



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

AGLAER NASIA CABRAL LEOCADIO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO

CAMPINAS

2019

AGLAER NASIA CABRAL LEOCADIO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia química.

Orientador: DR. JOSÉ ROBERTO NUNHEZ

Coorientador: DR. LUCIDIO CRISTOVÃO FARDELONE

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELA ALUNA AGLAER  
NASIA CABRAL LEOCÁDIO, E  
ORIENTADA PELO PROF. DR. JOSÉ  
ROBERTO NUNHEZ.

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

L551p Leocádio, Aglaer Nasia Cabral, 1992-  
Produção e caracterização de hidratos de dióxido de carbono / Aglaer Nasia Cabral Leocádio. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: José Roberto Nunhez.  
Coorientador: Lucidio Cristovão Fardelone.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Síntese. 2. Caracterização. 3. Dióxido de carbono. 4. Clatratos. I. Nunhez, José Roberto, 1961-. II. Fardelone, Lucidio Cristovão. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Production and characterization of carbohydrates

**Palavras-chave em inglês:**

Synthesis

Characterization

Carbon dioxide

Clatrates

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

José Roberto Nunhez [Orientador]

Elias Basile Tambourgi

Fábio Domingues Nasário

**Data de defesa:** 26-07-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: 0000-0001-5659-6171

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1173564515043744>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por Aglaer Nasia Cabral Leocadio aprovada em 26 de julho de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. José Roberto Nunhez (Orientador)  
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi  
FEQ / UNICAMP

Dr. Fábio Domingues Nasário  
IQ/UNICAMP

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## AGRADECIMENTOS

O Presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao apoio da Agência Nacional de Petróleo - ANP e a Petrogal Brasil S. A., associado ao investimento de recursos oriundos das cláusulas de PD&I

## RESUMO

Os hidratos de gás (HG) são sólidos formados por estruturas cristalinas, semelhantes ao gelo, que podem se formar quando a água em contato com gases de baixo peso molecular, como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, hidrocarbonetos leves, entre outros, sob condições críticas de pressão e temperatura. Diversos estudos mostram os hidratos de gás como uma alternativa para a mitigação de um dos principais problemas ambientais atuais: o aquecimento global, causado pela emissão de gases poluentes, como o dióxido de carbono. Entretanto, para que o processo de formação de hidratos de gás seja possível, faz-se necessário conhecer os processos de formação, além das condições que propiciam a estabilidade e dissociação destes compostos. Perante a isto, a literatura apresenta diversas metodologias para a obtenção e o estudo de caracterização dos hidratos. Neste cenário, o presente trabalho propõe-se ao uso da tecnologia NETmix®, patenteada pela Universidade do Porto, para síntese de forma contínua de hidratos de gás, com o intuito do uso desta técnica como meio de captura e armazenamento do dióxido de carbono. Este estudo, foi baseado na caracterização físico-química de hidratos de CO<sub>2</sub> através de cromatografia a gás, infravermelho, estudo preliminar da estabilidade e análise da densidade, com diferentes sistemas aquosos (sais marinhos, brometo de tetra-n-butil amônio, tetrahidrofurano e água pura), obtidos experimentalmente pelo equipamento NETmix®.

Palavras-Chaves: Hidratos de Gás, Síntese, Caracterização, Dióxido de carbono, Clatrato.

## *ABSTRACT*

Gas hydrates (GH) are solids formed by crystalline, ice-like structures that can form when water in contact with low molecular weight gases such as CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, light hydrocarbons, among others, under critical pressure and temperature conditions. Several studies show gas hydrates as an alternative to mitigating one of today's major environmental problems: global warming, caused by the emission of polluting gases such as carbon dioxide. However, in order for the process of formation of gas hydrates to be possible, it is necessary to know the formation processes, besides the conditions that provide the stability and dissociation of these compounds. In view of this, the literature presents several methodologies for obtaining and studying the characterization of hydrates. In this scenario, the present work proposes the use of NETmix® technology, patented by the University of Porto, for the continuous synthesis of gas hydrates, in order to use this technique as a carbon dioxide capture and storage medium. This study was based on the physicochemical characterization of CO<sub>2</sub> hydrates by gas chromatography, infrared, preliminary stability study and density analysis with different aqueous systems (sea salts, tetra-n-butyl ammonium bromide, tetrahydrofuran and pure water) obtained experimentally by NETmix® equipment.

**Keywords:** Gas Hydrates, Synthesis, Characterization, Carbon dioxide, Clathrate.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (1) Esquema demonstrando a estrutura cristalina do HG de CO <sub>2</sub> .....	14
Figura 2 - Forma das três estruturas cristalinas e cavidades constituintes de um hidrato de gás.....	15
Figura 3 - Diagrama de equilíbrio entre as fases formadas por CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O.....	17
Figura 4 - Fluxograma simplificado do sistema experimental para síntese de hidratos de gás: (1) cilindro de gás de metano; (2) reservatório de água; (3) bomba; (4) reator encamisado (1L ou 10L); (5) agitador; (6) chiller; (7) painel de PT - transdutor de pressão; T - sensor de temperatura. ....	21
Figura 5 - Fluxograma simplificado do sistema de produção de hidratos de: (1) cilindro de gás; (2) tanque de água, (3) bomba centrífuga; (4) reator com jaqueta térmica; (5) sistema de refrigeração; (6) agitador (7); bomba de sucção; (8) computador; PT - transdutor de pressão. ....	22
Figura 6 - Espectro de IV do hidrato de CO <sub>2</sub> . ....	28
Figura 7 - Espectro de ATR-IR do CO <sub>2</sub> em diferentes condições.....	28
Figura 8 - Espectro de infravermelho para (a) Hidratos de CO <sub>2</sub> e (b) CO <sub>2</sub> dissolvido em gelo cristalino. ....	29
Figura 9 - Gaseificação devido a despressurização.....	32
Figura 10 - Dissociação progressiva com o tempo.....	33
Figura 11 - Fluxograma das etapas que foram executadas para o desenvolvimento do trabalho. ....	34
Figura 12 - Fluxograma simplificado da miniplanta para a síntese de hidratos: (1) Reservatório de água; (2) Cilindro de gás; (3) Microreator NETmix®; (4) Computador; (5) Chiller; (6) Coluna de coleta.....	35
Figura 13 - Miniplanta para a síntese de hidrato de gás. (1) Vista lateral da miniplanta e (2) Vista frontal da miniplanta.....	36
Figura 14 - Coluna de acúmulo contendo hidrato de CO <sub>2</sub> . (1) Vista superior da coluna e (2) Vista frontal da coluna com o hidrato armazenado. ....	39
Figura 15 - Esquema da técnica de "head space".....	40
Figura 16 - Condições de produção de um hidrato de CO <sub>2</sub> puro.....	45
Figura 17 - Condições de produção de um hidrato de CO <sub>2</sub> + TBAB.....	46
Figura 18 - Condições de produção de um hidrato de CO <sub>2</sub> com uma concentração de sal de 30 %. ....	47
Figura 19 - Análises de infravermelho das amostras de CO <sub>2</sub> em diferentes configurações. ....	48
Figura 20 - Perfil do CG ampliado (200 a 300) da amostra de CO <sub>2</sub> /água em triplicata. 50	
Figura 21 - Dissociação de uma amostra produzida de hidrato de CO <sub>2</sub> em água pura..	52
Figura 22 - Concentração de gás nas amostras de hidratos no decorrer dos dias.....	53
Figura 22 - Curva de Calibração do CO <sub>2</sub> .....	69



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferenças entre as estruturas formadas nos hidratos de gás .....	16
Tabela 2 - Estudos experimentais para hidratos gasosos.....	23
Tabela 3 - Métodos analíticos para a caracterização dos hidratos de gás CO <sub>2</sub> .....	26
Tabela 4 - Estudos experimentais em composições molares de hidratos gasosos.....	30
Tabela 5 - Estudos do cálculo da densidade dos hidratos de gás. ....	30
Tabela 6 - Materiais usados na produção de hidratos de gás.....	37
Tabela 7 - Massa molar dos hidratos a 0 °C. ....	42
Tabela 8 - Hidratos de CO <sub>2</sub> produzidos.....	44
Tabela 9 - Teor de CO <sub>2</sub> (%) obtidos das análises de cromatografia a gasosa.....	50
Tabela 10 - Densidade dos hidratos de gás produzidos.....	51
Tabela 11 - Dados obtidos da curva de calibração. ....	69

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Objetivos.....	13
1.1.1 Objetivos Específicos .....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
2.1. Hidratos de gás .....	14
2.1.1 Estruturas dos Hidratos de Gás.....	14
2.1.2 Estabilidade dos Hidratos de Gás .....	16
2.2 Aplicação dos Hidratos de Gás.....	18
2.2.1 Hidratos de metano como fonte de energia .....	19
2.2.2 Captura de dióxido de carbono .....	19
2.2.3 Processo de dessalinização da água.....	20
2.3 Síntese de Hidratos .....	20
2.3.1 Uso de promotores para a síntese de Hidratos de gás .....	24
2.4 Caracterização dos hidratos de gás.....	25
2.4.1 Análise de infravermelho para HG .....	27
2.4.2 Análise de cromatografia gasosa para HG .....	29
2.4.3 Análise da densidade dos hidratos de gás.....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. Síntese de Hidratos de Gás .....	34
3.1.1 Aparato experimental .....	34
3.1.2 Procedimento para produção de hidratos de gás .....	36
3.2. Caracterização dos hidratos de gás.....	39
3.2.1. Cromatografia a gás.....	39
3.2.2. Infravermelho .....	40
3.2.3 Massa Molar e Densidade dos hidratos .....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1 Acompanhamento da síntese de hidratos .....	43

4.2 Resultados do Infravermelho.....	48
4.3 Resultados da Cromatografia gasosa.....	49
4.4 Cálculo da densidade.....	51
4.5 Estudo preliminar de estabilidade dos hidratos de gás de CO <sub>2</sub> .....	52
5. CONCLUSÕES.....	54
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
7. REFERÊNCIAS.....	55
APENDICE A - PREPARO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS.....	67
APENDICE B - CROMATOGRAMAS DE CROMATOGRAFIA GASOSA SELECIONADOS.....	69
APENDICE C - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO SELECIONADOS.....	74
APENDICE D - CÁLCULOS DA DENSIDADE.....	78

## 1. INTRODUÇÃO

Os hidratos de gás (HG) ou clatratos, que em latim significa “gaiola”, são misturas que formam retículos cristalinos constituídos por moléculas de água, associadas umas às outras por ligações de hidrogênio, que encapsulam moléculas de gás, como o dióxido de carbono, metano entre outros. Estes compostos são formados em condições de baixas temperaturas e pressões elevadas (ZHOU *et al.*, 2018; CLENNELL, 2001).

Os hidratos de gás foram descobertos em 1811 pelo químico Humphry Davi, que observou a formação de uma substância cristalina de cloro e água sob determinadas condições. Porém, só a partir da década de 1990, as primeiras pesquisas sobre o assunto foram iniciadas, abordando principalmente os prejuízos que estes compostos causavam em dutos de extração e transporte de óleo e gás, e as tentativas de solucionar tais problemas (MACHADO, 2009).

Existem três pontos principais que favorecem o estudo dos hidratos de gás, que podem ser classificadas em: (a) hidratos como fonte de energia; (b) hidratos como fator negativo; (c) hidratos de gás associados a captura e armazenamento de carbono (CCS - *Carbono Capture and Storage*) (RAZA *et al.*, 2019; ABAY, 2011; HASZELDINE, 2009).

A utilização do hidrato de gás como fonte de energia, têm-se tornado cada vez mais propício, isso se dá principalmente pelo vasto volume de hidratos. Apesar da distribuição dispersa, existem grandes concentrações nos estados da Califórnia e Mississippi (E.U.A.), México, Costa Rica e Peru que justificam a sua exploração. Estima-se que a quantidade total de hidratos de gás armazenado na terra é de aproximadamente  $1,5 \times 10^{16}$  m<sup>3</sup> (MAKOGON *et al.*, 2007). Desta maneira, com a escassez e o preço do petróleo sendo cada vez mais elevado, o uso dos HG surge como uma alternativa para complementar as matrizes energéticas de diversos países (MAKOGON, 2010).

Outro fator importante nos hidratos de gás está relacionado com o estudo de sua aglomeração em dutos de transporte de óleo e gás na indústria petrolífera, com o intuito de buscar alternativas que impessam a sua formação. Neste caso, diversos prejuízos podem ser ocasionados, principalmente pela perda de produtividade e a danificação de equipamentos, além de comprometer a segurança do processo (BAPTISTA, 2007).

O terceiro fator de estudo de hidratos de gás está relacionado com a captura e o armazenamento de carbono - CCS (*Carbon Capture and Storage*), que se tornou uma importante área de pesquisa para mitigar as emissões de CO<sub>2</sub>. Como o processo de

separação do dióxido de carbono e do gás metano apresenta um elevado custo dentro da tecnologia CCS, o desafio é avaliar e desenvolver tecnologias eficientes, em termos energéticos e ecologicamente viáveis para capturar o CO<sub>2</sub>, produzido em centrais elétricas, poços de gás e plantas industriais (RAZA *et al.*, 2019; BELANDRIA *et al.*, 2011a).

Neste contexto, o presente trabalho propõe o estudo experimental da formação e caracterização de hidratos de CO<sub>2</sub> em sistemas aquosos de água pura e água salina. Este estudo experimental visa o desenvolvimento de um método contínuo de síntese de hidratos de CO<sub>2</sub>, através da utilização da tecnologia do microrreator NETmix®.

Na caracterização preliminar dos hidratos de gás foram utilizadas técnicas analíticas de cromatografia gasosa, para determinar o teor de gás presente no hidrato produzido, e infravermelho (IV) para determinar a presença do gás no hidrato, para que estas técnicas possam ser utilizadas de forma *online* e assim, acompanhar todo o processo produtivo. Além do cálculo da massa molar e sua respectiva densidade, o qual é extremamente importante para que se possa separar o hidrato produzido da lama (hidrato + água), de forma contínua. Por fim, foi analisado a estabilidade dos hidratos de gás no decorrer do tempo a temperatura e pressão ambiente.

## 1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a formação e a caracterização físico-química dos hidratos de gás, produzidos a partir da tecnologia de microrreator NETmix®, com o intuito da implementação de um método inovador, que permita a formação de hidratos de gás visando o armazenamento e transporte de CO<sub>2</sub>.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- ✓ Produzir hidratos de CO<sub>2</sub> utilizando a tecnologia de microrreator NETmix®, visando a caracterização destes compostos.
- ✓ Avaliar a presença de gás na estrutura formada através da técnica analítica de infravermelho.
- ✓ Determinar a concentração de CO<sub>2</sub> presente no hidrato, utilizando a técnica analítica de cromatografia gasosa e empregando padrões externos para criação de curva de calibração e, viabilizar a determinação do teor de dióxido de carbono presente no hidrato.

- ✓ Utilização do *software CSMHYD* para obter os valores da saturação;
- ✓ Cálculo da massa molar do hidrato a determinadas temperaturas;
- ✓ Cálculo da densidade do hidrato;
- ✓ Estudo preliminar da estabilidade do hidrato de gás.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo dedica-se a uma revisão da literatura envolvendo generalidades dos hidratos, sua origem e ocorrência, as estruturas cristalinas mais comuns, as condições para sua formação, metodologias de produção e de caracterização físico-química: infravermelho, cromatografia gasosa, estudo preliminar da estabilidade do hidrato de gás, cálculo da massa molar e da densidade.

### 2.1. Hidratos de gás

Os hidratos de gás (HG) são constituídos de estruturas sólidas e cristalinas, que possuem aspectos similares ao gelo. Estas misturas são constituídos por moléculas de água, associadas umas às outras com ligações de hidrogênio, que encapsulam moléculas de gás, Figura 1, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), entre outros (CLENNELL, 2001).

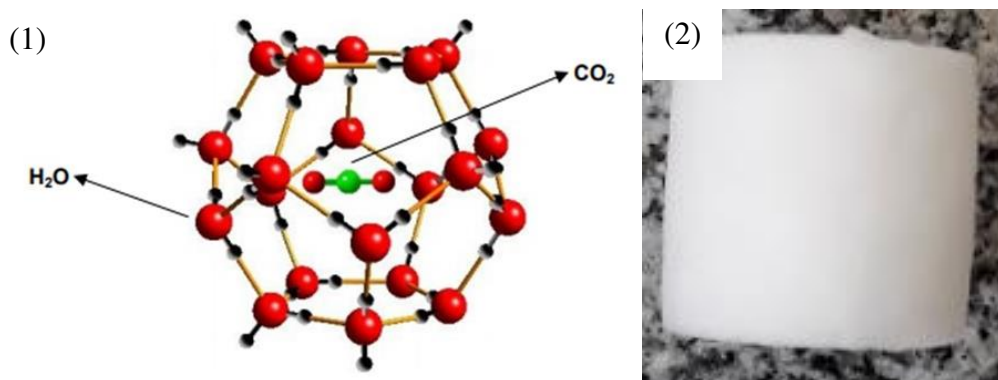


Figura 1 - (1) Esquema demonstrando a estrutura cristalina do HG de  $\text{CO}_2$ .

Fonte: Adaptado de (CLENNELL, 2001).

(2) Vista superior de um hidrato de  $\text{CO}_2$  produzida com o microrreator NETmix®.

Fonte: Autoria Própria.

#### 2.1.1 Estruturas dos Hidratos de Gás

As moléculas de água nos hidratos são capazes de se arranjar formando cavidades. Tais arranjos, formam blocos básicos de construção dos hidratos e estudos experimentais

em laboratório de Sloan e Koh, (2008), demonstram que existem três tipos de estruturas cristalinas comuns nos hidratos de gás, conforme a Figura 2.

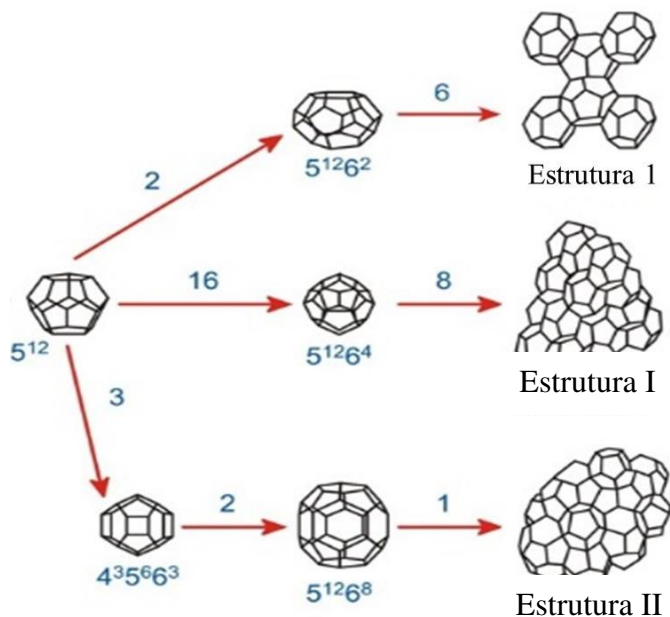


Figura 2 - Forma das três estruturas cristalinas e cavidades constituintes de um hidrato de gás.

Fonte: Adaptado de (SLOAN e KOH, 2008).

Essas estruturas podem ser classificadas como: estrutura H (sH), estrutura II (sII) e estrutura I (sI). O tamanho da molécula de gás irá influenciar no tipo de hidrato formado, isto é, as moléculas pequenas, como o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{CH}_4$ , que apresentam diâmetro inferiores a  $5,86 \text{ \AA}$ , formam hidratos sI, enquanto as moléculas de hidrocarbonetos maiores com diâmetro molecular de até  $6,66 \text{ \AA}$ , formam a estrutura sII. Moléculas com tamanhos maiores de aproximadamente  $8 \text{ \AA}$  formam a estrutura sH (SLOAN e KOH, 2008).

As principais diferenças entre as estruturas presentes nos hidratos de gás são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Diferenças entre as estruturas formadas nos hidratos de gás

Estrutura cristalina do hidrato de gás	sI		sII		sH		
	Pequena	Grande	Pequena	Grande	Pequena	Média	Grande
Descrição	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	5 <sup>12</sup>	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>
Número de cavidades por célula unitária	2	6	16	8	3	2	1
Raio médio da cavidade (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	4,06	5,71
Número de moléculas de água por célula unitária	46		136		34		
Volume por célula unitária (m <sup>3</sup> )	1.728x10 <sup>-27</sup>		5.178x10 <sup>-27</sup>		-		

Fonte: Adaptado de (SLOAN e KOH, 2008; CARROLL, 2003).

### 2.1.2 Estabilidade dos Hidratos de Gás

Na fase hidrato, todos os componentes coexistem em condições de equilíbrio. A pressão e temperatura de estabilidade são definidas no diagrama de fases desta mistura. Estes diagramas permitem compreender os pontos de referência para determinar as condições de equilíbrio. A curva de equilíbrio dos hidratos aparece em condições termodinâmicas nas quais os hidratos começam a se formar. Estas condições permitem delimitar a zona de equilíbrio para os hidratos, as fases presentes no sistema e as condições de dissociação (SILVA, 2014; SLOAN e KOH, 2008).

Os diagramas de equilíbrio de fases podem ser construídos a partir de dados experimental ou a partir de modelos preditivos. Existem vários modelos termodinâmicos propostos na literatura que tem como intuito determinar as condições de equilíbrio para a formação dos hidratos (IDRESS *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2016a e 2016b; ZARENEZHAD *et al.*, 2015; SFAXI *et al.*, 2012; SLOAN e KOH, 2008; CLENNELL, 2001; KANG e LEE, 2000).

O conhecimento do diagrama de equilíbrio entre as diversas fases formadas, por exemplo, entre CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (bem como outros gases), torna-se fundamental para a determinação da região ótima de trabalho quando se deseja a formação de hidratos, Figura 3, onde foi utilizado o *software* CSMGem, desenvolvido por Ballard (2002).



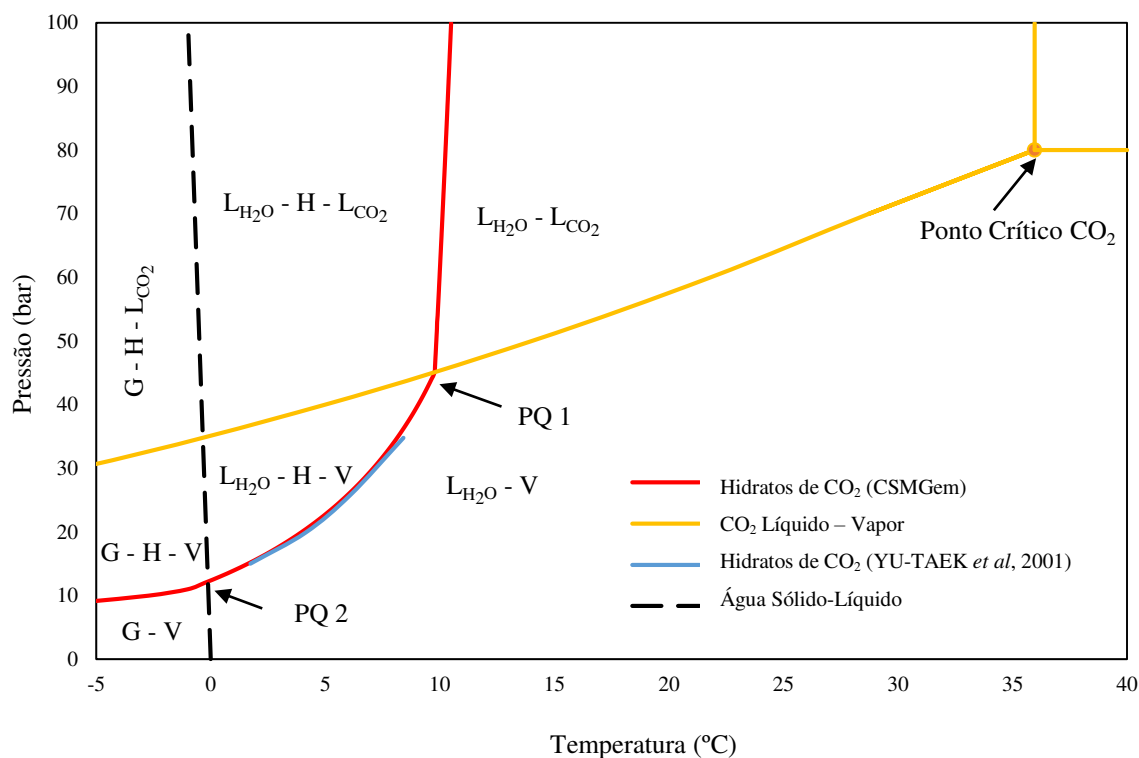


Figura 3 - Diagrama de equilíbrio entre as fases formadas por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Fonte: Autoria própria.

