonal ice*”). A Figura 11 apresenta um esquema do tipo de conformação do cristal de água, onde os círculos representam as moléculas de água e as linhas representam as ligações de hidrogênio intermoleculares. Pode-se observar que cada molécula de água se liga a outras quatro e o ângulo de conformação é o mais estável possível ( $109,5^\circ$ ), pois é o mais próximo possível daquele encontrado na molécula de água ( $104,5^\circ$ ) (SLOAN, 2007).



**Figura 11: Estrutura básica do cristal de gelo Ih.**

**Fonte: Sloan, 2007.**

Para estabilizar a molécula, os átomos presentes compartilham seus elétrons e conferem à molécula a conformação aproximada de um tetraedro, observada na Figura 12.



**Figura 12: Detalhe da conformação tetraédrica e das ligações intermoleculares no cristal de gelo.**

**Fonte: Sloan, 2007.**

### **2.1.3 Características da Molécula Ocluída**

O outro tipo de classificação de hidratos é em relação a molécula ocluída. Essa classificação é uma função de dois fatores: (1) a natureza química da molécula ocluída e (2) o tamanho e a forma (em especial na sH) da cavidade. O tamanho da molécula ocluída está diretamente relacionado ao número de hidratação e, na maioria dos casos, ao seu valor não estequiométrico - valor não estequiométrico está relacionado à variação da composição do cristal (SLOAN e KOH, 2007).

As moléculas ocluídas não devem conter grupos formadores de pontes de hidrogênio fortes, nem um grande número de grupos formadores de pontes de hidrogênio de força moderada, porque podem interagir com a gaiola dificultando sua estabilidade. Como os componentes do gás natural não são formadores de pontes de hidrogênio suas estruturas químicas não são um fator limitante. A maioria dos componentes do gás natural que formam hidratos são hidrofóbicos exceto o dióxido de carbono e o gás sulfídrico, que apresentam certa solubilidade em água.

Um parâmetro importante para se determinar a estrutura que será formada é a razão entre os diâmetros da molécula ocluída e da cavidade. A

Tabela 2 mostra essas razões entre alguns componentes de interesse e cada uma das cavidades das estruturas I e II. As razões diametrais acompanhadas pelo símbolo “ $\bar{3}$ ” correspondem às cavidades que formam um “hidrato simples” com o elemento em questão.

Se a razão diametral entre a molécula e a cavidade pequena da estrutura é menor que 0,76 as forças moleculares existentes devido à presença da molécula ocluída não são suficientes para estabilizar a cavidade. Para valores superiores a 1,0, a molécula não é mais capaz de caber no interior da cavidade sem causar distorções na estrutura (SLOAN e KOH, 2007).

**Tabela 2: Razões diametrais entre molécula ocluída e cavidade para as estruturas I e II.**

Molécula	Diâmetro (Å)	Diâmetro da Molécula / Diâmetro da Cavidade			
		Estrutura I		Estrutura II	
		$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$
$O_2$	4,2	0,824	0,717	0,837 $\bar{3}$	0,631 $\bar{3}$
$CH_4$	4,36	0,855 $\bar{3}$	0,744 $\bar{3}$	0,868	0,655
$CO_2$	5,12	1,00	0,834 $\bar{3}$	1,02	0,769
$C_2H_6$	5,5	1,08	0,939 $\bar{3}$	1,10	0,826
$C_3H_8$	6,28	1,23	1,07	1,25	0,943 $\bar{3}$

Fonte: Adaptado de Sloan e Koh, 2007.

Nota-se que dentre os componentes do gás natural os capazes de formar hidratos simples são metano, etano e dióxido de carbono os quais são formadores de estrutura I. Por outro lado, propano é formador de estrutura II.

É interessante notar que gás metano sempre ocupa as cavidades pequenas da estrutura I ao invés de ocupar as cavidades da estrutura II, mesmo sendo pequena a diferença entre as razões diametrais. Para a cavidade  $5^{12}$  da estrutura I, a razão é de 0,86, enquanto que para essa mesma cavidade na estrutura II a razão é de 0,87. Sugeriu-se que esse fato deve-se a estabilidade adicional ganha pela estrutura I devido à ocupação das cavidades  $5^{12}6^2$ . No entanto, para componentes menores forma-se a estrutura II, devido à

maior quantidade de cavidades  $5^{12}$  por unidade de volume (SLOAN e KOH, 2007).

As propriedades termodinâmicas dos hidratos podem ser afetadas consideravelmente com pequenas alterações na composição do gás. De acordo com dados da literatura, hidratos formados a partir de água líquida e gás metano puro (100%  $\text{CH}_4$ ) têm uma pressão de dissociação de 5,35 MPa a uma temperatura de 280,4 K. Já se for adicionado 1% de propano, essa pressão cai para 3,12 MPa (SLOAN, 2007).

Essa diferença deve-se ao fato da adição de propano causar uma mudança da estrutura I para estrutura II. A mudança estrutural pode ser entendida analisando-se os dados de razões entre diâmetros.

Metano puro estabiliza somente a estrutura I, devido à estabilidade adicional gerada pela ocupação das cavidades  $5^{12}6^2$ . Porém, tendo em vista que propano só pode caber nas cavidades  $5^{12}6^4$  e que o metano pode estabilizar a cavidade  $5^{12}$  de qualquer uma das duas estruturas, a formação de estrutura II fica favorecida. Assim, com a mudança da estrutura cristalina, é razoável que haja mudanças nas propriedades termodinâmicas (SLOAN, 2007).

## 2.2 FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Segundo Farag *et al.* (2011) a formação de um hidrato requer, necessariamente, as três condições seguintes:

- (i) A redução da temperatura do gás.
- (ii) A elevação de pressão de gás.
- (iii) A composição do gás natural (fase água referente à cavidade e fase hidrocarboneto referente à molécula ocluída) e uma quantidade suficiente de água.

Esta questão é dependente do tempo que engloba, de maneira geral, os fenômenos de nucleação, crescimento e dissociação. Dois pontos destes

fenômenos dos hidratos são essenciais para a área industrial e da pesquisa: identificar quando ocorre a nucleação dos hidratos e uma vez nucleado, quão rápido o hidrato irá crescer ou dissociar.

Os dois primeiros métodos para a determinação teórica de curvas de equilíbrio foram desenvolvidos na década de 40. O primeiro foi desenvolvido por Katz (1945) (citado por Sloan, 1998 e Baptista, 2007) e é conhecido como “método da massa relativa” (*gas gravity method*). O segundo método mais conhecido como “método dos coeficientes de distribuição”, foi criado por Wilcox, Carson e Katz (1941) e finalizado por Carson e Katz (1942). Já para a determinação experimental, de maneira geral, são utilizados aparatos experimentais que isolem a fase água e a fase hidrocarboneto – em suas determinadas proporções - do meio externo e permitam o ajuste das condições de temperatura e pressão adequadas para atingir o equilíbrio das fases, a fim de construir os diagramas de fases.

Para ilustrar a nucleação e o crescimento do hidrato, a Figura 13a mostra como ocorre o consumo de gás em função do tempo para um sistema operando a pressão e temperatura constantes e sob agitação. A taxa de consumo do gás é a taxa de formação de hidrato a qual pode ser controlada cineticamente ou através de transferência de calor/massa. O tempo de indução (indicado na Figura 13a com o número 1) é definido, na prática, como o tempo decorrido até o aparecimento de um volume detectável na fase hidrato ou até o consumo de um detectável número de mols de gás. A região 2 indica o período em que ocorre o rápido crescimento do hidrato. À medida que a água é consumida, ocorre a redução na taxa do consumo do gás (pontos 3 e 4). A dissociação do hidrato não é mostrada nesse gráfico.

A Figura 13b, representa a formação e a dissociação de um hidrato de metano em função da temperatura e pressão. Nesse caso, o volume é constante e a temperatura muda ao longo do tempo. Essa curva foi obtida utilizando uma célula contendo água e gás metano. Em resumo, observa-se no segmento AB o período de indução, no segmento BC o período de crescimento e, no trecho CA, a dissociação dos cristais de hidratos.

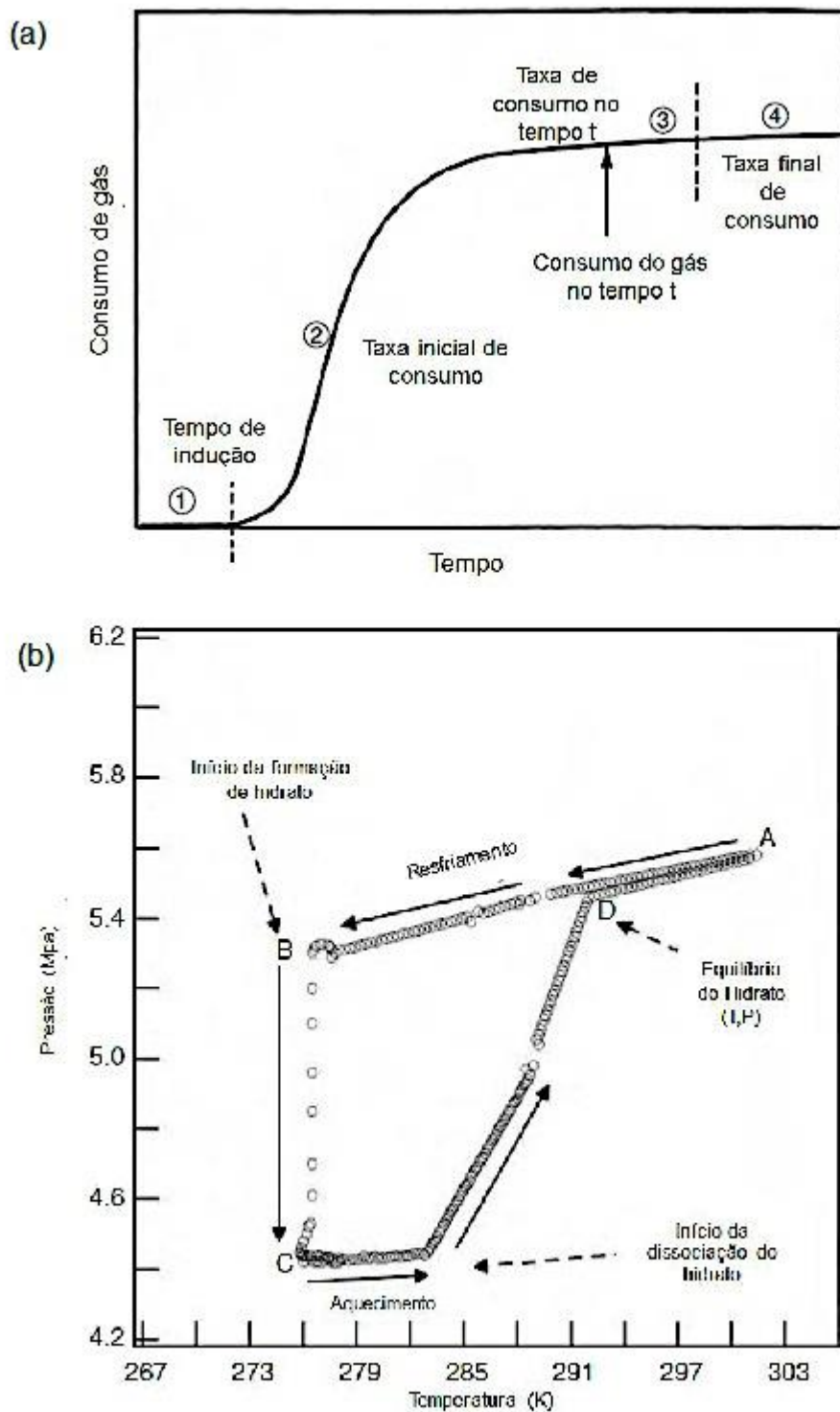


Figura 13: (a) Consumo de Gás x Tempo de Formação de Hidrato; (b) Temperatura e pressão para formação de hidrato de metano.

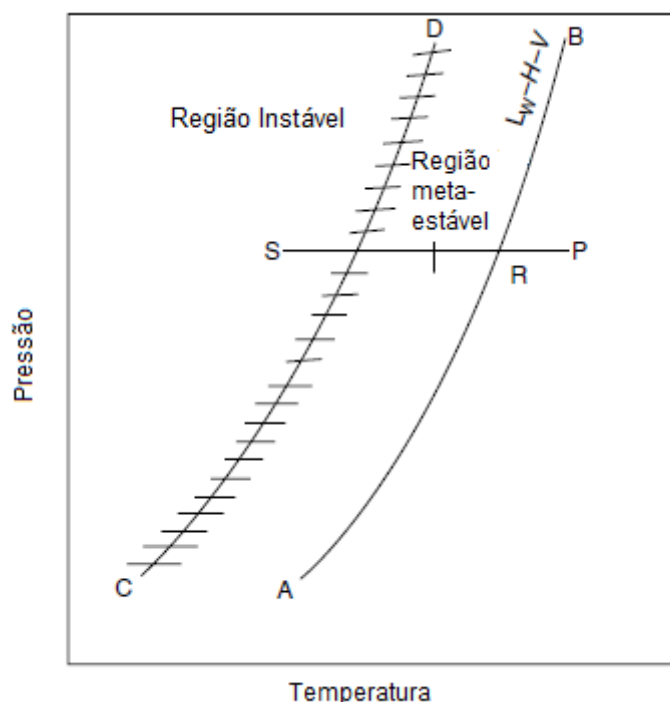
Fonte: Adaptado de Sloan, 2007



### 2.2.1 Nucleação de Hidratos

Nucleação de hidratos e processos de crescimento podem ter analogias com o processo de cristalização, por exemplo, precipitação de sal em uma solução (SLOAN, 2007). Este fenômeno de precipitação de sal tende a ocorrer quando há supersaturação, ou seja, uma força motriz que favorece a formação de cristais. A partir do momento em que a supersaturação é ultrapassada o sistema atinge o equilíbrio e a cristalização termina.

A Figura 14 apresenta uma curva de cristalização. A curva AB representa a curva de equilíbrio e a curva CD a de limite de supersaturação. Tendo em vista que a solução está superaquecida de um valor de R a P, no ponto P não irá caracterizar o crescimento e nem a nucleação de cristais. Ao chegar à região metaestável, seja por redução de temperatura ou por aumento da concentração, a formação de núcleos pode ou não ocorrer. O ponto Q se encontra entre o ponto R e o segmento CD e caracteriza o ponto de metaestabilidade, o qual indica a capacidade de um estado de não equilíbrio persistir por um longo período de tempo. À esquerda da linha CD no gráfico, a nucleação ocorrerá devido à forte força motriz.



