



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CURITIBA
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE
MATERIAIS – PPGEM**

AMANDA ZORZI GUEMBAROSKI

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DE
HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO NA PRESENÇA DE
INIBIDORES TERMODINÂMICOS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2016

AMANDA ZORZI GUEMBAROSKI

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DE
HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO NA PRESENÇA DE
INIBIDORES TERMODINÂMICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia Térmica, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Moisés A. Marcelino Neto, Dr.

Co-Orientador: Prof. Rigoberto E. M. Morales, Dr.

CURITIBA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G925e Guembaroski, Amanda Zorzi
2016 Estudo experimental do equilíbrio de fases de hidratos
de dióxido de carbono na presença de inibidores termodinâmicos
/ Amanda Zorzi Guembaroski.-- 2016.
118 f.: il.; 30 cm.

Texto em português com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica e de Materiais. Área de Concentração em
Engenharia Térmica, Curitiba, 2016.
Bibliografia: p. 79-92.

1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Hidratos.
3. Diagramas de fase. 4. Equilíbrio (Fisiologia).
5. Dióxido de carbono. 6. Inibidores químicos. I. Marcelino
Neto, Moisés A.. II. Melgarejo Morales, Rigoberto Eleazar.
III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.
IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1

TERMO DE APROVAÇÃO

AMANDA ZORZI GUEMBAROSKI

ESTUDO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO NA PRESENÇA DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de ciências térmicas, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Paulo César Borges, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora

Prof. Moisés A. Marcelino Neto, Dr.
PPGEM/UTFPR

Prof. Rigoberto E. M. Morales, Dr.
PPGEM/UTFPR

Prof. Paulo H. Dias dos Santos, Dr.
PPGEM/UTFPR

Prof. Frederico Wanderley Tavares, Dr.
EQ/UFRJ

Curitiba, 10 de outubro de 2016

AGRADECIMENTOS

Sem o apoio das seguintes organizações e pessoas, este trabalho não seria realizado. Por esta razão, sou grata a eles:

À Agência Nacional do Petróleo – ANP – à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos para o Setor Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP/MCT – (PRH10/UTFPR) por terem incentivado e apoiado a realização desta pesquisa.

À REPSOL/SINOPEC/BRASIL e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo à pesquisa e suporte financeiro a este projeto.

À UTFPR, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM) e ao Núcleo de escoamentos Multifásicos (NUEM), pela disponibilização do espaço e profissionais de qualidade que permitiram realizar este projeto.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos professores Rigoberto E. M. Morales e Luciano F. S. Rossi pela oportunidade de fazer parte de sua equipe, por seu compromisso com a formação de seus alunos e por todo o apoio e orientação.

Ao Professor Moisés A. Marcelino Neto, por sua orientação durante o meu estudo e por seu apoio incondicional.

Ao Professor Amadeu K. Sum por suas importantes contribuições ao meu projeto de pesquisa.

Ao Professor Paulo H. D. dos Santos pelos ensinamentos técnicos e pelo engrandecimento pessoal e de fé.

Aos técnicos Ernani e Reinaldo pelo suporte.

Aos antigos e atuais membros do NUEM, que buscam a excelência deste núcleo e compartilham a paixão por hidratos e garantia de escoamento, pelo companheirismo e amizade, muito obrigado.

Aos alunos de Iniciação Científica, em especial ao Paolo F. Ferrari, por ampliar nossos horizontes e engrandecer nossos dias com sua dedicação.

Finalmente, à minha família, no nome de minha mãe, Vera, pela educação, sacrifícios e pelo apoio incondicional em minhas decisões. Ao Allain, por todo o amor e compreensão.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.

Arthur Schopenhauer

GUEMBAROSKI, Amanda Zorzi, **Estudo experimental do equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono na presença de inibidores termodinâmicos**. 2016. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

RESUMO

Hidratos de gás são sólidos cristalinos formados através de uma rede de moléculas de água, mantidas coesas por ligações de hidrogênio. Os hidratos são estabilizados por moléculas não-polarizadas de baixo diâmetro molecular (molécula hóspede) que se encontram ocluídas em cavidades (rede hospedeira) da estrutura cristalina formada pelas moléculas de água. A interação entre a rede hospedeira e a molécula hóspede ocorre através de forças de van der Waals. A formação dos hidratos de gás é dependente da temperatura, pressão e da composição do gás. Para a indústria de Petróleo e Gás, a ocorrência de hidratos pode causar problemas em tubulações, danos aos equipamentos e comprometimento da segurança operacional. Por isso, conhecer sob quais condições operacionais ocorre a formação de hidratos é extremamente importante para a indústria. Este trabalho tem como objetivo a investigação do poder de inibição, na formação de hidratos, de soluções aquosas de inibidores (etanol ou cloreto de sódio) para sistemas constituídos por dióxido de carbono, através das curvas de equilíbrio de fases (líquido-hidrato-vapor) para pressões entre 10,3 e 52,4 bar e temperaturas entre 272,15 e 281,65 K. Foram avaliadas diferentes concentrações de inibidores (etanol: 5%, 10% e 15% e cloreto de sódio: 5%, 10% e 15%) de modo a estabelecer o poder de inibição de cada um deles sobre o equilíbrio líquido-hidrato-vapor. As medições experimentais para a obtenção dessas curvas de equilíbrio de hidratos (curvas *P versus T*) foram obtidas pelo método estático sintético, através do procedimento isotérmico, no módulo de equilíbrio de fases construído no NUEM/UTFPR. Dados da literatura foram selecionados para comparação com os resultados obtidos neste trabalho. A entalpia de dissociação para estes hidratos foi estimada a partir dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente através da equação de Clausius-Clapeyron. Adicionalmente, os softwares comerciais CSMGem (Ballard, 2002) e Multiflash® foram usados para estabelecer os desvios médios absolutos entre os dados experimentais obtidos e os dados de predição de dissociação de hidratos. Verificou-se o maior poder de inibição do cloreto de sódio sobre o equilíbrio de fases de dióxido de carbono e água ($L_{H_2O}-H-V$), quando comparado ao etanol.

Palavras-chave: Hidratos. Diagrama de Fases. Equilíbrio. Dióxido de carbono. Inibidores.

GUEMBAROSKI, Amanda Zorzi. **An experimental study on the phase equilibrium of carbon dioxide hydrates in the presence of thermodynamical inhibitors**. 2016. 118 p. M.Sc. Thesis – Postgraduate program in Mechanical and Materials Engineering, Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 2016.

ABSTRACT

Gas hydrates are crystalline compounds formed by hydrogen-bonded water frameworks. Hydrates are stabilized by non-polar molecules of low molecular diameters (guest molecules), which are occluded in cavities (host lattice) of the crystalline structure formed by water molecules. The interaction between the host and guest molecules occurs by van der Waals forces. The formation of gas hydrates depends on temperature, pressure and gas composition. In the oil and gas industry, the occurrence of hydrates can cause problems in pipelines, damage to equipments, production interruption or impairment and operational safety issues. Therefore, the knowledge of the conditions under which hydrates occur is of extreme importance to that industry. This study intends to investigate the hydrate phase equilibrium curves for systems of carbon dioxide + inhibitors aqueous solutions, in order to establish the strength of hydrate inhibition at different inhibitor mass concentrations (ethanol: 5%, 10% e 15% and sodium chloride: 5%, 10% e 15%). The experimental temperature ranged from 272.15 to 281.65 K for pressures up 52.4 bar. Experimental measurements were made to obtain hydrate equilibrium curves (P vs T curves) by means of the synthetic static method using an isothermal procedure. The phase equilibrium apparatus was built in the NUEM/UTFPR lab. Literature data were selected and compared with the results obtained in this work. From the phase equilibrium data, the enthalpy of dissociation for these hydrates were estimated by applying the Clausius–Clapeyron equation. In addition, the experimental data are compared to prediction tools (CSMGem and Multiflash®) and the absolute average deviation between the measured and predicted data are reported. It was observed that the sodium chloride provides the strongest inhibition on the L_{H_2O} -H-V phase equilibrium when compared to ethanol.