Os valores resultantes do *software* foram comparados com dados publicados por Seo, Lee e Yoon, (2001), e o diagrama (Figura 3) exhibe as fases encontradas e os produtos formados em condições de temperaturas e pressões específicas. O PQ 1 e PQ 2 determinam os pontos quádruplos nos quais coexistem quatro fases, dentre elas a fase de hidratos. A linha vermelha mostra os dados obtidos a partir do *software* CSMGem. A linha amarela representa o equilíbrio líquido - vapor para o CO<sub>2</sub> e a linha preta é o equilíbrio sólido - líquido da água. A intersecção dessas curvas permite ver as diferentes regiões e produtos formados a partir das condições de pressão e temperatura.

Dentro da zona no limite dos hidratos (curva vermelha) se formarão as seguintes fases: Água líquida ( $L_{H_2O}$ ), dióxido de carbono líquido ( $L_{CO_2}$ ), hidratos (H), vapor (V) e gelo (G). A curva de estabilidade dos hidratos foi comparada com dados experimentais encontrados em Seo, Lee e Yoon, (2001).

A partir do diagrama de equilíbrio para o sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O podemos concluir que a região de estabilidade dos hidratos de dióxido de carbono, a partir das fases líquida, rica em água, e gasosa, rica em CO<sub>2</sub>, fica restrita ao intervalo de temperaturas de -5 °C até aproximadamente 12 °C, considerando pressões entre 9 a 100 bar.

Em termos industriais, tal faixa de operação pode não ser tão interessante em função dos custos decorrentes dos elevados valores de pressão, tornando-se um desafio encontrar regiões mais favoráveis a fim de que a técnica seja implementada industrialmente (LIRIO, 2012).

## **2.2 Aplicação dos Hidratos de Gás**

O aumento das preocupações com os efeitos das mudanças climáticas nos últimos anos tem elevado o número de pesquisas em desenvolvimento que visam à mitigação de tais impactos ambientais negativos. Um dos principais focos de pesquisa nesta área é a busca de soluções para diminuir as emissões dos gases do efeito estufa na atmosfera, principalmente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>).

As novas tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS - *carbon capture and storage*) estão sendo aplicadas para tratar gases provenientes de centrais elétricas, poços de gás e plantas industriais. Os gases capturados podem ser armazenados em reservatórios geológicos de forma permanente. No caso específico do CO<sub>2</sub>, este consegue ser injetado em rochas sedimentárias, de reservatórios de óleo e gás que se encontram ativos ou esgotados, aquíferos profundos, camadas de sal, camadas de carvão, arenitos profundos entre outros (RAZA *et al.*, 2019; HORII e OHMURA, 2018).

O aumento da descoberta de reservas de gás natural no mundo tem posicionado este recurso como uma fonte de energia próspera e limpa. O gás natural é armazenado e transportado de forma convencional, utilizando métodos como gás natural comprimido, gás natural liquefeito (LNG - *liquified natural gas*), e gás solidificado (VELUSWAMY *et al.*, 2018).

No entanto, estes métodos convencionais resultam em um custo elevado de infraestrutura e manutenção, além de ter altos níveis de periculosidade. Portanto, há necessidade de novas formas de transporte e armazenamento de gás natural que permitam o desenvolvimento de um processo de forma segura e viável economicamente.

Uma das alternativas para captura e armazenamento de gases causadores do efeito estufa é a produção de hidratos de gás. Estes compostos são amplamente utilizados em áreas como o armazenamento e transporte de gás natural, separação de CO<sub>2</sub> e separação de CH<sub>4</sub> (FAN *et al.*, 2016, di PROFIO *et al.*, 2017).

A formação de hidratos de gás visando a separação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> tem sido amplamente desenvolvida nos últimos anos, mostrando a viabilidade do processo (FAN *et al.*, 2016).

### 2.2.1 Hidratos de metano como fonte de energia

O metano possui cerca de 80 % do poder energético do petróleo, o que é muito elevado se comparado a outras fontes alternativas de energia. Nessa comparação entre petróleo e metano, Ruppel (2015) afirma que, caso o preço por pé cúbico ( $\sim 0,03 \text{ m}^3$ ) do metano esteja entre U\$ 4 a 6 dólares, a exploração é economicamente vantajosa. Do ponto de vista ambiental, a combustão do metano é menos poluente em comparação a outros hidrocarbonetos (GANDARA *et al.*, 2015; RUPPEL, 2015).

Uma grande vantagem dos hidratos de metano é que o mesmo vem ganhando cada vez mais importância como fonte de energia e estima-se que o volume do mercado global de hidratos de metano deva crescer de 17,8 mil  $\text{m}^3$  em 2018 para 80,2 mil  $\text{m}^3$  até 2023, a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 35,1 % para o período de 2018-2023 (BCC RESEARCH, 2018). Assim, são necessárias novas tecnologia para que possam permitir uma maior escala de comercialização em um futuro próximo.

### 2.2.2 Captura de dióxido de carbono

Existem diversas técnicas aplicadas para o processo de captura e separação do dióxido de carbono, estas são empregadas basicamente em duas formas: 1) Pré-combustão e 2) Pós-combustão. As tecnologias mais utilizadas são absorção química e tecnologia de membranas. Porém, estes métodos apresentam algumas desvantagens, como o alto custo de manutenção para as membranas, e no caso dos absorventes a toxicidade e corrosão (FAN *et al.*, 2016; dos SANTOS e RONCONI, 2014).

Dessa forma, novas tecnologias estão sendo estudadas, em especial o processo de separação de gases à base de clatrato, conhecida como *hydrate based gas separation* (HBGS). Esta técnica é considerada como uma nova abordagem promissora para a separação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , considerado o método mais ecologicamente correto quando comparado a outras tecnologias concorrentes convencionais, como absorção e separação por membranas (BABU *et al.*, 2015). Assim, separar gases utilizando hidratos de gás tem alentado pesquisadores para o desenvolvimento de novos estudos relacionados a este processo (XU e LI, 2014; TANG *et al.*, 2013; ADEYEMO *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2010; LINGA *et al.*, 2007; TAJIMA *et al.*, 2004).

### 2.2.3 Processo de dessalinização da água

Outro processo extremamente importante e que vem sendo desenvolvido, utilizando a produção de hidratos de gás, está relacionado na produção de água potável a partir da água do mar ou salobra (LV *et al.*, 2019, YOSSEF *et al.*, 2014; SANGWAI *et al.*, 2013).

Este processo já era conhecido na década de 60, no entanto, nos anos 90 tomou maiores proporções, sendo que diversas configurações de novos equipamentos para produção de hidratos para gerar água potável foram descritas em escala planta-piloto, sendo um destes protótipos empregados no estado do Havaí - E.U.A. (MCCORMACK e NIBLOCK, 2000; MCCORMACK e ANDERSEN, 1995).

O desenvolvimento da dessalinização é extremamente importante, devido aos problemas de desabastecimento de água, ao incremento na população e pela expansão de atividades industriais.

Normalmente as plantas convencionais de tratamento de águas utilizam destilação *flash* em vários estágios e osmose reversa, as quais demandam grandes áreas para equipamentos e perdas consideráveis de água no processo de dessalinização. Conseqüentemente, é necessário aprimorar essas tecnologias já existentes e também implementar novas tecnologias que permitam desenvolver processos mais eficientes a menores custos (PARK *et al.*, 2011; KANG *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2018; FAKHARIAN *et al.*, 2017; CHOI *et al.*, 2019).

### 2.3 Síntese de Hidratos

Os hidratos de gás (HGs) são obtidos a partir da mistura de água e gás em condições de alta pressão e baixa temperatura. Para que a formação do produto exista é necessário um ambiente supersaturado do gás que está sendo utilizado. Portanto, a quantidade de gás injetado deve ser maior que a capacidade de dissolução de gás na água (SLOAN e KOH, 2008).

O tempo de produção dos hidratos de gás podem levar de vários minutos a horas. Alguns fatores, como o tempo de agitação, sistema de agitação, tempo de injeção do gás, tipo de promotores, tempo de injeção de promotores, troca de calor no processo, entre outros, afetam o tempo de produção. Esses sistemas convencionais de produção de hidratos de gás apresentam áreas pequenas de transferência de calor, portanto, o tempo de formação de hidratos por causa do calor liberado é alto.

Na literatura estão descritas inúmeras investigações com o intuito de compreender o processo de formação de HG, suas propriedades físico-químicas e a sua estabilidade. A seguir alguns processos de produção em nível laboratorial são descritos sucintamente.

No trabalho de da Silva (2014) para síntese de hidratos de metano foi realizada através de uma planta piloto, constituído por dois reatores encamisados (1L e 10L) do tipo tanque contínuo com agitação. O intervalo de temperatura utilizado foi de  $-0,8$  a  $-3$  °C e a pressão de 13 a 15,1 MPa. A Figura 4 demonstra o fluxograma simplificado do aparato experimental utilizado.

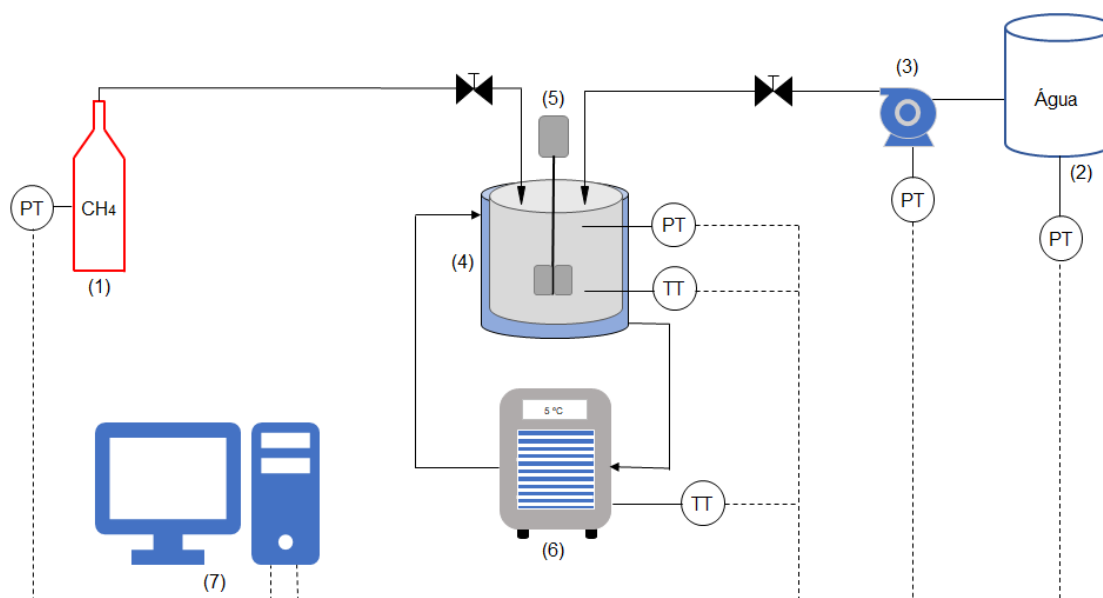


Figura 4 - Fluxograma simplificado do sistema experimental para síntese de hidratos de gás: (1) cilindro de gás de metano; (2) reservatório de água; (3) bomba; (4) reator encamisado (1L ou 10L); (5) agitador; (6) chiller; (7) painel de PT - transdutor de pressão; T - sensor de temperatura.

Fonte: adaptado de (da SILVA, 2014).

Após o preenchimento do reator com água/ou solução salina (350 mL para o reator de 1 L e 6 L para o de 10 L, respectivamente), o reator foi fechado e injetado 200 mL/min de CH<sub>4</sub> (g). Com a estabilização da pressão e da temperatura, a produção dos hidratos era iniciada e o processo foi mantido por até 400h, em seguida o reator era despressurizado e o hidrato de metano armazenado sob refrigeração.

Zhou *et al.* (2018) utilizaram um sistema similar ao de da Silva (2014), Figura 5, para produção de hidratos de CO<sub>2</sub> em uma solução aquosa contendo nanopartículas de grafite e TBAB (brometo de tetra-n-butil amônio). A pressão inicial foi de 4,5 MPa e a temperatura de 258,15 a 268,15 K. A presença de nanopartículas de grafite na concentração de 0,08 % reduz significativamente as condições de formação dos hidratos, apresentando maior taxa de formação e uma redução de tempo de indução em até 16,6 %.

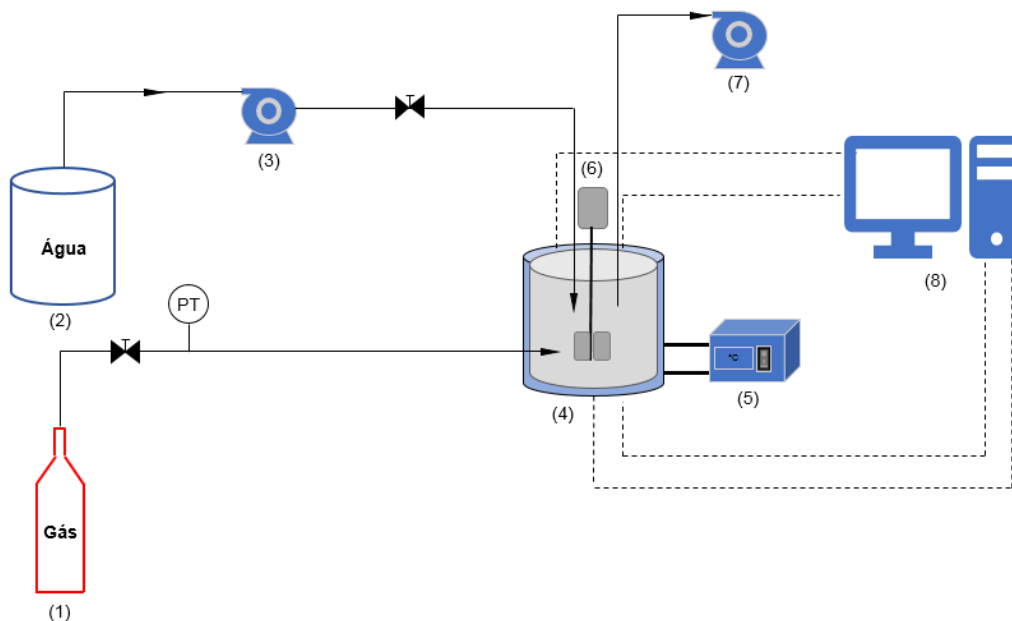


Figura 5 - Fluxograma simplificado do sistema de produção de hidratos de: (1) cilindro de gás; (2) tanque de água, (3) bomba centrífuga; (4) reator com jaqueta térmica; (5) sistema de refrigeração; (6) agitador (7); bomba de sucção; (8) computador; PT - transdutor de pressão.

Fonte: adaptado de (ZHOU *et al.*, 2019).

Outros trabalhos também estão descritos resumidamente na Tabela 2, relatando alguns dos estudos experimentais sobre hidratos de gás para os sistemas ( $\text{CO}_2$  + outros gases + água) na ausência de promotores de hidrato.

Tabela 2 - Estudos experimentais para hidratos gasosos.

Referência	Gás do sistema	Estudo
COSTA, 2005	CO <sub>2</sub>	Estudo da formação e das propriedades termodinâmicas do hidrato de gás utilizando um novo equipamento.
BELANDRIA <i>et al.</i> , 2011b	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	Estudos de PVT sobre condições de dissociação mais composições de fase de vapor através de medições por um novo aparelho projetado.
SEO <i>et al.</i> , 2003	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	C RMN na ocupação da gaiola por moléculas de hidrogênio em hidrato formado em partículas de sílica- gel.
BRUUSGAARD <i>et al.</i> , 2008	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	Estudos de PVT sobre condições de dissociação mais composições de vapor em equilíbrio com hidrato gasoso.
PARK <i>et al.</i> , 2006	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	Estudos de PVT em uma célula de equilíbrio para medições de equilíbrio de fase de hidrato de gás e espectroscopia de RMN para medições das ocupações em gaiolas de CO <sub>2</sub> e conseqüentemente as composições molares de fase de hidrato.
KANG <i>et al.</i> , 2001	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	Estudos de PVT sobre condições de dissociação mais composições de fases de vapor e hidrato.
BELANDRIA <i>et al.</i> , 2011a	CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	Estudos de propriedades termodinâmicas sobre condições de dissociação mais composições de fases de vapor, líquido e hidrato através de medições por um novo aparelho projetado e uma abordagem de balanço de massa.
BELANDRIA <i>et al.</i> , 2010	CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	Estudos de propriedades termodinâmicas sobre condições de dissociação de hidratos de gás.
BRUUSGAARD <i>et al.</i> 2010	CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	Estudo de propriedades termodinâmicas sobre condições de dissociação mais composição de fases de vapor e hidrato.
SEO e KANG, 2010	CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	Estudo de propriedades termodinâmicas sobre condições de dissociação mais composição de fases de vapor e hidrato.
TAJIMA <i>et al.</i> , 2004	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (vapor)	Projeto de um processo de separação de CO <sub>2</sub> de uma amostra de gás de combustão usando um reator de formação de hidrato. Os parâmetros de consumo de energia e cinéticos do processo também foram medidos e calculados.
YANG <i>et al.</i> , 2001	CH <sub>4</sub>	Equilíbrio de fases do hidrato de metano.

Fonte: Adaptado de (ESLAMIMANESH *et al.*, 2012).

### 2.3.1 Uso de promotores para a síntese de Hidratos de gás

Com o intuito de acelerar a taxa de formação e melhorar as condições termodinâmicas dos hidratos, utiliza-se promotores de reação. Usualmente são empregados promotores termodinâmicos, como o tetrahidrofurano (THF) e o brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB), e promotores cinéticos como o dodecil sulfato de sódio (DSS).

Os promotores termodinâmicos afetam as condições termodinâmicas de formação dos hidratos, ou seja, aumentam a temperatura e diminuem a pressão facilitando a formação destes produtos. Por outro lado, os promotores cinéticos, não afetam as condições de equilíbrio, porém aumentam a velocidade e a taxa de formação dos hidratos de gás (RICAURTE *et al.*, 2013).

Para a obtenção de hidratos de dióxido de carbono o THF normalmente é utilizado na concentração de 5 %, o que permite a formação de hidratos a maiores temperaturas e menores pressões, sendo considerado um promotor termodinâmico (SABIL, 2009; SHIN *et al.*, 2009; SEO *et al.*, 2008). LEE *et al.*, (2010), reportam o efeito do THF no processo de produção hidrato de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> observando a diminuição da pressão de dissociação no equilíbrio com o aumento da concentração de THF, sendo que na concentração de 1 mol% de THF, a pressão diminuiu de 11,0 para 1,87 MPa.

Assim como o THF, o TBAB também é utilizado com a finalidade de produzir os hidratos de gás em condições mais moderadas. Arjmandi *et al.* (2007), afirmam que a estabilidade do hidrato aumenta com a concentração de TBAB.

Link *et al.* (2003), trabalhou com a capacidade de armazenamento de hidratos de metano utilizando surfactantes, sendo o DSS o que possibilitou o melhor resultado, 97 % do limite teórico para hidratos de estrutura sI. Já o trabalho de estudo cinético de formação de hidratos de metano de Lin *et al.* (2004) a quantidade de 650 ppm de DSS forneceu capacidade máxima de armazenamento, 170 volumes de gás por volume de sólido.

Entretanto, o DSS assim como o THF, promotores cinético e termodinâmico, respectivamente, acarretam problemas, pois não são ambientalmente corretos. Portanto, estes podem causar danos ecológicos.

Dependendo do gás e do sistema aquoso, o uso desses promotores, não permite a rápida formação de hidratos. Além disso, o seu uso promove a formação de espumas, dificultando assim o processo (BAVOH *et al.*, 2019).



## 2.4 Caracterização dos hidratos de gás

O interesse nas propriedades físico-químicas de novos compostos/misturas tem aumentado de tal maneira que nas últimas décadas, é indispensável o estudo mais detalhado destes elementos. Isso se dá principalmente pela necessidade de compreender melhor as suas propriedades, para que assim possa ser direcionada para o desenvolvimento destes compostos (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). No caso dos hidratos de gás não seria diferente, compreender as suas propriedades físico-químicas é fundamental para o desenvolvimento e aplicações futuras.

A caracterização de materiais utiliza técnicas instrumentais de análise visando a compreensão de diferentes aspectos, como a composição (massa molecular, número de oxidação, etc.) e estrutura (ligações químicas, fase cristalina, etc.) de materiais, que estão diretamente ligadas as propriedades químicas e físicas dos mesmos. Desta forma a caracterização auxilia a determinação da possível aplicabilidade dos compostos estudados (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

Cada técnica fornece informações importantes das propriedades físico-químicas, como o comportamento termodinâmico, a estrutura cristalina, o teor de porcentagem de gás presente e confirmam a qualidade dos hidratos de gás obtido. Na tabela 3 estão descritas as principais análises que normalmente são realizadas para os hidratos de CO<sub>2</sub>.

Tabela 3 - Métodos analíticos para a caracterização dos hidratos de gás CO<sub>2</sub>.

<b>Método analítico</b>	<b>Sigla</b>	<b>Finalidade</b>	<b>Hidratos de CO<sub>2</sub></b>
Calorímetro Diferencial Exploratório	DSC	Determinar parâmetros de cristalinidade, de ponto de fusão e intervalo de fusão, de pureza, temperatura de ebulição, decomposição e transição vítrea.	LEE <i>et al.</i> , 2015; NASHED <i>et al.</i> , 2014; LEE <i>et al.</i> , 2013.
Espectro de Raman	FT-Raman	Identificar os compostos químicos presentes na amostra.	CAI <i>et al.</i> , 2018; CAI <i>et al.</i> , 2017; ZHOU <i>et al.</i> , 2015
Difração de Raio - X	DRX	Fornecer resultados de cristalinidade, composição e polimorfismo da amostra.	DECICCIO <i>et al.</i> , 2015; LINO <i>et al.</i> , 2014
Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	GC-EM	Para determinação do teor dos gases presentes e a proporção de isótopos de carbono na amostra de hidratos.	BROOKS <i>et al.</i> , 1983.
Espectroscopia por ressonância magnética nuclear	NMR	Determinar a estrutura de moléculas químicas.	YANG <i>et al.</i> , 2017; ZHANG e LEE <i>et al.</i> , 2009.
Espectro de Infravermelho	IV	Determinar os compostos químicos das amostras.	OYAMA <i>et al.</i> , 2003; FLEYFEL e DEVLIN, 1991; KUMAR <i>et al.</i> , 2009
Cromatografia a gás	CG	Técnica utilizada para determinar a composição de uma determinada amostra.	HERRI <i>et al.</i> , 2011; WARD, 2015.

Fonte: Autoria Própria.

Apesar da literatura nos trazer dados de caracterização, estes ainda necessitam de desenvolvimentos, uma vez que, não são descritos de forma detalhada e em alguns casos são realizados *in situ*, isto é, o equipamento de análise está diretamente acoplado aos reatores de produção, não sendo possível reproduzi-los tal qual, pois necessitam de acessórios que controlem pressão e temperatura, não disponíveis comercialmente, e em alguns casos encarecem uma produção.

Com isso, para se comprovar a qualidade dos hidratos produzidos e quantificá-los foram realizadas análises de CG e IV, com o intuito de se ter um acompanhamento de processo, tal qual se faz nas indústrias, sem a necessidade de aparato analítico sofisticado, obtendo assim resultados de forma simples e aplicável em um controle de qualidade. Para se entender melhor estas técnicas, abaixo serão descritas com mais detalhes.

#### **2.4.1 Análise de infravermelho para HG**

A espectroscopia de infravermelho (IV) detecta as vibrações das ligações químicas específicas ou grupos funcionais em uma molécula, identificando dessa forma os compostos constituídos na amostra (KUMAR *et al.*, 2009). Porém, como a água absorve fortemente no IV, o método de infravermelho de reflexão total atenuado foi desenvolvido, o qual se baseia na espectroscopia de reflexão interna para analisar amostras úmidas, ATR-IR (MIRABELLA, 1993).