**Figura 14: Formação de cristal de hidrato com relação as linhas de equilíbrio (AB) e a linha spinodal (CD).**

**Fonte: Sloan, 2007.**

Através de simulação da dinâmica molecular (MD) pode-se inferir que a formação inicial de hidrato de metano ocorre preferencialmente próxima a interface metano-água onde há um gradiente de concentração significativo (SLOAN, 2007).

A formação de hidratos ocorre usualmente na interface vapor-líquido (ou com um filme fino localizado na interface vapor-líquido) não somente devido à baixa energia de Gibbs da interface de nucleação, mas também porque a interface é um local onde é exigida uma concentração alta de cavidades e moléculas que podem ser ocluídas. A composição da molécula que será ocluída pode ser até 0,15 em fração molar, com a água como restante. No entanto a fração molar da água na fase hidrocarboneto é normalmente inferior a 0,05 e a fração molar de hidrocarbonetos na fase aquosa nunca é maior que 0,001 (SLOAN, 2007).

### 2.2.2 Crescimento e Dissociação de Hidratos

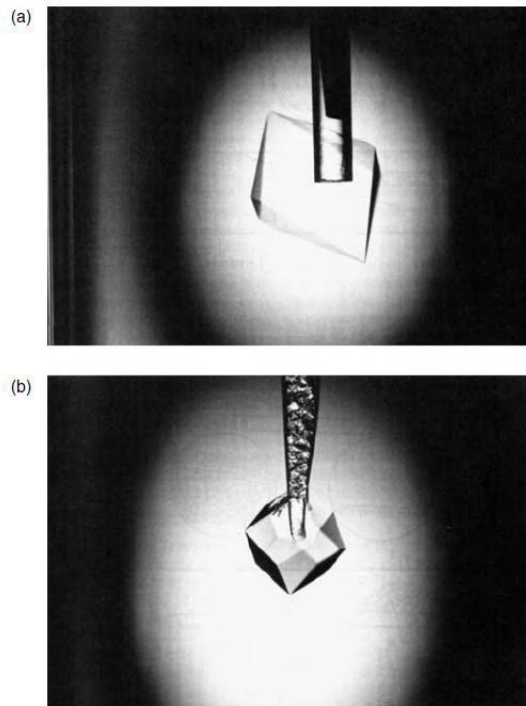
Durante o processo de crescimento, as transferências de calor e de massa possuem grande importância. Além disso, como a formação de hidratos é exotérmica, ou seja, há liberação de energia durante o fenômeno, pode controlar o crescimento dos hidratos.

Em nível molecular, o crescimento dos cristais de hidratos pode ser considerado uma combinação de três fatores: a cinética de crescimento de cristais na superfície do hidrato, a transferência de massa de componentes para a superfície do cristal em crescimento, e a transferência de calor da reação exotérmica de formação de hidratos distantes da superfície do cristal em crescimento.

Este fenômeno ocorre de modo que uma molécula que se encontra ocluída em um agrupamento temporário de água é direcionada para a superfície do cristal em crescimento, como este cristal exerce um campo de força sobre o fluido, o agrupamento adere-se a superfície. Uma vez adsorvido e de modo que o campo de força seja perpendicular à superfície, o agrupamento pode se propagar em apenas duas dimensões. Em seguida, o agrupamento libera uma molécula de solvente e pode se mover em apenas uma dimensão ao longo desta etapa. Por fim, o agrupamento é adsorvido no sítio de torção – local em que ocorre o aprisionamento da molécula - e passa a ser imobilizado nas três dimensões.

Todas estas etapas de formação de um hidrato exigem tempo, isto resulta em uma taxa de clusters que são incorporadas à superfície do cristal em crescimento, a qual é chamada de cinética de crescimento do cristal (SLOAN e KOH, 2007).

Em escala real, a Figura 15 exemplifica um hidrato simples nas estruturas I e II.

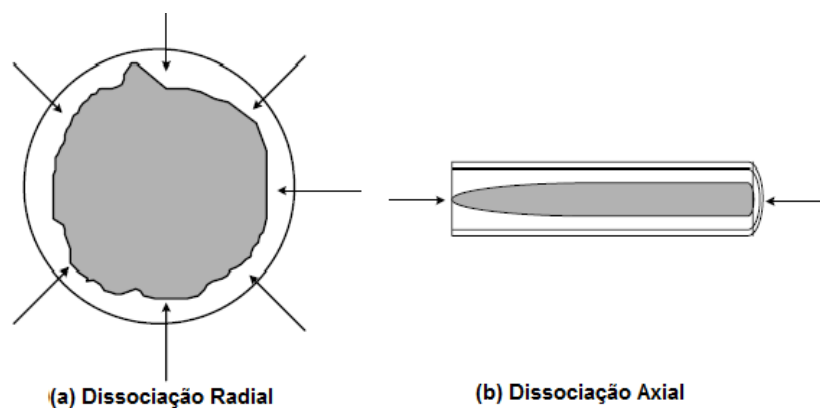


**Figura 15: Fotografia do cristal de hidrato simples de (a) tetrahidrofurano (II) (b) oxido etileno (I).**

**Fonte: Sloan e Koh, 2007.**

Estudos de crescimento em uma interface planar mostram que o filme de hidrato cresce lateralmente através de toda a interface. Ao longo do tempo, a camada de hidrato engrossa até uma espessura máxima, que depende do grau de sub-resfriamento – condição em que a temperatura da substância encontra-se mais fria do que a temperatura de saturação.

A imagem conceitual moderna de dissociação de um hidrato em um duto normalmente envolve a dissociação de hidrato radial ao invés do axial, conforme mostra a Figura 16.



**Figura 16: Ilustração da dissociação radial (a) comparado com a dissociação axial (b).**

**Fonte: Sloan e Koh, 2007.**

A natureza radial da dissociação é um fenômeno particularmente físico, uma vez que este leva à dissociação significativamente mais rápida do que a dissociação axial. Isto porque as dimensões radiais são sempre menores que as dimensões axiais e a superfície de transferência de calor radial é maior quando comparada a área superficial radial (SLOAN, 2007).

Uma vez compreendido este capítulo, o seguinte tratará da realização experimental realizada na célula de equilíbrio de fases com gás metano.

### 2.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para a obtenção teórica das curvas de equilíbrio é necessário utilizar modelagem matemática, a qual foi adaptada por Rossi (1990), com base no trabalho de Parrish e Prausnitz (1972), citado por Baptista (2007).

Neste capítulo, será apresentada uma introdução à modelagem matemática, utilizada como base para o entendimento e desenvolvimento do trabalho experimental, objetivo principal do presente trabalho.

### 2.3.1 Descrição e Equacionamento do Sistema

A água é a parte majoritária na base molecular da estrutura cristalina do hidrato e, portanto, a presença de água no sistema é uma condição obrigatória para que ocorra a formação do cristal de hidrato.

A parcela de água que dará origem ao retículo cristalino pode estar na forma sólida, líquida ou gasosa e não precisa ser necessariamente pura, ou seja, pode ter outras substâncias dissolvidas. Esta fase aquosa do sistema, para fins de desenvolvimento matemático, será denominada fase  $\alpha$ .

A fase que contém a molécula estabilizadora, a qual dá a característica do hidrato, pode estar na forma líquida ou gasosa. Deste modo, esta fase será denominada a seguir como fase  $G$ .

Como o foco do presente trabalho são as condições de equilíbrio de pressão e temperatura para água líquida, gás natural e hidrato, para fins de nomenclatura, a fase hidrato será denominada como fase  $H$ . Matematicamente, o equilíbrio termodinâmico entre as partes é dado através da igualdade entre os potenciais químicos da água na fase  $\alpha$  e na fase  $H$ , como mostrado na Equação (1).

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^H \quad (1)$$

O potencial químico indica a tendência de uma substância em mudar de fase, a medida que diminui o potencial químico, portanto, haverá migração de água da fase líquida para a fase hidrato enquanto o potencial químico da água na fase  $\alpha$  for maior que da fase  $H$ .

Para o entendimento, o objetivo é desenvolver a Equação (1) em função de algumas variáveis como pressão, temperatura, composição da fase líquida e composição da fase gasosa.

O primeiro passo é definir o potencial químico da água na fase  $\alpha$ , para isso usou-se como referência a definição de Praunitz, Linchtenthaler e Azevedo (1999).

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^0 + RT \ln \left( \frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) \quad (2)$$

onde  $\mu_w^0$  é o potencial químico da água pura, a temperatura e pressão quaisquer,  $f_w^\alpha$  é a fugacidade da água na fase  $\alpha$  e  $f_w^0$  é a fugacidade da água pura a pressão e temperatura quaisquer. Deste modo, tem-se:

$$\mu_w^0 = \mu_w^0(T, P, x_w = 1) \quad (3)$$

$$f_w^0 = f_w^0(T, P, x_w = 1) \quad (4)$$

O potencial químico da água na fase hidrato é equacionado via termodinâmica estatística segundo van der Waals e Platteeuw (1959) da seguinte forma:

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_i \nu_i \ln \left( 1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (5)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura,  $\nu_i$  é o número de cavidades do tipo  $i$  por molécula de água,  $Y_{ki}$  é a probabilidade de uma molécula  $k$  ser aprisionada em uma cavidade  $i$ .

Retomando a igualdade de potenciais químicos da equação (1), tem-se:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^H$$

$$\mu_w^0 + RT \ln \left( \frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) = \mu_w^\beta + RT \sum_i \nu_i \ln \left( 1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (6)$$

Rearranjando para

$$\mu_w^\beta - \mu_w^0 = RT \ln \left( \frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) - RT \sum_i \nu_i \ln \left( 1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (7)$$

Como o potencial químico é uma grandeza que não possui um significado físico direto, procura-se expressá-lo em função de variáveis mensuráveis. Deste modo, utiliza-se da equação de Gibbs-Duhem:

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP \quad (8)$$

Integrando a equação (8), aplicando à fase  $\beta$  e à água pura, subtraindo a segunda da primeira e dividindo por  $RT$ , chega-se a seguinte expressão:

$$\int_{\frac{(\mu^\beta - \mu^0)}{RT}(T_0, P_0)}^{\frac{(\mu^\beta - \mu^0)}{RT}(T, P)} d \frac{(\mu_i^\beta - \mu_i^0)}{RT} = - \int_{T_0}^T \frac{(S_i^\beta - S_i^0)}{RT} dT + \int_{P_0}^P \frac{(V_i^\beta - V_i^0)}{RT} dP \quad (9)$$

ou:

$$\frac{(\mu_i^\beta - \mu_i^0)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{(S_i^\beta - S_i^0)}{RT} dT + \int_{P_0}^P \frac{(V_i^\beta - V_i^0)}{RT} dP \quad (10)$$

aplicando a equação (10) para a água:

$$\frac{(\mu_w^\beta - \mu_w^0)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{(S_w^\beta - S_w^0)}{RT} dT + \int_{P_0}^P \frac{(V_w^\beta - V_w^0)}{RT} dP \quad (11)$$

Dividindo a equação (7) por  $RT$  e substituindo na equação (11), chega-se a expressão:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{(S_w^\beta - S_w^0)}{RT} dT + \int_{P_0}^P \frac{(V_w^\beta - V_w^0)}{RT} dP = \ln \left( \frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) - \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (12)$$

Para continuar com o cálculo, os termos de entropia e volume precisam ser modelados, uma vez que se pode determinar as temperaturas e pressões de equilíbrio. Para tanto, utilizando-se a Primeira e a Segunda Lei da Termodinâmica, o segundo termo da Equação (12) pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\int_{T_0}^T \frac{(S_w^\beta - S_w^0)}{RT} dT = \int_{T_0}^T \frac{(\Delta H)}{RT^2} dT = \int_{T_0}^T \frac{(\Delta H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT)}{RT^2} dT \quad (13)$$



A variação do volume molar em função da pressão entre a água pura e a água na fase metaestável  $\beta$  é desprezível, uma vez que a água encontra-se condensada. Deste modo, o terceiro termo da equação (12) pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\int_{P_0}^P \frac{(V_w^\beta - V_w^0)}{RT} dP = \frac{\Delta V_0}{R\bar{T}} (P - P_0) \quad (14)$$

sendo a temperatura média igual a

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

Substituindo as equações (13) e (14) na equação (12), tem-se:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{(\Delta H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT)}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_0}{R\bar{T}} (P - P_0) = \ln\left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0}\right) - \sum_i \nu_i \ln\left(1 - \sum_k Y_{ki}\right) \quad (16)$$

Para esta equação, segundo Munck et al. pode-se realizar a seguinte simplificação, sem perda de generalidade:

$$\int_{T_0}^T C_p dT = \Delta C_p (T - T_0) \quad (17)$$

É conveniente também expressar o primeiro termo do lado direito, na equação (16) em termos da atividade da água, de modo que:

$$\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} = a_w^\alpha \quad (18)$$

Desta forma, substituindo as equações (17) e (18) na equação (16), chega-se à seguinte equação final:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{[\Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0)]}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_0}{R\bar{T}} (P - P_0) = \ln(a_w^\alpha) - \sum_i \nu_i \ln\left(1 - \sum_k Y_{ki}\right) \quad (19)$$

onde  $\Delta\mu_0$  ,  $\Delta H_0$  ,  $\Delta V_0$  e  $\Delta C_p$  são as diferenças de potenciais químicos, de entalpias molares, de volumes molares e de calores específicos entre a água presente no retículo cristalino não ocupado, em um estado de agregação puro

e a 273,15K. Estas grandezas são conhecidas e determinadas via análise cristalográfica, e são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3: Propriedades cristalográficas dos hidratos.**

<b>Propriedade</b>	<b>Estrutura I</b>	<b>Estrutura II</b>	<b>Unidade</b>
$\Delta\mu_0(s)$	-	-	<i>J/mol</i>
$\Delta\mu_0(l)$	1264,41	883,41	<i>J/mol</i>
$\Delta h_0(s)$	1151,37	808,05	<i>J/mol</i>
$\Delta h_0(l)$	-4858	-5201	<i>J/mol</i>
$\Delta v_0(s)$	3,0	3,4	<i>cm<sup>3</sup>/mol</i>
$\Delta v_0(l)$	4,6	5,0	<i>cm<sup>3</sup>/mol</i>
$\Delta c_p(s)$	-	-	<i>J / mol.K</i>
$\Delta c_p(l)$	39,16	39,16	<i>J / mol.K</i>

Fonte: adaptado de Parrish e Prausnitz (1972) e Rossi (1990).

A Equação (19) é resolvida a fim de se obter as condições de estado para a formação de hidratos na presença de gás natural. Porém, para se obter pressão em função da temperatura é necessário resolver esta equação de modo iterativo.