Keywords: Hydrates. Phase Diagram. Equilibrium. Carbon Dioxide. Inhibitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Curva de equilíbrio de formação de hidrato ao longo de uma linha de óleo e gás.....	3
Figura 2.1 - Representação esquemática do diagrama de fases da água (esquerda) e dióxido de carbono (direita).....	10
Figura 2.2 - Diagrama de fases $P-T$ para um sistema binário água + CO_2 . As linhas pontilhadas e traçadas representam o comportamento de sistema unário para água e dióxido de carbono, respectivamente.....	12
Figura 2.3 - Diagrama esquemático $P-x$ para o sistema binário água + CO_2 para as temperaturas (a) T_1 e (b) T_2 indicadas na Figura 2.2.	13
Figura 2.4 - Diagrama de fases $L_{H_2O}-H-V$ para sistemas de metano+água+metanol.	14
Figura 2.5 - Estrutura cristalina de hidratos de dióxido de carbono (sl).	17
Figura 2.6 - Estruturas cristalinas dos hidratos. (a) Estrutura II, (b) estrutura sH.	17
Figura 2.7 - Depressão da temperatura de congelamento da solução aquosa contendo inibidor.....	24
Figura 4.1 - Esquema simplificado do aparato experimental utilizado: (1) cilindro de CO_2 , (2) bomba seringa, (3) banho termostático, (4) célula de equilíbrio, (5) agitador magnético, (6) iluminação, (7) aquisição de imagens, (V1, V2 e V3) válvulas de controle, (a) conexão do sensor de temperatura, (b) conexão de alimentação, (c) e (d) janelas de safira e (e) plugue traseiro.	45
Figura 4.2 - Imagem da bancada experimental.....	46
Figura 4.3 - Fluxograma do procedimento experimental.....	48
Figura 4.4 - Início do experimento: Pressão inicial acima da curva de equilíbrio.	49
Figura 4.5 - Procedimento de variação do volume para a dissociação do hidrato.	50

Figura 5.1 - Equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono em água pura (L _{H2O} -H-V). Comparação com dados da literatura.	55
Figura 5.2 - Curvas de equilíbrio de fases (L _{H2O} -H-V) de hidratos de CO ₂ em sistemas contendo diferentes teores de etanol e cloreto de sódio.	57
Figura 5.3 - Curva de equilíbrio de hidratos na presença de etanol representada através da Equação de Clausius-Clapeyron.	59
Figura 5.4 - Curva de equilíbrio de hidratos na presença de cloreto de sódio representada através da Equação de Clausius-Clapeyron.	60
Figura 5.5 - Fator de compressibilidade e entalpia de dissociação para hidratos na presença de etanol.	61
Figura 5.6 - Fator de compressibilidade e entalpia de dissociação para hidratos na presença de cloreto de sódio.	61
Figura 5.7 - Observações visuais durante as etapas de formação e dissociação de hidratos de dióxido de carbono, através do procedimento isotérmico. .	65
Figura 5.8 - Etapas do processo de formação e dissociação de hidratos de metano através do procedimento isocórico.	65
Figura 5.9 - Observação do crescimento de hidratos de dióxido de carbono em direção à parede da célula de equilíbrio.	66
Figura 5.10 - Isóbaras de equilíbrio L _{H2O} -H-V para as diferentes concentrações de etanol.	68
Figura 5.11 - Isóbaras de equilíbrio L _{H2O} -H-V para as diferentes concentrações de cloreto de sódio.	69
Figura 5.12 - Decréscimo de temperatura de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol e cloreto de sódio.	71
Figura 5.13 - Comparação entre as curvas de equilíbrio experimentais de dissociação de hidratos de dióxido de carbono e obtidas através de softwares CSMGem e Multiflash. São mostrados os resultados para (a) CO ₂ puro, (b) etanol 5%, (c) etanol 10%, (d) etanol 15%, (e) cloreto de sódio 5%, (f) cloreto de sódio 10% e (g) cloreto de sódio 15%.	73
Figura 5.14 - Desvios médios absolutos.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Representação das fases no diagrama $P-T$ para um sistema unário	9
Tabela 2.2 - Representação das fases no diagrama $P-T$ para um sistema binário	11
Tabela 3.1 - Contribuições mais significantes da história da arte de hidratos de 1778 a 2000.	27
Tabela 3.2 - Estado da arte de técnicas de predição teóricas de hidratos entre 1979 e 2008. Equações de Estado usadas conjuntamente com o modelo de van der Waals e Platteeuw.....	31
Tabela 3.3 - Resumo das técnicas experimentais descritas na literatura para caracterização de CO_2	32
Tabela 3.4 - Estado da arte de técnicas experimentais de hidratos entre 1999 e 2016.	40
Tabela 4.1 - Concentração dos inibidores em solução.....	43
Tabela 4.2 - Grade de testes.....	51
Tabela 5.1 - Condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em sistemas de água pura.	54
Tabela 5.2 - Condições de equilíbrio $L_{H_2O}-H-V$ para hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas de etanol.....	56
Tabela 5.3 - Condições de equilíbrio $L_{H_2O}-H-V$ para hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas de cloreto de sódio.	57
Tabela 5.4 - Entalpia de dissociação de hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol.....	62
Tabela 5.5 - Entalpia de dissociação de hidratos de dióxido de carbono na presença de cloreto de sódio.	62
Tabela 5.6 - Tempos de Indução para as diferentes concentrações de inibidores utilizadas.	64

Tabela 5.7 - Depressão da temperatura de congelamento da água na presença de cloreto de sódio.....	67
Tabela 5.8 - Decréscimo da temperatura de equilíbrio na presença de inibidores.	70
Tabela A.1 - Incertezas dos equipamentos dados do fabricante.....	95
Tabela A.2 - Incertezas das medições do transdutor de pressão [bar].	96
Tabela A.3 - Incertezas das medições de temperatura [K].....	97
Tabela A.4 - Incertezas das medições de massa (g),	97

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

CSM	Colorado School of Mines
NUEM	Núcleo de Escoamento Multifásico
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
PC-SAFT	Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory
CPA	Cubic-Plus-Association
NRTL	Non-Random Two-Liquid model
UNIQUAC	UNIversal QUAsiChemical
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients
UMR	Universal Mixing Rule
DMA	Desvio médio absoluto
PR	Equação de estado de Peng-Robinson
SRK	Equação de estado de Soave-Redlich-Kwobg
LPK	Equação de estado de Lee-Kesler-Plöcker
BWRS	Equação de estado Benedict-Webb-Rubin-Starling
LCVM	Linear Combination of Vidal and Michelsen

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
sl	Estrutura tipo I	[-]
sII	Estrutura tipo II	[-]
sH	Estrutura tipo H	[-]
T	Temperatura	[K]
P	Pressão	[bar]
F	Número de variáveis intensivas	[-]
C	Número de componentes no sistema	[-]
P'	Número de fases do sistema	[-]
x	Fração mássica ou molar	[-]
G	Fase gelo	[-]
L	Fase líquida	[-]
V	Fase vapor	[-]
H	Fase hidrato	[-]
Q	Ponto Quádruplo	[-]
G	Energia de Gibbs	[J]
H	Entalpia	[J]
S	Entropia	[J/K]
Z	Fator de Compressibilidade	[-]
R	Constante Universal dos Gases	[J/mol·K]
Letras Gregas		
α	Parâmetro atrativo da equação de estado cúbica	[Pa·m ⁶ ·mol ⁻²]
Φ	Variável extra a ser contabilizada	[-]
Δ	Variação de uma grandeza	[-]

Subscritos

tr	Relativo ao ponto triplo	[-]
i	Relativo ao componente	[-]
c	Relativo ao ponto crítico	[-]
x	Relativo à fração mássica ou molar	[-]
H ₂ O	Relativo à fase água	[-]
r	Relativo à propriedade reduzida	[-]
v	Relativo à fase vapor	[-]
1	Relativo ao ponto inferior	[-]
2	Relativo ao ponto superior	[-]

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS	14
LISTA DE SÍMBOLOS.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO.....	4
1.2 JUSTIFICATIVA.....	4
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	6
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	7
2.1 EQUILÍBRIO DE FASES	7
2.1.1 <i>Diagrama de Fases</i>	7
2.2 REGRA DE FASES DE GIBBS	8
2.2.1 <i>Diagramas para sistemas unários</i>	9
2.2.2 <i>Diagrama para sistemas binários</i>	11
2.2.3 <i>Diagramas para sistemas com inibidores</i>	14
2.3 HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO	16
2.3.1 <i>Estrutura</i>	16
2.3.2 <i>Composição</i>	18
2.3.3 <i>Termodinâmica</i>	18
2.3.3.1 <i>Formação</i>	18
2.3.3.2 <i>Dissociação</i>	21
2.3.3.3 <i>Efeitos de Inibição em Hidratos de Dióxido de Carbono</i>	21
2.4 DEPRESSÃO DO PONTO DE CONGELAMENTO DA ÁGUA.....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 CONTEXTO HISTÓRICO.....	25
3.2 REVISÃO SOBRE TÉCNICAS DE PREDIÇÃO	28
3.2.1 <i>Métodos Teóricos</i>	28
3.2.2 <i>Métodos Experimentais</i>	31
3.2.2.1 <i>Método Estático-Sintético</i>	33

3.3	HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO E NA PRESENÇA DE INIBIDORES.....	34
3.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	41
4	METODOLOGIA.....	43
4.1	MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	43
4.2	EXPERIMENTAL.....	44
4.2.1	<i>Aparato Experimental</i>	44
4.2.2	<i>Variáveis Mensuradas</i>	47
4.2.2.1	Temperatura	47
4.2.2.2	Pressão.....	47
4.2.2.3	Concentração.....	47
4.2.3	<i>Procedimento</i>	47
4.2.3.1	Limpeza e Montagem da célula	48
4.2.3.2	Teste de Vazamento.....	48
4.2.3.3	Medidas de pontos de equilíbrio de hidratos (L _{H2O} -H-V).....	49
4.2.3.4	Comparação com Softwares Comerciais.....	51
5	RESULTADOS.....	53
5.1	EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO PURO (L _{H2O} -H-V).....	54
5.2	EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO NA PRESENÇA DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS (L _{H2O} -H-V).....	56
5.3	FORMAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DOS HIDRATOS.....	63
5.3.1	<i>Hidratos ou Gelo?</i>	67
5.4	AVALIAÇÃO DO PODER DE INIBIÇÃO DOS DIFERENTES TEORES DE ETANOL E CLORETO DE SÓDIO.....	68
5.5	COMPARAÇÃO COM SOFTWARES DE PREDIÇÃO	72
6	CONCLUSÕES.....	76
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
	REFERÊNCIAS.....	79
	APÊNDICE A. AVALIAÇÃO DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS.....	93
	APÊNDICE B. DESCRIÇÃO DOS SOFTWARES COMERCIAIS.....	98