Os estudos para a detecção de hidratos começaram desde 1972, quando Bertie e Othen, prepararam o hidrato de óxido de etileno utilizando um técnica de deposição de vapor de filme fino e estabeleceram essa abordagem como opção viável para a análise do espectro de transmissão FT-IR. Desde então, pesquisas são desenvolvidas para obter resultados mais precisos das características dos HG.

A Figura 6 mostra os resultados da espectroscopia de infravermelho, no estudo de OYAMA *et al.*, (2003), do qual a espectroscopia foi realizada a 3 MPa e a 5 °C. A linha pontilhada mostra um espectro para o sistema de gás CO<sub>2</sub> dissolvido, vapor e água (ou seja, sem hidratos), enquanto a linha em negrito mostra o espectro com hidratos no sistema. Essas medições mostram que o pico de hidrato de gás está na posição de 2340,2 cm<sup>-1</sup>.

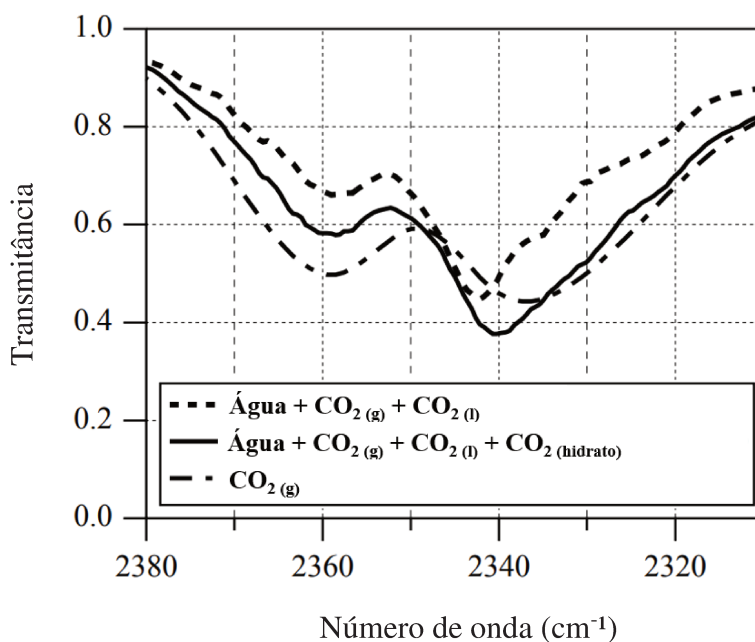


Figura 6 - Espectro de IV do hidrato de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de (OYAMA *et al.*, 2003).

Outro estudo foi realizado por Kumar *et al.*, (2009), a fim de avaliar a técnica ATR-FTIR e a sensibilidade do espectro de CO<sub>2</sub>, onde foram registrados espectros de infravermelho de dióxido de carbono em diferentes fases. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 7, que comprova que a frequência vibracional para o CO<sub>2</sub> em diferentes fases varia consideravelmente. Demonstrando que a técnica ATR pode ser utilizada para trabalhos de caracterização de hidratos.

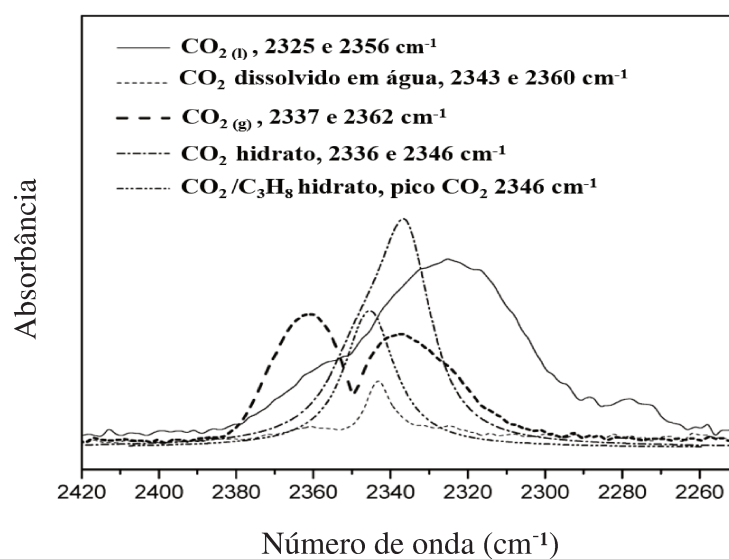


Figura 7 - Espectro de ATR-IR do CO<sub>2</sub> em diferentes condições.

Fonte: Adaptado de (KUMAR *et al.*, 2009).

Fleyfel e Devlin (1991), obtiveram resultados do espectro de hidratos de  $\text{CO}_2$ , do qual a banda de alongamento da Figura 8 está em  $2415 \text{ cm}^{-1}$  que representa a identificação de hidratos de dióxido de carbono, combinado com a observação do pico do  $\text{CO}_2$  dissolvido em gelo cristalino.

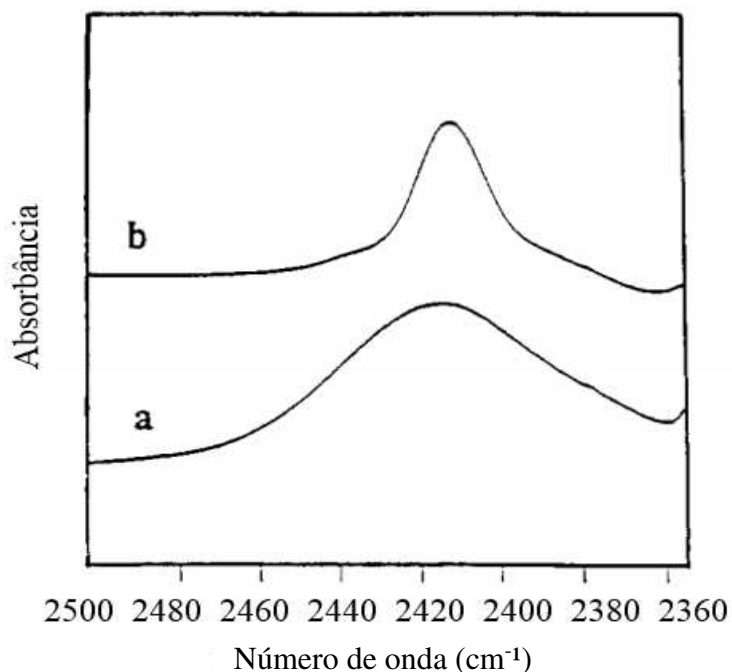


Figura 8 - Espectro de infravermelho para (a) Hidratos de  $\text{CO}_2$  e (b)  $\text{CO}_2$  dissolvido em gelo cristalino.

Fonte: Adaptado de (FLEYFEL e DEVLIN, 1991).

#### 2.4.2 Análise de cromatografia gasosa para HG

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A CG é uma técnica eminentemente quantitativa, utilizada a fim de determinar a composição de uma determinada mistura.

Na literatura, esses dados experimentais para determinar a composição das fases de gás e hidratos são limitados e na Tabela 4 estão descritos os principais resultados obtidos.

Tabela 4 - Estudos experimentais em composições molares de hidratos gasosos.

Referência	Composição de alimentação do sistema/Fração molar de CO <sub>2</sub>	T (K)	P (MPa)	Resultados
KUMAR <i>et al.</i> , 2009	0,4	163-278	8	92 mol % de CO <sub>2</sub> e 8 mol % de H <sub>2</sub>
KIM e LEE, 2005	0,2	123,15	0,1	92,5 % de CO <sub>2</sub> e 7,5% de H <sub>2</sub>
LEE <i>et al.</i> , 2010b	0,4	280,1	0,8	75 % de CO <sub>2</sub> (3% THF)
SEO <i>et al.</i> , 2001	0,4	273,06	2	91,51 mol % de CO <sub>2</sub>

Fonte: Adaptado de (BELANDRIA *et al.*, 2011a).

### 2.4.3 Análise da densidade dos hidratos de gás

O estudo das propriedades físicas é extremamente importante, principalmente para o desenvolvimento de processos. Isso não seria diferente quando os processos envolvem os hidratos de gás. Alguns pesquisadores revisaram essas propriedades físicas do hidrato de gás (SUN *et al.*, 2016; FERDOWS e OTA, 2006; CARROLL, 2003; CHIALVO *et al.*, 2002; MAKOGON, 1997; PARRISH, 1972).

Na literatura poucos são os trabalhos experimentais para a determinação da densidade dos hidratos de gás, porém, alguns autores determinaram a densidade utilizando cálculos matemáticos e simulações computacionais, Tabela 5.

Tabela 5 - Estudos do cálculo da densidade dos hidratos de gás.

Referência	Sistema	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Método
UCHIDA <i>et al.</i> , 1995	CO <sub>2</sub> + SAIS	1,13	Cálculo da densidade
AYA <i>et al.</i> , 1997	CO <sub>2</sub> + SAIS	1,11	Cálculo da densidade
MECH <i>et al.</i> , 2016	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	0,918	Cálculo da densidade
FERDOWS e OTA, 2006	CO <sub>2</sub> + SAIS	1,126-1,179	Simulação MC

Fonte: Autoria Própria.

Para determinar a densidade dos hidratos torna-se complexo devido a dependência de alguns fatores, como 1) o tipo de hidrato, 2) o grau de saturação e 3) molécula hospede armazenada no hidrato. A maioria dos programas disponíveis de hidratos não fornecem números de saturação como parte de seus cálculos. Uma exceção é o *software CSMHYD*, que estima a saturação de componentes puros (CARROLL, 2003).

#### **2.4.4 Análise da dissociação dos hidratos de gás**

Existem vários métodos utilizados na dissociação, dentre eles: despressurização, estimulação térmica, injeção de inibidores termodinâmicos ou a combinação de todos eles. Quando a dissociação é realizada com estimulação térmica (processo endotérmico) o hidrato produzido é submetido a um fluxo de calor externo. Giavarini *et al.*, (2006), Mayoufi *et al.*, (2011), Karakatsani e Kontogeorgis, (2013), Lee *et al.*, (2013), Lee *et al.*, (2015), Sun *et al.*, (2016), Sloan e Koh, (2008), Stern *et al.*, (2001), Kuhs *et al.*, (2004) são alguns dos autores que estudaram a dissociação de hidratos de gás.

Costa, (2005) com o intuito de estudar esta estabilidade, avaliou os hidratos produzidos em duas etapas, 1) Despressurização do sistema e 2) Dissociação dos hidratos a condições ambientes. A primeira tentativa de avaliar a capacidade dos hidratos para manter as suas características sólidas a baixa pressão, foi feita pela rápida diminuição da pressão da janela de visualização contendo os hidratos. O resultado desta tentativa está na figura 9.

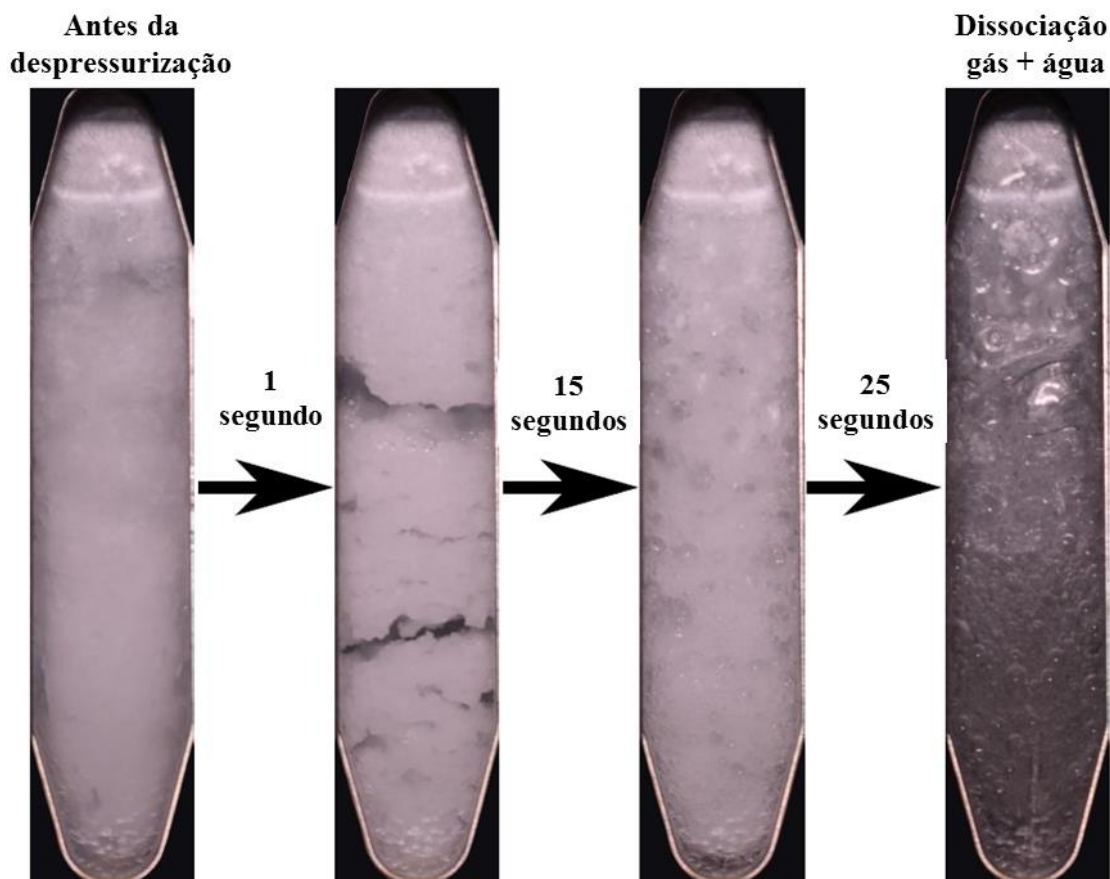


Figura 9 - Gaseificação devido a despressurização.

Fonte: Adaptado de (COSTA, 2015).

Diminuindo abruptamente a pressão, os hidratos têm a tendência termodinâmica para dissociar água e gás. No entanto, esta fase requer energia, uma vez que a dissociação é um processo endotérmico. O fato da água estar em contato com o hidrato, facilita a transferência de calor para dissociar o hidrato. Na última imagem da Figura 9, é possível ver que em 25 segundos após a redução da pressão, o sólido está completamente dissociado em água e gás.

A segunda tentativa foi a dissociação da amostra em condições ambientes, após o hidrato ter ficado duas horas em refrigeração no freezer a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A Figura 10, mostra a dissociação do hidrato de gás no decorrer do tempo. É perceptível que o tamanho do sólido está sendo gradualmente reduzido nos primeiros 40 minutos, resultando pequenas quantidades de água no fundo do porta-amostras que está borbulhando devido à liberação de dióxido de carbono. Embora a maior parte do peso seja perdida nestes primeiros 40 minutos, isso não coincide na completa dissociação do hidrato na água e dióxido de carbono.



Portanto, a amostra sólida que está sendo gradualmente reduzida em tamanho, também pode estar sendo transformada em gelo, enquanto o dióxido de carbono é liberado. O passo constante depois de 40 minutos coincide com a dissolução do sólido em água. O fato de que durante esta etapa, nenhuma mudança de massa ocorre, significa que o processo que ocorre neste estágio é a dissolução do gelo e não a dissociação do hidrato. Dissociação de hidrato é limitada aos primeiros 30-40 minutos. No final, mais perda de peso ocorre, provavelmente devido à evaporação da água.

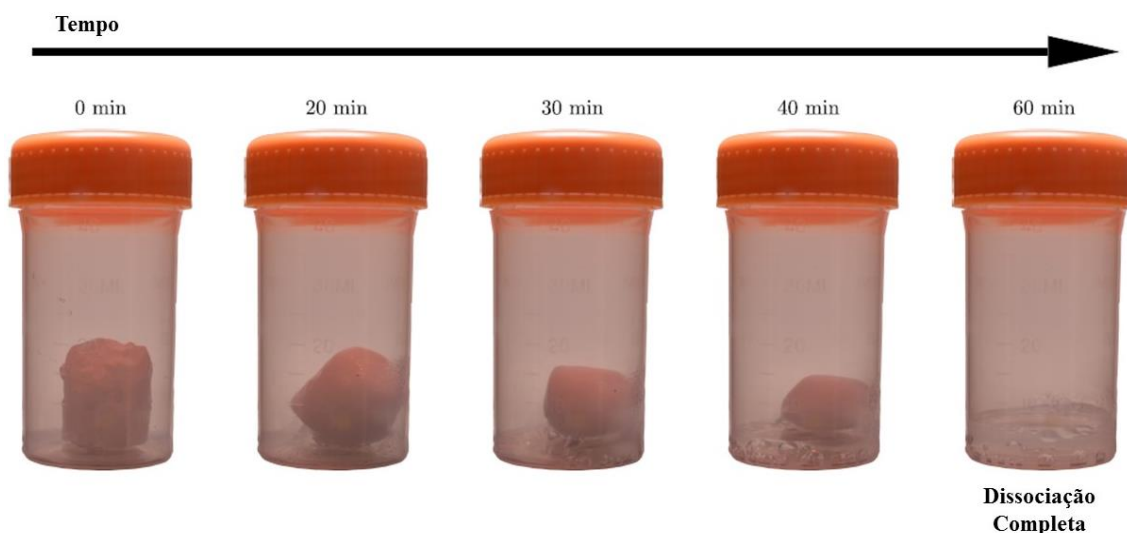


Figura 10 - Dissociação progressiva com o tempo.

Fonte: Adaptado de (COSTA, 2015).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritas todas as etapas, os materiais, procedimentos, equipamentos e as técnicas analíticas que foram utilizadas para a realização dessa pesquisa. Na Figura 11, está demonstrada as etapas que foram realizadas e que serão descritas com mais detalhes a seguir.

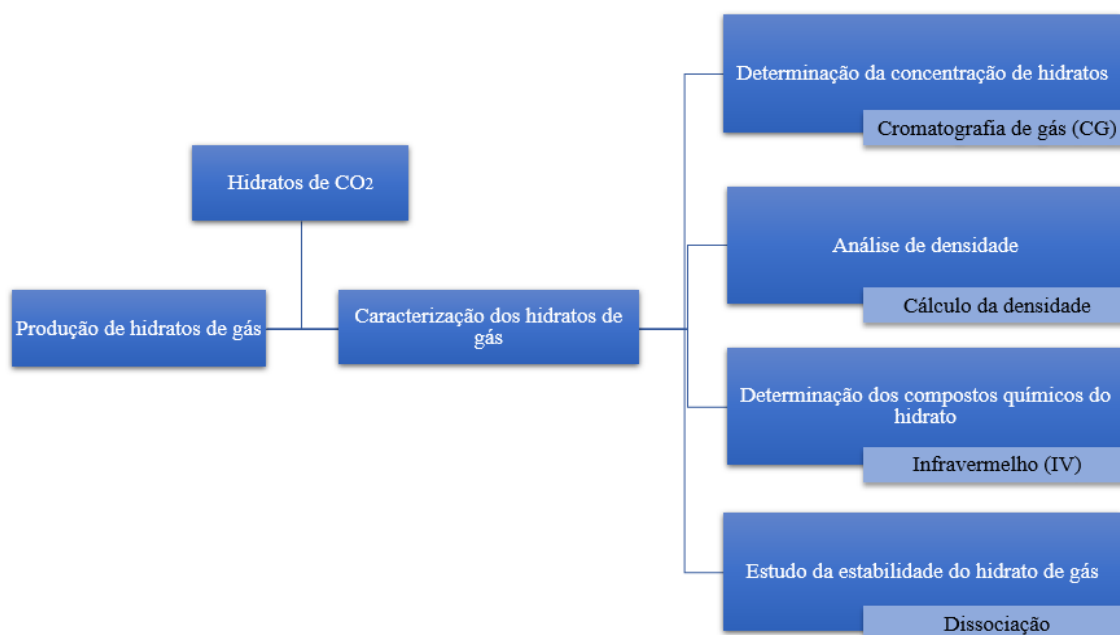


Figura 11 - Fluxograma das etapas que foram executadas para o desenvolvimento do trabalho.

Fonte: Autoria Própria.

### 3.1 Síntese de Hidratos de Gás

#### 3.1.1 Aparato experimental

Nos estudos experimentais, foi utilizado a miniplanta de hidratos de gás, um importante protótipo para indústria, consiste em um equipamento produzido pela empresa *Paralab*, a qual, é baseada na tecnologia patenteada pelo Laboratório de Separação e Engenharia de Reação - LSRE, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - FEUP (Portugal). Na Figura 12, está representando o fluxograma simplificado do processo.

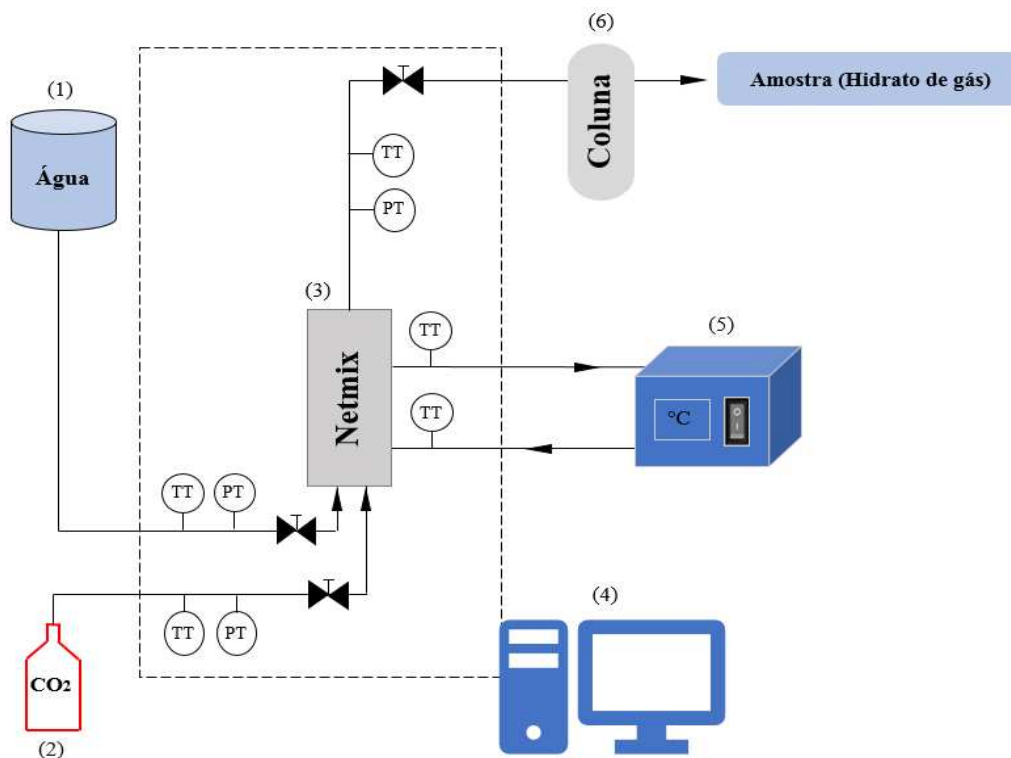


Figura 12 - Fluxograma simplificado da miniplanta para a síntese de hidratos: (1) Reservatório de água; (2) Cilindro de gás; (3) Microreator NETmix®; (4) Computador; (5) Chiller; (6) Coluna de coleta.

Fonte: Autoria Própria.

A miniplanta é constituída por:

- Reservatório de água (5 L);
- *Chiller* com o intuito de manter a temperatura desejada;
- Microreator NETmix® com camisa de refrigeração conectada ao *chiller*;
- Reservatórios de Ar comprimido para controlar a pressão do sistema;
- Compressor;
- Válvulas de retenção;
- Válvulas *ON/OFF*;
- Válvulas de *check*;
- Indicadores de nível;
- Controladores de pressão, vazão mássica e temperatura;
- Janela de visualização, que permite o acompanhamento do crescimento dos hidratos de gás;

O sistema possui linhas para três diferentes componentes (dióxido de carbono, ar comprimido e a mistura de metano e dióxido de carbono). Estes componentes são dosados como gás e controlados por manômetros. A linha com o ar comprimido é independente

dos outros três, permitindo controlar as válvulas pneumáticas e pressurizar a coluna de acúmulo. Já o  $\text{CO}_2$  e a mistura são dosados por controladores de fluxo de massa (MFC).

O equipamento possui duas maneiras de produção de hidratos, uma por acúmulo em coluna pressurizada e outra com a coluna *flash* (que não será utilizado nesse trabalho). Os controladores de temperatura, pressão e vazão são configuráveis e fornecem comunicação digital com o computador, pelo *software Paralab*, permitindo a aquisição de dados de todas as variáveis (temperaturas de entrada e saída do microrreator, pressões de entrada e saída e fluxos de gás e de água) envolvidas durante o processo experimental.