Uma vez compreendido este capítulo, o seguinte tratará da realização experimental realizada na célula de equilíbrio de fases com gás metano.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Equilíbrio de fases representa uma das mais importantes propriedades que os hidratos podem apresentar (SLOAN, 2007). Conhecer o comportamento de fases é fundamental para a garantia de escoamento nas linhas de óleo e gás, pois é possível identificar as faixas de operação adequadas que evitam a formação de plugues de hidratos nas tubulações.

A metodologia utilizada para obter o equilíbrio de fases dos hidratos foi baseada no método estático, ou seja, em um sistema fechado, observando o comportamento de uma mistura de composição conhecida variando apenas a temperatura do sistema. Portanto, para a realização experimental, foi utilizada uma célula de equilíbrio de fases, localizada no Laboratório de Ciências Térmicas (LACIT) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Sede Central.

Para isto, utilizou-se uma célula de equilíbrio de fases de alta pressão, com janela de safira para visualização do interior. Nesta célula foi colocado um volume conhecido de água e, em seguida, esta foi pressurizada com gás, a fim de obter as condições de equilíbrio de fases do hidrato (P,T). A Figura 13b – Seção 2.2 – ilustra a formação e dissociação experimental esperada de um hidrato de metano em função da temperatura e da pressão, – esperada na realização do experimento do presente trabalho – neste caso o volume é constante e a temperatura muda durante o experimento (SLOAN, 2007).

#### 3.1 APARATO EXPERIMENTAL

O sistema utilizado permite a medida dos pontos de equilíbrio de fases de hidrato e assim construir a curva de equilíbrio. Este sistema é composto por tubulações, válvulas de controle, transdutor de pressão, sensores de temperatura e uma célula de volume útil de 31 mL com duas janelas de safira, sendo uma delas para observação e outra para iluminação. Todos estes

dispositivos suportam pressões de até 30 MPa e temperatura de 393K. A Figura 17 ilustra um esquemático do módulo.

Na Figura 17 é possível ver a interação entre todas as partes que compõe o módulo. O cilindro que contém metano ( $\text{CH}_4$ ) está ligado ao sistema através válvula **V-01** (Autoclave Engineers, 15P4081) que permite o fluxo de  $\text{CH}_4$  do cilindro para a Bomba de Seringa (Teledyne ISCO 260D), a qual possui cilindro interno de 266 mL e pressão de trabalho de até 500 bar. O cilindro da bomba é encamisado, permitindo manter a temperatura do reservatório em um valor fixo determinado com auxílio de um Banho Termostático de Recirculação (Banho Ultratermostático, JULABO, EH (v2)), utilizado para a manutenção da temperatura do sistema como um todo, passando pelo cilindro da bomba e circulando pela Camisa de Circulação, confeccionada em aço inox.

Ao centro da Camisa de Circulação encontra-se a Célula de Equilíbrio, a qual consiste em um cilindro de aço inox 316, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula contém duas entradas superiores: uma para conexão com o termorresistor – do inglês, RTD – (Salvia PT100), e outra com acesso ao Cilindro de Metano através da válvula de alimentação (**V-03**); Há uma entrada lateral onde é fixada a Janela de Safira Lateral e uma entrada para a Janela de Safira Frontal, onde foi posicionada a câmera.

As janelas Frontal e Lateral são as duas janelas de safira, com dimensões respectivas de diâmetro = 25,4 mm e espessura = 9,52 mm para visualização do interior da célula e diâmetro = 15,87 mm e espessura = 4,76 mm para a entrada de luz. A vedação das janelas foi feita com anéis de nylon, mais resistentes, garantindo a eficiência da vedação.

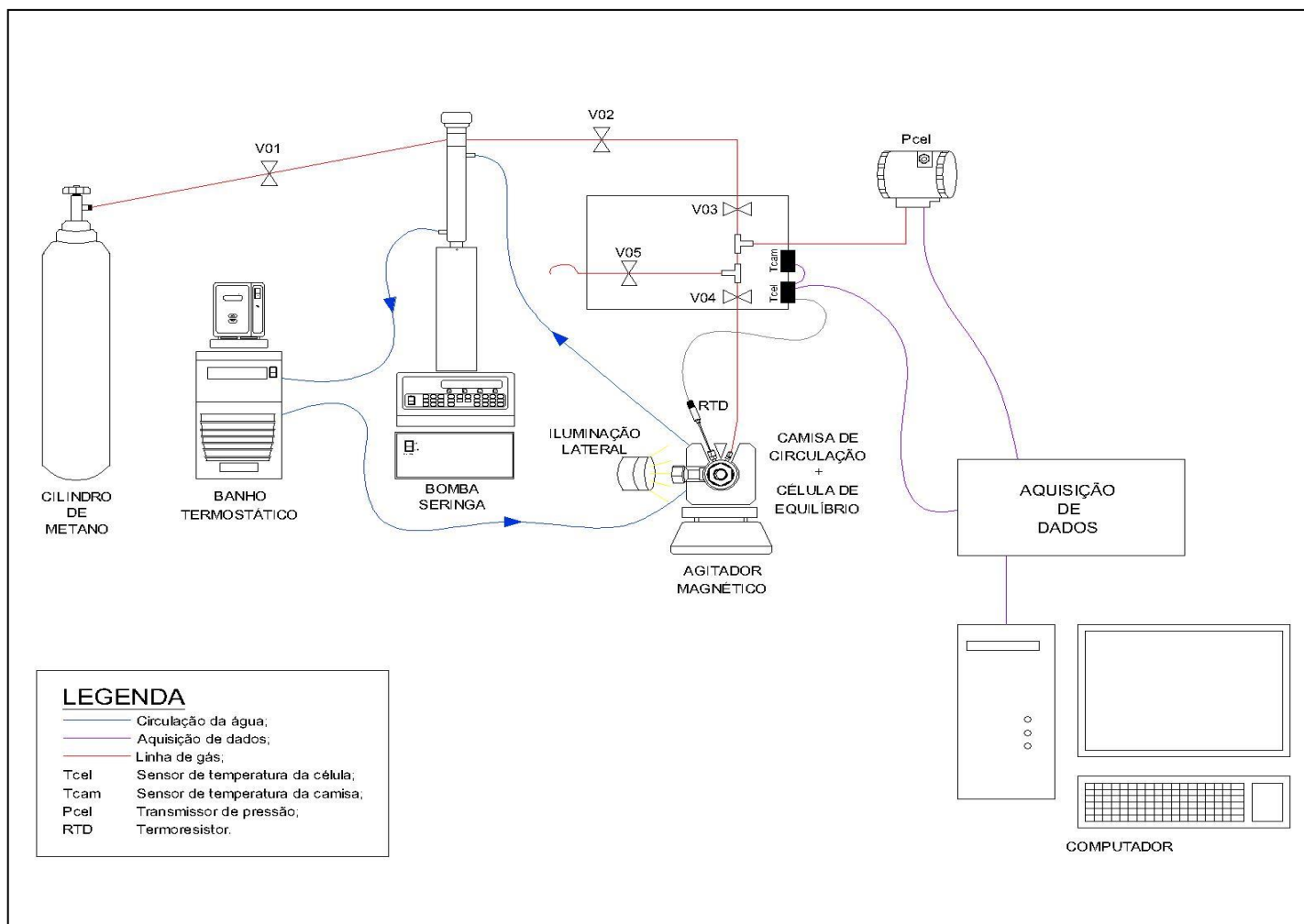


Figura 17: Esquemático do módulo de formação de hidratos de metano.

As válvulas são do tipo agulha e estão conectadas entre si por conexões em aço inoxidável de diâmetro 1/8 de polegada – com exceção da conexão ao transmissor de pressão que é igual a 1/16 de polegada. **V-02** (Autoclave Engineers MVE1001) é a válvula de entrada para o módulo, a qual permite a entrada do gás da bomba para o módulo. **V-04** (Autoclave Engineers MVE1001) é a válvula que isola a célula, que permite a alimentação do gás para a célula. **V-05** é a válvula de purga (HIP, 15-AF1), usada para descarga do sistema e despressurização da célula.

Os valores de pressão são coletados por um sistema de aquisição de dados que recebe sinal do transmissor de pressão (SMAR LD 301), indicando a pressão da linha. Abaixo da camisa de circulação da célula encontra-se o agitador magnético (VWR, LAB DISC S41), o qual tem como função homogeneizar o sistema. Seu funcionamento exige a presença dentro da célula de uma barra de ferro recoberta por uma camada de teflon – “peixinho”.

A Figura 18 apresenta detalhes da iluminação da Janela Lateral, com a função de iluminar o interior da célula e proporcionar a visualização da formação e dissociação, que são registradas visualmente pela câmera do tipo WebCam.

(a)

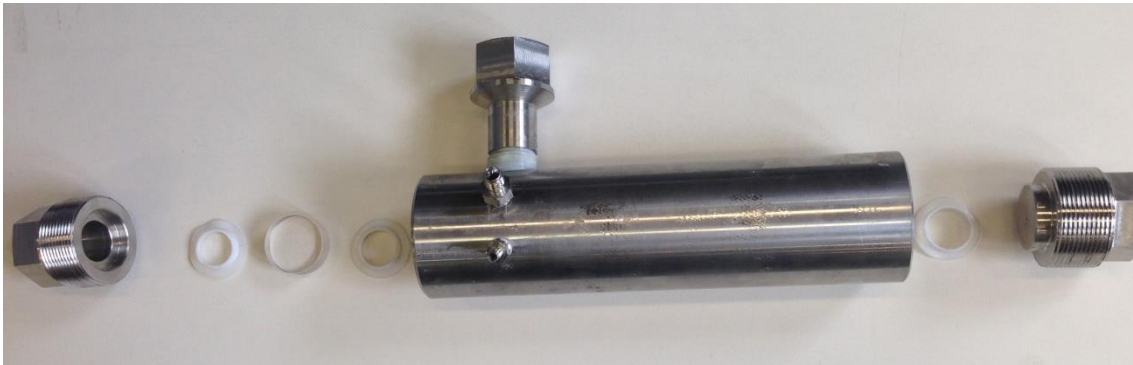


(b)



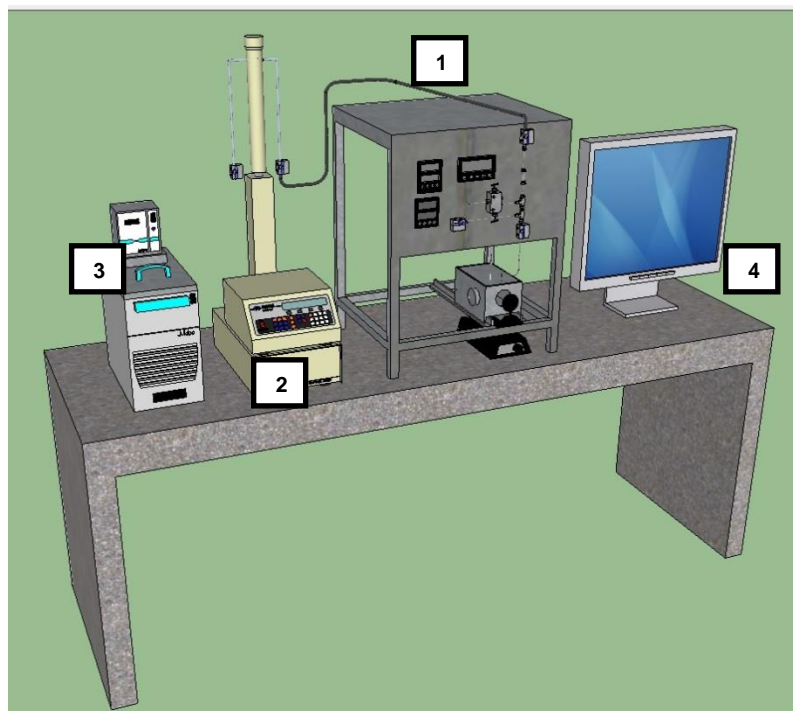
**Figura 18: Detalhe da iluminação da Célula de Equilíbrio de Fases. Em (a) Janela de Safira Lateral e em (b) detalhe da captura de imagens do sistema via webcam.**

Já a Figura 19, apresenta a célula de equilíbrio de fases desmontada. Como se pode observar, a frente encontra-se a Janela de Safira Frontal entre os dois anéis de nylon, na lateral encontra-se a Janela de Safira Lateral, em cima é possível observar as duas conexões que dão acesso ao termorresistor e à alimentação da célula.



**Figura 19: Célula de equilíbrio de fases desmontada.**

O computador recebe as informações, das medidas de pressão e temperatura, via um sistema de aquisição de dados a cada dois segundos.



**Figura 20: Esquemático do módulo utilizado para o trabalho experimental. Em ordem, 1 é o módulo em si, 2 representa a bomba seringa, 3 o banho termostático e 4 o sistema de aquisição de dados.**

Um esquema geral da unidade pode ser verificado na Figura 20, indicando os componentes básicos do aparato experimental e na Figura 21, apresenta-se a vista real da unidade.





**Figura 21: Vista geral da unidade.**

### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados para a realização das medidas experimentais água destilada e gás metano 4.5 (99,99995%) – fornecido pela empresa White Martins. As medidas foram feitas na célula de equilíbrio, variando-se a temperatura, conforme sugerido na seção 2.2, com a finalidade de se estabelecer um diagrama de equilíbrio de fases.

O experimento teve como objetivo a construção da curva de equilíbrio do hidrato de metano, para isto, contou-se com o auxílio do programa computacional desenvolvido no LACIT/UTFPR, que prediz as condições de equilíbrio através de um modelo termodinâmico.

Sabe-se que o gráfico obtido experimentalmente deve ser semelhante ao da Figura 13b e que o ponto de equilíbrio está localizado onde a curva de dissociação (CD) se encontra com a de formação (AB). Portanto, para o presente trabalho, foram escolhidas seis pressões diferentes, feitas em duplicata e comparadas com a curva teórica obtida via modelagem termodinâmica, segundo o modelo de van der Waals e Platteeuw pelo grupo do LACIT, presente na Figura 22.