1 INTRODUÇÃO

Hidratos de gás são sólidos cristalinos formados a partir de uma rede de moléculas de água, mantidas coesas por ligações de hidrogênio, fisicamente semelhantes ao gelo, mas com uma estrutura cristalina diferente. Os hidratos são estabilizados por moléculas não-polarizadas de baixo diâmetro molecular (molécula hóspede) que se encontram ocluídas em cavidades (rede hospedeira) da estrutura cristalina formada pelas moléculas de água. A interação entre a rede hospedeira e a molécula hóspede ocorre através de forças de van der Waals, não havendo nenhuma ligação química entre elas (Servio e Englezos, 2001). A formação dos hidratos de gás é dependente da temperatura, pressão e da composição do gás capturado dentro dessas cavidades e ainda da composição da fase aquosa (Sloan e Koh, 2008).

Os hidratos de gás são categorizados em três diferentes estruturas cristalinas: estrutura I (sI), estrutura II (sII) e a estrutura H (sH), cada estrutura diferencia-se das demais pelo número de cavidades formadas de acordo com o gás ocluído (Sloan e Koh, 2008).

Hidratos possuem grande importância em diversos segmentos. No setor energético, apresenta-se como fonte alternativa de energia a partir do gás natural do pergelissolo e dos depósitos de hidratos do fundo do mar. Os estudos envolvendo hidratos no transporte e estocagem de gás e no impacto das mudanças climáticas também têm se mostrado relevantes (Sloan, 2003). Destaca-se ainda a indústria de petróleo, através das atividades de perfuração e produção de poços de petróleo (garantia de escoamento na produção de óleo e/ou gás).

A temática dos hidratos é um dos pontos relevantes na área de Garantia de Escoamento¹ em tubulações, uma vez que hidrocarbonetos gasosos e dióxido

¹ Garantia de Escoamento é um termo utilizado na indústria de óleo e gás para designar um conjunto de estratégias e procedimentos com a finalidade de assegurar que os fluidos produzidos por um reservatório escoem entre o fundo do poço e o ponto de separação desta mistura multifásica. O termo foi criado por técnicos da Petrobrás nos anos 1990 quando se iniciou a produção de petróleo em águas profundas, onde as baixas temperaturas e altas pressões propiciam condições de maior risco para o escoamento, como a deposição de parafinas e bloqueio por hidratos de gás (Shuqiang et al., 2006).

de carbono (potenciais formadores de hidratos) são produzidos juntamente com o óleo. Somam-se a isso, as condições de baixa temperatura e altas pressões, propiciando um elevado potencial de formação de hidratos durante a produção de petróleo *offshore* (Sloan et al., 2010).

Com o início da exploração de petróleo na região do Pré-sal nas bacias do Sul e Sudeste do Brasil, o estudo da ocorrência de hidratos em sistemas contendo dióxido de carbono ganhou visibilidade, uma vez que elevadas concentrações de dióxido de carbono foram encontradas na composição do óleo e gás explorados nessa região: entre 8 a 12% na Bacia de Campos – Tupi, podendo chegar a frações mássicas superiores a 50% (Melo et al., 2011).

À medida que os poços de petróleo envelhecem, o teor de água associada tende a aumentar, tornando ao mesmo tempo a produção de petróleo menos rentável e com um maior risco de formação de plugues de hidratos (Azarinezhad et al., 2008).

A formação de hidratos pode levar a obstruções de linhas de fluxo, válvulas e demais equipamentos associados, situação esta que minimiza ou estanca o escoamento de óleo e gás. Além de obstruções, equipamentos e linhas podem ser danificados, seja por ruptura devido à alta pressão ou durante o transporte de um plugue de hidrato.

A Figura 1.1 ilustra as linhas de fluxo em um cenário de produção de óleo e gás *offshore* em conjunto com as condições de pressão e temperatura de formação de hidratos, num diagrama Pressão – Temperatura. A Figura 1.1 exibe um perfil típico de pressão e temperatura de produção em águas profundas de gás natural e óleos leves. Em *a* é representada a cabeça do poço, entre os pontos *b* e *c*, a porção da linha de produção susceptível à formação de hidratos e em *d* as condições de operação da plataforma.

Uma vez que ocorra a formação de hidratos em uma destas regiões (Figura 1.1), podem-se empregar algumas técnicas para minimizar os danos, tais como despressurização, aquecimento ou injeção de químicos. Durante este processo, é necessária a parada da produção, o que resulta em um prejuízo significativo, além dos riscos operacionais (Sloan et al., 2010).

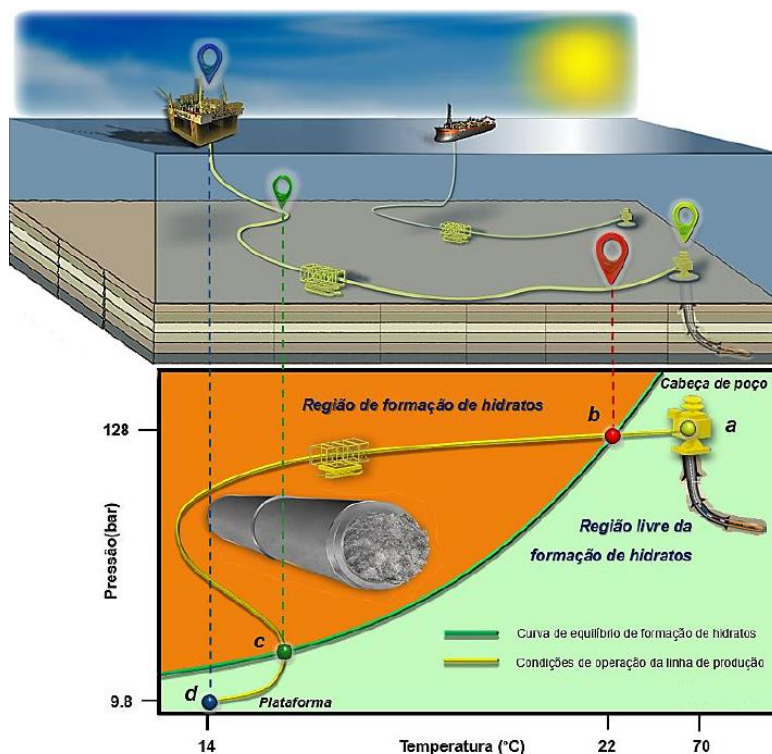


Figura 1.1 - Curva de equilíbrio de formação de hidrato ao longo de uma linha de óleo e gás.

Fonte: Dextre (2016).

A principal estratégia para evitar bloqueios é evitar a ocorrência de hidratos nas linhas de produção. Uma solução permanente para prevenir hidratos é a total remoção de água das linhas de produção, usando tecnologias específicas para tal, ou seja, a desidratação das linhas de produção (Jonassen, 2013). Outra maneira de evitar bloqueios é alterar as condições de pressão e/ou temperatura do escoamento para fora da região de ocorrência de hidratos. Para atingir este objetivo, faz-se uso de compostos químicos com características termodinâmicas que desfavorecem o equilíbrio de hidratos, chamados inibidores termodinâmicos, como o álcoois e sais. O metanol é comumente utilizado como inibidor juntamente com o etilenoglicol nos Estados Unidos e Europa, o etanol é usado raramente (Jonassen, 2013). Dentre os sais, destacam-se os cloretos de sódio e potássio. O teor de inibidores a ser adicionado é proporcional ao teor de água no sistema, de tal forma que o custo de utilização, agregado ao envelhecimento da produção, pode se tornar insustentável.

No Brasil, há a opção da utilização de etanol, produzido localmente, com custo inferior aos demais inibidores e com um fator de interação com a água maior que o metanol, podendo reduzir os teores injetados para a completa inibição da formação de hidratos. Reduzir o volume de inibidores injetados diminui os custos de operação e aumenta o tempo de rentabilidade de um poço (Braniff, 2007).

1.1 OBJETIVO

Este trabalho apresenta um estudo experimental do equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono (água líquida-hidrato-vapor) em sistemas com alto teor de água, contendo diferentes inibidores termodinâmicos, com o objetivo de estabelecer curvas de equilíbrio e eficiência dos inibidores.