A Figura 13 representa o aparato experimental utilizado para a formação dos hidratos de gás.

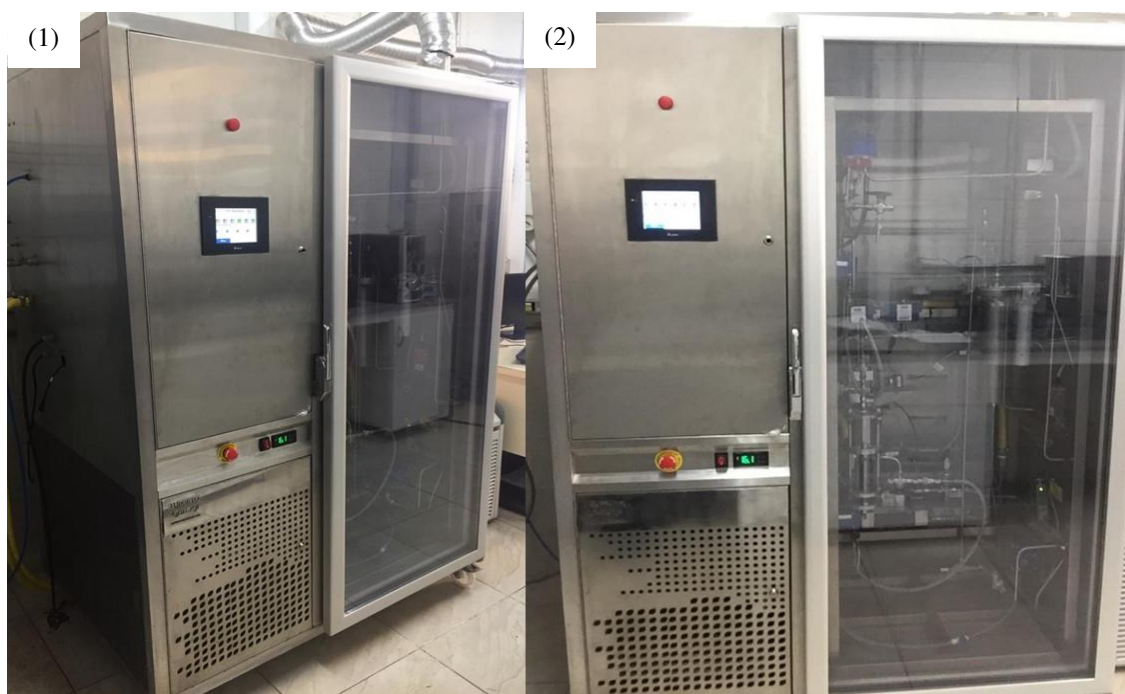


Figura 13 - Miniplanta para a síntese de hidrato de gás. (1) Vista lateral da miniplanta e (2) Vista frontal da miniplanta.

Fonte: Autoria Própria.

### 3.1.2 Procedimento para produção de hidratos de gás

O procedimento de síntese de hidratos de gás aqui descrito permite obter estes compostos continuamente, a partir da mistura de água e gás em condições específicas de temperatura e pressão, as quais não são mencionadas por sigilo industrial.

Os materiais utilizados (gases, água, sais, inibidores e promotores) para a formação e produção de hidratos de gás são apresentados na Tabela 6. Estes materiais

foram utilizados para a produção de todas as amostras durante o desenvolvimento deste estudo.

Tabela 6 - Materiais usados na produção de hidratos de gás.

<b>Material</b>	<b>Pureza</b>	<b>Fornecedor</b>
Água	destilada	-
TBAB	99 %	Neon
Sal marinho	-	Veromar
CO <sub>2</sub>	>99 %	White Martins

Fonte: Autoria Própria.

O processo de síntese pode ser acompanhado de forma simultânea através do *software Paralab* com os parâmetros de temperaturas de entrada e saída do microrreator, pressões de entrada e saída e fluxos de gás e de água. É através dessa interface que iremos modificar os parâmetros para que ocorra a produção dos hidratos de gás. A seleção de equipamentos para monitorar e controlar taxas de vazão, pressão e/ou temperatura é selecionada para que atendam aos requisitos do processo.

Para iniciarmos a produção dos hidratos de gás, a água é introduzida no sistema através de um vaso de 5 Litros que é preenchido com o sistema aquoso desejado. Este vaso está a pressão atmosférica. O controle de temperatura é feito pela recirculação da água através do sistema de refrigeração da miniplanta. Para monitorar a temperatura, bem como o indicador de nível de água (manter o nível sempre acima do mínimo, evitando danificar a bomba) é colocando um termopar dentro do vaso.

Uma bomba de parafuso bombeia a água do recipiente para as linhas do sistema. Por precauções de segurança uma válvula de alívio foi instalada, e garante que, se a pressão for grande, o fluido é encaminhado para a linha de exaustão. A taxa de fluxo de gás é controlada usando um medidor de fluxo de massa (H-M-1) e uma válvula de retenção para evitar o refluxo da água.

O dióxido de carbono gasoso é alimentado a partir de um cilindro pressurizado. Para se manter no estado gasoso o dióxido de carbono é alimentado a uma resistência de aquecimento, onde o fluxo é controlado por um controlador de fluxo de massa (G-M-1). Depois, a temperatura e a pressão do gás são medidas com termopares, e possui uma segunda válvula de retenção nesta linha.

No microrreator NETmix®, tanto a água quanto o gás entram em contato um com o outro. Ao mesmo tempo o fluido refrigerante é alimentado para a camisa térmica da

unidade microrreator NETmix®, com o intuito de remover o calor liberado da dissolução de gás na água e conseqüentemente hidratar a cristalização.

O fluido de resfriamento está em um circuito fechado entre um resfriador (*chiller*) e a camisa do microrreator, controlado por válvulas e é medida por um medidor de vazão. Para realizar o balanço de energia, como parte da análise de desempenho do processo, as temperaturas do fluido de refrigeração na entrada e na saída do NETmix® são medidas através de termopares. A temperatura e pressão na saída do microrreator é medida usando um termopar e transdutor de pressão.

O sistema de refluxo do NETmix®, possui uma válvula de três vias, permitindo escolher entre o uso do *flash* (não utilizado nessa pesquisa), a recirculação da água em um *loop* ou pode ser selecionado para a linha onde está a coluna de armazenado, onde a pressão é controlada. Se o fluxo estiver recirculando a pressão do sistema é atmosférica. No entanto, se a válvula estiver configurada para a coluna, a pressão do sistema é aumentada de acordo com a pressão definida.

A coluna de coleta funciona como um dispositivo de armazenamento, possuindo na parte inferior filtros, enquanto é alimentado no topo. Este possui uma válvula de purga de agulha com intuito de diminuir a pressão na coluna, permitindo que os operadores obtenham amostras dos sólidos para caracterizá-los. Assim como, duas válvulas manuais (em cima e abaixo da coluna) permitem sua desmontagem mantendo-a pressurizada.

Antes de abrir as válvulas manuais, a coluna com amostra é submetida a duas horas de resfriamento no freezer para estabilização dos hidratos de gás. Em seguida, a coluna é retirada e as válvulas da mesma são abertas para aliviar a pressão remanescente. Após isto, a coluna é aberta para a retirada da amostra de hidrato que é embalada em papel alumínio e devidamente identificada, e posteriormente o hidrato é guardado no freezer (-10 ° C). A Figura 14 mostra a coluna com a amostra de hidrato de CO<sub>2</sub>.

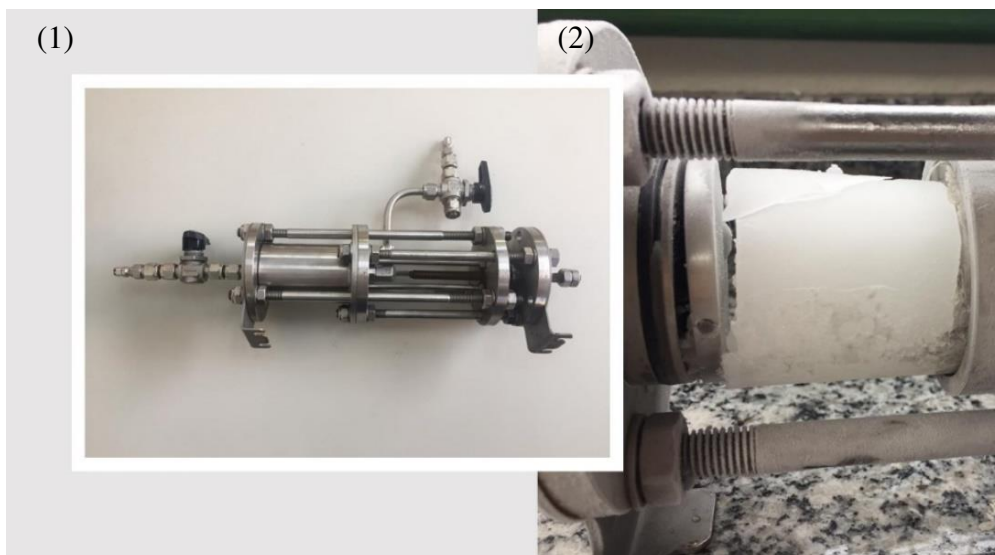


Figura 14 - Coluna de acúmulo contendo hidrato de  $\text{CO}_2$ . (1) Vista superior da coluna e (2) Vista frontal da coluna com o hidrato armazenado.

Fonte: Autoria Própria.

Posteriormente ao preparo e armazenamento do HG, era feito a preparação da amostra para a caracterização que serão detalhadas a seguir.

## 3.2. Caracterização dos hidratos de gás

### 3.2.1. Cromatografia a gás

A cromatografia gasosa (CG) foi utilizada para determinar a composição e a concentração dos hidratos de gás.

Após o processo de formação e estabilização (2 horas no freezer à  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ) do hidrato, este passou pela análise em um cromatógrafo a gás modelo U-13 Construmaq, a coluna cromatográfica empacotada é a de polímero poroso (HAYESEP D).

A amostra gasosa injetada é “empurrada” para diante por um outro gás, o gás de arraste que utilizamos foi o hélio, a uma vazão de  $40\text{ ml/min}$ . É dentro da coluna cromatográfica que ocorre o processo de separação dos gases da amostra injetada. Em princípio, os gases possuem afinidades diferentes aos grãos do recheio da coluna, ou seja, quanto maior a afinidade, mais tempo se leva para fluir o gás da coluna e, portanto, maior o seu tempo de retenção.

Neste estudo, realizamos a injeção de padrões ( $\text{CO}_2$  pureza de 99 %) com diferentes concentrações, gerando uma curva de calibração para quantificação de uma amostra com

concentração desconhecida. O tempo de retenção dos padrões e as áreas de cada padrão foram comparados com os das amostras e utilizados para o cálculo da concentração do dióxido de carbono presente no “*head space*” das amostras de hidrato.

A Figura 15 representa a técnica “*head space*”, que consiste em armazenar a amostra em um recipiente de vidro que deve ser devidamente lacrado. Ao ser exposta a condição de temperatura ambiente a amostra começa a dissociar-se. 3 ml do gás que permanece no “*head space*” é retirado com uma seringa e injetado no CG para a respectiva análise.

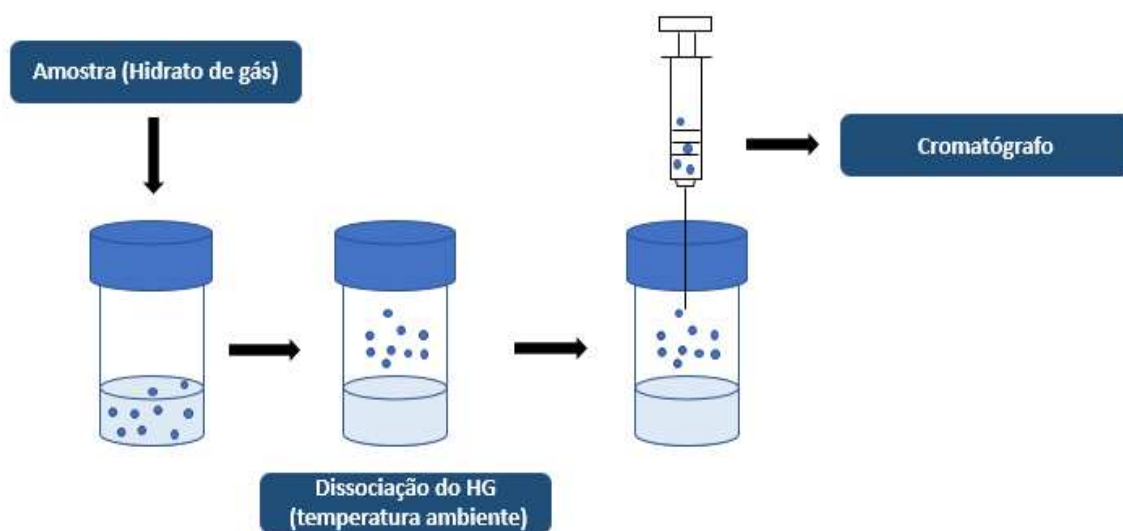


Figura 15 - Esquema da técnica de "head space".

Fonte: Adaptado de (SILVA, 2014).

### 3.2.2. Infravermelho

O objetivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais da amostra. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, se obtém um espectro de intensidade de radiação versus frequência, o qual permite identificar os grupos funcionais de um padrão ou de uma amostra desconhecida.

As análises de IV foram realizadas no equipamento Cary 630 FTIR *Spectrometer* da Agilent Technologies, com padrão ATR, sendo as amostras simplesmente colocadas no cristal do IV, sem a necessidade de manipulação.



### 3.2.3 Massa Molar e Densidade dos hidratos

Foi realizado um cálculo preditivo para determinar os valores de massa molar e densidade do hidrato de CO<sub>2</sub>. É importante lembrar que há poucos estudos teóricos e experimentais referentes a densidade dos hidratos de gás, principalmente para hidratos de dióxido de carbono. Alguns pesquisadores desenvolveram métodos para o estudo teórico da densidade, através de simulações ou cálculos matemáticos (SUN *et al.*, 2016; FERDOWS e OTA, 2006; CARROL, 2003; CHIALVO *et al.*, 2002; MAKOGON, 1997; PARRISH, 1972). Dessa forma, foi utilizado o método de Carroll (2003), mais utilizado, para estimar a massa molar e densidade dos hidratos de CO<sub>2</sub>.

#### 3.2.3.1 Massa molar dos hidratos de gás

A massa molar (M) de um hidrato de gás pode ser determinada a partir da sua estrutura cristalina (sI, sII e sH) e do grau de saturação. O cálculo para obtenção da massa molar do hidrato é dado pela equação 1 (CARROLL, 2003).

$$M = \frac{N_W M_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^N Y_{ij} v_i M_j}{N_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^N Y_{ij} v_i} \quad (1)$$

Onde,

$M$  = massa molar do hidrato (g/mol);

$N_W$  = Número de moléculas de água por unidade de célula (46 para estrutura sI e 136 para estrutura sII);

$M_w$  = Massa molar da água (18,01528 g/mol);

$M_j$  = Massa molar do componente j (g/mol);

$v_i$  = O número de cavidade do tipo i;

$Y_{ij}$  = Ocupação fracionaria de cavidades do tipo i por componente j;

$c$  = O número de componentes na fase de hidrato;

$N$  = número de tipos de cavidades na célula unitária.

Na tabela 7, Carroll (2003) utilizou a equação 1 para obtenção da massa molar para hidratos a 0 °C, os valores da saturação foram obtidos utilizando o *software CSMHYD*.

Tabela 7 - Massa molar dos hidratos a 0 °C.

	Estrutura do hidrato	Saturação*		Massa Molar (g/mol)
		Pequeno	Grande	
Metano	I	0,8723	0,9730	17,74
Dióxido de carbono	I	0,7295	0,9813	21,59
Propano	II	0,0000	0,9987	19,46
Isobutano	II	0,0000	0,9987	20,24

\*Indica o quanto a cavidade foi ocupada pelo formador de hidrato.

Fonte: Adaptado de (CARROLL, 2003).

### 3.2.3.2 Cálculo da densidade dos hidratos de gás

A densidade do hidrato ( $\rho$ ) pode ser calculada pela seguinte fórmula (SLOAN e KOH, 2008; CARROLL, 2003):

$$\rho = \frac{N_W M_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^N Y_{ij} v_i M_j}{N_A V_{cel}} \quad (2)$$

Onde,

$N_A$  = número de avogrado ( $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol);

$V_{cel}$  = volume por célula unitária;

$N_W$  = Número de moléculas de água por unidade de célula (46 para estrutura sI e 136 para estrutura sII);

$M_w$  = Massa molar da água (18,01528 g/mol);

$M_j$  = Massa molar do componente j (g/mol);

$v_i$  = O número de cavidade do tipo i;

$Y_{ij}$  = Ocupação fracionaria de cavidades do tipo i por componente j;

c = O número de componentes na fase de hidrato;

N = número de tipos de cavidades na célula unitária.

### 3.2.4 Estudo preliminar da estabilidade dos hidratos de gás

Inicialmente, o tempo no qual o hidrato se dissocia foi medido em amostras de gás produzidas. A amostra será congelada por duas horas na coluna e posteriormente será retirada. Após retirar a amostra da coluna esta permanecerá em condições de pressão e temperatura ambiente por intervalos de tempos definidos.

Para algumas das amostras produzidas, será medida a quantidade de gás através da cromatografia gasosa (CG), com o intuito de estudar a quantidade de gás que perdem as amostras no tempo. A amostra permanecerá congelada durante todo o tempo da análise, e para cada teste será retirada uma parte da amostra.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 Acompanhamento da síntese de hidratos**

Em relação às condições operacionais para a formação de hidratos de gás Costa (2005) observou que os fluxos ideais de água e gás para a formação dos hidratos são de 10 kg/h e 1 kg/h gás, respectivamente.

Para o estudo da natureza da água foi utilizado sal marinho em uma concentração de 30 %. A quantidade de TBAB utilizada foi baseada inicialmente em informações da literatura (HORII e OHMURA, 2018), que mencionam quantidades superiores a 0,02 de fração mássica.

Inicialmente, no nosso trabalho foi utilizada uma concentração de TBAB de 0,02 fração mássica. Esta concentração do aditivo permitiu observar que as condições de formação mudaram o produto obtido: hidrato muito fino não permitindo o acúmulo de amostra na coluna. Outros valores foram testados: 0,005 e 0,01, mas somente 0,01 permitiu a formação de hidratos. Assim, passamos a utilizar um valor menor, de 0,01 fração mássica que demonstrou melhores resultados, sendo possível a aglomeração dos hidratos formados.

Desta maneira, foi possível obter um protocolo de produção de hidratos e passamos a realizar experimentos de produção de hidratos de CO<sub>2</sub> com água pura, com concentrações de THF, TBAB e sais, conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Hidratos de CO<sub>2</sub> produzidos.

Experimentos	Gás/Sistema aquoso	Condições de formação*				Observações
		% bomba	% sais	% TBAB	% THF	
1	CO <sub>2</sub> /Água pura	30	-	-	-	-
2	CO <sub>2</sub> /Água pura	30	-	-	-	-
3	CO <sub>2</sub> /Água pura	30	-	-	-	-
4	CO <sub>2</sub> /Água pura	40	-	-	-	-
5	CO <sub>2</sub> /Água + THF	30	-	-	1; 0,5 e 0,25	Utilizando THF como promotor não foi possível obter o hidrato na condição de vazão da bomba d'água de 30%.
6	CO <sub>2</sub> /Água + THF	40	-	-	1; 0,5 e 0,25	Utilizando THF como promotor não foi possível obter o hidrato na condição de vazão da bomba d'água de 40%.
7	CO <sub>2</sub> /Sais + THF	30	30	-	1; 0,5 e 0,25	Utilizando THF como promotor não foi possível obter o hidrato na condição de vazão da bomba d'água de 30%.
8	CO <sub>2</sub> /Sais + THF	40	30	-	1; 0,5 e 0,25	Utilizando THF como promotor não foi possível obter o hidrato na condição de vazão da bomba d'água de 40%.
9	CO <sub>2</sub> /Sais	40	30	-	-	-
10	CO <sub>2</sub> /Sais + TBAB	30	30	0,01	-	Particulado muito fino.
11	CO <sub>2</sub> /Água + TBAB	50	-	0,01	-	Particulado muito fino.
12	CO <sub>2</sub> /Sais + TBAB	50	30	0,01	-	Particulado muito fino.

\*Os valores de temperatura, pressão, fluxo das linhas de gás e da água não foram mencionados devido ao sigilo do projeto.

Fonte: Autoria própria.

Os dados obtidos da variação da temperatura e pressão em função do tempo, na formação dos hidratos de gás são apresentados nas Figuras 16-18. Estes dados representam o estudo da cinética de formação dos hidratos de gás, isto é, o tempo de produção, temperatura e pressão de formação, variáveis que dependem em grande medida da natureza da água e dos promotores ou inibidores utilizados.

A Figura 16 apresenta os dados de formação de um hidrato de CO<sub>2</sub> puro. Antes do começo da formação dos hidratos ocorrem várias etapas no sistema. Neste gráfico se identificam as cinco etapas antes da formação, sendo elas a etapa de estabilização (I), pressurização (II), injeção de gás (III), inicialização (IV), produção (V) e acumulação dos hidratos.

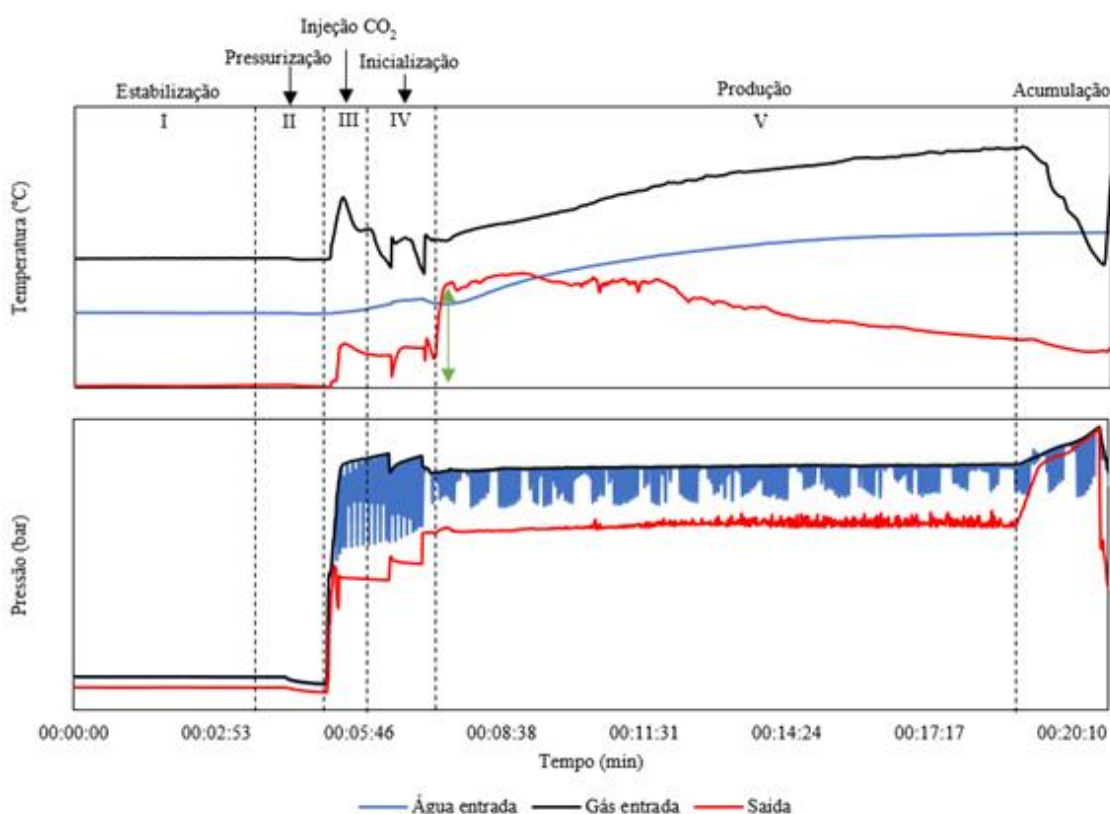


Figura 16 - Condições de produção de um hidrato de CO<sub>2</sub> puro.