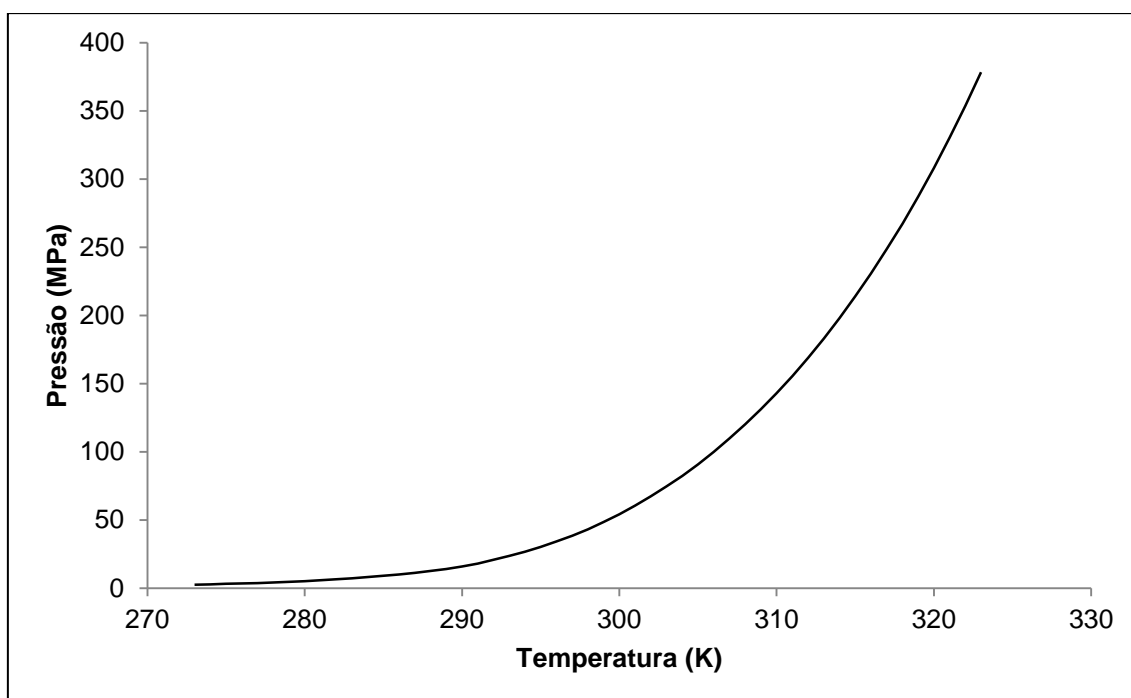


Figura 22: Curva de equilíbrio de fases teórica para o hidrato de metano.

### 3.2.1 Etapa Preliminar

Para a realização do experimento deve-se inicialmente certificar que os componentes do módulo estão todos ligados – termorresistores, transmissor de pressão, computador e banho termostático.

O computador faz comunicação com o termorresistor através do Ni-FBUS. O programa desenvolvido em LabView é o que permite visualizar os

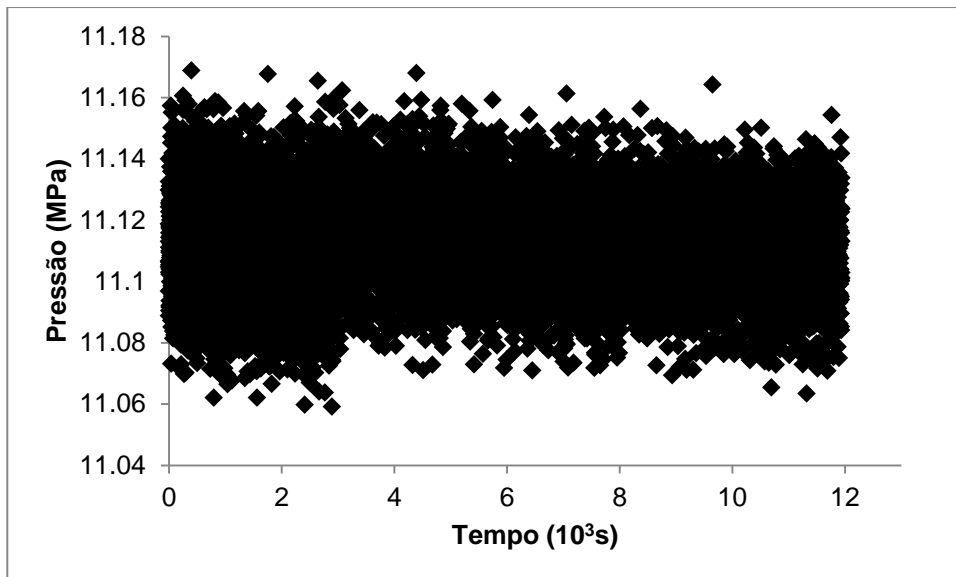
dados de aquisição, portanto deve ser inicializado antes do início do experimento.

A seguir, liga-se a bomba. A câmera, através do programa Logitech Webcam Software – ajustá-la da melhor maneira possível para que a visualização esteja clara.

A célula foi preenchida com um volume de 20 mL de água e então pressurizada com o próprio metano até a pressão inicial desejada.

### **3.2.2 Teste de Vazamento**

Antes de iniciar o experimento, realiza-se um teste com o propósito de assegurar a vedação do sistema, cujo procedimento detalhado também se encontra em anexo. Neste teste, verificam-se com detergente os canais das válvulas, a fim de detectar algum possível vazamento. Feito isso, a pressão do sistema é acompanhada por um período aproximado de três horas, sem efetuar qualquer alteração no sistema. A Figura 23 mostra o resultado de um teste de vazamento realizado com sucesso.



**Figura 23: Teste de vazamento sem vazamento.**

Pelo gráfico, observa-se que a tendência constante do conjunto de dados coletados ao longo do teste. Desta forma é possível concluir que a vedação do sistema está perfeita. A Figura 24, demonstra um teste onde foi possível verificar a presença de vazamento no sistema. Nota-se a queda de pressão significativa com o decorrer do tempo, devido à perda de gás para o ambiente. Ocorrendo isto, deve-se parar o procedimento e encontrar o local com falha na vedação e reiniciar o procedimento.

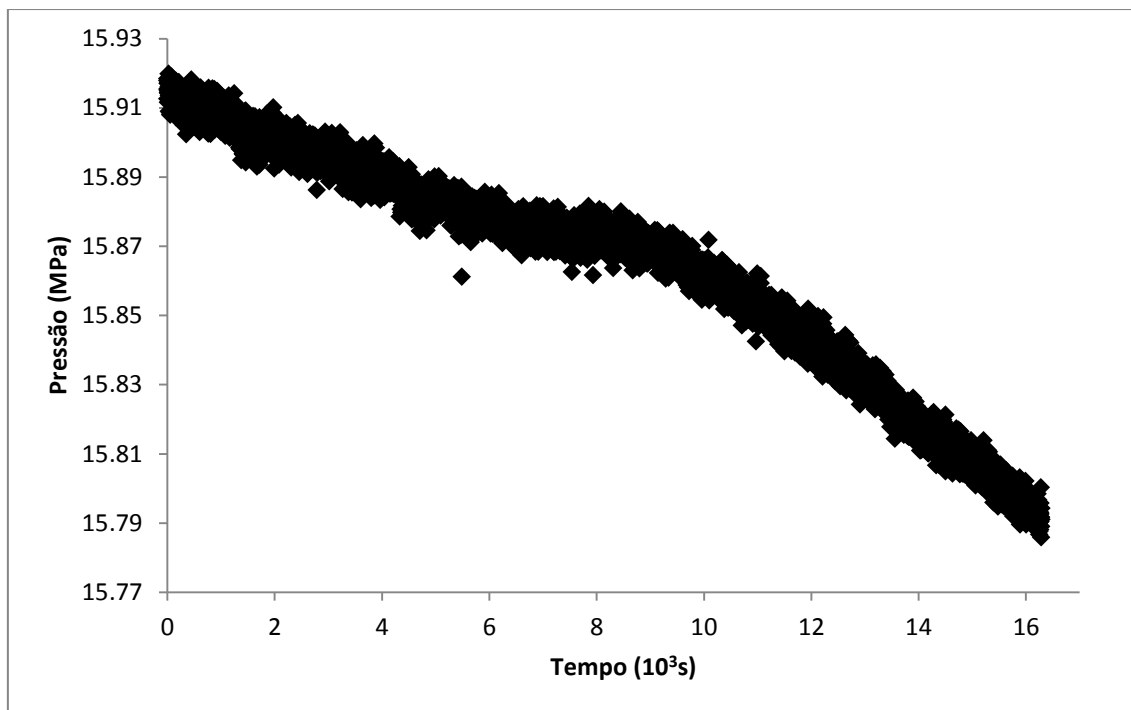


Figura 24: Exemplo de teste de vazamento que apresenta vazamento.

### 3.2.3 Formação do Hidrato

Esta etapa foi seguida sempre depois da realização do teste de vazamento. Após verificar a faixa de pressão em que se operaria, abaixou-se a temperatura do banho para 1°C (temperatura que seguramente formaria hidrato nas condições escolhidas para a realização dos testes). É esperado que quando o sistema chegue a esta temperatura, observe-se a formação do hidrato.

O momento inicial do experimento é o correspondente ao ponto A do gráfico representado na Figura 13b. Este ponto é definido como tempo de indução, neste período as condições estão dentro da região estável e, portanto, não há formação de hidratos. No ponto B, espera-se que ocorra a nucleação e, por isso, a pressão cai de B para C, onde ocorre o crescimento.

### 3.2.4 Dissociação do Hidrato

Através do programa CSMGem, verificou-se o ponto de equilíbrio esperado para a composição metano e água para determinada pressão ou para determinada temperatura.

Para cada ponto, foi feita uma dissociação rápida até aproximadamente 1,5 °C da temperatura esperada de equilíbrio, aumentando-se a temperatura do banho. A partir deste momento realizou-se a dissociação lenta, padronizada para um acréscimo de 0,1 °C a cada hora até que tenha sido possível identificar o ponto de equilíbrio. Esse acréscimo de temperatura e, conseqüente, aumento de pressão, foi o esperado conforme a curva CD da Figura 13b.

Com o término da dissociação, elevou-se a temperatura até a temperatura inicial do experimento e aguardou-se que o sistema se estabilizasse novamente. Depois de estabilizada, exportaram-se os dados para uma planilha eletrônica a fim de obter com precisão o ponto de equilíbrio para cada condição (P,T).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em vista o objetivo do presente trabalho, este capítulo expõe os resultados experimentais obtidos utilizando a célula de equilíbrio de fases, bem como discussão e a relação entre os diferentes diagramas obtidos.

### 4.1 QUESTÕES PRELIMINARES

Nas atividades de perfuração e produção de petróleo de gás, é de extrema importância determinar a região de formação de hidratos, uma vez que é fundamental para a garantia de escoamento. Para isto, é necessário ter conhecimento da temperatura, pressão e composição do sistema.

Os componentes do sistema foram metano com alto grau de pureza e água destilada. E as condições de temperatura e pressão foram controladas através da célula de equilíbrio de fases.

#### 4.1.1 Condições Testadas

Para a construção da curva foram escolhidos sete pontos de equilíbrio em uma faixa de pressão que abrangeu, aproximadamente, a parte central da curva apresentada na Figura 22. As pressões selecionadas para as simulações experimentais variaram entre 5 e 16 MPa, condições que se assemelham às encontradas no sedimento oceânico.

Os pontos experimentais foram feitos em duplicatas e comparados à modelagem matemática desenvolvida pelo LACIT/UTFPR para avaliar a repetitividade e validar a bancada experimental. A Tabela 4 apresenta os dados experimentais iniciais da Curva 1 e da Curva 2 – apresentados posteriormente na Seção 4.2.2 -. Não foi possível avaliar a reprodutibilidade do método, pois, entre as Curvas 1 e 2, a composição do sistema foi alterada.

Tabela 4: Condições de trabalho iniciais para a Curva 1 e para a Curva 2..

Curva 1		Curva 2	
$P_0$ (MPa)	$V_{\text{fase água}}$ (mL)	$P_0$ (MPa)	$V_{\text{fase água}}$ (mL)
6	10	6	15
8	10	8	15
10	10		
		11	15
12	10	12	15
13	10		
15	10	15	15

O volume da fase água para o experimento foi de 10 mL em praticamente toda a Curva 1 – com exceção do ponto com pressão de 11 MPa –, já a Curva 2 foi realizada totalmente com 15 mL porque percebeu-se que o aumento do volume de água e a possível obstrução da tomada de pressão não influenciavam no ponto de equilíbrio experimental.

Como o transmissor de pressão é ligado diretamente à célula, durante o crescimento do hidrato, havia receio que ele crescesse dentro da conexão e alterasse as medidas experimentais. Mas, durante os experimentos, percebeu-se que a obstrução não alterou as medidas. Portanto, quando se teve a oportunidade, o volume de água foi aumentado em 5 mL, como havia sido previsto no projeto dos experimentos.

## 4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para cada condição de pressão encontrou-se um dado de equilíbrio com pressão e temperatura específicos, os quais compuseram a curva de equilíbrio de fases experimental, que será discutida nas seções posteriores.



#### 4.2.1 Diagrama P x T para a Formação do Hidrato de Metano

Como já foi dito anteriormente, cada condição de pressão gerou um ponto de equilíbrio, os quais, por fim, contribuíram para a construção da curva de equilíbrio experimental. Contudo, a medida que cada experimento era consolidado, obtinha-se o diagrama de formação de hidratos, proposto por Sloan e Koh (2007), já apresentado na Figura 13b, presente na Seção 2.2.

Para discussão do presente trabalho, escolheu-se um experimento de pressão intermediária dentre as escolhidas para a composição da curva de equilíbrio experimental. A Figura 25 apresenta o diagrama de formação de hidratos.