Foram realizadas medidas experimentais para sistemas de água e dióxido de carbono na ausência e na presença de inibidores termodinâmicos (etanol e cloreto de sódio) em diferentes concentrações (etanol: 5%, 10% e 15% e cloreto de sódio: 5%, 10% e 15%). As curvas de dissociação de hidratos foram levantadas para pressões entre 10,3 e 52,4 bar e temperaturas de 272,15 a 281,65 K.

Os resultados experimentais obtidos foram confrontados com dados experimentais da literatura e ainda com as curvas obtidas através dos softwares comerciais de predição de hidratos. Finalmente, buscou-se comparar o poder de inibição entre os diferentes teores de inibidores utilizados.

1.2 JUSTIFICATIVA

Atualmente, um dos grandes desafios da Engenharia na indústria de óleo e gás é a implementação de tecnologias mais seguras, modernas, econômicas e sustentáveis para atender à demanda energética mundial. Uma pesquisa com 110 empresas de energia, apontou a Garantia de Escoamento como o principal problema técnico no desenvolvimento de campos marítimos de petróleo (Offshore, 2000), sendo a formação de hidrato um dos principais problemas na

garantia de escoamento nas linhas de óleo e gás (Sum et al., 2009). O risco econômico² envolvido na exploração de petróleo *offshore* é elevado e frequentemente supera 1 bilhão de dólares para um campo de petróleo.

Na Garantia de Escoamento, é de fundamental importância assegurar o controle de fenômenos inerentes ao escoamento multifásico, de modo a prever, prevenir, mitigar e remediar quaisquer alterações dos processos. Dados termodinâmicos precisos formam a base das estratégias de controle para condições de operação adequadas na indústria de óleo e gás.

Devido à ausência de anti-aglomerantes naturais no petróleo nos campos brasileiros do Pré-sal, as partículas de hidrato, que são formados durante o transporte de óleo e gás, podem aglomerar-se e formar plugues de hidratos. Destaca-se também a presença de elevados teores de dióxido de carbono, que em conjunto com as condições termodinâmicas de produção (temperaturas baixas e pressões elevadas) destes campos resultam numa maior força motriz para a formação desses compostos. As companhias petrolíferas que operam no Brasil, portanto, têm focado sua atenção na investigação e compreensão dos fenômenos relacionados à inibição de hidratos de gás, dado o início da exploração nestas regiões.

² Risco econômico está diretamente ligado à atividade da empresa e às características do mercado no qual atua. Relaciona-se à possibilidade de não atingir os resultados esperados.

Ao considerar os riscos operacionais vinculados à ocorrência de hidratos de dióxido de carbono, dados termodinâmicos precisos formam a base para a determinação da viabilidade da aplicação destes processos na indústria. O principal objetivo do presente estudo é obter melhor compreensão sobre o equilíbrio de fases envolvendo hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol ou cloreto de sódio. Dados de equilíbrio de fases para estes sistemas mencionados ainda são escassos. Os dados experimentais de equilíbrio líquido-hidrato-vapor para sistemas contendo inibidores termodinâmicos presentes na literatura focam-se em álcoois como metanol, propanol e butanol. Ou seja, há carência de dados experimentais para sistemas contendo etanol. Outra consideração importante é a avaliação do poder de inibição do etanol ao compará-lo com o cloreto de sódio, visto que esta abordagem poderá auxiliar no aprimoramento das estratégias para o controle da formação de hidratos na produção de petróleo.

A contribuição deste trabalho está na abordagem de um assunto pouco explorado no Brasil. Diante da relevância frente às atividades de produção de óleo e gás, este estudo possui o atrativo de contribuir para o desenvolvimento tecnológico na área petrolífera.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O conteúdo deste trabalho está distribuído em 7 capítulos. Neste primeiro capítulo, foi realizada uma contextualização do tema e os objetivos gerais foram apresentados. O capítulo 2 é destinado aos conceitos fundamentais referentes ao Equilíbrio de Fases de Hidratos. O capítulo 3 apresenta uma Revisão Bibliográfica dos estudos existentes na literatura, teóricos e experimentais, sobre hidratos de dióxido de carbono e inibidores e, a partir dessa revisão, são definidos os objetivos específicos do trabalho. O capítulo 4 é dedicado à Metodologia Experimental, onde são descritos os materiais, o aparato e o procedimento experimental para a aquisição dos dados de Equilíbrio de Fases. Os Resultados são apresentados e discutidos no capítulo 5. No capítulo 6, expõem-se as Conclusões do trabalho. Por fim, no capítulo 7, são listadas as Sugestões para Trabalhos Futuros.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo, será apresentada uma descrição detalhada do equilíbrio de fases para o sistema dióxido de carbono e água tendo como foco o equilíbrio de fases envolvendo hidratos, com e sem inibidores, através da análise detalhada de diagramas de fases destes componentes e misturas.

2.1 EQUILÍBRIO DE FASES

2.1.1 Diagrama de Fases

Inicialmente, faz-se necessário a definição de fase, porção homogênea de um sistema material fisicamente distinta e separável por meios mecânicos, com composição química e estrutura definida. De tal forma, salienta-se que fases gasosas são sempre miscíveis e fases líquidas podem exibir imiscibilidade (Atkins e Paula, 2014).

Um ponto triplo ocorre na interseção de duas curvas de transição de fases, coexistindo em equilíbrio uma terceira fase, só podendo ocorrer a um valor de temperatura e pressão únicos, T_{tr} e P_{tr} respectivamente. Um ponto crítico é um ponto em que as propriedades de fases coexistem. À medida que a substância se aproxima da temperatura crítica, as propriedades das suas fases gasosa e líquida convergem, resultando em apenas uma fase no ponto crítico: um fluido supercrítico homogêneo. O calor de vaporização é zero no ponto crítico e para além dele, por isso não existe distinção entre as duas fases (Çengel, 2006). Existem pontos críticos quando vapor e líquido estão em equilíbrio e, quando dois líquidos estão em equilíbrio. O primeiro ponto crítico é o ponto crítico habitual e o segundo tipo de ponto crítico é geralmente chamado de ponto crítico superior. É também teoricamente possível que três fases se tornem simultaneamente críticas (por exemplo, um gás e dois líquidos), sendo este chamado de ponto tricrítico (Sloan e Koh, 2008).

No equilíbrio de fases, existem cinco tipos comuns de variáveis: pressão, temperatura, concentrações de gás, líquido(s), ou fases de hidrato, volume ou

massa específica e composição de fases na transição (Sloan e Koh, 2008). Destes, a pressão e a temperatura são geralmente medidos facilmente no processo, motivo pelo qual é normal discutir-se equilíbrio de fases em termos dessas variáveis, como será feito neste trabalho. Concentrações, que não a de água livre, são geralmente de difícil medição, exceto por meio de técnicas como cromatografia. Do mesmo modo, as duas últimas variáveis na lista acima (volume / massa específica e composição de fases na transição) são difíceis de medir com instrumentos comumente disponíveis. Como resultado, o equilíbrio de fases envolvendo hidratos é normalmente determinado em termos de quatro variáveis: (1) pressão, (2) temperatura, (3) a composição da fase de hidrocarboneto isento de água, e (4) a composição da fase de água livre (excluindo os hidrocarbonetos dissolvidos, mas incluindo os seus sais, álcoois e glicóis).

As outras variáveis, como a massa específica, composição do hidrato e composição das fases, podem ser previstas por equilíbrio de fases, e confirmada por técnicas espectroscópicas como Raman e ressonância magnética nuclear.

2.2 REGRA DE FASES DE GIBBS

Em geral, o número de variáveis intensivas associados a um sistema de várias fases e componentes é dado pela Regra de fases de Gibbs (1928 *apud* Sloan e Koh, 2008). Uma vez que se pode especificar a composição de gás isento de água e a quantidade de inibidor na fase água livre e desejando-se prever a ocorrência do equilíbrio, tendo como dados ainda a pressão e a temperatura do processo, para sistemas não reativos, faz-se uso da equação:

$$F = C - P' + 2 + \phi \quad (1)$$

onde, F é o número de variáveis intensivas necessárias para especificar o sistema, também tido como graus de liberdade; C é o número de componentes no sistema; P' é o número de fases do sistema e Φ é uma variável extra a ser contabilizada, como azeotropia ou mesmo presença de estado crítico (Smith et al., 2001).

Uma variável intensiva tal como temperatura (T), pressão (P), ou fração molar ou mássica individual (x_i) de uma única fase é definida como um valor medido, que é independente da massa da fase. Por exemplo, massa e volume da fase são variáveis extensivas, e, portanto, não abordadas pela regra das fases de Gibbs.

Para o equilíbrio de hidratos de gás e água livre, tem-se $C=2$ (dióxido de carbono e água), e as fases são três (hidrato, líquido e vapor), pela Regra de Fases de Gibbs, uma variável intensiva ($F=1$), tais como T ou P deve ser especificada a fim de obter uma solução única para o ponto de equilíbrio de hidratos. Assim, especificando T ou P , existe uma solução única para determinar as outras variáveis intensivas (tais como o T ou P) que não foram especificadas, bem como as outras variáveis intensivas listadas acima.