Fonte: Autoria Própria.

Na etapa de estabilização as pressões e temperaturas da água de entrada (linha azul), gás de entrada (linha preta) e saída do NETmix® se mantêm constantes. Na segunda etapa, o sistema é pressurizado e nota-se uma perturbação nos perfis, além de oscilações de vazão instantâneas e mudanças na temperatura.

Não obstante o sistema atinge o equilíbrio novamente. Posteriormente o CO<sub>2</sub> é injetado no sistema. Nesta etapa a pressão aumenta na linha de gás atingindo o valor que

foi estabelecido no manômetro. Todas as experiências são iniciadas com uma temperatura específica na corrente de água que entra no processo. Quando o gás é injetado se produz um leve aumento de temperatura deste e posteriormente a temperatura começa a diminuir.

A temperatura de saída do NETmix® aumenta, indicando que há começado a formação dos hidratos de gás. A etapa de inicialização começa quando a pressão da linha de água e a pressão da linha de gás se igualam, indicando que o gás já está entrando no NETmix®. O primeiro contato entre gás e água gera um leve aumento de temperatura na saída do NETmix que indica o calor liberado pela dissolução do gás na água. Nesta primeira fase não há formação de hidratos, apenas o indício. Na etapa de inicialização é possível observar a formação do primeiro hidrato macroscopicamente na janela de visualização. Um segundo aumento na temperatura indica que a formação dos hidratos tem começado iniciando a etapa de produção (crescimento dos hidratos) e posterior acumulação na coluna de amostragem.

A Figura 17 mostra as condições de formação para um hidrato de CO<sub>2</sub> em presença de TBAB, com uma concentração de 0,01 fração mássica. Do qual obteve um tempo de estabilização inferior quando se comparado as demais amostras, confirmando assim a influência do TBAB no processo de formação dos hidratos.

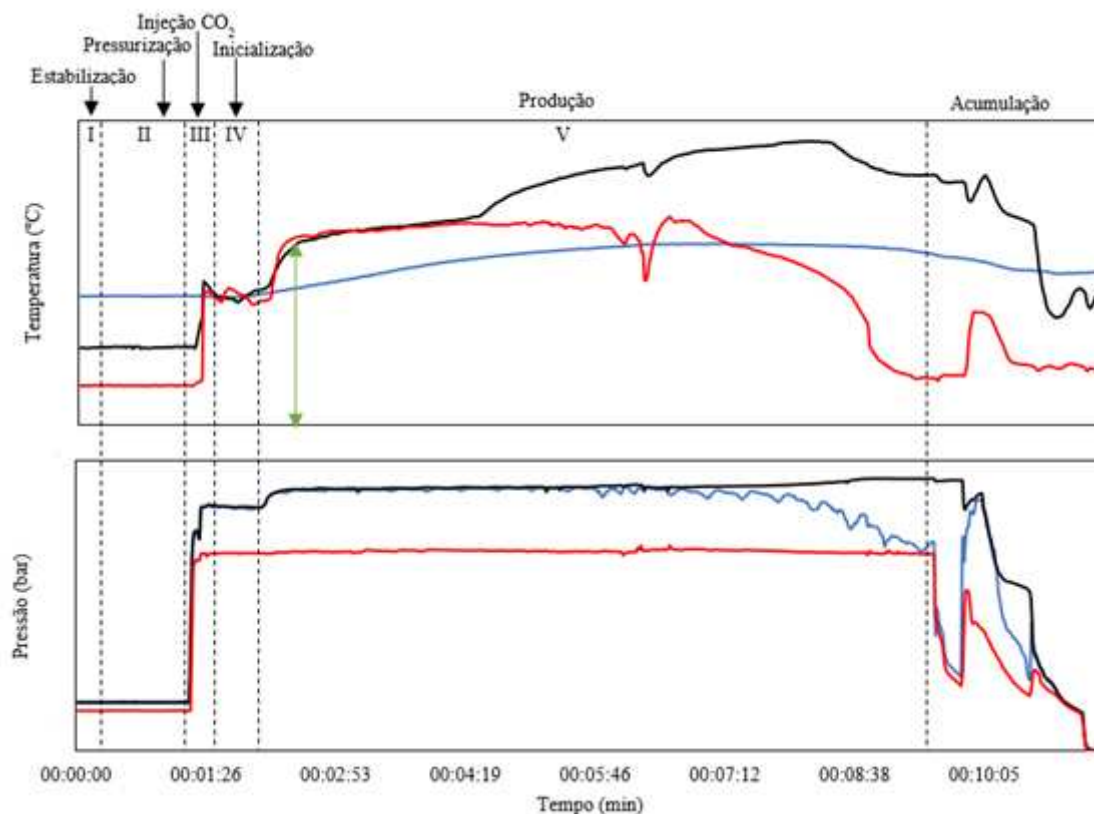


Figura 17 - Condições de produção de um hidrato de CO<sub>2</sub> + TBAB.

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 18 apresenta as condições de formação de um hidrato de  $\text{CO}_2$  em uma solução salina com concentração de 30 %. O sal é considerado um inibidor na formação dos hidratos de gás, portanto se espera que as condições de formação sejam diferentes às encontradas em sistemas de água pura e promotores.

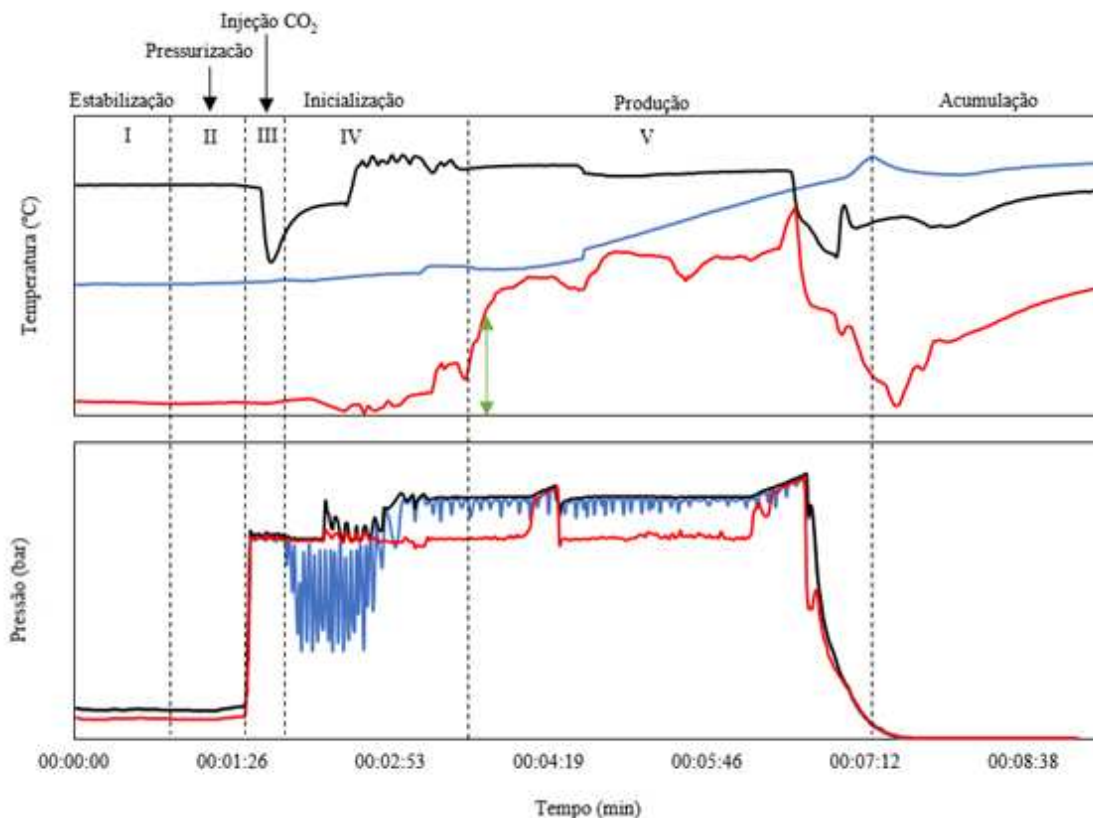


Figura 18 - Condições de produção de um hidrato de  $\text{CO}_2$  com uma concentração de sal de 30 %.

Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 18 é possível observar que o tempo de inicialização da formação dos hidratos de gás é maior quando comparado com o sistema de água pura (Figura 17) e o sistema com TBAB (Figura 18).

## 4.2 Resultados do Infravermelho

Nos espectros de infravermelho, foi possível confirmar a presença do CO<sub>2</sub> nos hidratos de gás, conforme descrito na Figura 19.

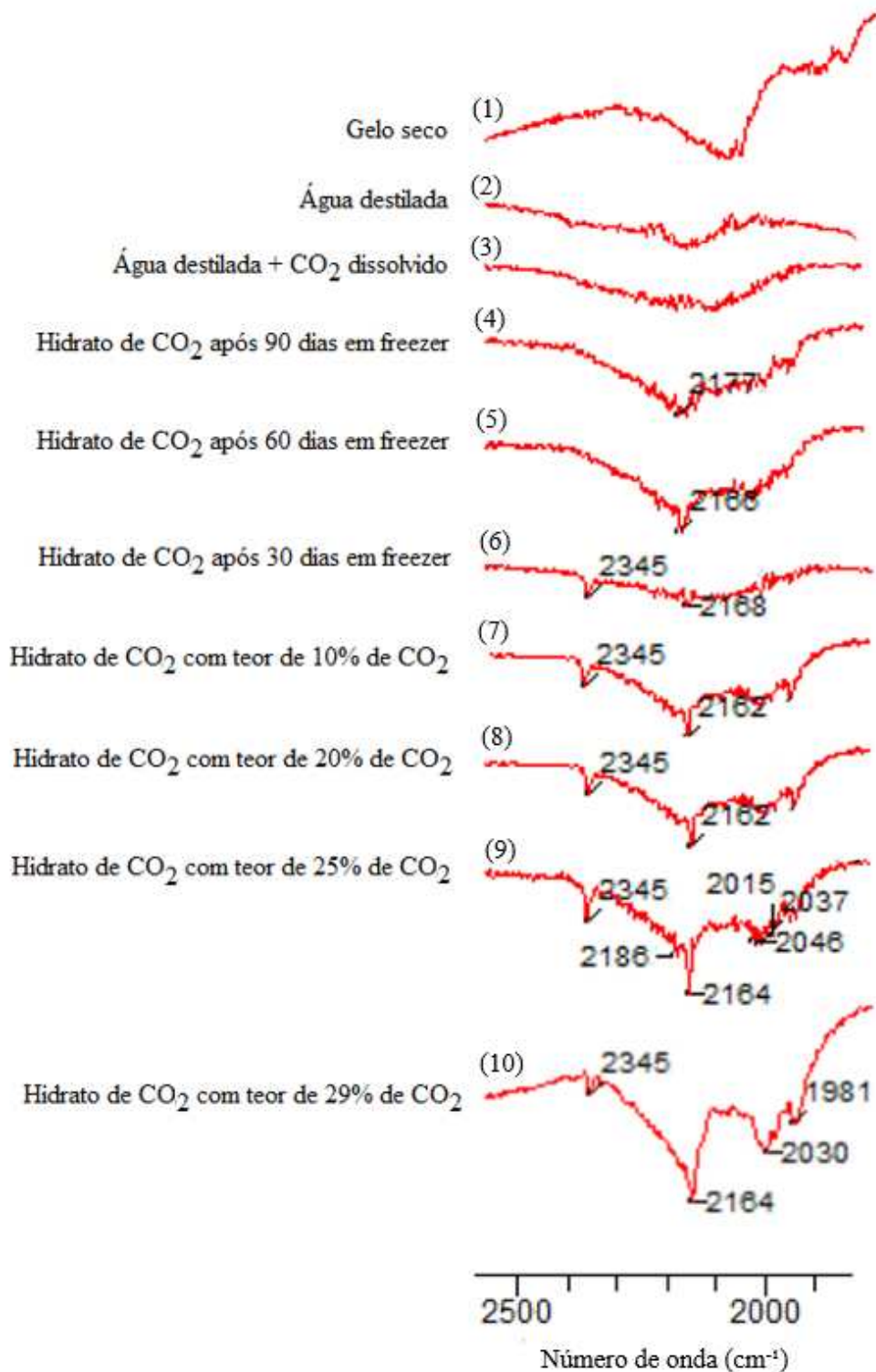


Figura 19 - Análises de infravermelho das amostras de CO<sub>2</sub> em diferentes configurações.

Fonte: Autoria Própria.



A presença do hidrato de gás de CO<sub>2</sub> é detectada no número de onda de aproximadamente 2345 cm<sup>-1</sup>, sendo compatíveis com os dados apresentados no trabalho de Oyama (2013), Kumar *et al.*, (2009), Fleyfel e Devlin (1991) que mostram os picos referente ao hidrato de CO<sub>2</sub> na faixa de 2338 a 2350 cm<sup>-1</sup>. Este valor pode variar de pequenos deslocamentos devido ao tipo de equipamento utilizado, o que corrobora com o valor obtido experimentalmente.

É perceptível nas amostras (7), (8), (9) e (10) a presença de picos semelhantes com a amostra do gelo seco, no comprimento de onda de aproximadamente 2164 cm<sup>-1</sup>, comprovando a presença da estrutura cristalina sólida do hidrato de gás.

Nas análises das amostras (4) e (5), observa-se deslocamentos similares ao das análises (1), (2) e (3). Isso ocorre principalmente pela instabilidade das amostras no decorrer do tempo, ou seja, a porcentagem de teor de CO<sub>2</sub> na amostra diminui com o passar dos dias, fazendo com que se tenha maior quantidade de gelo/água na estrutura cristalina do hidrato.

Outro ponto a ser observado é que quanto maior o teor de CO<sub>2</sub> no hidrato, mais definidos são os picos transmitidos no infravermelho, como pode-se ser observado nas amostras com 25 % e 29 % de CO<sub>2</sub>.

Por fim, essas análises de infravermelho tornam-se uma grande alternativa para a confirmação dos compostos da amostra, comprovando-se como uma técnica viável para a caracterização dos hidratos de gás.

### **4.3 Resultados da Cromatografia gasosa**

Com as análises de cromatografia gasosa foi possível obter resultados de teor de CO<sub>2</sub> nas amostras de hidratos.

Foram realizadas triplicatas das amostras para se determinar o teor de CO<sub>2</sub> a fim de averiguar a variação da área da amostra, Figura 20, onde a variação foi extremamente pequena: 1) 76.338 ua, 2) 74.382 ua e 3) 75.342 ua, que corresponde a 15,17 %, 14,82 % e 14,99 %, respectivamente e com um desvio padrão de 0,175 % de teor de CO<sub>2</sub>.

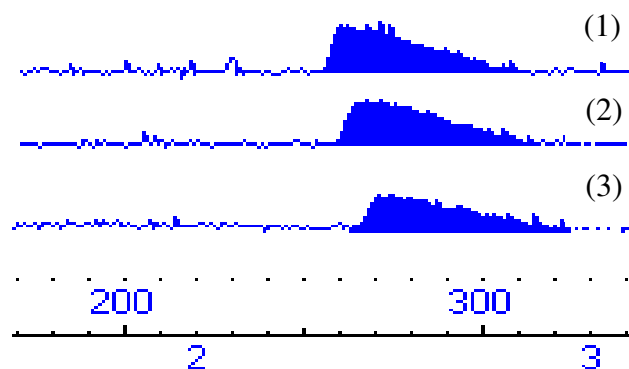


Figura 200 - Perfil do CG ampliado (200 a 300) da amostra de CO<sub>2</sub>/água em triplicata.

Fonte: Autoria Própria.

Uma curva de calibração também foi determinada para a obtenção do teor de CO<sub>2</sub> das amostras e estão no APÊNDICE C, juntamente com os cromatogramas selecionados.

Na Tabela 9, estão descritos os resultados de teor de CO<sub>2</sub> obtidos das análises de cromatografia gasosa dos diferentes hidratos de gás produzidos no NETmix.

Tabela 9 - Teor de CO<sub>2</sub> (%) obtidos das análises de cromatografia a gasosa.

Experimentos	Gás/Sistema aquoso	Teor de CO <sub>2</sub> (%)
1	CO <sub>2</sub> /Água destilada	22,00
2	CO <sub>2</sub> /Água destilada	29,51
3	CO <sub>2</sub> /Água destilada	24,74
4	CO <sub>2</sub> /Água destilada	25,94
9	CO <sub>2</sub> /Sais	28,50
10	CO <sub>2</sub> /Sais + TBAB 0,01	4,02
11	CO <sub>2</sub> /TBAB 0,01	25,60
12	CO <sub>2</sub> /Sais + TBAB 0,01	11,68

Fonte: Autoria Própria.

É importante salientar que as amostras foram preparadas em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, ou seja, as amostras são expostas na hora de colocá-la no recipiente, ocorrendo uma leve solubilização das amostras, o que gera uma possível perda de gases. Os resultados obtidos demonstraram que os hidratos de CO<sub>2</sub> em água pura variaram aproximadamente 22-29 % e para o hidrato com água salina foi obtido um teor 28,5 % de CO<sub>2</sub>. Já os hidratos utilizando o promotor TBAB em água pura foi 25,6 % de CO<sub>2</sub>, e utilizando água com sais o teor variou de 4,02 a 11,68 %, isto ocorreu devido as dificuldades de acúmulo da amostra de hidrato na coluna uma vez que os hidratos com a mistura TBAB e sais apresentam uma maior instabilidade.

A literatura descreve valores na faixa de 15-30 % de teor de CO<sub>2</sub> (LOBREGT *et al.*, 2016; COSTA, 2005; KANG e LEE, 2000), assim, os resultados obtidos demonstram que temos uma boa qualidade de hidrato para água destilada e com sais. Restando ainda um bom desenvolvimento para obter hidratos utilizando TBAB como promotor.

#### 4.4 Cálculo da densidade

Para a obtenção da densidade predita, utilizou-se o *software* CSMHYD que possibilita a obtenção dos dados de saturação dos hidratos a uma determinada temperatura. Em seguida, utilizando a equação 1 e os dados contidos na Tabela 1, obtivemos o valor da massa molar do hidrato de gás. Logo depois, com o uso da equação 2, foi determinado o valor da densidade calculada do hidrato de gás produzido. A Tabela 10 lista os valores obtidos utilizando o *software* e as equações 1 e 2.

Tabela 10 - Densidade dos hidratos de gás produzidos.

Experimentos	T (°C)	Estrutura do hidrato	Saturação		Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
			Pequena	Grande		
CO <sub>2</sub> /Água destilada	4,2	I	0,7741	0,9850	21,215	1,112
CO <sub>2</sub> /Água destilada	4,2	I	0,7741	0,9850	21,215	1,112
CO <sub>2</sub> /Água destilada	4,2	I	0,7741	0,9850	21,215	1,112
CO <sub>2</sub> /Água destilada	4,2	I	0,7741	0,9850	21,215	1,112
CO <sub>2</sub> /Sais	3,8	I	0,9996	1,0000	21,468	1,134
CO <sub>2</sub> /Sais + TBAB 0,01	5,3	I	0,9998	1,0000	21,468	1,135
CO <sub>2</sub> /TBAB 0,01	5,8	I	0,7905	0,9862	21,234	1,113
CO <sub>2</sub> /Sais + TBAB 0,01	5,8	I	0,9998	1,0000	21,468	1,135

Fonte: Autoria Própria.

A temperatura de formação dos hidratos de gás são os dados de entrada no *software* CSMHYD. Os demais resultados, como: estrutura de equilíbrio do hidrato, pressão e saturação das cavidades, eram geradas pelo próprio programa, comprovando similaridades com os dados dos estudos já existentes (MA *et al.*, 2016b; SLOAN e KOH, 2008).

Os ensaios de 1-4 dos hidratos de CO<sub>2</sub>, os quais foram submetidas as mesmas condições de temperatura e pressão, apresentam os mesmos valores de saturação, massa molar e densidade. O ensaio 9 é do sistema de CO<sub>2</sub>+sais e apresenta uma densidade de 1,134 g/cm<sup>3</sup> e a MM de 21,468 g/mol, semelhante os ensaios 10 e 12 do sistema CO<sub>2</sub> +

sais + TBAB com densidade de  $1,135 \text{ g/cm}^3$  e  $21,468 \text{ g/mol}$ . E o ensaio 11 do sistema  $\text{CO}_2$  + TBAB obteve-se uma densidade de  $1,113 \text{ g/cm}^3$  e  $21,234 \text{ g/mol}$ .

Os resultados obtidos da densidade dos hidratos de gás estão compatíveis com os estudos de alguns investigadores, que obtiveram valores entre a faixa de  $1,06$  a  $1,12 \text{ g/cm}^3$  para hidratos com  $\text{CO}_2$ /sais (UDACHIN *et al.*, 2000; BOZZO *et al.*, 1975). Já para a densidade do  $\text{CO}_2$  com água pura, não se tem estudos na literatura para esse tipo de mistura. Para as amostras com Sais e  $0,01 \%$  TBAB, as densidades obtidas foram superior ao encontrado na literatura,  $1,03$  a  $1,08 \text{ g/cm}^3$  (DARBOURET *et al.*, 2005; HAYASHI *et al.*, 2000), alguns fatores como temperatura, concentração dos promotores e o sistema aquoso, podem ter ocasionado essa variação na densidade, além do erro obtido pelos cálculos indiretos.

#### 4.5 Estudo preliminar de estabilidade dos hidratos de gás de $\text{CO}_2$

Com o intuito de estudar a estabilidade dos hidratos de gás é importante analisar a dissociação deles. A análise da dissociação permite determinar o tempo de estabilidade das amostras a pressão e temperatura ambiente.

A Figura 21 mostra a dissociação de uma amostra produzida de hidrato de  $\text{CO}_2$  em água pura através do tempo. Após a acumulação na coluna de hidratos, a amostra foi guardada no freezer durante 3 horas. Posteriormente foi retirada e deixada a temperatura e pressão ambiente com o intuito de medir o tempo em que o hidrato de gás se converte novamente nos componentes iniciais: água e gás. A amostra analisada demora 120 minutos em se dissociar completamente.

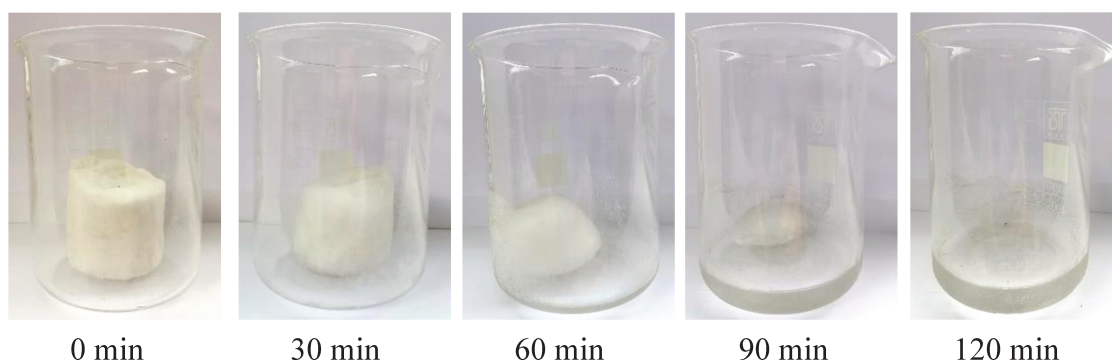


Figura 21 - Dissociação de uma amostra produzida de hidrato de  $\text{CO}_2$  em água pura.

Fonte: Autoria Própria.

A perda de gás foi analisada utilizando a técnica de cromatografia gasosa. Foram utilizadas as amostras de hidratos de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}_2$  + sais + TBAB. Os resultados da cromatografia estão apresentados no Gráfico 1, permitindo estabelecer a quantidade de gás perdida na amostra através do tempo (dias). Durante o tempo de análise as amostras permaneceram preservadas em freezer e pequenas amostras eram retiradas e submetidas a análise de CG.