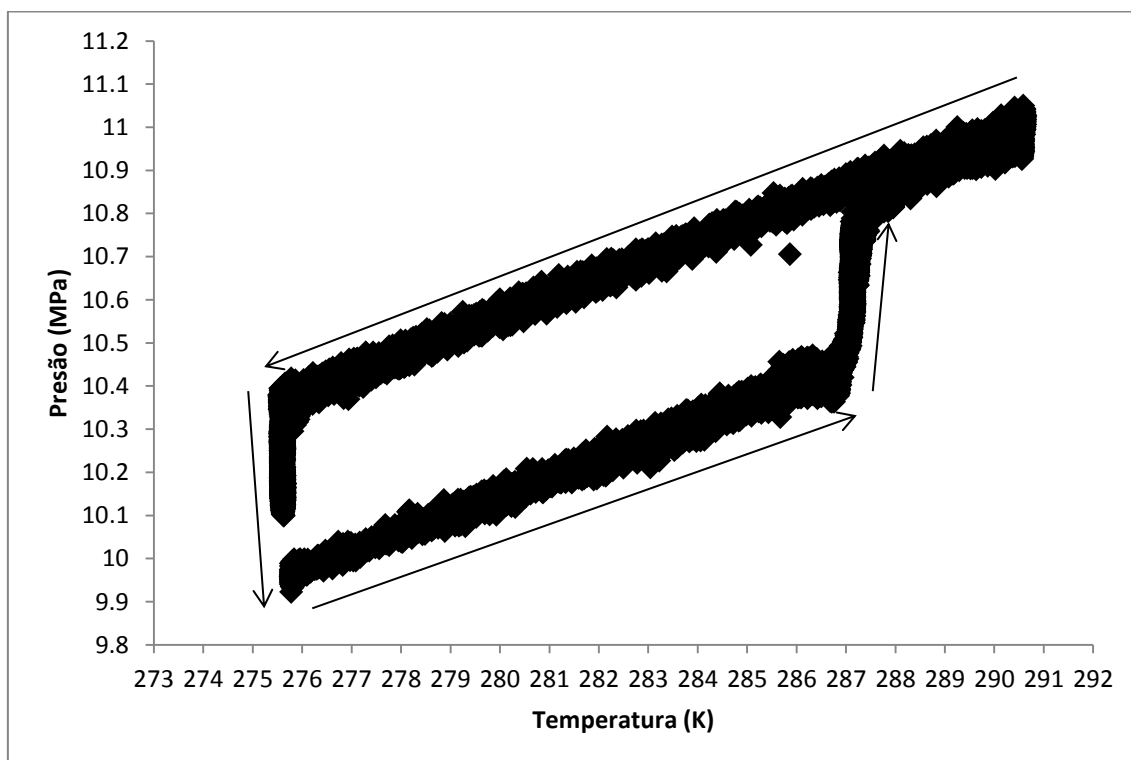


Figura 25: Diagrama de formação e dissociação experimental para o hidrato de metano

Pelo gráfico observa-se que o diagrama P x T ficou semelhante ao experimental proposto por Sloan e Koh (2007). Neste caso, a pressão inicial foi de 11,0 MPa e a temperatura do sistema era de 290,6 K. O sentido das flechas indicam o sentido do experimento em relação ao tempo. O que previne a

formação do hidrato imediatamente nas coordenadas de temperatura e pressão do ponto de equilíbrio é a propriedade metaestável do sistema (SLOAN e KOH, 2007).

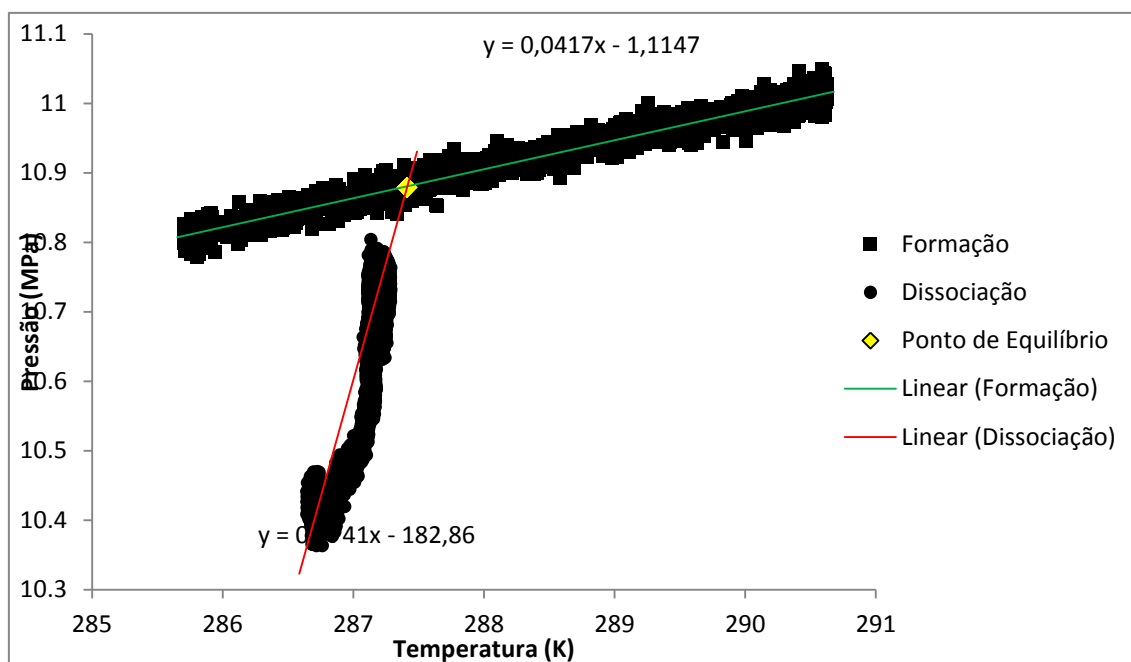
A medida que a temperatura é diminuída, a pressão decresce linearmente com a temperatura – indicado pela primeira flecha – também conhecido como período de indução. Ao final desta etapa, onde a pressão cai abruptamente, há a formação dos hidratos. O que justifica esse decaimento de pressão é o consumo do gás do sistema. Normalmente esta etapa era deixada de um dia para o outro, para que no dia conseqüente fosse iniciada a dissociação.

Com o crescimento do hidrato, ocorre o consumo do gás no sistema. Para a dissociação, a temperatura aumenta rapidamente em um primeiro momento para depois o aumento ser gradual – sentido da terceira e da quarta flechas. Exatamente no ponto em que o hidrato foi completamente dissociado caracteriza-se as condições de equilíbrio do hidrato (SLOAN e KOH, 2007).

Em outras palavras, tem-se formação seguida de crescimento, dissociação e então o ponto de equilíbrio com pressão e temperatura específicos.

#### *4.2.1.1 Ponto de Equilíbrio Experimental do Hidrato de Metano*

Para a determinação do ponto de equilíbrio obtido experimentalmente, foi realizada a linearização das curvas de formação e dissociação e, assim, determinou-se o ponto de interseção entre elas. No caso do presente trabalho, utilizou-se uma planilha eletrônica. A Figura 26 exemplifica como foi realizada a determinação do ponto de equilíbrio.

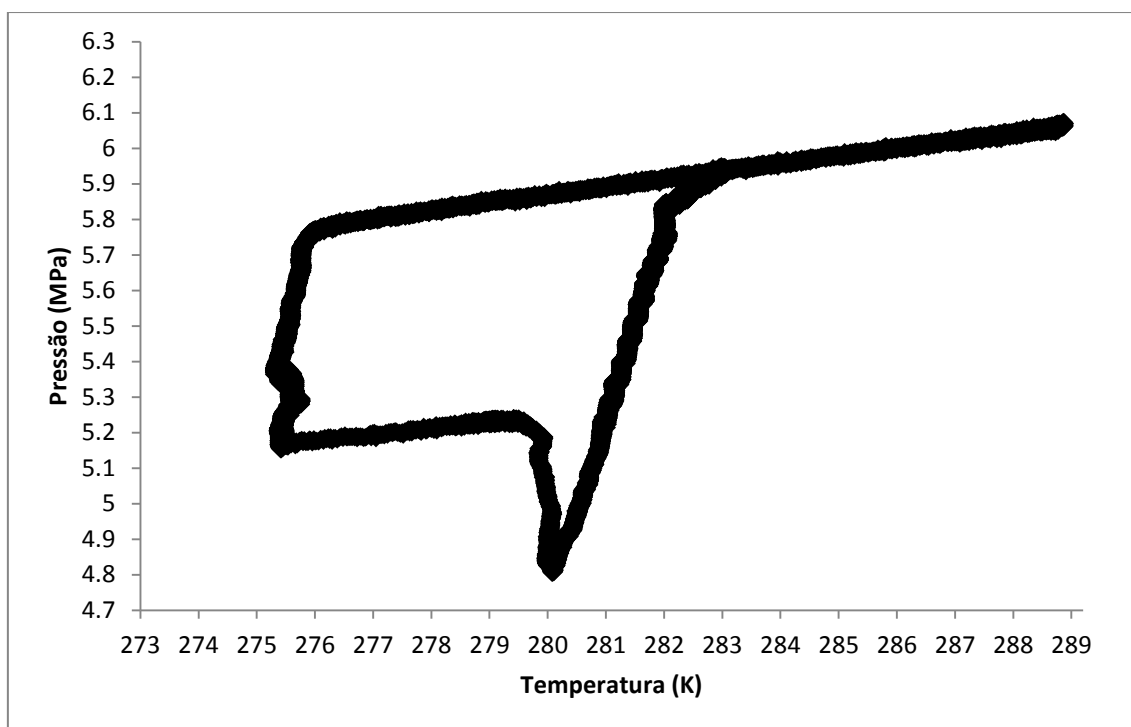


**Figura 26: Determinação do ponto de equilíbrio experimental.**

Após encontrar as duas retas que representam as curvas de formação e dissociação encontrou-se os valores equivalentes para pressão e temperatura que satisfizessem as duas equações. Neste caso, a letra “x” é a temperatura em K e “y” a pressão em MPa, ou seja, para esta condição o equilíbrio (T,P) foi de 287,39 K e 10,87 MPa.

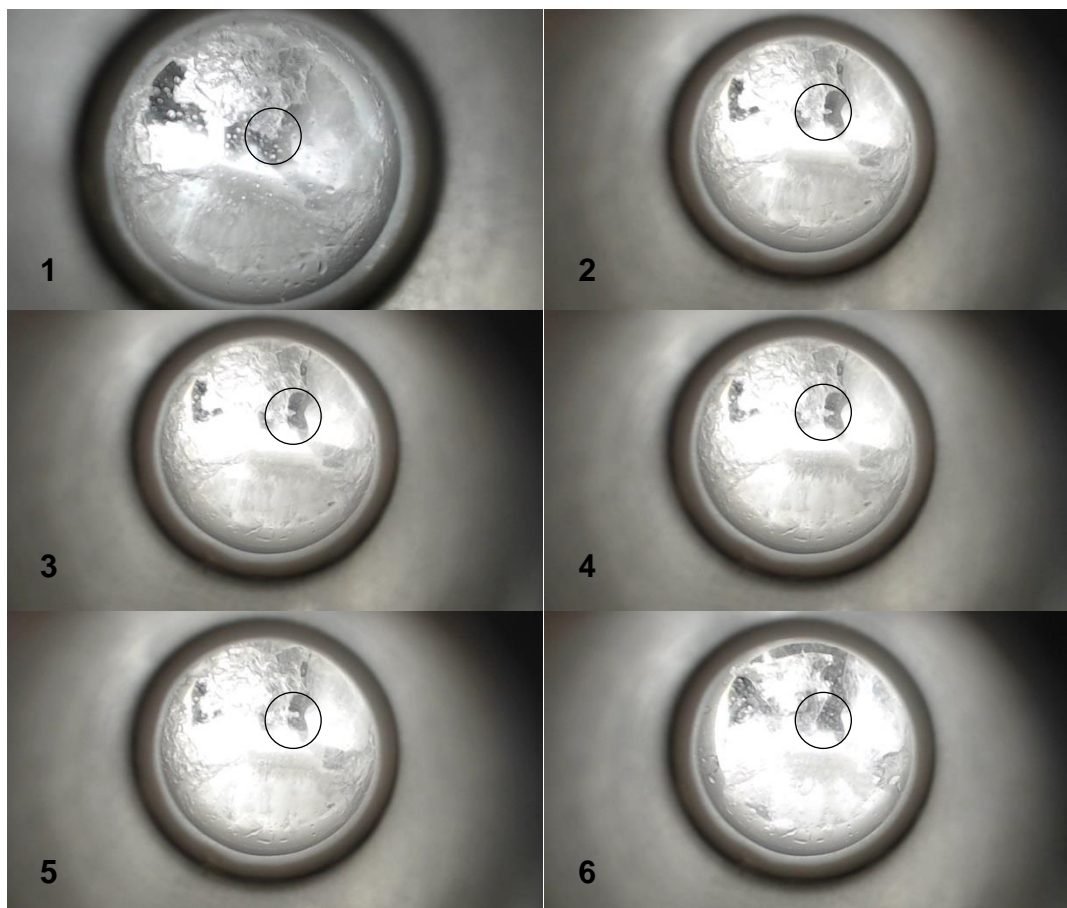
#### 4.2.1.2 Comparação do comportamento em duas situações distintas: alta pressão e baixa pressão

O comportamento em baixa pressão se mostrou com um pouco mais de ruído quando comparado com as curvas de alta pressão. A Figura 27 exemplifica este ruído.



**Figura 27: Diagrama de formação de hidrato de metano em baixa pressão.**

Durante o levantamento das curvas, observou-se que, em praticamente todos os experimentos, no meio da dissociação houve uma segunda queda de pressão. Esta segunda queda de pressão pode ter ocorrido devido à agitação deficiente do sistema, uma vez que a barra magnética não girava efetivamente na presença de grande quantidade de hidratos dentro da célula. Também, durante a queda de pressão, foi observado que ainda existia formação de hidratos durante a dissociação, que é corroborado pela Figura 28.

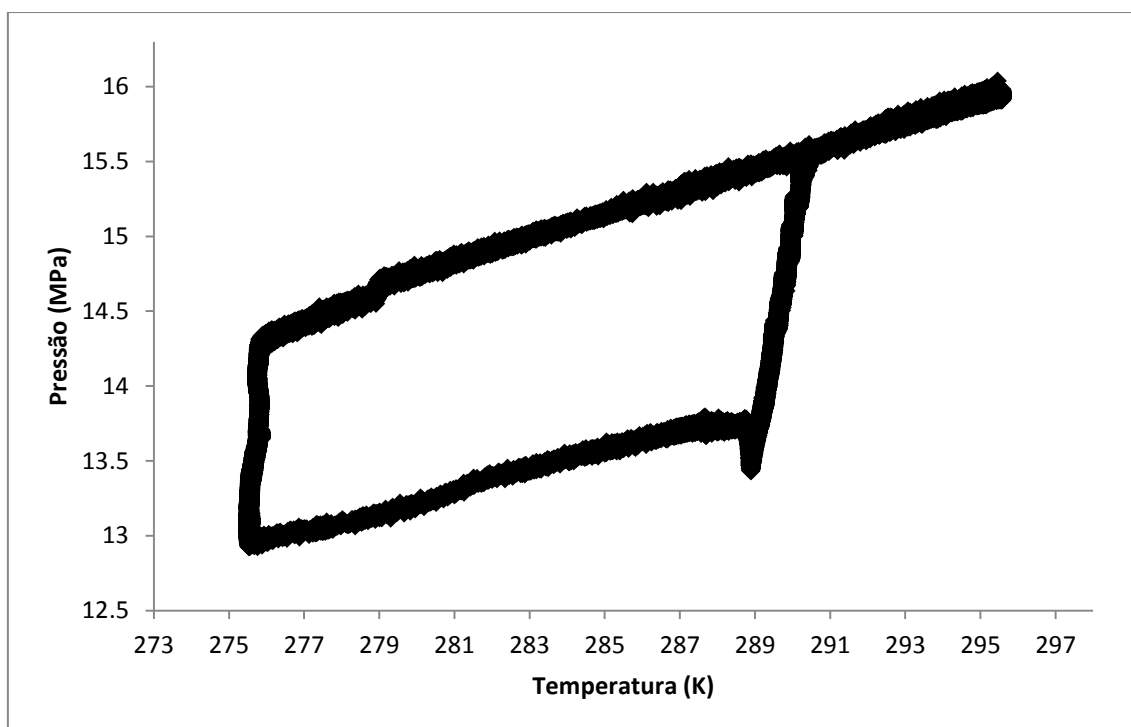


**Figura 28: Dissociação do hidrato de metano. 1) Início da dissociação às 07h49; 2) 08h09; 3) 09h06; 4) 10h; 5) 11h e 6) 12h.**

A Figura 28 mostra imagens representativas do processo de dissociação durante a queda de pressão. Observa-se que a dissociação efetivamente começou a partir da imagem 5. Os círculos exibem o crescimento de uma pequena porção de hidrato durante o aumento gradual da temperatura.