2.2.1 Diagramas para sistemas unários

Para um sistema unário, tal como a água (ou dióxido de carbono) em equilíbrio entre suas fases, tem-se um máximo de 2 graus de liberdade. Isto significa que é possível representar completamente o comportamento de fase do sistema unário em um gráfico bidimensional, usualmente P - T .

A Tabela 2.1 mostra, de acordo com a Regra de Fases de Gibbs, os possíveis graus de liberdade e sua representação no diagrama P - T . As fases que podem ocorrer em um sistema de água unário são gelo (G), líquido (L) e vapor (V).

Tabela 2.1 - Representação das fases no diagrama P - T para um sistema unário

P'	Φ	F	Variações	Representação no diagrama
1	0	2	G, L, V	Superfície
2	0	1	G-L, G-V, L-V	Curva
3	0	0	G-L-V	Ponto (triplo)
1	2	0	L=V	Ponto (crítico)

Fonte: Adaptado de Sabil (2009).

Na Figura 2.1, o comportamento de fases da água e do dióxido de carbono é representado esquematicamente com escalas diferentes de temperatura e pressão para cada sistema unário.

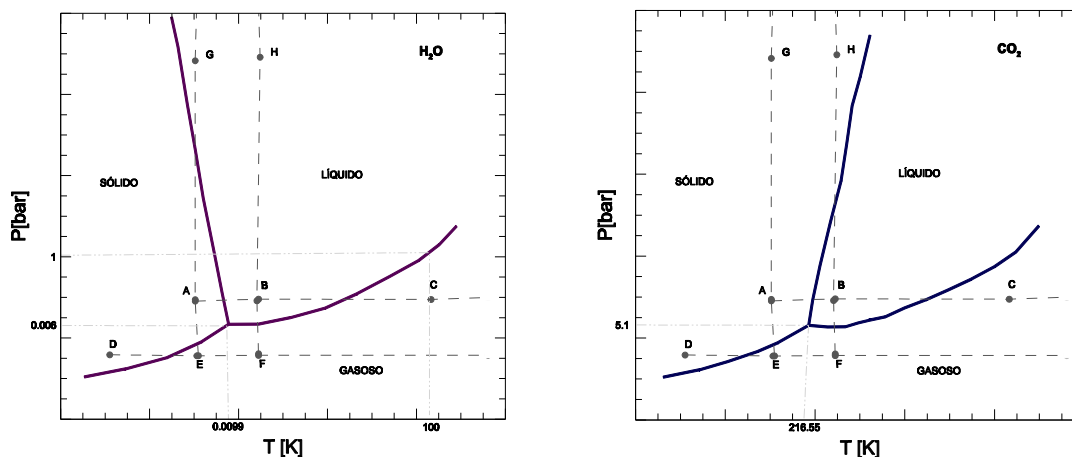


Figura 2.1 - Representação esquemática do diagrama de fases da água (esquerda) e dióxido de carbono (direita).

Fonte: Adaptado de Sabil (2009).

As diferentes áreas destes diagramas mostrados na Figura 2.1 representam condições em que essas substâncias são gasosas, líquidas ou sólidas. Nos pontos de 'A' a 'D', a fase é sólida; em 'C', 'E' e 'F', gasosa; no 'B', líquida. Transições de fases isotérmicas são representadas pelas linhas tracejadas 'E-G' e 'F-H', bem como transições isobáricas são representadas pelas linhas tracejadas 'A-C' e 'D-F'.

Cada curva de equilíbrio, mostrada através das linhas sólidas espessas, representa um limite de fase e indica as condições em que duas fases em equilíbrio podem coexistir. Em ambos os diagramas, a intersecção das curvas líquido-vapor (L-V) com líquido-sólido (L-S) representa o ponto triplo, ou seja, as condições em que líquido, gás e sólido coexistem em equilíbrio. Para a água, o ponto triplo localiza-se à temperatura de 273,16 K e uma pressão de 0,006 bar. Para dióxido de carbono, localiza-se em 216,55 K e 5,17 bar. Um ponto crítico ocorre no final de uma curva de equilíbrio líquido-vapor, onde as propriedades das duas fases tornaram-se indistinguíveis uma das outras. No caso de sistemas

unários, o ponto crítico é localizado a valores de temperatura e pressão únicas de T_c e P_c , respectivamente (Katz, 1959).

2.2.2 Diagrama para sistemas binários

Em um sistema termodinâmico com dois componentes ($C = 2$), tem-se um máximo de 3 graus de liberdade. Isto significa que a representação completa do comportamento de fases do sistema binário não pode ser realizada em apenas um diagrama bidimensional P - T . Neste caso, uma representação tridimensional em termos de P , T e fração molar ou mássica individual, x_i , é necessária.

No entanto, devido ao aumento da complexidade do comportamento de fases em sistemas binários, essa representação muitas vezes é exibida em um diagrama bidimensional P - T , através da combinação com secções transversais em função da composição à temperatura constante (T_x) e/ou à pressão constante (P_x), ou seja, cortes transversais.

Para ocorrência de hidratos em sistemas binários, tal como a mistura de água e dióxido de carbono, o número de fases coexistentes e os tipos de fases aumentam. A aplicação da Regra das Fases de Gibbs no sistema binário está resumida na Tabela 2.

Tabela 2.2 - Representação das fases no diagrama P - T para um sistema binário

P'	Φ	F	Variações	Representação no diagrama
1	0	3	G, L _{H2O} , V, L _V	Superfície
2	0	2	L _{H2O} -G, H-V, L _{H2O} -H	Curva
3	0	1	L _{H2O} -H-V, G-H-V, L _{H2O} -H-L _V	Ponto (triplo ou crítico)
4	0	0	L _{H2O} -G-H-V, L _{H2O} -H-L _V -V	Ponto (quádruplo)

Fonte: Adaptado de Sabil (2009).

Como apontado por Mooijer-van den Heuvel (2004), dois tipos de diagramas de fases podem ser encontrados em sistemas binários de água e gás na região de hidrato. A diferença é devida, principalmente, à localização da temperatura crítica do gás no diagrama de fases. Gases com temperaturas críticas mais baixas ou perto do ponto triplo da água são referidos como “tipo

gás” enquanto os gases com temperaturas críticas acima do ponto triplo da água são referidos como “*tipo líquido*”. O dióxido de carbono tem uma temperatura crítica de 304,2 K, que é sensivelmente superior ao ponto triplo da água (273,16 K). Assim, o sistema binário de água e dióxido de carbono tem um comportamento “*tipo líquido*” na região de hidrato. A projeção P - T esquemática do comportamento “*tipo líquido*” é apresentado na Figura 2.2 e as secções transversais selecionadas à temperaturas constantes estão representadas na Figura 2.3.

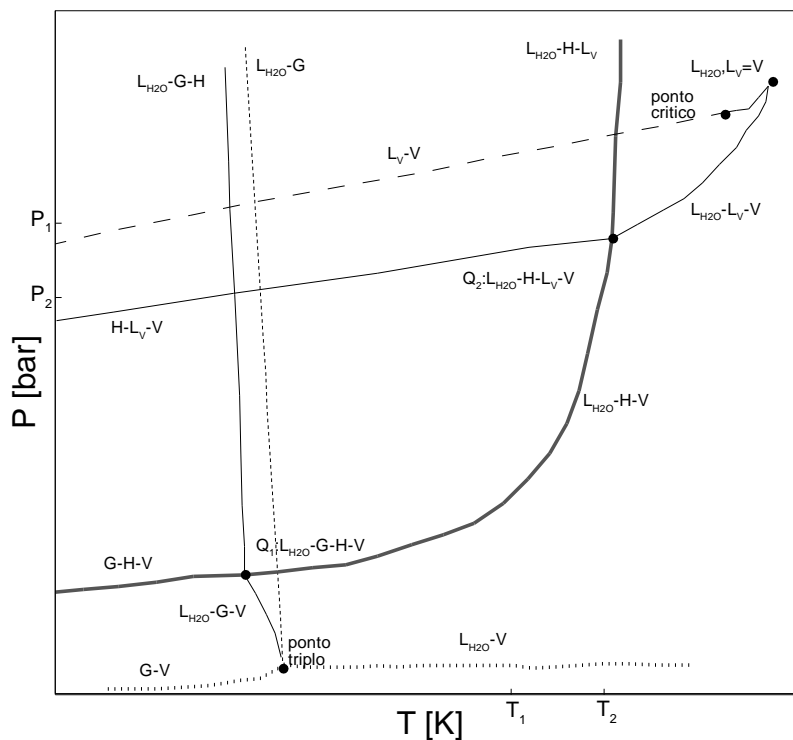


Figura 2.2 - Diagrama de fases P - T para um sistema binário água + CO_2 . As linhas pontilhadas e traçadas representam o comportamento de sistema unário para água e dióxido de carbono, respectivamente.

Fonte: Adaptado de Sabil (2009).