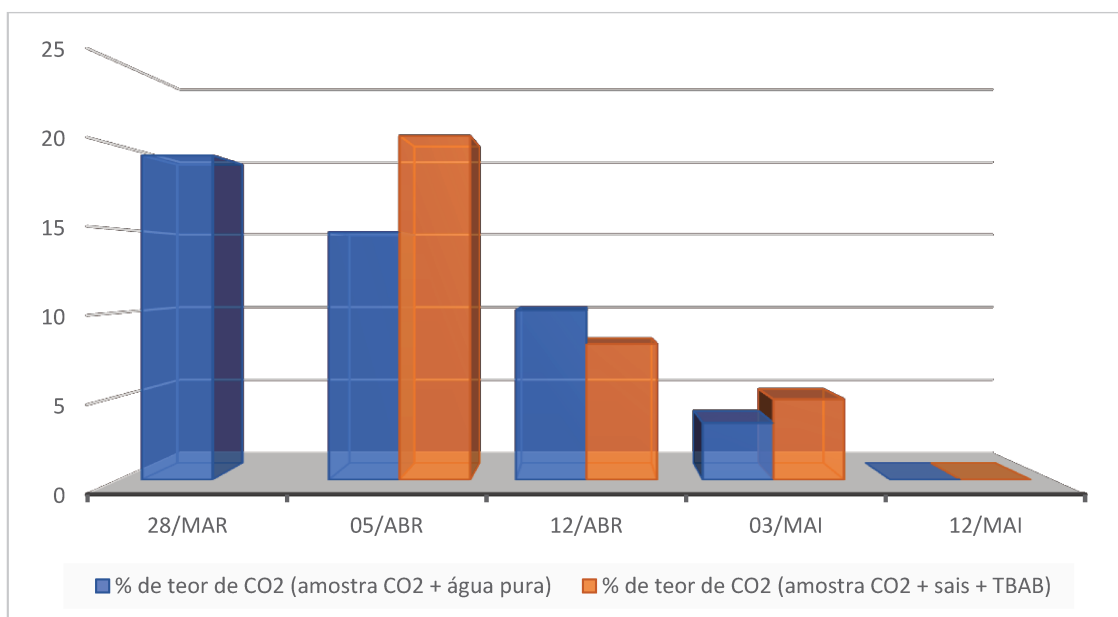


Figura 22 - Concentração de gás nas amostras de hidratos no decorrer dos dias.

Fonte: Autoria Própria.

Como visto na Figura 22, a perda de gás é significativa nos primeiros 8 dias para as amostras de hidratos de  $\text{CO}_2$  em água pura (23,7 %) e 47,8 % após 15 dias. Para a amostra de  $\text{CO}_2$  + sais + TBAB foi de 60,6 % nos primeiros 7 dias e de 76,6 % após 15 dias, podendo ser explicada pelo fato das partículas cristalinas da amostra contendo TBAB serem menores do que as da amostra de hidrato de  $\text{CO}_2$  em água pura.

Este estudo inicial de perda de massa nos serviu para termos dados para idealizar um estudo mais detalhado que será realizado, utilizando diferentes intervalos de temperatura, bem como intervalos de tempo menores para que se tenha um estudo de estabilidade dos hidratos de  $\text{CO}_2$ .

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais apresentados mostram que é possível a formação de hidratos de CO<sub>2</sub> utilizando a tecnologia NETmix®. Com o desenvolvimento das atividades foi possível estudar o comportamento da formação dos hidratos de gás para diferentes sistemas aquosos (água pura, com sais e promotores).

Até o presente momento foi possível caracterizar as propriedades físico-químicas dos hidratos de gás produzidos, através das técnicas de cromatografia gasosa, infravermelho e cálculo da densidade.

As análises de IV demonstraram a presença de água e do gás CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a cromatografia gasosa demonstrou que a maioria das amostras apresentaram uma porcentagem entre 15,0 a 29,5 % de CO<sub>2</sub>, o qual é condizente com a literatura (SLOAN e KOH, 2008; COSTA, 2005). Já o cálculo da densidade, apresentou dados similares ao encontrado em estudos (ARBOURET *et al.*, 2005; UDACHIN *et al.*, 2000; HAYASHI *et al.*, 2000, BOZZO *et al.*, 1975), sendo visto como um indicativo para estudos futuros.

A estabilidade dos hidratos foi analisada a partir da dissociação das amostras, mostrando assim que um hidrato de CO<sub>2</sub> e água pura demorou 120 min para se dissociar em condições de temperatura e pressão ambiente. Para amostras mantidas a -10 °C, quando analisadas por cromatografia gasosa, a porcentagem de gás diminuiu consideravelmente, entre 4 % e 8 % após 4 semanas. Sendo assim, necessário obter hidratos com maior reprodutibilidade e se buscar uma forma de melhor armazenamento refrigerado.

## 6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar reações de síntese de hidratos com outros gases como a mistura, CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> e sistemas aquosos com outros promotores e inibidores;
- Realizar análises de infravermelho (absorbância x número de onda), para analisar a diferença entre os dois tipos de espectro;
- Verificar por meio de análises de DRX, a diferença na estrutura do hidrato, dependendo do gás e das condições de formação;
- Realizar a análise de DSC, para um estudo mais aprofundado da termodinâmica dos hidratos;
- Realizar um estudo mais detalhado sobre a estabilidade dos hidratos de gás de CO<sub>2</sub>.

## 7. REFERÊNCIAS

ABAY, H. K. Kinetics of gas hydrate nucleation and growth. University of Stavanger, Stavanger. **PhD Thesis**, 126 p., 2011.

ADEYEMO, A.; KUMAR, R.; LINGA, P.; RIPMEESTER, J.; ENGLEZOS, P. Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 3, p. 478-485, 2010.

ARJMANDI, M.; CHAPOY, A.; TOHIDI, B. Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-Clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 6, p. 2153–2158, 2007.

AYA, I. .; YAMANE, K.; NARIAI, H. Solubility of CO<sub>2</sub> and Density of CO<sub>2</sub> Hydrate at 30MPa. **Energy**, v. 22, n. 2, p. 263-271, 1997.

BABU, P.; PRAVEEN, L.; KUMAR, R.; ENGLEZOS, P. A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture. **Energy**, v. 85, p. 261-279, 2015.

BAPTISTA, J. M. M. Análise da formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos. **Monografia (Especialização)** - Curso de Engenharia Industrial Mecânica, Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 167 f., 2007.

BAVOH, C. B.; LAL, B.; OSEI, H.; SABIL, K.M.; MUKHTAR, H. A review on the role of amino acids in gas hydrate inhibition, CO<sub>2</sub> capture and sequestration, and natural gas storage. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 64, n. November 2018, p. 52-71, 2019.

BCC RESEARCH Methane hydrates: applications and global markets through 2023. BCC Research Report Review, 2019.

BELANDRIA, V.; ESLAMIMANESH, A.; MOHAMMADI, A.H.; RICHON, D. Study of gas hydrate formation in the carbon dioxide + hydrogen + water systems: Compositional analysis of the gas phase. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 10, p. 6455-6459, 2011a.

BELANDRIA, V.; ESLAMIMANESH, A.; MOHAMMADI, A.H.; THEVENEAU, P.; LEGENDRE, H.; RICHON, D.. Compositional analysis and hydrate dissociation conditions measurements for carbon dioxide + methane + water system. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 9, p. 5783-5794, 2011b.

BELANDRIA, V.; MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D. Phase equilibria of clathrate hydrates of methane+carbon dioxide: New experimental data and predictions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 1, p. 60-65, 2010.

BENZIHER, P. Raman Spectroscopic Investigation of CO<sub>2</sub> Clathrate Formation. **phD dissertation**, Master of Science, Graduate School of The Ohio State University, n. 1, p. 1-68, 2004.

BERTIE, J. E.; OTHEN, D. A. The Infrared Spectrum of Ethylene Oxide Clathrate Hydrate at 100 °K between 4000 and 360 cm<sup>-1</sup>. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 51, p.1159, 1973.

BOZZO A.T.; CHEN, H.S.; KASS, J.R.; BARDUHN, A.J. The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide. **Desalination**, v.16, p. 16-20, 1975.

BRADSHAW, R. W.; GREATHOUSE, J. A.; CYGAN, R. T.; SIMMONS, B. A.; DEDRICK, D. E.; MAJZOUB, E.H. Desalination Utilizing Clathrate Hydrates (LDRD Final Report). **Sandia National Laboratory Report**, January, p. 1-80, 2008.

BRAEUER, A.; HANKEL, R. F.; MEHNERT, M. K.; SCHUSTER, J. J.; WILL, S. A Raman technique applicable for the analysis of the working principle of promoters and inhibitors of gas hydrate formation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 11, p. 1145-1149, 2015.

BROOKS, J. M.; JEFFREY, A. W.; MCDONALD, T. J.; PFLAUM, R. C.; KVENVOLDEN, K. A. Geochemistry of hydrate gas and water from site 570, Deep sea drilling project leg 84. **Geochemistry of hydrate gas and water**, p. 699-703, 1983.

BRUUSGAARD, H.; BELTRÁN, J. G.; SERVIO, P. Vapor-Liquid Water-Hydrate Equilibrium Data for the System N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O . **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 11, p. 2594-2597, 2008.



BRUUSGAARD, H.; BELTRÁN, J. G.; SERVIO, P. Solubility measurements for the  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  system under hydrate-liquid-vapor equilibrium. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 2, p. 106-109, 2010.

CAI, J.; XU, C.-G.; XIA, Z.-M.; ZHANG, Y.; LI, X.-S. Raman Spectroscopic Study on Hydrate-based Carbon Dioxide Separation from Fuel Gas in the Presence of THF. **Energy Procedia**, v. 143, p. 540-546, 2017.

CAI, J.; ZHANG, Y.; XU, C. G.; XIA, Z. M.; CHEN, Z. Y.; LI, X. SEN. Raman spectroscopic studies on carbon dioxide separation from fuel gas via clathrate hydrate in the presence of tetrahydrofuran. **Applied Energy**, v. 214, n. November 2017, p. 92-102, 2018.

CARROL, J. J. Natural gas hydrates: a guide for engineers. **Gulf Professional Publishing**, 2 edition, 340 p., 2013.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. Análise instrumental. **Interciência**, 1 edição, p. 606, 2000.

CHIALVO, A.A.; HOUSSA, M.; CUMMINGS, P.T. Molecular Dynamics Study of the Structure and Thermophysical Properties of Model sI Clathrate Hydrates. **Journal of Physical Chemistry B**, 106, 442-451, 2002.

CHOI, W.; LEE, Y.; MOK, J.; LEE, S.; LEE, J. D.; SEO, Y. Thermodynamic and kinetic influences of NaCl on HFC-125a hydrates and their significance in gas hydrate-based desalination. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 598-605, 2019.

CLENNELL, M. B. Perspectivas Para Exploração Na Margem Continental Brasileira. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, 2001.

COSTA, M. F. DOS S. The NETmix® Technology, Applied to Gas Hydrates Production: A Potential Solution to CCS. **PhD dissertation**, Chemical and Biological Engineering, Universidade do Porto, 332, 2005.

DARBOURET, M.; COURNIL, M.; HERRI, J.M. Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants. **International Journal of Refrigeration**, v.28, p.663-71, 2005.

DECICCIO, D. AHN, S. T.; SEM, S.; SCHUNK, F.; PALMORE, G. T. R.; ROSE-PETRUCK, C. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with clathrate hydrate electrolytes and copper foam electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 52, p. 13-16, 2015.

di PROFIO, P.; CANALE, V.; D'ALESSANDRO, N.; GERMANI, R.; di CRESCENZO, A.; FONTANA. Separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from biogas by formation of clathrate hydrates: Importance of the driving force and kinetic promoters. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1990-1997, 2017.

dos SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO<sub>2</sub> em materiais híbridos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 112-130, 2014.

ESLAMIMANESH, A.; MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D., NAIDOO, P.; RAMJUGERNATH, D. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 46, p. 62–71, 2012.

FAKHARIAN, H.; GANJI, H., NADERIFAR, A. Desalination of high salinity produced water using natural gas hydrate. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 72, p. 157-162, 2017.

FAN, S.; LONG, X.; LANG, X.; WANG, Y.; CHEN, J. CO<sub>2</sub> Capture from CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Mixture Gas with Tetra-n-butylammonium Bromide Semi-clathrate Hydrate through a Pressure Recovery Method. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 10, p. 8529-8534, 2016.

FERDOWS, M.; OTA, M. Density of CO<sub>2</sub> hydrate by Monte Carlo simulation. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 220, n. 5, p. 691-696, 2006.

FLEYFEL, F.; DEVLIN, J. P. Carbon dioxide clathrate hydrate epitaxial growth: spectroscopic evidence for formation of the simple type-II carbon dioxide hydrate. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 9, p. 3811-3815, 1991.

GANDARA, R.; LIGUORI, F. A.; CASAZZA, F.; RODEGHER, G.; MAISONNAVE, P. P; BERMANN, C. Aproveitamento Energético Do Hidrato De Metano. Congresso sobre geração distribuída e energia no meio rural, 2015.

GIAVARINI, C. ; MACCIONI, F.; SANTARELLI, M. L. Modulated DSC for gas hydrates analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, 419-424, 2006.

HAYASHI, K.; TAKAO, S.; OGOSHI, H.; MATSUMOTO, S. Research and development on high-density cold latent-heat medium transportation technology. In: IEA Annex-10 - PCMs and chemical reactions for thermal energy storage 4th workshop; 2000, Tsukuba, Japan.

HASZELDINE, R. S. Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? **SCIENCE**, v. 325, n. September, p. 1647-1653, 2009.

HERRI, J.; BENAÏSSA, A.B.; KWATERSKI, M.; FEZOUA, A.; OUABBAS, Y.; CAMEIRAO, A. Gas Hydrate Equilibria for CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Gas Mixtures , Experiments and Modelling. n. Icgh, 2011.

HORII, S.; OHMURA, R. Continuous separation of CO<sub>2</sub> from a H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> gas mixture using clathrate hydrate. **Applied Energy**, v. 225, p. 78-84, 2018.

IDRESS, M.; JASAMAI, M.; SYIMIR, A. M. Modelling on Gas Hydrate Kinetics in Presence of Saline Water in Porous Media. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 10, p. 21682-21689, 2018.

IINO, K.; TAKEYA, S.; OHMURA, R. Characterization of clathrate hydrates formed with CH<sub>4</sub> or CO<sub>2</sub> plus tetrahydropyran. **Fuel**, v. 122, p. 270–276, 2014.

KHAN, M. N. Phase equilibria modeling of inhibited gas hydrate systems including salts: applications in flow assurance, seawater desalination and gas separation. **PhD Thesis**, Colorado School of Mines, 317 p., 2015

KANG, S. P.; LEE, H.; LEE, C. S.; SUNG, W.M. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and tetrahydrofuran. **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, n. 1-2, p. 101-109, 2001.

KANG, S. P.; LEE, H. Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 20, p. 4397-4400, 2000.

KARAKATSANI, E. K.; KONTOGEORGIS, G. M. (2013). Thermodynamic modeling of natural gas systems containing water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 52(9), 3499–3513. <https://doi.org/10.1021/ie302916h>

KOLTUN, P.; KLYMENKO, V. Methane Hydrates - Australian perspective. **Mining of Mineral Deposits**, v. 10, n. 4, p. 11-18, 2016.

KUHS, W.F.; GENOV, G.; STAYKOVA, D.K.; HANSEN, T. Ice Perfection and Onset of Anomalous Preservation of Gas Hydrates. **Physical Chemistry Chemical Physics** 6, 4917-4920, 2004.

KUMAR, R.; ENGLEZOS, P.; MOUDRAKOVSKI, I.; RIPMEESTER, J. A. Structure and composition of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> hydrate in relation to simultaneous CO<sub>2</sub> capture and H<sub>2</sub> production. **AIChE Journal**, v. 55, p.1584-94, 2009.

LEE, H. J.; LEE, J. D.; LINGA, P.; ENGLEZOS, P.; KIM, Y. S.; LEE, M. S.; KIM, Y. D. Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2729-2733, 2010.

LEE, S.; LEE, Y.; LEE, J.; LEE, H.; SEO, Y. Experimental verification of methane-carbon dioxide replacement in natural gas hydrates using a differential scanning calorimeter. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 22, p. 13184-13190, 2013.

LEE, Y.; KIM, Y.; LEE, J.; LEE, H.; SEO, Y. CH<sub>4</sub> recovery and CO<sub>2</sub> sequestration using flue gas in natural gas hydrates as revealed by a micro-differential scanning calorimeter. **Applied Energy**, v. 150, p. 120-127, 2015.

LIN, W.; CHEN, G-J.; SUN, C-Y.; GUO, X-Q.; WU, Z-K.; LIANG, M-Y.; CHEN, L-T.; YANG, L-Y. Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 4449-4455, 2004.

LINK, D. D.; LADNER, E. P.; ELSEN, H. A.; TAYLOR, C. E. Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates, **Fluid Phase Equilibria**, v. 211, p. 1-10, 2003.

LINO, K.; TAKEYA, S.; OHMURA, R. Characterization of clathrate hydrates formed

with CH<sub>4</sub> or CO<sub>2</sub> plus tetrahydropyran. **Fuel**, v. 122, p. 270-276, 2014.

LINGA, P.; KUMAR, R.; ENGLEZOS, P. The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 625-629, 2007.

LIRIO, F. D. S. Hidrato gasoso de dióxido de carbono: armazenamento, cinética e efeito de aditivos. **Tese (doutorado)** - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 109 f., 2012.

LOBREGT, S.; BROEZE, J.; FERREIRA, C.I. "CO<sub>2</sub> Hydrate Slurries for Rapid Chilling of Fresh Food Products". **Paper presented at: 16th International Refrigeration and Air Conditioning Conference; Purdue, IN, USA, 2016.**

LV, Q.; LI, X.; LI, G. Seawater desalination by hydrate formation and pellet production process. **Energy Procedia**, v. 158, p. 5144-5148, 2019.

MA, Q. L.; QI, J. L.; CHEN, G. J.; SUN, C. Y. Modeling study on phase equilibria of semiclathrate hydrates of pure gases and gas mixtures in aqueous solutions of TBAB and TBAF. **Fluid Phase Equilibria**, v. 430, p. 178-187, 2016a.

MA, Z. W.; QI, J. L.; CHEN, G. J.; SUN, C. Y. Review of fundamental properties of CO<sub>2</sub> hydrates and CO<sub>2</sub> capture and separation using hydration method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1273-1302, 2016b.

MACHADO, Claudia Xavier. A importância do hidrato de gás como fonte de energia alternativa e como possível agente das mudanças climáticas. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Geografia, Geociências, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 87 f., 2009.

MAKOGON, Y. F.; MAKOGON, L. F.; MAKOGON, Y. F. Natural gas-hydrates - A potential energy source for the 21 st Century. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.56, 14-31 p., 2007.

MAKOGON, Y. F.; HOLDITCH, S.A.; Hydrates of hydrocarbons. **Pennwell Corp**, v.1, 482 p., 1997.

MAKOGON, Y. F. Natural gas hydrates - A promising source of energy. **Journal of**

**Natural Gas Science and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 49-59, 2010.

MAYOUFI, N.; DALMAZZONE, D.; DELAHAYE, A.; CLAIN, P.; FOURNAISON, L.; FÜRST, W. (2011). Experimental data on phase behavior of simple tetrabutylphosphonium bromide (TBPB) and mixed CO<sub>2</sub> + TBPB semiclathrate hydrates. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 56(6), 2987-2993. <https://doi.org/10.1021/je2003918>

MCCORMACK, R. A.; NIBLOCK, G. A. Investigation of high freezing temperature, zero ozone. **Thermal Energy Storage**, San Diego, 2000.

MCCORMACK, R. A.; ANDERSEN, R. K. Clathrate desalination plant preliminary research study. **Thermal Energy Storage**, San Diego, 1995.

MECH, D.; GUPTA, P.; SANGWAI, J. S. Kinetics of methane hydrate formation in an aqueous solution of thermodynamic promoters (THF and TBAB) with and without kinetic promoter (SDS). **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 35, p. 1519-1534, 2016.

MIRABELLA, F. M. In Internal Reflexion Spectroscopy. **Dekker**: New York, p 17, 1993.

NASHED, O.; SABIL, K. M.; ISMAIL, L.; JAAFAR, A. Hydrate equilibrium measurement of single CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> hydrates using micro DSC. **Journal of Applied Sciences**, v. 14, p. 3364-3368, 2014.

OYAMA, H.; EBINUMA, T.; SHIMADA, W.; TAKEYA, S.; NAGAO, J.; UCHIDA, T.; NARITA, H. An experimental study of gas-hydrate formation by measuring viscosity and infrared spectra. **Canadian Journal of Physics**, v. 81, p. 485-492, 2003.

PARK, K.; HONG, S. Y.; LEE, J. W.; KANG, K. C.; LEE, Y. C.; HA, M.-G.; LEE, J. D. A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, B<sup>3+</sup>). **Desalination**, v. 274, p. 91-96, 2011.

PARK, J.; SEP, Y. T.; LEE, J. W.; LEE, H. Spectroscopic analysis of carbon dioxide and nitrogen mixed gas hydrates in silica gel for CO<sub>2</sub> separation. **Catalysis Today**, v. 115, n.

1-4, p. 279-282, 2006.

PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures, **Industrial & Engineering Chemistry Process Design Development**, v. 11, p. 26-35, 1972.

PETUYA, C.; DAMAY, F.; DESPLANCHE, S.; TALAGA, D.; DESMEDT, A. Selective trapping of CO<sub>2</sub> gas and cage occupancy in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-CO mixed gas hydrates. **Royal Society of Chemical**, v. 54, n. 34, p. 4290-4293, 2018.

RAZA, A.; GHOLAMI, R.; REZAEI, R.; RASOULI, V.; RABIEI, M. Significant aspects of carbon capture and storage - A review. **Petroleum**, n. August 2018, p. 0-1, 2019.

RICOURTE, M.; DICHARRY, C.; BROSETA, D.; RENAUD, X.; TORRÉ, J. P. CO<sub>2</sub> removal from a CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture by clathrate hydrate formation using THF and SDS as water-soluble hydrate promoters. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 899-910, 2013.

RUPPEL, C. Tapping Methane Hydrates for Unconventional Natural Gas. **Elements; Mineralogical Society of America**, v. 3, n. 3, p. 193-199, jun. 2015.

SABIL, K. M. Phase Behaviour, Thermodynamics and kinetics of clathrate hydrate systems of carbon dioxide in presence of tetrahydrofuran and electrolytes. **Ph.D. dissertation**, Technische Universiteit Delft, Delft, Holanda, 2009.

SANGWAI, J. S.; PATEL, R. S.; MEKALA, P.; MECH, D.; BUSCH, M. Desalination of sea water using gas hydrate technology - current status and future direction. **Proceedings of hydro 2013 international**, 4-6 dec 2013, iit madras, chennai, india.

SEO, Y.; KANG, S.-P.; LEE, S.; LEE, H. Experimental measurements of hydrate phase equilibria for carbon dioxide in the presence of THF, propylene oxide, and 1,4-dioxane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 12, p. 2833-2837, 2008.

SEO, Y.; KANG, S. P. Enhancing CO<sub>2</sub> separation for pre-combustion capture with hydrate formation in silica gel pore structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 1-2, p. 308-312, 2010.

SEO, Y. T.; LEE, H.; MOUDRAKOVSKI, I.; RIPMEESTER, J. A. Phase behavior and structural characterization of coexisting pure and mixed clathrate hydrates. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 4, p. 379-382, 2003.

SEO, Y. T.; LEE, H.; YOON, J. H. Hydrate phase equilibria of the carbon dioxide, methane, and water system. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 46, n. 2, p. 381-384, 2001.

SFAXI, I. B. A.; BELANDRIA, V.; MOHAMMADI, A. H.; LUGO, R.; RICHON, D. Phase equilibria of CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> clathrate hydrates: Experimental measurements and thermodynamic modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 84, p. 602-611, 2012.

SHIN, H. J.; LEE, Y.-J.; IM., J.-H.; HAN, K. W.; LEE, J.-W.; LEE, Y.; LEE, J. D.; JANG, W.-Y., Yoon, J.-H. Thermodynamic stability, spectroscopic identification and cage occupation of binary CO<sub>2</sub> clathrate hydrates, **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 5125-5130, 2009.

SILVA, V. S. Síntese e caracterização de hidratos de metano. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 107 p., 2014.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. Clathrate hydrates of natural gases. **Chemical Industries**, 3Th Ed., CRC Press, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de análise instrumental, 6<sup>a</sup> ed., **Bookman**: São Paulo, SP, 2009.

STERN, L.A.; CIRCONE, S.; KIRBY, S.H.; DURHAM, W.B. Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm". **The Journal of Physical Chemistry B** 105, 1756-1762, 2001.