Comparando-se com o modelo termodinâmico do LACIT/UTFPR, esta queda não influenciou negativamente na obtenção do ponto de equilíbrio, conforme será abordado, posteriormente, na Seção 4.2.2.

A Figura 29 representa a curva de formação do hidrato de metano em uma situação de alta pressão. Neste caso a pressão inicial foi de aproximadamente 16 MPa.



**Figura 29: Diagrama de formação de hidrato de metano em alta pressão.**

Como se pode observar, há também uma segunda queda de pressão em torno de 289 K. Este sistema, porém, parece ter tido uma melhor agitação do que o da Figura 27. Mas ambos apresentaram um bom resultado experimental.

#### **4.2.2 Curva de Equilíbrio de Fases para o Hidrato de Metano**

Após a realização de todos os experimentos para cada ponto, plotou-se todos os dados obtidos para então comparar com o modelo termodinâmico desenvolvido pelo LACIT/PPGEM. Observou-se que, apesar da deficiência do sistema, os resultados apresentaram-se consistentes.

A Tabela 5 apresenta os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente na célula de equilíbrio de fases.

Tabela 5: Dados de equilíbrio experimental obtido para cada condição de pressão.

Início P (MPa)	Equilíbrio Curva 1		Equilíbrio Curva 2	
	T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
6	283	5,94	282,41	6,016
8	285	7,85	284,89	7,923
10	286,6	9,7		
11	287,4	10,8		
12	288,25	11,751	287,93	11,855
13	289,15	13,515		
15	290,4	15,4	290,01	15,565

Em seguida, plotou-se, no mesmo gráfico, o modelo termodinâmico, a Curva 1 e a Curva 2.

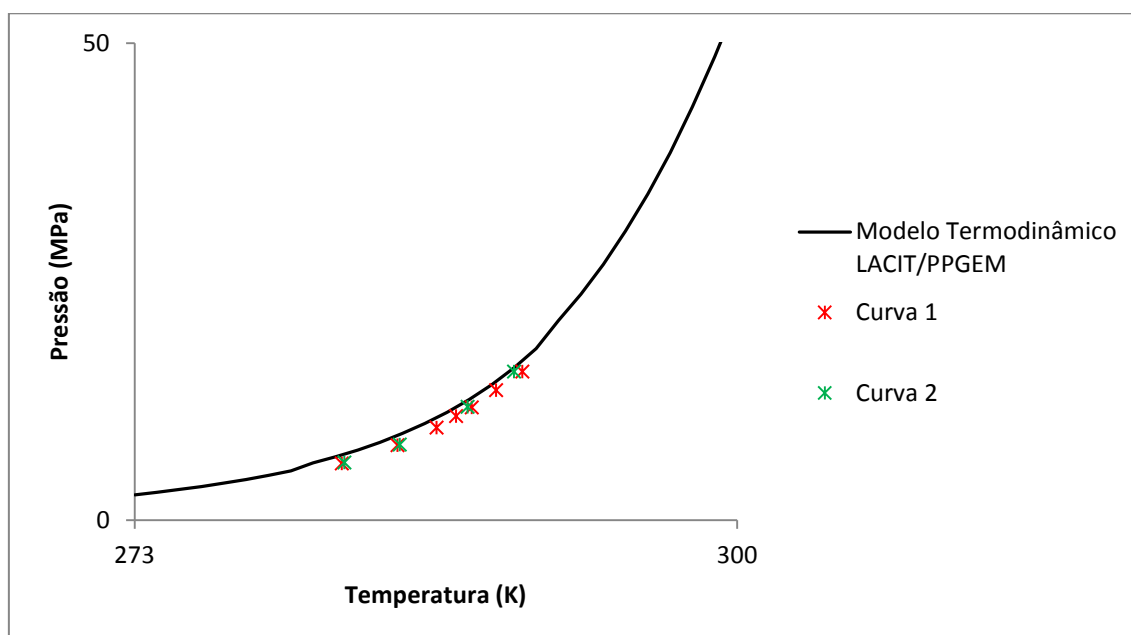


Figura 30: Comparação do modelo teórico com as curvas experimentais.

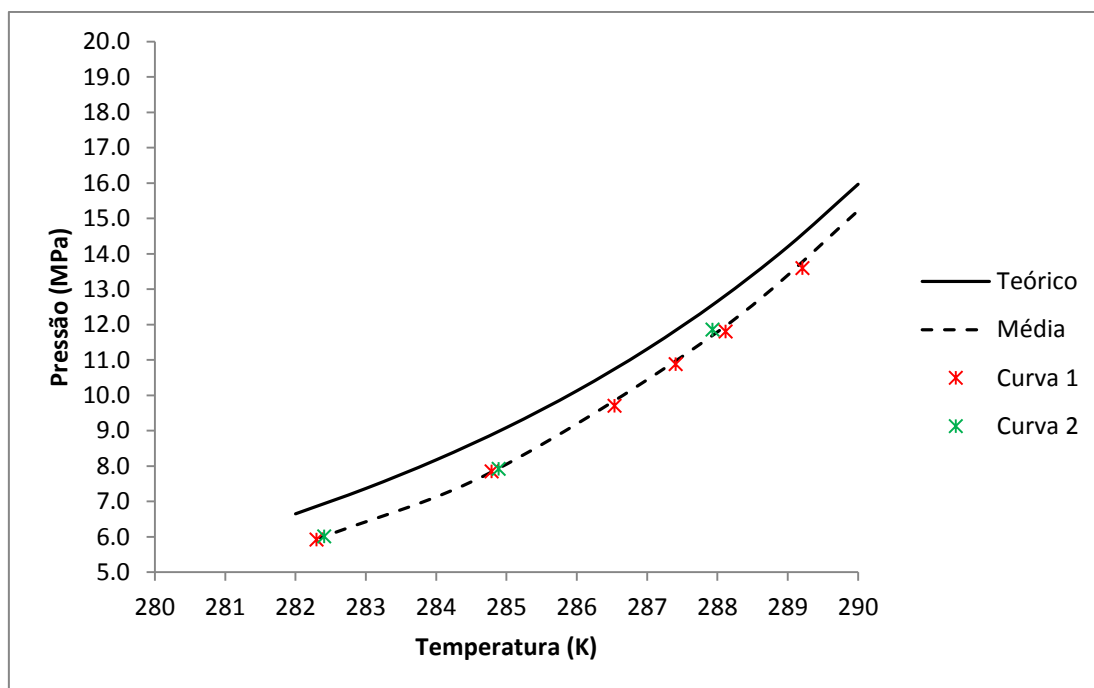
Como mostram a Figura 30 e a Tabela 5, os resultados seguiram a mesma tendência do modelo termodinâmico proposto pelo LACIT/PPGEM.

Este gráfico mostra também a região em que há formação de hidratos, como apresentado na Figura 14, a esquerda da curva encontra-se a região onde há formação de hidratos em qualquer ponto que esteja nesta região.

### 4.3 COMENTÁRIOS SOBRE O MÉTODO

Esta seção apresenta alguns comentários sobre as observações tidas em relação às medidas experimentais realizadas no trabalho em discussão.

Deste modo, quando os suportes de uma informação encontram-se distribuídos por diferentes partes, diz-se que a informação sofreu dispersão (RUMMLER, 2006). Para isto, compararam-se as medidas experimentais com a curva média destas medidas, conforme apresentado na Figura 31.



**Figura 31: Comparação dos dados experimentais em relação à média.**

Observa-se então que os pontos das curvas 1 e 2 apresentam aparente baixa dispersão com relação à Curva Média – representada neste gráfico pela linha tracejada. Além disso, aparentemente, apresentam boa precisão, a qual está relacionada à reprodutibilidade dos resultados – erros de caráter aleatório – (FONSECA, 2004). Todavia, em relação à Curva Teórica – representada pelo modelo termodinâmico desenvolvido pelo LACIT –, como já citado



anteriormente há um erro de caráter sistemático que se propaga nos dois experimentos, visto que o modelo teórico segue uma tendência semelhante as curvas experimentais da literatura.

Entende-se por erro sistemático os que afetam a exatidão, ou seja, a correção dos resultados. A metodologia correta de análise e tratamento de erros deve-se iniciar com a identificação e correção dos erros sistemáticos e então posteriormente o tratamento dos erros aleatórios (FONSECA, 2004).

Um dos prováveis erros embutidos no experimento é a deficiência do sistema de agitação, o qual é de extrema importância para processos de equilíbrio de fases, visto que está relacionado diretamente à homogeneização do sistema como um todo.

Outro ponto importante é a precisão do sistema de aquisição de dados como um todo. Incluindo o termorresistor, os transdutores de pressão e os cabos e conexões presentes.

## 5 CONCLUSÃO

O maior desafio no desenvolvimento deste trabalho concentrou-se na montagem e adequação da bancada para o cumprimento da proposta. Além disso, outro desafio enfrentado foi o de estabelecer uma metodologia em que fosse possível o ponto de transição de fase e a reprodução da curva de formação de hidratos.

O enfoque foi validar a bancada experimental para a realização de medidas experimentais de formação e dissociação de hidrato de metano a fim de estabelecer uma curva de equilíbrio de fases. Apesar da deficiência do sistema, os dados obtidos experimentalmente apresentaram-se consistentes segundo o modelo termodinâmico teórico desenvolvido pelo LACIT, o qual foi baseado no proposto por van der Waals e Platteeuw (1959).

Portanto, ao final deste trabalho, concluiu-se que a metodologia proposta é válida para o estudo experimental da formação e dissociação de hidrato de metano. Bem como a elaboração de uma curva de equilíbrio de fases indicando o comportamento, a tendência e a localização e identificação na região de formação e de estabilidade do hidrato de metano.

Sabe-se que uma agitação eficiente é um componente importante em trabalhos experimentais envolvendo equilíbrio de fases. Com um sistema de agitação mais eficiente, esperam-se curvas mais bem definidas, aproximadas ao modelo utilizado e alguma melhora nos resultados, propriamente ditos.

## 6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos, são sugeridos para trabalhos futuros os seguintes temas:

- Desenvolvimento de uma célula de equilíbrio com maior volume e agitador magnético aletado. Isto pode melhorar os resultados obtidos neste trabalho;
- Estudo da formação de hidratos de metano com CO<sub>2</sub> – composição predominante do pré-sal – e aditivos termodinâmicos (sais e álcoois);
- Desenvolvimento e aprimoramento de modelos termodinâmicos alimentados por dados próprios adquiridos no LACIT/UTFPR;
- Estudo experimental da formação de hidratos envolvendo fluidos de perfuração e mistura de gases.

## 7 REFERÊNCIAS

ANDRADE, Alex Rodrigues de. **Hidratos no Âmbito da Perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato**. 2009. 55f. Monografia (Especialização em Engenharia de Dutos). Programa de Pós-Graduação Lato Sensu em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ATKINS, Peter William; PAULA, Julio de. **Físico-química**. Tradução: Edilson Clemente da Silva *et. al.* 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BAPTISTA, João Marcelo M. **Análise da formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos**. 2007. 188f. Monografia de Conclusão de Curso (Graduação) - Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

CARSON, D.B., KATZ, D.L., **Natural Gas Hydrates**. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers (SAUS). EUA, v. 146, pp. 150, 1942.

ERSLAND, G.; HUSEBO, J.; BALDWIN, B.; HOWARD, J.; STEVENS, J. **Measuring gas hydrate formation and exchange with CO<sub>2</sub> in Bentheim sandstone using MRI tomography**. Chemical Engineering Journal. Volume 158. Páginas 25 à 31. 2010.

FARAG, H. A. A.; EZZAT, M. M.; AMER, H.; NASHED, A. W. **Natural gas dehydration by desiccant materials**. Alexandria Engineering Journal – Alexandria University. Vol. 50, pp. 431-439, 2011.

FERNANDES, D. Brasil é 10o maior consumidor de energia elétrica. BBC Brasil – de Paris para Brasil. 2012. Disponível em <[http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2012/03/120331\\_brasil\\_ranking\\_consumo\\_energia\\_df\\_rw.shtml](http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2012/03/120331_brasil_ranking_consumo_energia_df_rw.shtml)>. Acesso em 24 de março 2013.

FONSECA, I. M. A.; **Erros Experimentais – uma abordagem pedagógica – Parte I.** *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*. Vol. 95, pp. 37-41, 2004.

FONSECA, I. M. A.; **Erros Experimentais – uma abordagem pedagógica – Parte II.** *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*. Vol. 95, pp. 23-29, 2004.

GIBBS, J., **The Scientific Papers of J. Willard Gibbs**, *Dover Publications*, New York, v. 1, pp. 55, 1961.

GUAN, J.; LIANG, D.; WU, N.; FAN, S. **The methane hydrate formation and the resource estimate resulting from free gas migration in seeping seafloor hydrate stability zone.** *Journal of Asian Earth Sciences*. Volume 36. Páginas 277 a 288. 2009.

Institute of Petroleum Engineering. **What are Gas Hydrates?** - Heriot-Watt University, Edinburgh 2013. Disponível em <[http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/hydrates\\_what.cfm](http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/hydrates_what.cfm)>. Acesso em 4 de abril de 2013.

JANDA LAB. **Gas Hydrates.** *Department of Chemistry – University of California – Irvine*. Disponível em: <<http://ps.uci.edu/scholar/kcjanda/research/gas-hydrates>>. Acesso em: 25 de janeiro de 2013.

G. MORALES, E. **Methane hydrates in the Chilean continental margin.** Pontificia Universidad Católica de Valparaíso – Chile. *Electronic Journal of Biotechnology*. Vol.6 No.2. 15 de agosto de 2003.