Como representado na Figura 2.2, no sistema binário com o comportamento do ‘*tipo líquido*’, nota-se a existência de dois pontos quádruplos, Q_1 e Q_2 , respectivamente. O ponto quádruplo é um ponto em que quatro fases existem em equilíbrio para um sistema binário sem graus de liberdade. No ponto Q_1 , as quatro fases em equilíbrio são gelo (G), hidrato (H), água líquida ($L_{\text{H}_2\text{O}}$) e vapor (V). As curvas de equilíbrio trifásicos emergentes do ponto Q_1 são $L_{\text{H}_2\text{O}}$ -

H-V, G-H-V, L_{H_2O} -G-H e L_{H_2O} -G-V. O ponto triplo da água está ligado ao ponto quádruplo Q_1 do sistema binário pela curva equilíbrio trifásico L_{H_2O} -G-V. No ponto Q_2 , as quatro fases em equilíbrio são hidrato (H), água líquida (L_{H_2O}), gás condensado (L_V) e vapor (V). As curvas de equilíbrio emergentes do ponto quádruplo Q_2 são L_{H_2O} -H-V, H- L_V -V, L_{H_2O} -H- L_V e L_{H_2O} - L_V -V. É também mostrado na Figura 2.2 que a região de estabilidade do hidrato está confinada pelas curvas de equilíbrio G-H-V, L_{H_2O} -H-V e L_{H_2O} -H- L_V .

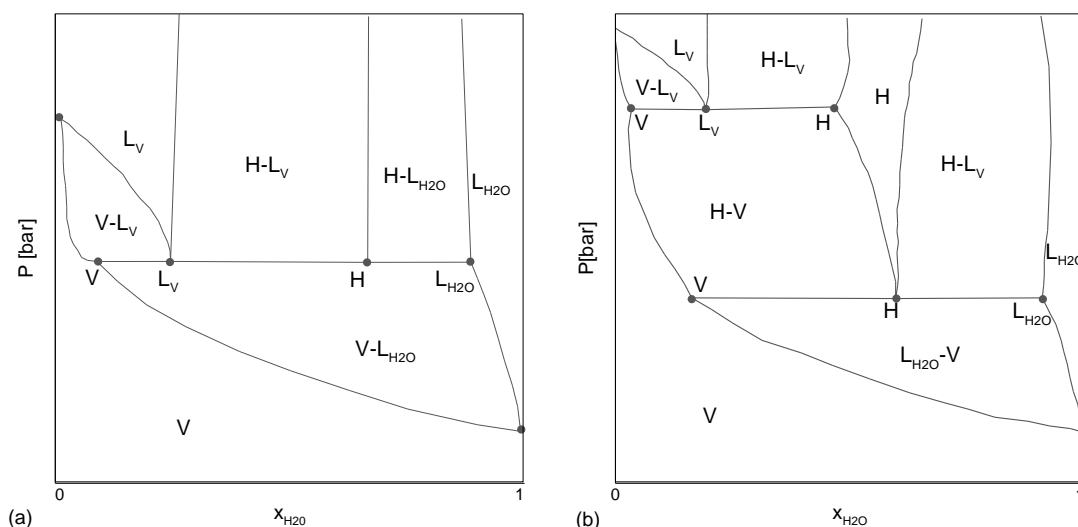


Figura 2.3 - Diagrama esquemático P - x para o sistema binário água + CO_2 para as temperaturas (a) T_1 e (b) T_2 indicadas na Figura 2.2.

Fonte: Adaptado de Sabil (2009).

Nas seções transversais P - x , equilíbrios univariados (equilíbrios trifásicos, em sistemas binários, com 1 grau de liberdade) estão representados pelas linhas horizontais dependentes da composição. Em cada uma das linhas horizontais mostradas na Figura 2.3(a) há três pontos, cuja localização representa a composição das três fases coexistentes. As regiões onde duas fases são estáveis são obtidas unindo pontos para as mesmas fases sobre as diferentes linhas horizontais. A composição das diversas fases e do comprimento das linhas horizontais é dependente da pressão ou da temperatura à qual a seção transversal é feita.

Também é possível representar um ponto quádruplo nas seções transversais P - x . Neste caso, as quatro fases estão localizadas numa linha

horizontal, em que um dos pontos representa a quarta fase, como representado na Figura 2.3(b). A partir deste ponto, é traçada uma linha vertical, que separa as duas regiões onde duas fases são coexistentes.

A partir das secções transversais construídas, mostradas na Figura 2.3, para algumas pressões seleccionadas, pode-se observar que existem regiões em que uma única fase é estável (V ou L_{H_2O} ou L_V), incluindo uma única fase hidrato (H).

2.2.3 Diagramas para sistemas com inibidores

A presença de inibidores termodinâmicos provoca uma alteração no diagrama P - T (mais especificamente na curva de equilíbrio L_{H_2O} -H-V), tal como ilustrado na Figura 2.4.

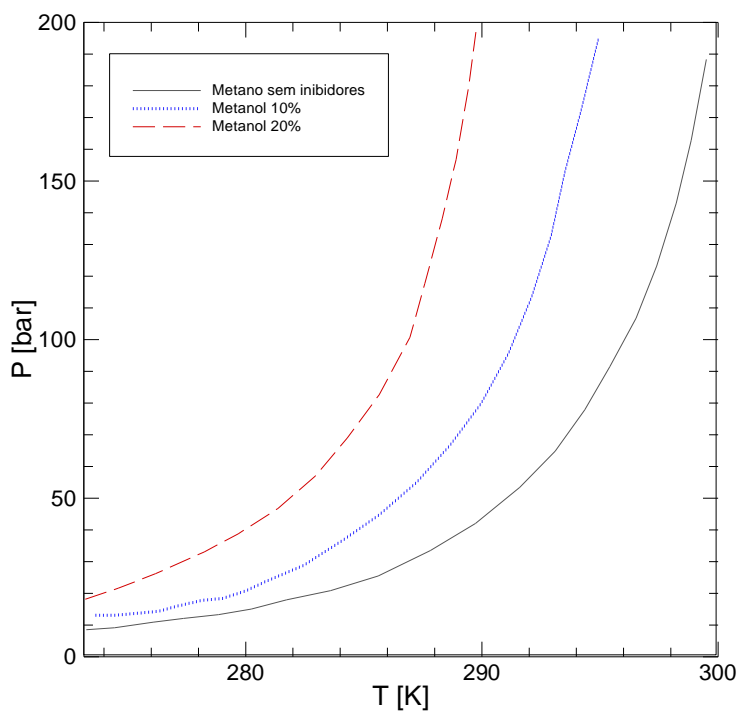


Figura 2.4 - Diagrama de fases L_{H_2O} -H-V para sistemas de metano+água+metanol.
Fonte: Adaptado de Sloan e Koh (2008).

Na Figura 2.4, a presença de um inibidor termodinâmico (como o metanol) desloca o equilíbrio para a esquerda (em um gráfico P versus T), aproximadamente em paralelo para cada diferente tipo de inibidor.

Cada curva na Figura 2.4 representa o limite de existência da fase hidrato. Para a esquerda de cada curva hidratos irão se formar, à direita das curvas, hidratos não se formarão.

Para maior clareza, na Figura 2.4 foram omitidas as linhas análogas às três linhas trifásicas da Figura 2.2. Tais linhas são menos importantes para o limite de fase de hidratos, mas juntam-se ao diagrama deslocando os pontos quádruplos. Para os sistemas sem um ponto quádruplo superior ou sistemas com uma região de hidrocarboneto líquido, a região de fronteira do hidrato é semelhantemente deslocada para a esquerda (e paralelamente) às linhas de fase sem inibidores.

Tipicamente, a concentração do inibidor na fase livre de água é especificada como uma variável intensiva secundária. O mecanismo coligativo de inibição é baseado no aumento da competição por moléculas de água entre os íons dissolvidos ou os íons através da ligação de hidrogênio para álcoois e glicóis, ou via forças de Coulomb (para íons salinos) (Atkins e Paula, 2014).

O sal ionizado interage com os dipolos das moléculas de água formando uma ligação forte que causa a formação de agrupamentos ao redor da molécula apolar de soluto. Essa ligação forte das moléculas de água com os íons do sal evitam a formação de hidratos, uma vez que menos moléculas de água encontrar-se-ão disponíveis para a formação dos reticulados cristalinos dos hidratos. Como efeito secundário, o agrupamento também provoca também uma diminuição na solubilidade potencial de moléculas hospedeiras em água (fenômeno conhecido como “*salting out*”) (Makogon, 1981).

Os álcoois possuem duas características importantes que competem com as moléculas apolares que estão no meio aquoso, são elas o grupo hidroxila que realiza pontes de hidrogênio com as moléculas de água e o final da cadeia hidrocarbônica do álcool que tende a agrupar a água em conjunto ao solvente, minimizando a disponibilidade e competindo diretamente com a formação do hidrato (Sloan e Koh, 2008).

Os glicóis proporcionam mais oportunidades de ligação de hidrogênio com a água através de um ou mais grupos hidroxilas que o álcool, bem como os átomos de oxigênio no caso de moléculas grandes de glicol.

2.3 HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO

O objetivo desta seção é fornecer uma visão dos fundamentos de hidratos a fim de definir as terminologias básicas para o estudo e compreensão do equilíbrio de fases em sistemas na presença de hidratos.