SUN, D.; RIPMEESTER, J.; ENGLEZOS, P. Phase Equilibria for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O System in the Hydrate Region under Conditions Relevant to Storage of CO<sub>2</sub> in Depleted Natural Gas Reservoirs. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, 4061-4067, 2016.



TAJIMA, H.; YAMASAKI, A.; KIYONO, F. Energy consumption estimation for greenhouse gas separation processes by clathrate hydrate formation. **Energy**, v. 29, n. 11, p. 1713-1729, 2004.

TANG, J.; ZENG, D.; WANG, C.; CHEN, Y.; HE, L.; CAI, N. Study on the influence of SDS and THF on hydrate-based gas separation performance. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 9, p. 1777-1782, 2013.

UCHIDA, T.; TAKAGI, A.; KAWABATA, J.; MAE, S.; HONDOH, T. Raman spectroscopic analyses of the growth process of CO<sub>2</sub> hydrates. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6-9, p. 547-550, 1995.

UDACHIN, K.A.; RATCLIFFE, C.I.; RIPMEESTER, J.A. Structure, composition, and thermal expansion of CO<sub>2</sub> hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 4200-4204, 2001.

VELUSWAMY, H. P.; KUMAR, A., SEO, Y.; LEE, J. D.; LINGA, P. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates. **Applied Energy**, v. 216, n. September 2017, p. 262-285, 2018.

WARD, Z. T. Phase Equilibria of Gas Hydrates Containing. **Ph.D thesis**, Faculty of trustees, Colorado School of Mines, p. 175, 2015.

XU, C.; LI, X.; YAN, K.; RUAN, X.; CHEN, Z.; XIA, Z. Research progress in hydrate-based technologies and processes in China: A review. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2018, in press, doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007.

XU, C. G.; LI, X. SEN. Research progress of hydrate-based CO<sub>2</sub> separation and capture from gas mixtures. **RSC Advances**, v. 4, n. 35, p. 18301-18316, 2014.

YANG, M.; CHONG, Z. R.; ZHENG, J.; SONG, Y.; LINGA, P. Advances in nuclear magnetic resonance (NMR) techniques for the investigation of clathrate hydrates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. November 2015, p. 1346-1360, 2017.

YANG, S. O.; CHO, S.H.; LEE, H.; LEE, C.S. Measurement and prediction of phase equilibria for water + methane in hydrate forming conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v.

185, n. 1-2, p. 53-63, 2001.

YOSSEF, P. G.; AL-DADAH, R. K.; MAHMOUD, S. M. comparative analysis of desalination technologies. **Energy Procedia**, v. 61, p. 2604-2607, 2014.

ZARENEZHAD, B.; MOTTAHEDIN, M.; VARAMINIAN, F. A new approach for determination of single component gas hydrate formation kinetics in the absence or presence of kinetic promoters. **Chemical Engineering Science**, v. 137, p. 447-457, 2015.

ZHANG, J.; LEE, J. W. Equilibrium of cyclopentane + CO<sub>2</sub> and cyclopentane + H<sub>2</sub> hydrates. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, p. 659-661, 2009.

ZHOU, S.; JIANG, K.; ZHAO, Y.; CHI, Y.; WANG, S.; ZHANG, G. Experimental Investigation of CO<sub>2</sub> Hydrate Formation in the Water Containing Graphite Nanoparticles and Tetra-n-butyl Ammonium Bromide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 63, n. 2, p. 389-394, 2018.

ZHOU, X. ; LIANG, D.; LIANG, S.; YI, L.; LIN, F. Recovering CH<sub>4</sub> from natural gas hydrates with the injection of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas mixtures. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 2, p. 1099-1106, 2015.

## APENDICE A - PREPARO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS

Para a obtenção das amostras com as concentrações desejadas de TBAB, THF e sais, realizamos os seguintes cálculos:

### Cálculos base para determinar o volume de promotores (TBAB e THF) na solução aquosa

I) Dados:

Concentração desejada do THF = 0,02 % mol

Volume total = 0,0035 m<sup>3</sup>

$\rho_{H_2O} = 997 \text{ kg/m}^3$

$\rho_{THF} = 889 \text{ kg/m}^3$

$M_{H_2O} = 0,018 \text{ kg/mol}$

$M_{THF} = 0,07211 \text{ kg/mol}$

II) Cálculo do número de mols (n) dos compostos

a) Mols totais

$$n_t = \frac{m_s}{M_{H_2O}} = \frac{3,4895 \text{ kg}}{0,018 \text{ kg/mol}} = 193,8611 \text{ mol}$$

b) Mols do soluto

$$n_s = \frac{m_s}{M_{THF}} = \frac{0,02 \text{ kg}}{0,07211 \text{ kg/mol}} = 3,877 \text{ mol}$$

III) Cálculo da massa dos compostos da mistura

a) Massa da solução

$$\begin{aligned} m_s &= \rho_{H_2O} * V_s \\ m_s &= 997 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * 0,0035 \text{ m}^3 \\ m_s &= 3,4895 \text{ kg} \end{aligned}$$

b) Massa do soluto (THF)

$$\begin{aligned} m_{THF} &= n_s * M_{THF} \\ m_{THF} &= 3,877 \text{ mol} * 0,07211 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \\ m_{THF} &= 0,27957 \text{ kg} \end{aligned}$$

IV) Cálculo do volume de THF a 0,02 % mol

$$V_{THF} = \frac{m_{THF}}{\rho_{THF}} = \frac{0,27957 \text{ kg}}{889 \text{ kg/m}^3} = 0,000314495 \text{ m}^3 \text{ ou } 314,5 \text{ ml}$$

Os mesmos cálculos foram utilizados para determinar o volume dos demais promotores, modificando apenas os dados iniciais como a densidade e a massa molar que serão recorrentes ao promotor desejado.

**Cálculos base para determinar para determinar a quantidade de sal na solução aquosa (30%)**

Na solução salina utilizada, informa que com 1 kg do composto obtêm-se 30 litros de uma solução salina de 30 %. Dessa forma, calculamos:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ kg de sal} \text{ --- } 30 \text{ L de água} \\ X \text{ kg de sal} \text{ --- } 3,5 \text{ L de água} \\ X \text{ kg de sal} = \frac{1 \text{ kg} * 3,5 \text{ L}}{30 \text{ L}} = 0,1167 \text{ kg ou } 116,66 \text{ g} \end{array}$$

## APENDICE B - CROMATOGRAMAS DE CROMATOGRAFIA GASOSA SELECIONADOS

### D) Curva de calibração do dióxido de carbono selecionada

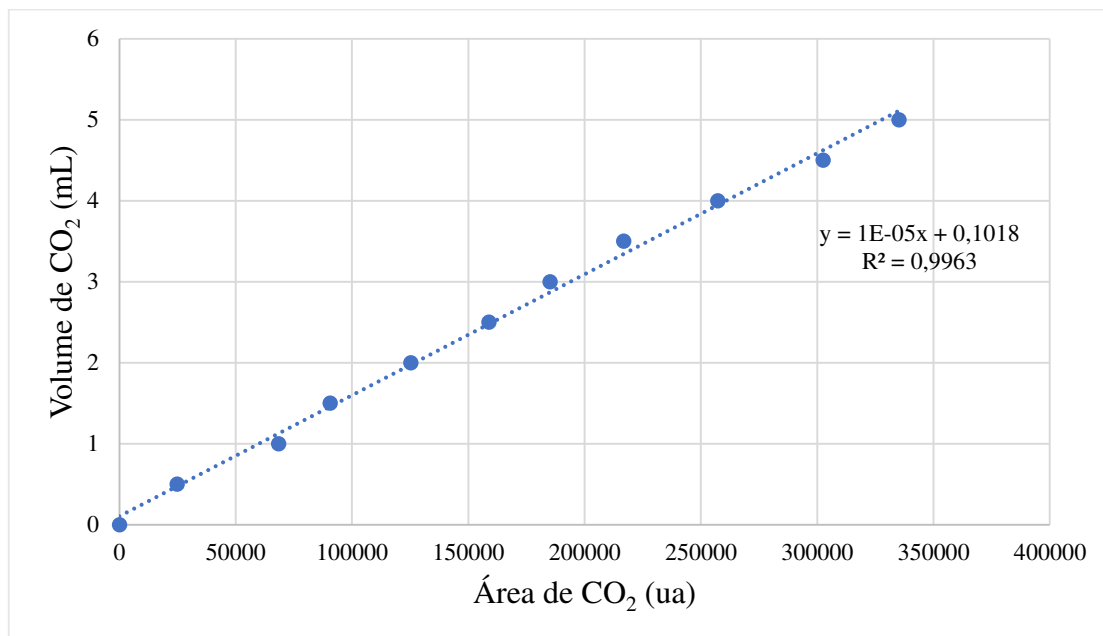


Figura 232 - Curva de Calibração do CO<sub>2</sub>.

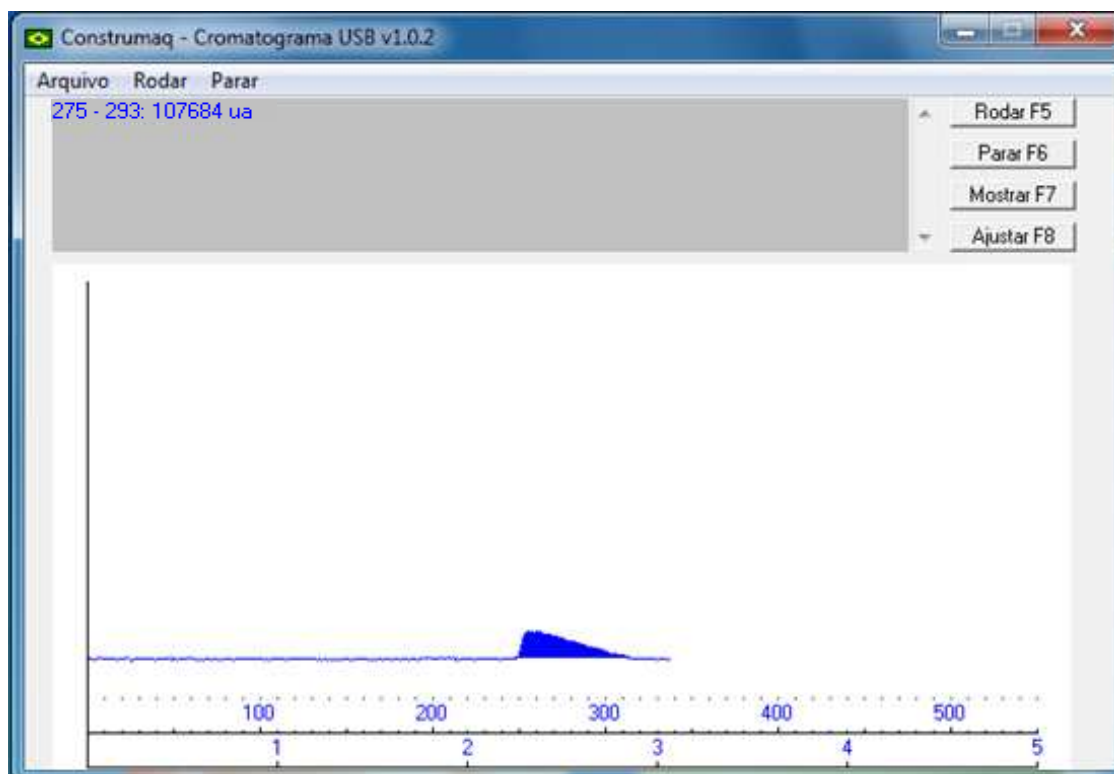
Fonte: Autoria Própria.

Tabela 11 - Dados obtidos da curva de calibração.

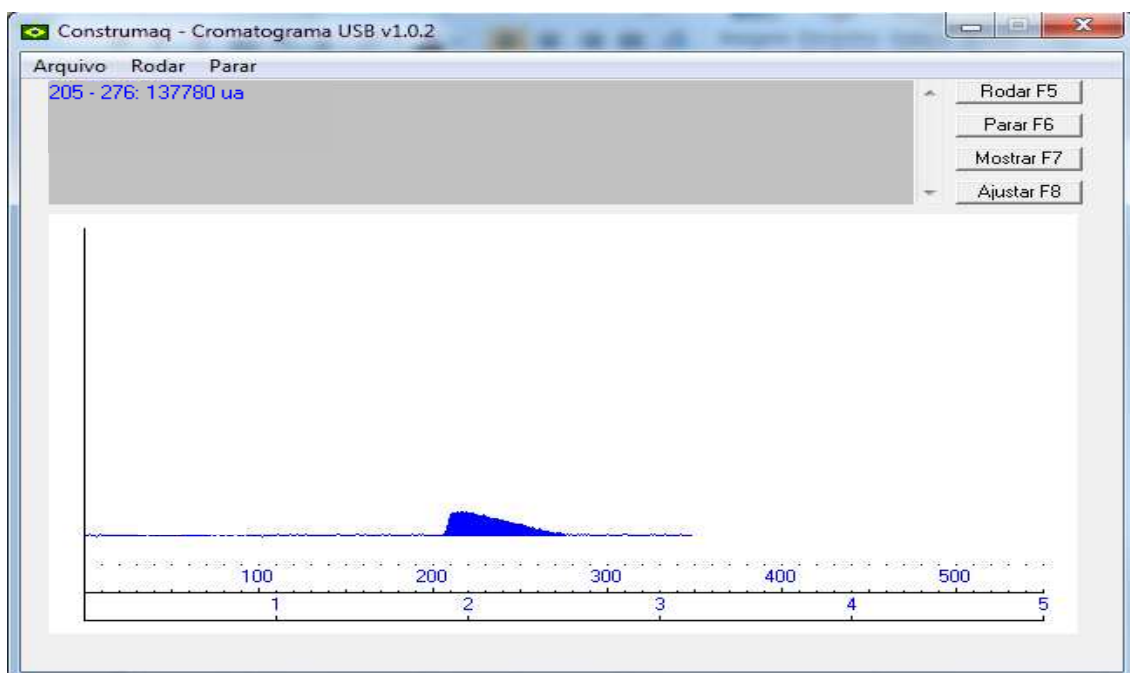
Área de CO <sub>2</sub> (ua)	Volume de CO <sub>2</sub> (mL)
0	0
24852	0,5
68383	1
90542	1,5
125302	2
158839	2,5
185115	3
216764	3,5
257282	4
302559	4,5
335206	5

Fonte: Autoria Própria.