MORAN, Michael J.; SHAPIRO, Howard N. **Princípios de termodinâmica para engenharia.** Tradução: Gisele Maria R. Vieira. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

NTNU. **Gas Hydrate Stability.** *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Disponível em: <<http://www.chem.ntnu.no/non-equilibriumthermodynamics/index522b.html?page=17&project=1>>. Acesso em 25 de janeiro de 2013.

OGLOBO. **Gelo de fogo, energia para o Japão**. 2013. Disponível em <<http://oglobo.globo.com/ciencia/gelo-de-fogo-energia-para-japao-7820570>>.

Acesso em 14 de março de 2013.

PARRISH, W. R. and PRAUSNITZ, J. M., **Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures**, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, United States, v. 11, pp. 26, 1972.

PORTAL MARÍTIMO. Disponível em <<http://portalmaritimo.com/2011/04/29/us-70-bi-segundo-bg-este-sera-o-custo-da-perfuracao-em-lula-e-guara/>>. Acesso em 24 de janeiro de 2013.

PORTAL MEDQUÍMICA. **Gelo que pega fogo**. Disponível em: <<http://www.portalmedquimica.com.br/dicas.php?id=125>>. Acesso em: 25 de janeiro de 2013.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N. and AZEVEDO, E. G., **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**, 3rd ed. New Jersey, Prentice Hall, 1999.

RUMMLER, Guido. Modelagem de um indicador bibliométrico para análise da dispersão de conhecimentos. **Ciência da Informação.**, Brasília , v. 35, n. 1, Apr. 2006.

RIBEIRO, C.; LAGE, P. Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. **Chemical Engineering Science**. Volume 63. Páginas 2007 a 2034. 2008.

ROSSI, L. F. S. Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1990.

RUPPEL, C.; NOSERALE, D. **Gas Hydrates and Climate Warming — Why a Methane Catastrophe Is Unlikely**. Sound Waves – Monthly Newsletter – USGS. May/June 2012.

SANTOS, O. L. A. **Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultraprofundas**. *Anais do I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e*

*Completação de Poços de Petróleo e Gás*, Domingos Martins - ES, 29/08 a 31/08 de 2006.

SLOAN, E.D. **Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties.** *Energy & Fuels*. Vol. 12. pp. 191-196. 1998.

SLOAN, E.D.. **Clathrate Hydrates of Natural Gases.** 2<sup>o</sup> ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1998.

SLOAN, E. D., KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases.** 3<sup>o</sup> ed. CRC Press – Taylor & Francis Group. EUA, 2007.

SLOAN, E. D., KOH, C. A.; SUM, A. K. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.** 1<sup>a</sup> Edição, E.U.A.: Editora Gulf Professional Publishing, 2010.

VAN DER WAALS, J. H. AND PLATTEEW, J.C., **Clathrate Solutions,** *Advances in Chemical Physics*, Netherlands, v. 2, pp. 1, 1959.

WILCOX, W. I., CARSON, D. B., KATZ, D. L., **Natural Gas Hydrates,** *Industrial Engineering Chemistry*, v. 33, pp. 662, 1941.

## **8 APÉNDICE**



## MONTAGEM E DESMONTAGEM DA CÉLULA

### • PROCEDIMENTO PARA DESMONTAR A CÉLULA

- I. Baixar a pressão até 70 bar e seleccionar a opção REFILL;
- II. Fechar a válvula da bomba;
- III. Fechar a válvula esférica do painel;
- IV. Abrir a válvula de trás do painel
- V. Remover a água do banho
- VI. Desconectar o fundo
- VII. Aguardar resfriamento do banho à 30-40 °C e desparafusar os parafusos restantes.
- VIII. Esperar a saída de todo o solvente
- IX. Descartar a amostra
- X. Desmontar toda a célula e limpar todas as partes com álcool e pano macio.

### • PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO DE FASES

- I. Posicionar a Célula de Equilíbrio horizontalmente em uma morsa e fixá-la;
- II. Desparafusar o fundo inicialmente com o auxílio de chave 30' e posteriormente com a mão;
- III. Com o auxílio de algodão embebido em álcool e um bastão macio, limpar a célula internamente e secá-la com algodão;
- IV. Remover quaisquer vestígios de algodão com ajuda do bastão macio;
- V. Posicionar os anéis de Buna no pistão e ajustá-los de forma que sua entrada na célula de equilíbrio seja suficiente com a força do dedo polegar;
- VI. Limpar o pistão com algodão embebido em álcool e secá-lo;
- VII. Remover todo o resíduo de filme de teflon remanescente da rosca, bem como dos conectores do termopar, alimentação e pressurização do pistão.

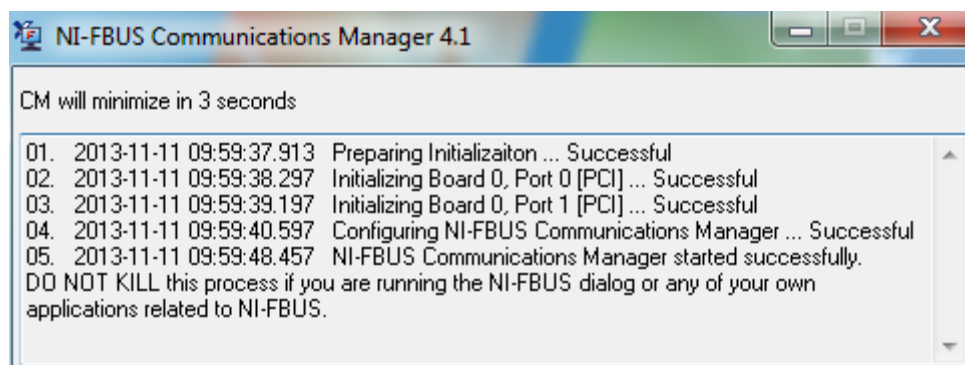
- **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

- 1) Ligar os termopares na fonte (prata);
- 2) Ligar a fonte do transdutor de pressão (branca);
- 3) Ligar a régua;
- 4) Ligar o computador;
- 5) Ligar o banho termostático na chave abaixo e no display e conferir a temperatura que se encontra setada;
- 6) Procedimentos no computador:

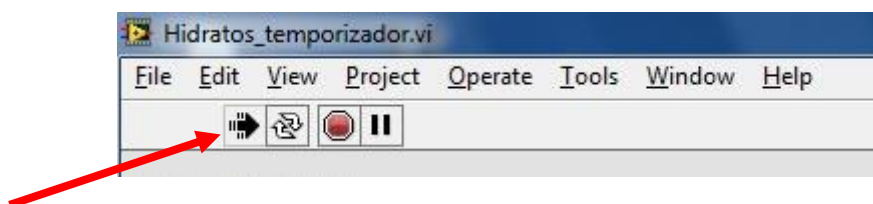
- i) Abrir o programa NI-FBUS na área de trabalho para iniciar a comunicação com os termopares;



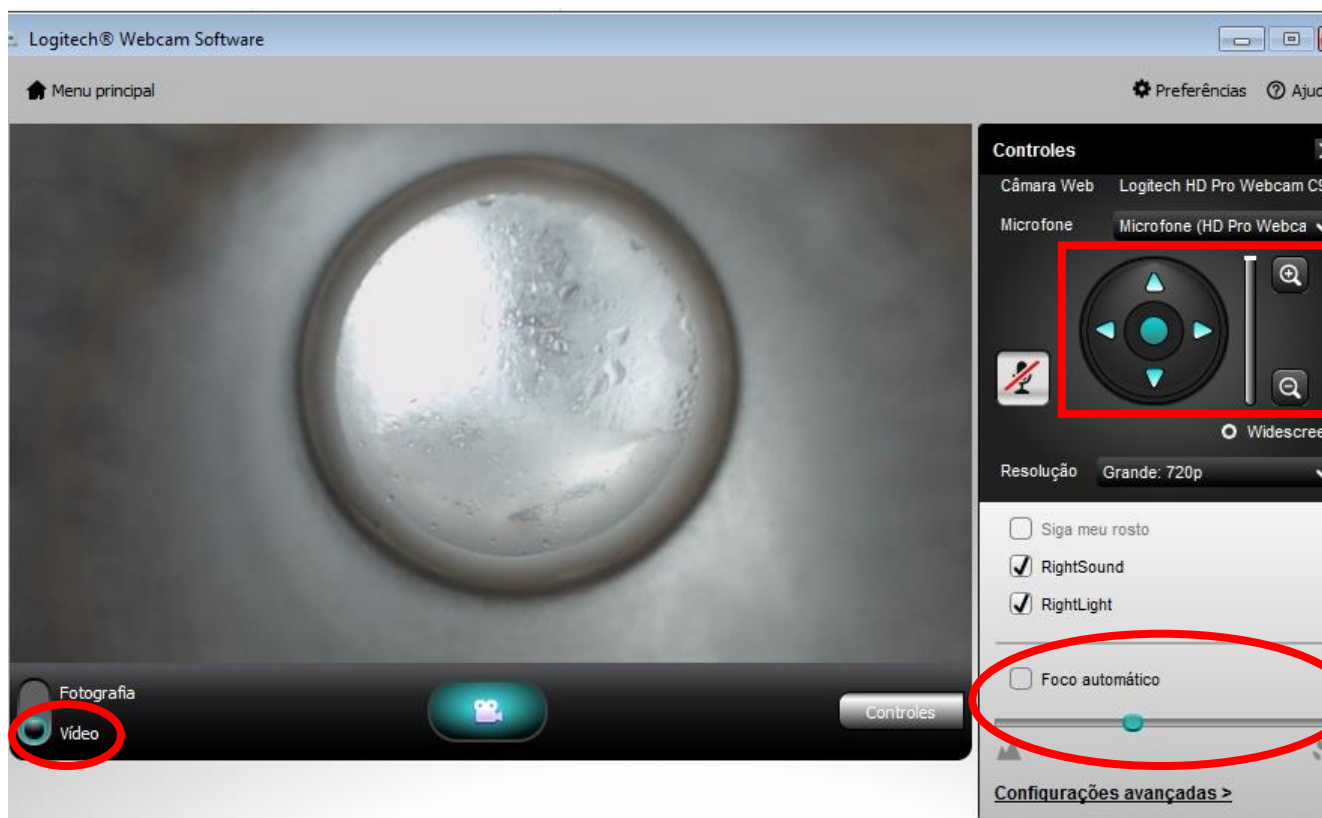
- ii) Aguardar até que a janela abaixo feche automaticamente;



- iii) Abrir o programa Labview;
- iv) Clicar no botão de inicializar para visualizar os dados de aquisição;



- 7) Ligar a bomba e o controlador;
- 8) Ligar a câmera através do programa Logitech Webcam Software;
  - i) Selecionar o modo vídeo e ajustar o zoom, a posição e o foco para melhor visualização;



9) Pressurizar a bomba até a pressão desejada, de 5 em 5 bar; Programando-a:

- i) CONSTANT/PRESS
- ii) A
- iii) Inserir o valor de acréscimo na pressão
- iv) ENTER
- v) RUN
- vi) Inserir o valor de acréscimo na pressão até atingir a pressão desejada;

10) Pressurizar a célula:

- i) Abrir VMf
- ii) Verificar se VMp encontra-se fechada
- iii) Abrir devagar VMe
- iv) Fechar VMe após atingir a pressão desejada

11) Fazer a purga da célula:

- i) Abrir e fechar rapidamente VMp por 3 vezes para tirar o máximo de ar da célula;

12) Pressurizar novamente a célula:

- i) Abrir devagar VMe
- ii) Fechar VMe

13) Teste de Vazamento:

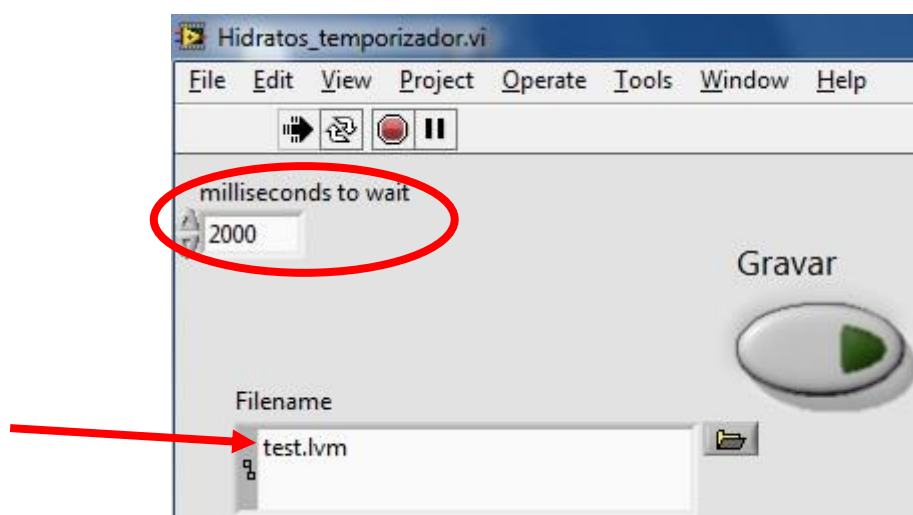
- i) Colocar com uma seringa detergente nos canais das válvulas para verificar a formação de bolhas, caso:

(1) SIM, então:

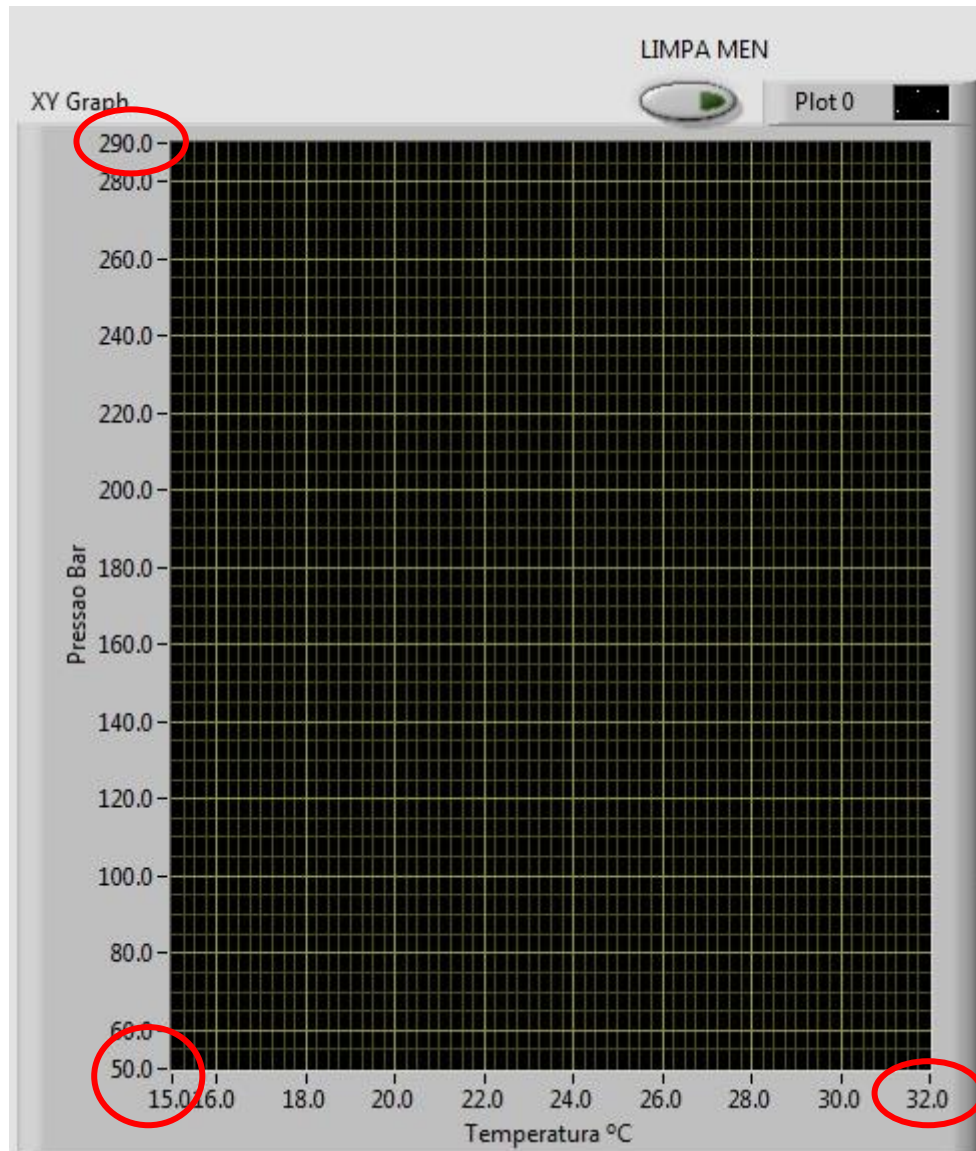
- (a) Verificar se a VMe encontra-se devidamente fechada, se necessário fechar melhor com auxílio de uma chave 8';

(2) Não, continue os passos abaixo:

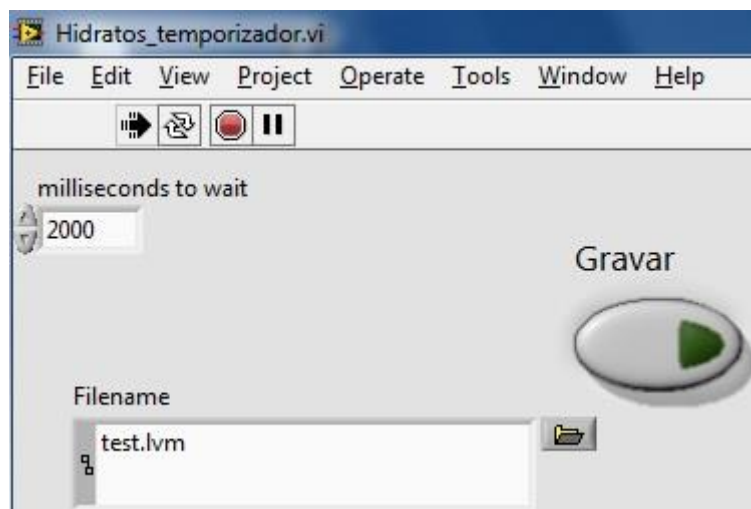
- ii) No programa Labview selecionar o tempo de intervalo de aquisição de dados na opção "milliseconds to wait" (exemplo: aquisição de um dado a cada 2 segundos, digitar 2000) e mudar o nome do arquivo na opção "Filename" de **test** para **AAMMDD\_TestedeVazamento**;



- iii) Verificar se o gráfico de pressão x temperatura encontra-se dentro dos intervalos de temperatura e pressão desejada para o experimento;



iv) Clicar no botão gravar;



v) Anotar os seguintes dados no começo do experimento:

(1) Horário de inicio

- (2) Pressão média
- (3) Temperatura de banho
- (4) Temperatura da célula

vi) Deixar o programa rodando por aproximadamente 3 horas, logo após esse período abrir as pastas documentos/LabVIEW data/AAMMDD\_TestedeVazamento encontra-se os valores de pressão e temperatura que serão utilizados para a composição do gráfico de pressão em função do tempo que indicara se houve ou não vazamento;

14) Verificação do gráfico pressãoxtemperatura:

- a) Caso o gráfico não venha a ser uma reta, conclui-se que houve vazamento, verificar aonde se encontra o vazamento.

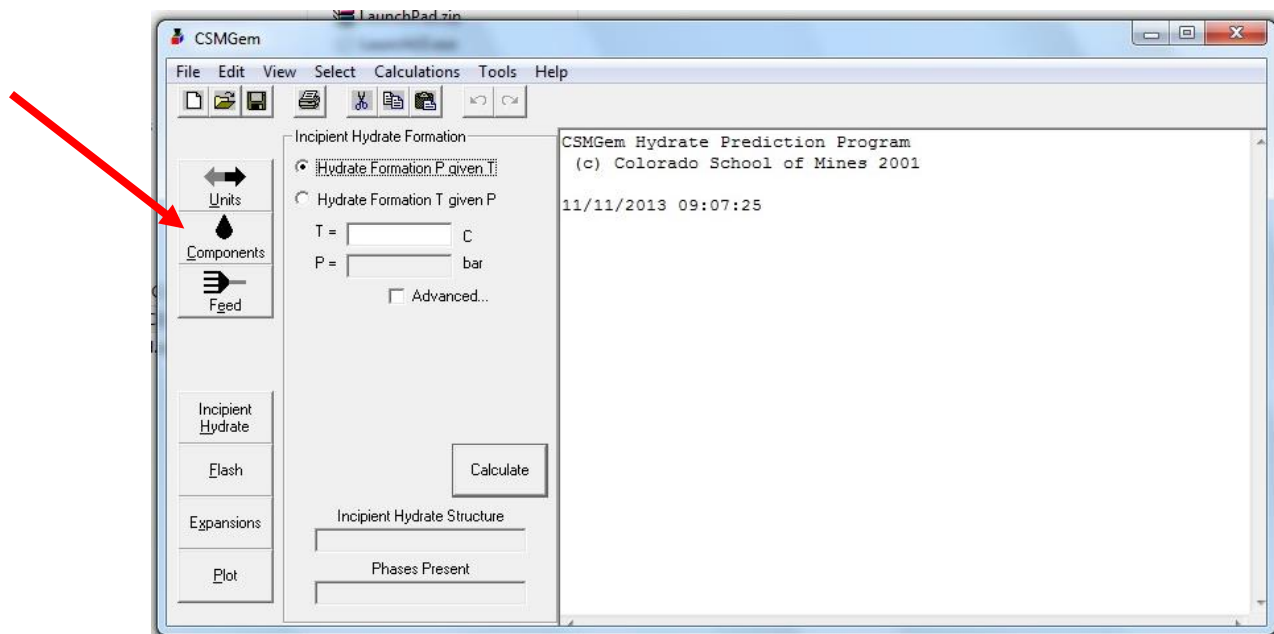
- **FORMAÇÃO DE HIDRATO**

Para o processo de formação basta realizar o teste de vazamento, fazer a verificação se houve ou não vazamento, caso não ocorra vazamento seguir o procedimento abaixo para formação de hidrato:

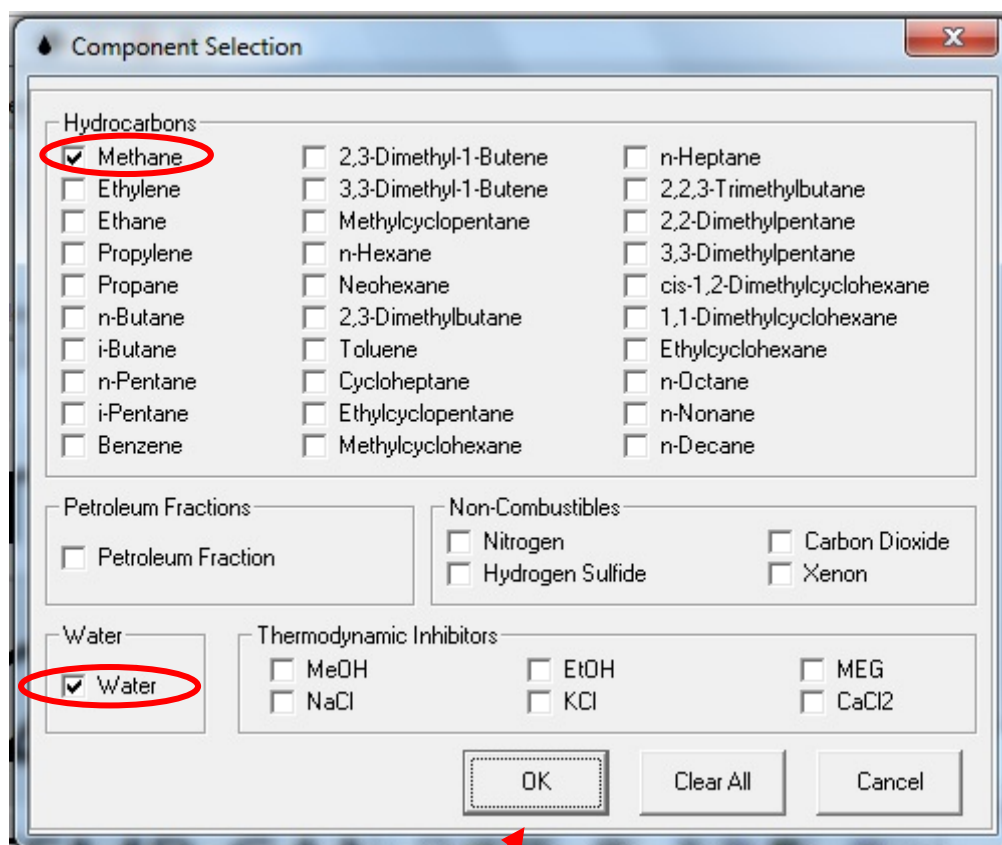
1. Abaixar a temperatura de banho para 1°C;
2. Depois de feito isso, esperar até que a temperatura chegue a 1°C;
3. Verificar a formação do hidrato, se não entupiu as tomadas de pressão;
4. Realizar a dissociação rápida e lenta;

- **DISSOCIAÇÃO DE HIDRATO**

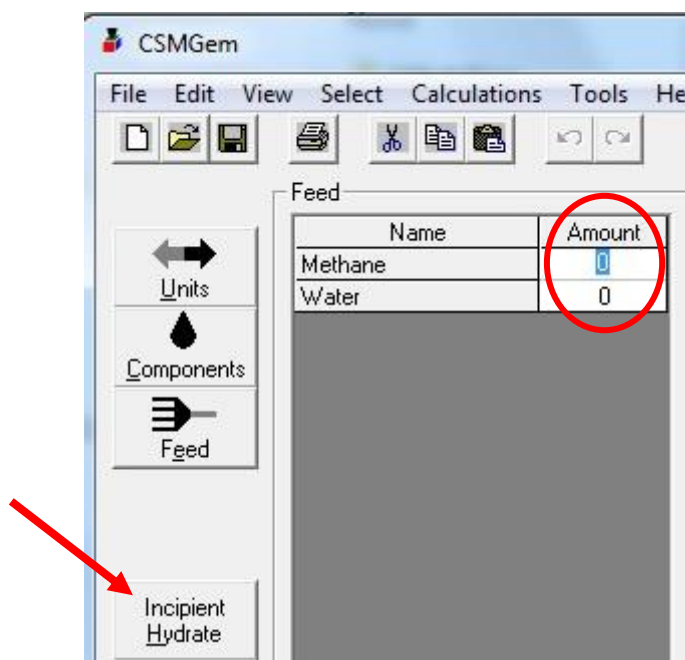
- 1) Verificar o ponto de equilíbrio através do programa CSMGem:
  - i) Selecionar a opção “Components” para escolher os componentes estudados;



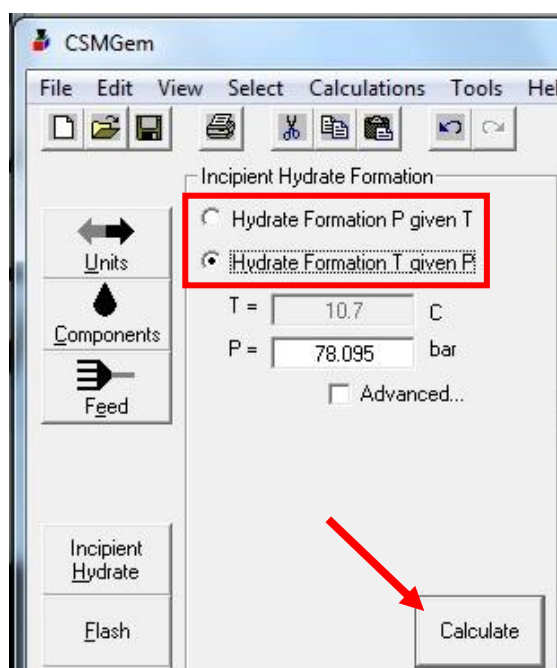
- ii) Selecionar os componentes de interesse e clicar em “OK”, por exemplo, se for metano e água;



- iii) Selecionar a fração de cada componente. Se não houver necessidade de especificar a fração digitar “1” em cada um dos componentes e clicar em “Incipient Hydrate”;



- iv) A partir do gráfico de formação de hidrato; selecionar a opção “Hydrate Formation P given T” se o dado desejado for a pressão ou “Hydrate Formation T given P” se o dado desejado for a temperatura. Por exemplo, se a temperatura (T) de equilíbrio for de 10.7 °C, verificar qual pressão (P) corresponde a essa temperatura, neste caso 78.095 bar. Clicar em “Calculate”;





- 2) Após obtida a temperatura de equilíbrio, calcular 0.8 °C a mais (previsão).
  - i) Para a dissociação rápida, a temperatura do banho deve ser setada até próximo da temperatura onde irá começar a dissociação lenta.
  - ii) Após a dissociação rápida, inicia-se a dissociação lenta onde será aumentado 0.1 °C no banho a cada uma hora.
  - iii) Após o término da dissociação, finalizar o experimento, setando o banho para a temperatura de início e aguardar a estabilização.
  - iv) Quando estabilizada a temperatura, salvar segundo o de costume.