2.3.1 Estrutura

São conhecidos três tipos principais de estruturas cristalinas de hidratos (sI, sII e sH), que se distinguem pelo tamanho e arranjo das suas 'cages'. Em qualquer uma das estruturas, observa-se a forma básica mais comum, o dodecaedro: um poliedro de 12 faces pentagonais. O hidrato de dióxido de carbono tem a estrutura tipo I, cujo retículo cristalino é formado pela união de dodecaedros individuais através de suas arestas (cada aresta representa uma ponte de hidrogênio entre o átomo mais eletronegativo da água posicionada em um vértice e o átomo mais eletropositivo posicionado em outro vértice). A união imprecisa entre os dodecaedros cria cavidades de doze faces pentagonais e duas faces hexagonais (tetradeaedro). Cada cavidade pode aprisionar uma molécula de gás em seu interior através de interações de van der Waals.

A célula unitária da estrutura I é, portanto, formada por seis grandes cavidades, os tetradeaedros com raio médio de 3,95 Å, e duas pequenas cavidades, os dodecaedros com raio médio de 4,33 Å, com um total de quarenta e seis moléculas de água para cada oito moléculas de gás aprisionadas (Sloan e Koh, 2008). A Figura 2.5 ilustra esta cavidade.

A célula unitária da estrutura II possui cavidades que diferem entre si no tamanho. A estrutura II ilustrada na Figura 2.6 (a) é composta por dezesseis dodecaedros (12 faces pentagonais) e por dois hexadecaedros (12 faces pentagonais e quatro hexagonais). As cavidades pequenas possuem raio médio

de 3,91 Å e as grandes cavidades 4,73 Å. As moléculas de propano e iso-butano formam hidratos de estrutura II.

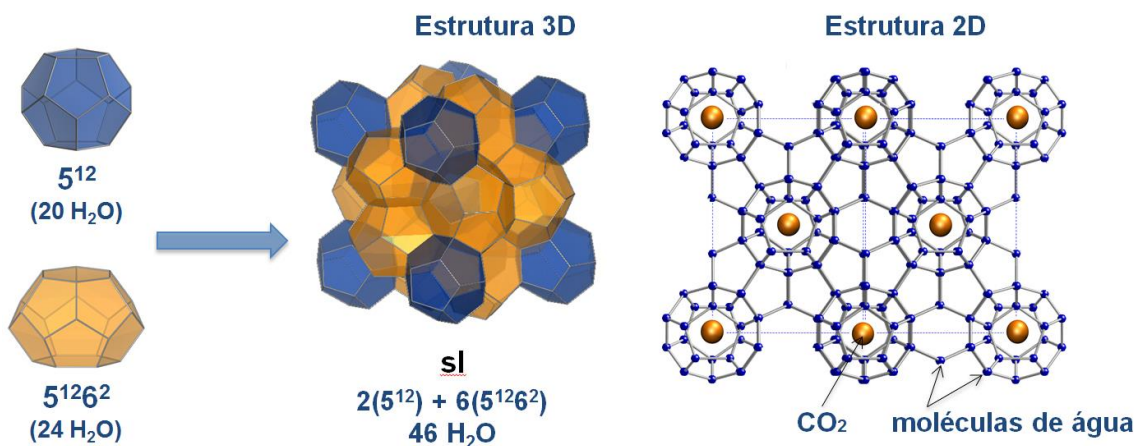


Figura 2.5 - Estrutura cristalina de hidratos de dióxido de carbono (sI).

A estrutura H possui célula unitária (Figura 2.6 (b)) constituída por três dodecaedros pequenos (12 faces pentagonais), dois dodecaedros médios (3 faces quadradas, 6 pentagonais e três hexagonais) e um grande icosaedro (12 faces pentagonais e oito faces hexagonais). A estrutura H ocorre com moléculas pequenas, como as de metano, e moléculas maiores, como as moléculas como iso-pentano.

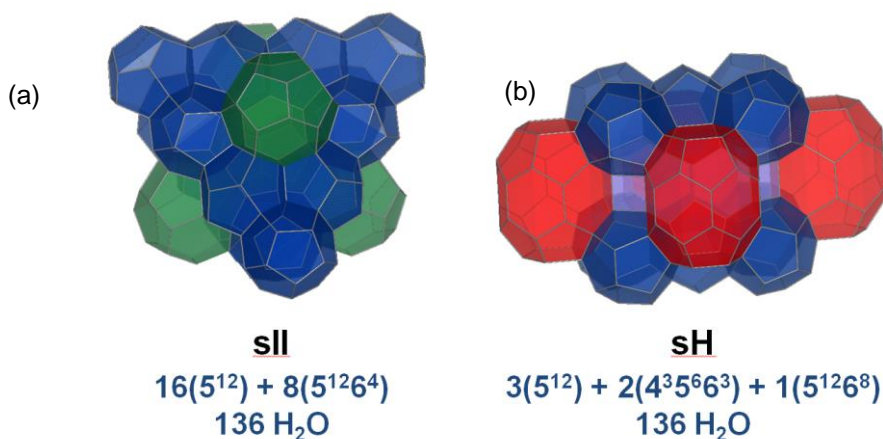


Figura 2.6 - Estruturas cristalinas dos hidratos. (a) Estrutura II, (b) estrutura sH.

2.3.2 Composição

Hidratos são compostos não estequiométricos com cavidades preenchidas de forma irregular. Como o diâmetro de van der Waals da molécula de dióxido de carbono é (5,12 Å) menor que o diâmetro livre das cavidades, as moléculas de dióxido de carbono podem ocupar tanto pequenas quanto grandes cavidades (Mooijer-van den Heuvel, 2004).

Para que o preenchimento das cavidades seja total, deve-se obedecer a relação do número de moléculas de água para cada molécula de gás, sendo igual a 1:5,75 para a estrutura I, se todas as cavidades forem preenchidas e 1:7,67 se somente as grandes cavidades forem preenchidas (Blackwell, 1998).

Hidratos de dióxido de carbono sempre possuem um número de hidratação maior que o ideal, variando conforme a temperatura e pressão de formação. Através de espectroscopia Raman, Uchida et al. (1995) mostraram que o número de hidratação de hidratos de dióxido de carbono varia entre 7,24 e 7,68.

2.3.3 Termodinâmica

A termodinâmica propõe fundamentos físicos para elucidar questões primordiais da ocorrência de hidratos: como se formam, como se dissociam e qual a ação dos inibidores sobre os processos (formação/dissociação). Estes são fenômenos dependentes do tempo e apresentam um grande desafio experimental com relação à sua quantificação (Sloan e Koh, 2008).

2.3.3.1 Formação

Como os demais processos de mudança de fases, a formação de hidratos é um processo regido por uma força motriz, a energia livre de Gibbs. Sabendo-se que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

onde H é a entalpia, T a temperatura e S a entropia do sistema. Durante a formação de hidratos, a energia livre de Gibbs do gás dissolvido no líquido é superior a energia livre de Gibbs da fase hidrato, o que favorece a agregação das moléculas de água (núcleos de hidratos) e gás para formarem o hidrato.

O surgimento de uma nova fase requer a formação de uma interface, que está associada com a variação de energia livre de Gibbs, já que as moléculas na região interfacial sempre possuem maior energia do que aquelas na fase *bulk* (Ribeiro e Lage, 2008).

A formação de hidratos é dividida em dois processos, nucleação e crescimento estável, similarmente aos processos de cristalização (Englezos et al., 1987). Vysnuiauskas e Bishnoi (1983) sugerem o processo de agregação das moléculas como uma etapa precursora a formação do núcleo do hidrato. Durante a nucleação, o núcleo estável do hidrato é formado a partir de uma solução supersaturada e esse cresce continuamente para formar os cristais de hidrato (Bishnoi e Natarajan, 1996).

Os fenômenos de nucleação e crescimento podem ser experimentalmente analisados através da avaliação do consumo de gás em um sistema fechado à pressão constante, ao longo do tempo.

A fase de nucleação é definida também pelo período de indução, tempo decorrido entre o instante em que se resfria a solução e o instante em que se inicia a visualização macroscópica de núcleos sólidos de cristais. O resfriamento da água propicia a formação de estruturas reticulares unidas por ligações de hidrogênio.

Durante o período de indução, as condições de pressão e temperatura estão dentro da região de estabilidade de hidratos. Ainda assim, hidratos não se formam dentro deste período, devido à capacidade de um estado de não-equilíbrio persistir ao longo do tempo – fenômeno de metaestabilidade. Durante a metaestabilidade, as moléculas de gás e de água em estado desordenado (elevada entropia) passam a ordenar-se, devido ao resfriamento, em redes de hidrogênio abertas, diminuindo a entropia do sistema.

A nucleação é um fenômeno estocástico microscópico em que redes de água aprisionam gás formando núcleos dispersos que crescem até atingir um

tamanho crítico (Natarajan et al., 1994). Quando a aglomeração de cristais atinge um tamanho crítico, uma espécie de crescimento descontrolado ocorre. Os agrupamentos são formados por 20 e 24 moléculas de água abrigando a molécula ocluída, no caso das estruturas *sl*, com conformações 5^{12} e $5^{12}6^2$ (Sloan e Koh, 2008).