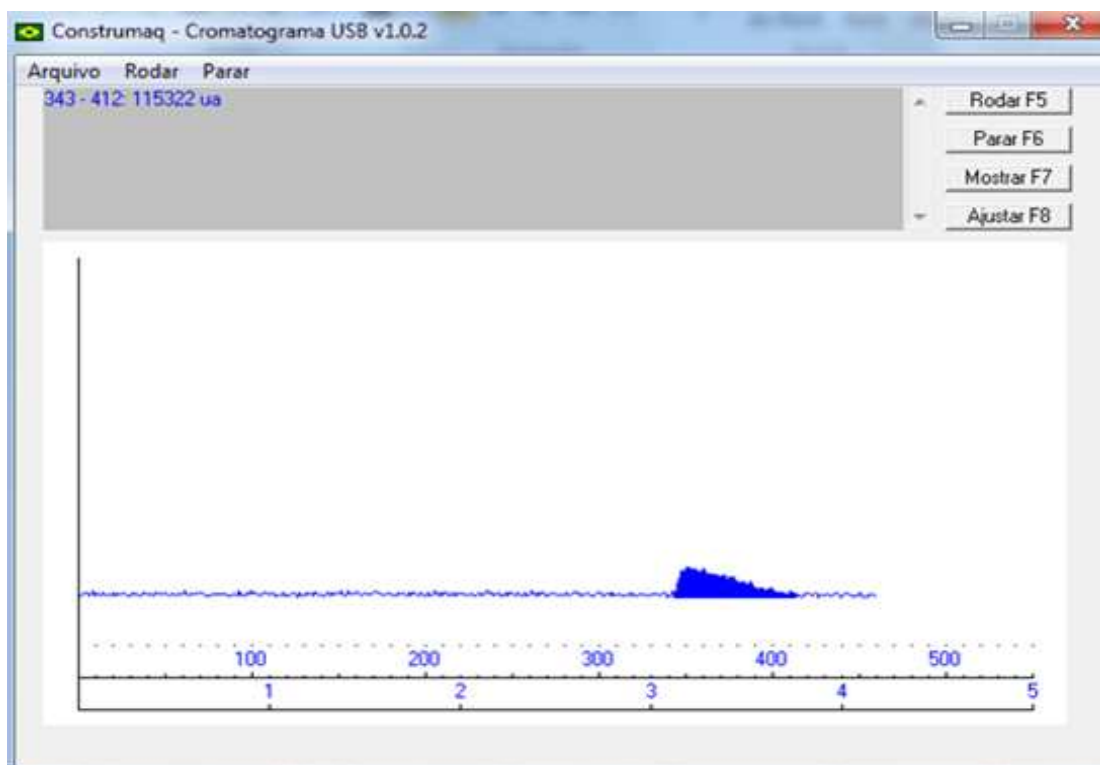
## II) Experimento 1



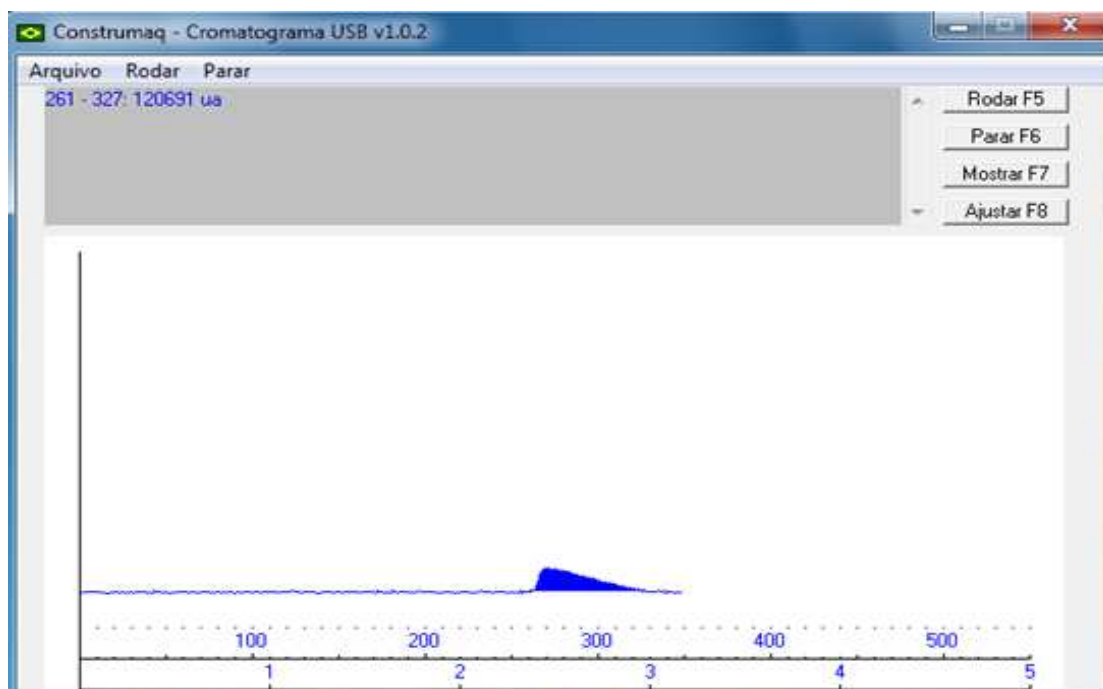
## III) Experimento 2



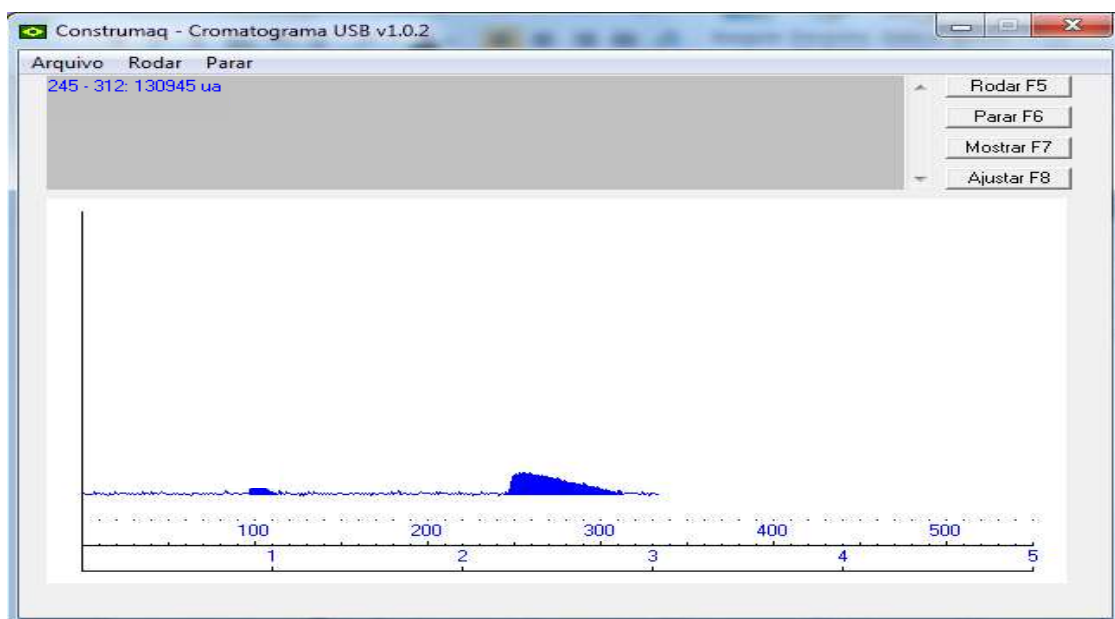
## IV) Experimento 3



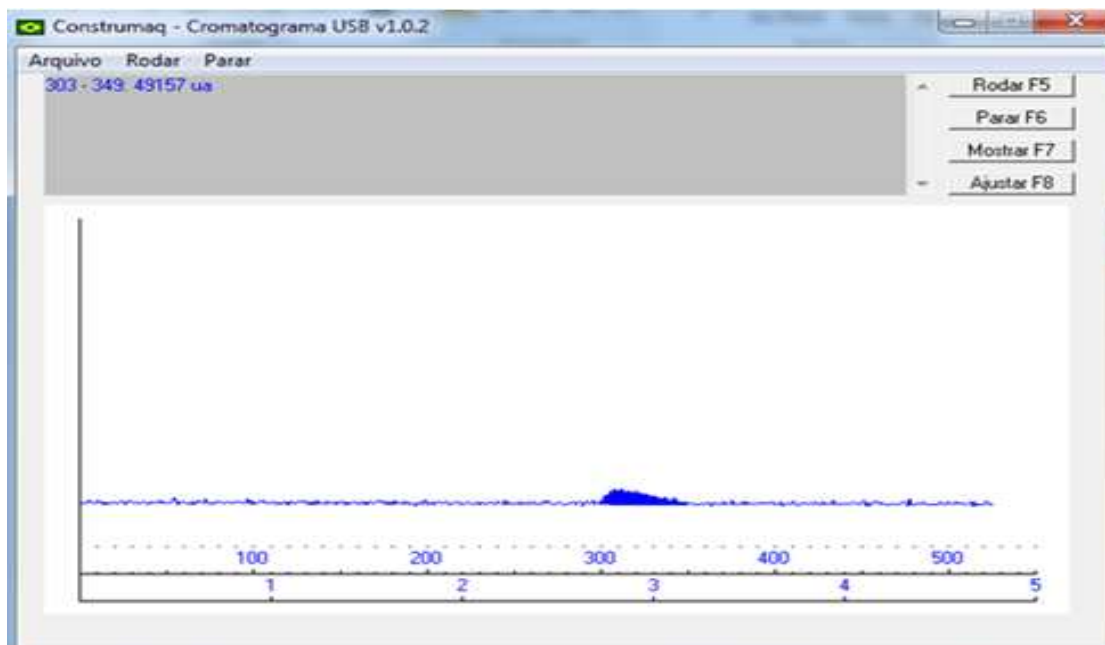
## V) Experimento 4



## VI) Experimento 9

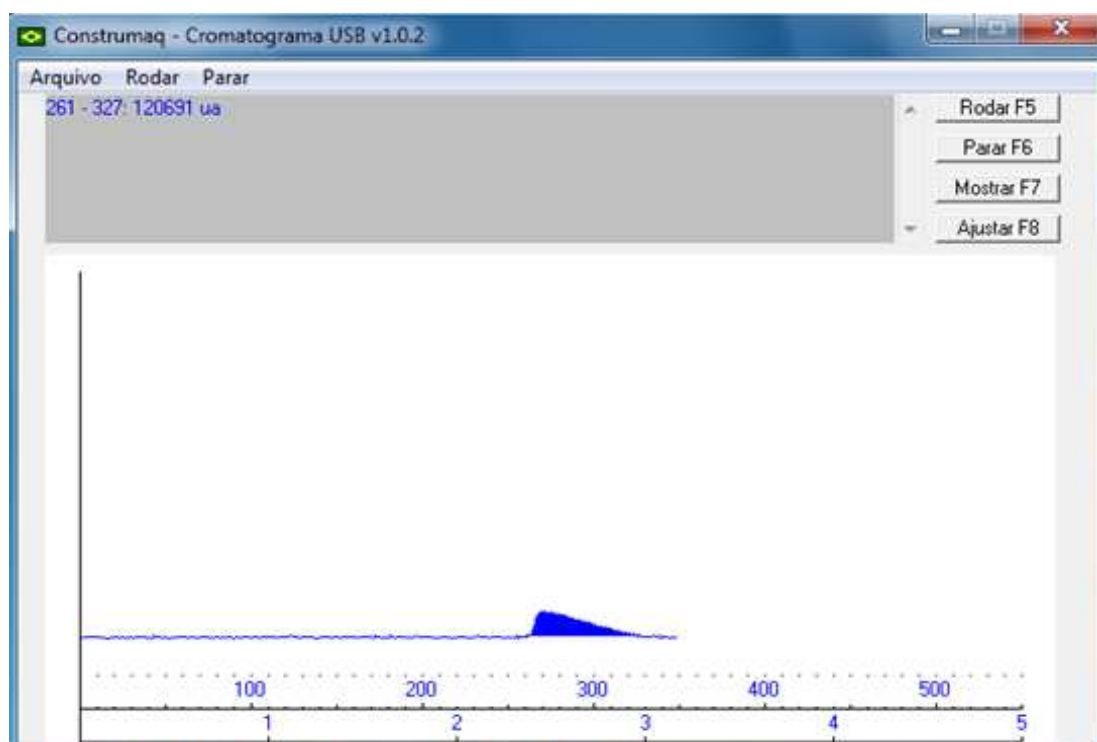


## VII) Experimento 10

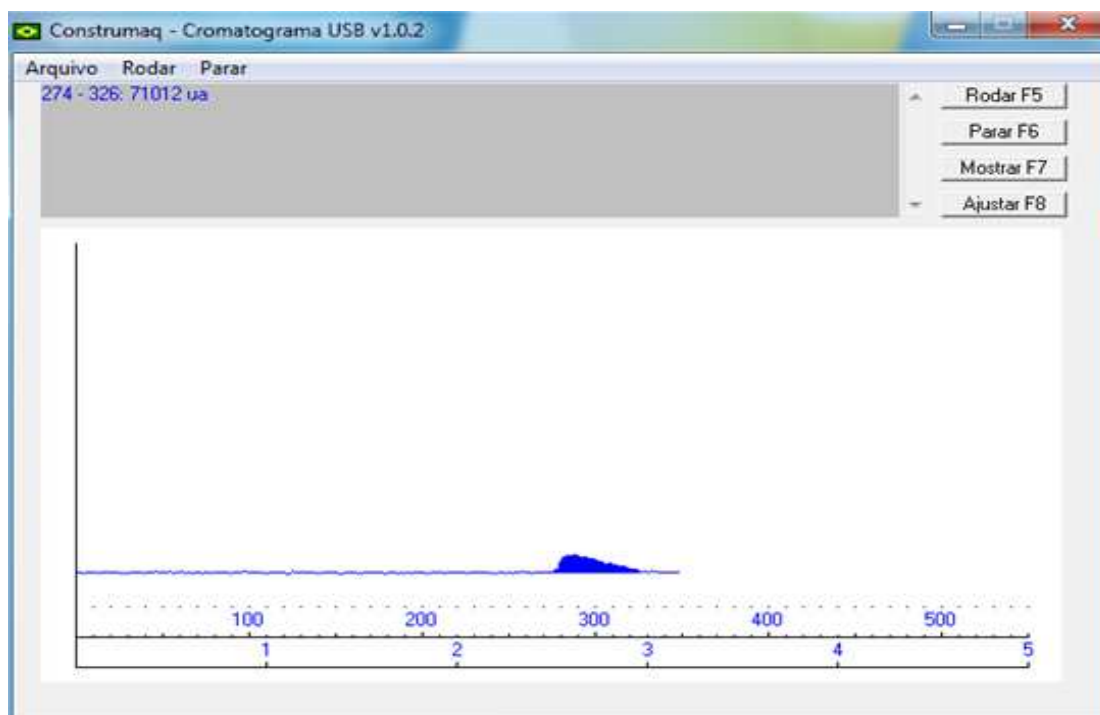




## VIII) Experimento 11

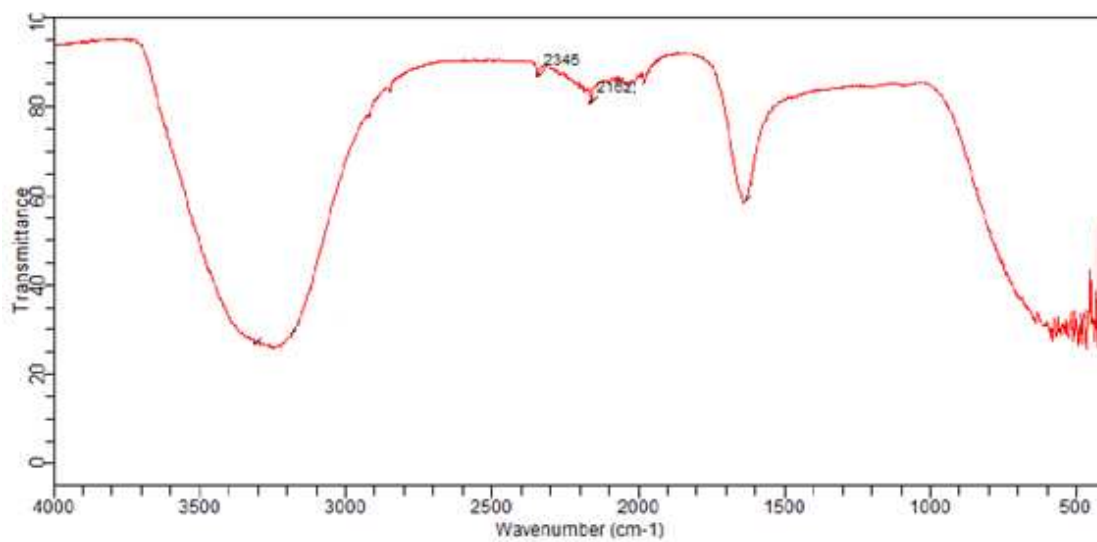


## IX) Experimento 12

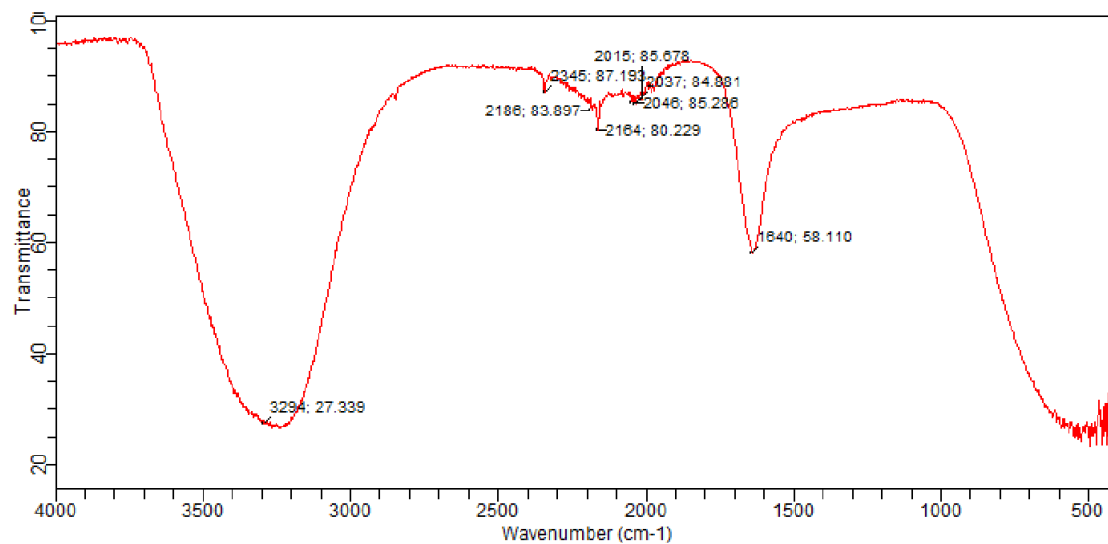


**APENDICE C - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO SELECIONADOS**

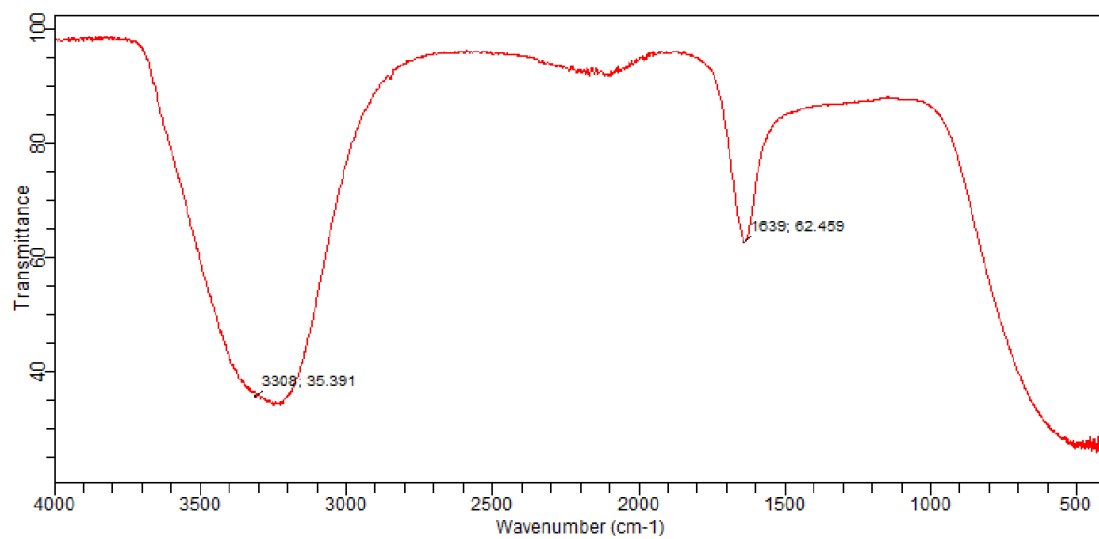
## I) Experimento 1



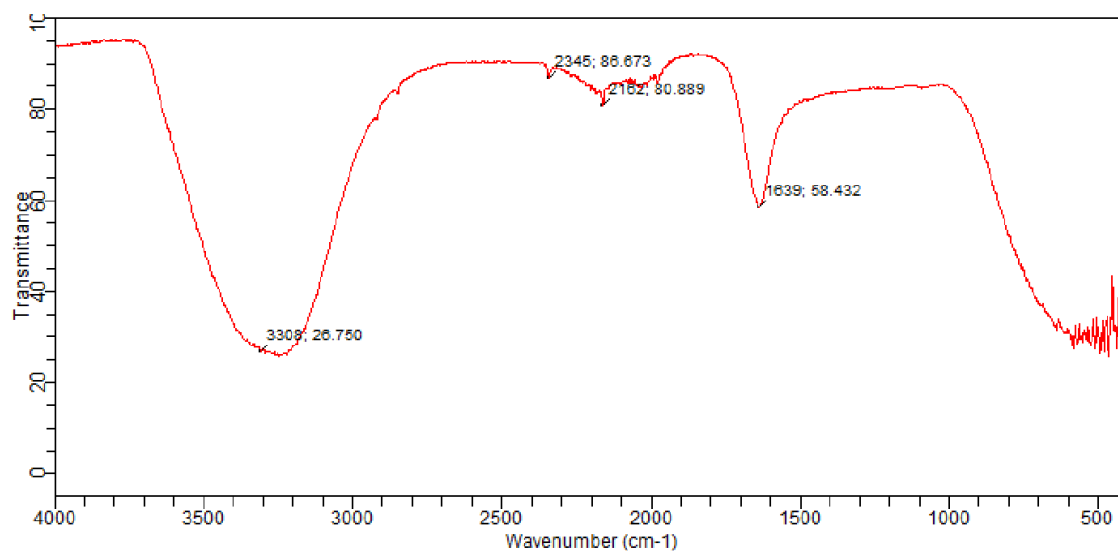
## II) Experimento 2



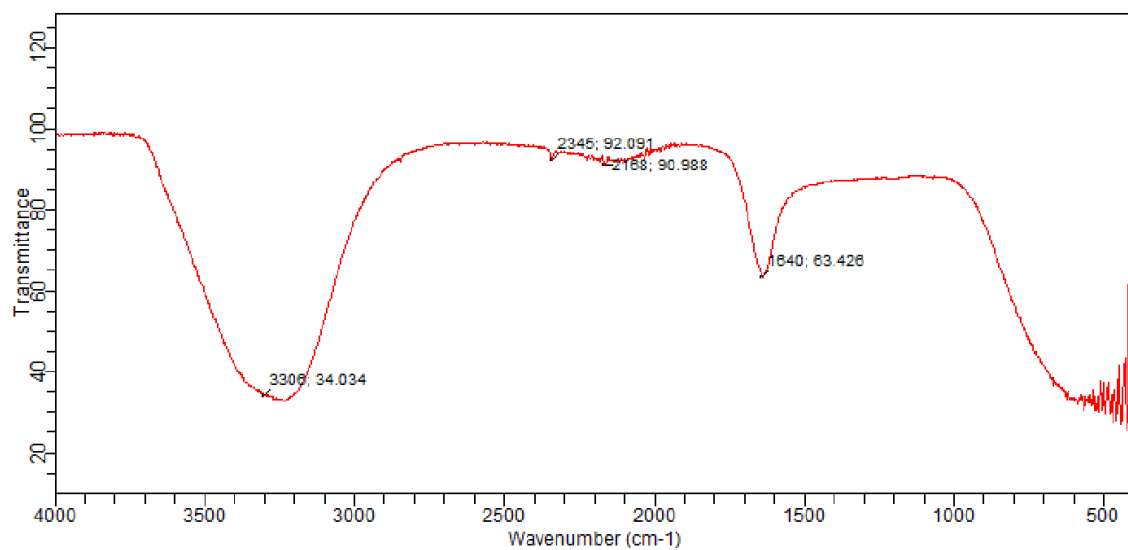
## III) Experimento 3



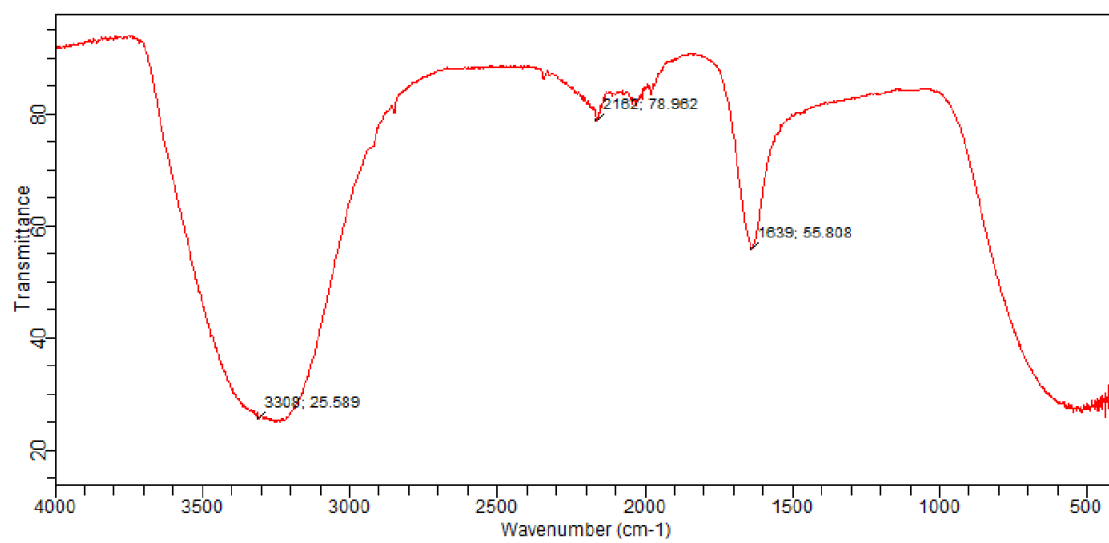
## IV) Experimento 4



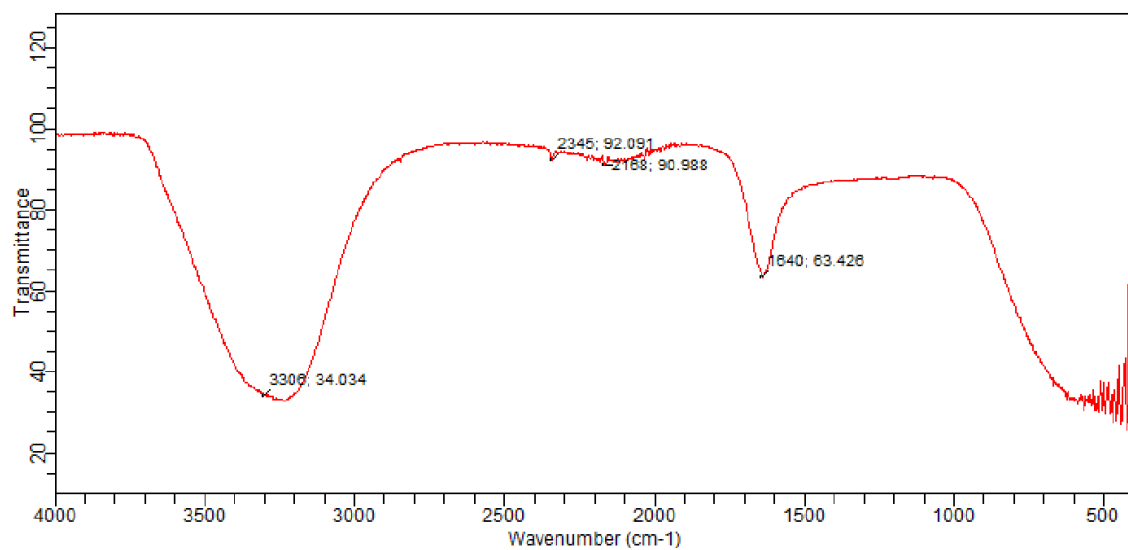
## V) Experimento 9



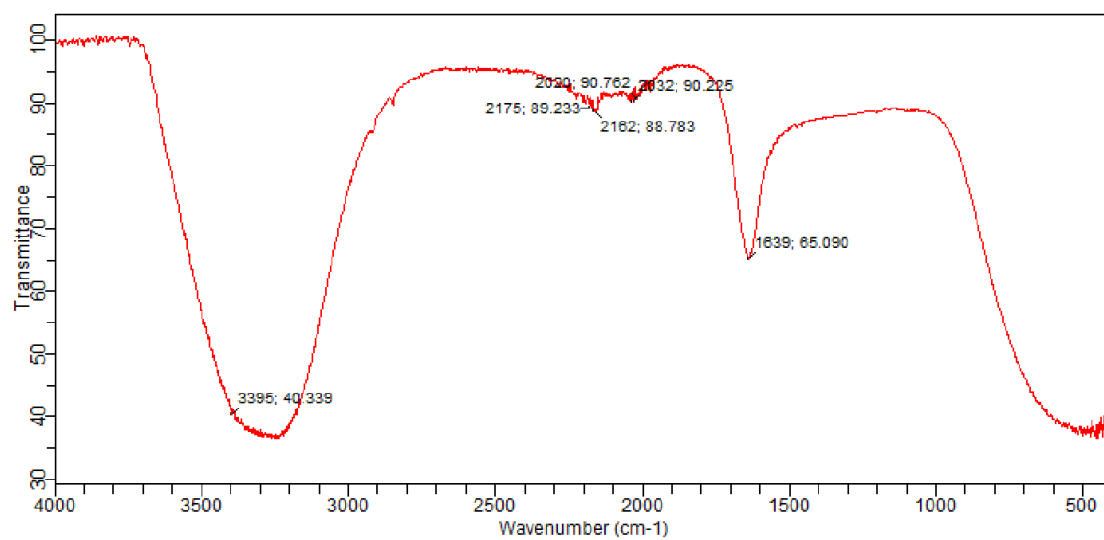
## VI) Experimento 10



## VII) Experimento 11



## VIII) Experimento 12



## APENDICE D - CÁLCULOS DA DENSIDADE

Para os cálculos abaixo, utilizou-se os dados contidos na Tabela 1, para os hidratos de gás, com estrutura sI.

### I) Cálculo para o hidrato de gás (CO<sub>2</sub>/Água)

#### a) Cálculo da massa molar do experimento 1

$$M = \frac{N_W M_w + \sum_{j=1}^C \sum_{l=1}^N Y_{lj} v_l M_j}{N_W + \sum_{j=1}^C \sum_{l=1}^N Y_{lj} v_l}$$

$$M = \frac{46 * 18,01528 + (0,7741 * 2 * 44,01) + (0,985 * 6 * 44,01)}{46 + (0,7741 * 2) + (0,985 * 6)}$$

$$M = 21,2153 \text{ g/mol}$$

#### b) Cálculo da densidade do experimento 1

$$\rho = \frac{N_W M_w + \sum_{j=1}^C \sum_{l=1}^N Y_{lj} v_l M_j}{N_A V_{cel}}$$

$$\rho = \frac{46 * 18,01528 + (0,7741 * 2 * 44,01) + (0,985 * 6 * 44,01)}{6,023 * 10^{23} * 1,728 * 10^{-21}}$$

$$\rho = 1,11 \text{ g/cm}^3$$

Para os cálculos da densidade dos hidratos de gás com TBAB 0,01 %, considerou o sistema como um hidrato puro devido a sua pequena quantidade na composição.

### II) Cálculo para o hidrato de gás (CO<sub>2</sub>/Sais + TBAB 0,01 %)

#### a) Cálculo da massa molar do experimento 9

$$M = \frac{N_W M_w + \sum_{j=1}^C \sum_{l=1}^N Y_{lj} v_l M_j}{N_W + \sum_{j=1}^C \sum_{l=1}^N Y_{lj} v_l}$$

$$M = \frac{46 * 18,01528 + (0,9996 * 2 * 44,01) + (1 * 6 * 44,01)}{46 + (0,9996 * 2) + (1 * 6)}$$

$$M = 21,468 \text{ g/mol}$$

b) Cálculo da densidade do experimento 9

$$\rho = \frac{N_W M_w + \sum_{j=1}^C \sum_{i=1}^N Y_{ij} v_i M_j}{N_A V_{cel}}$$

$$\rho = \frac{46 * 18,01528 + (0,9996 * 2 * 44,01) + (1 * 6 * 44,01)}{6,023 * 10^{23} * 1,728 * 10^{-21}}$$

$$\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$$

II) Cálculo para o hidrato de gás (CO<sub>2</sub>/Sais)

a) Cálculo da massa molar do experimento 11

$$M = \frac{N_W M_w + \sum_{j=1}^C \sum_{i=1}^N Y_{ij} v_i M_j}{N_W + \sum_{j=1}^C \sum_{i=1}^N Y_{ij} v_i}$$

$$M = \frac{46 * 18,01528 + (0,7905 * 2 * 44,01) + (0,9862 * 6 * 44,01)}{46 + (0,9996 * 2) + (1 * 6)}$$

$$M = 21,23 \text{ g/mol}$$

b) Cálculo da densidade do experimento 11

$$\rho = \frac{N_W M_w + \sum_{j=1}^C \sum_{i=1}^N Y_{ij} v_i M_j}{N_A V_{cel}}$$

$$\rho = \frac{46 * 18,01528 + (0,7905 * 2 * 44,01) + (0,9862 * 6 * 44,01)}{6,023 * 10^{23} * 1,728 * 10^{-21}}$$

$$\rho = 1,113 \text{ g/cm}^3$$