O período compreendido entre o equilíbrio alcançado e o crescimento dos cristais marca o tempo de indução, sendo possível observar visualmente a transição entre estas etapas. Neste momento, a solução, anteriormente límpida, se torna translúcida (Lirio, 2012). Segundo Natarajan et al. (1994), o tamanho crítico do núcleo do hidrato, mesmo sendo menor que uma partícula visível a olho nu, ainda é grande suficiente para favorecer a turvação da solução antes que um núcleo individual se torne visível.

A transição entre as etapas de nucleação e crescimento é marcada pela variação da energia livre de Gibbs e pelo alcance de um raio crítico. Num primeiro momento, o processo é dominado pela energia livre de Gibbs relacionada à área interfacial, havendo assim uma tendência maior à decomposição do hidrato, até o momento em que o termo de energia relacionado à fase *bulk* passa a ser o dominante, de forma que o núcleo alcança um tamanho crítico.

Já o crescimento, é o processo que se refere à união de núcleos de hidrato estável como sólidos macroscópicos. A transferência de massa e calor desempenham papéis importantes no processo de crescimento de hidratos, embora a maioria dos parâmetros de nucleação tais como o deslocamento de condições de equilíbrio, a área de superfície, a agitação e a composição do gás continuarão a ser importantes durante o processo. O crescimento estará sempre associado à redução de energia livre de Gibbs do sistema, sendo um processo espontâneo (Ribeiro e Lage, 2008).

O crescimento é dependente da área interfacial, da pressão, da temperatura e do grau de sub-resfriamento. Além disso, um efeito de histerese da água afeta o período de indução, mas não tem qualquer efeito observável sobre o crescimento dos núcleos (Sloan e Koh, 2008).

Um modelo de cinética intrínseca de crescimento hidrato com apenas um parâmetro ajustável foi formulado por Englezos et al. (1987). O modelo é mecanicista, baseado em teorias de cristalização e de transferência de massa, que propõe duas etapas consecutivas para o crescimento: (1) difusão do gás dissolvido em água para a interface cristal-líquido através de uma camada laminar de difusão em torno da partícula; (2) adsorção de moléculas de gás na interface com incorporação nas moléculas de água e estabilização da estrutura.

2.3.3.2 Dissociação

A dissociação é um processo endotérmico, de tal forma que sua ocorrência é limitada pelo fornecimento de calor ao sistema. O calor é a força motriz que desestabiliza as ligações de van der Waals e ligações de hidrogênio entre as moléculas ocluídas e formadoras da cavidade do hidrato. Kim et al. (1987) sugeriram que a decomposição de hidratos pode ser vista através de dois processos: (1) a destruição da rede hospedeira na superfície da partícula e (2) dessorção da molécula hóspede a partir da superfície.

Na última década, tem sido aceito que a transferência de calor desempenha um papel mais dominante na dissociação de hidratos em comparação com a cinética intrínseca (Davies et al., 2006; Sloan e Koh, 2008). Hong et al. (2003) sugeriram que a cinética intrínseca controla o estágio preliminar da dissociação. No entanto, o gradiente de temperatura existente na zona de hidrato, devido à remoção de calor durante a decomposição, faz com que o calor seja conduzido a partir da zona de hidrato para a interface. Assim, o processo de dissociação é controlado pela transferência de calor ao longo das etapas posteriores (Sloan e Koh, 2008).

2.3.3.3 Efeitos de Inibição em Hidratos de Dióxido de Carbono

Ao determinar as condições necessárias para a ocorrência dos hidratos, é importante compreender a competição entre os fatores envolvidos:

temperatura, pressão, composição do gás e ainda, composição da fase aquosa irão determinar se um hidrato irá se formar (Sloan e Koh, 2008).

A solubilidade do dióxido de carbono na fase aquosa aumenta com o aumento da pressão parcial do dióxido de carbono. O fenômeno da solubilidade consiste em uma rede de moléculas de água com vida curta, unidas através de ligações de hidrogênio parciais ao redor das moléculas de soluto. O aumento da solubilidade traduz o aumento da concentração de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, de modo que a entalpia destes sistemas torna-se mais elevada dificultando a nucleação e aumentando a metaestabilidade da fase hidrato (Blackwell, 1998).

A adição de inibidores termodinâmicos altera a composição da fase aquosa de modo a alterar a solubilidade do CO_2 e refletir na necessidade de uma maior força motriz para que ocorra a nucleação. O mecanismo coligativo de inibição é baseado no aumento da competição por moléculas de água através da ligação de hidrogênio (para álcoois e glicóis), ou solvatação dos íons via forças de Coulomb (para sal).

Os álcoois possuem duas características importantes na competição com as moléculas que estão no meio aquoso. O grupo hidroxila forma pontes de hidrogênio com as moléculas de água e o final da cadeia hidrocarbônica do álcool, que tende a organizar a água em redes de solvente, competindo diretamente com a formação do hidrato.

Já os sais, ionizam-se em água e interagem com os dipolos das moléculas de água formando uma ligação forte, formando redes ao redor da molécula apolar de soluto. Essa ligação forte das moléculas de água com os íons do sal evita a formação de hidratos, pois a água é mais atraída pelos íons do que pelas estruturas de hidratos.

Ainda, a formação de hidratos aumenta a concentração de sal em água livre, uma vez que os sais não são aprisionados em núcleos de hidrato, aumentando o efeito de inibição sobre o sistema (efeito “*salting out*”) (Tohidi, 1995).

2.4 DEPRESSÃO DO PONTO DE CONGELAMENTO DA ÁGUA

Depressão do ponto de congelamento é uma propriedade coligativa observada em soluções resultantes da introdução de moléculas de soluto (eletrólitos ou não-eletrólitos) em um solvente. O ponto de congelamento de uma solução será sempre inferior ao ponto de congelamento do solvente puro e o decréscimo da temperatura é proporcional à concentração do soluto. Pode-se dizer que um soluto altera as propriedades coligativas de um sistema desde que ele não contribua para a pressão de vapor da solução e mantenha-se suspenso em solução, mesmo em transições de fase (Atkins e Paula, 2014).

O ponto de congelamento é atingido quando o potencial químico da água líquida pura atinge o potencial químico da água sólida pura. A presença de solutos em água aumenta a entropia das soluções aquosas e diminui o potencial químico, de tal modo que temperaturas mais baixas são necessárias para que o potencial químico de uma solução aquosa seja equiparado entre fase sólida e líquida.

Vários autores desenvolveram metodologias teóricas para o cálculo da depressão do ponto de congelamento para diferentes solutos (detalhes podem ser vistos em Carrol (2009)), e uma grande variedade de dados experimentais pode ser obtida em Lide (2003).

A Figura 2.7 mostra a variação da temperatura de congelamento de soluções aquosas contendo diferentes teores (até 30%) de etanol e de cloreto de sódio.

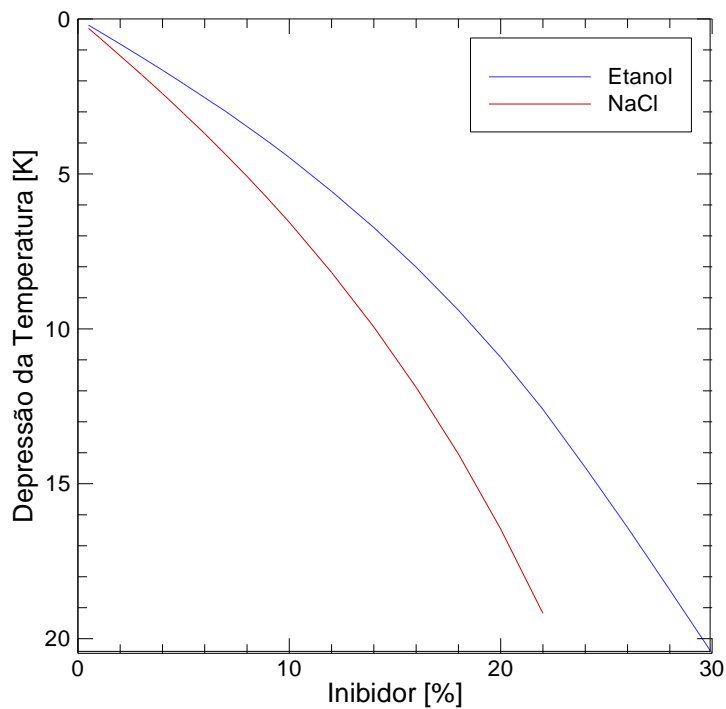


Figura 2.7 - Depressão da temperatura de congelamento da solução aquosa contendo inibidor.

Fonte: Dados de Lide (2003).

Uma vez que os experimentos deste trabalho ocorrem em temperaturas próximas ou abaixo do ponto de congelamento da água, faz-se necessária a avaliação do ponto de congelamento dos sistemas contendo inibidores a fim de se verificar se a observação visual de fase sólida corresponde a formação de hidrato ou solidificação da fase líquida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta um sumário dos principais trabalhos existentes na literatura sobre o equilíbrio de fases de hidratos.

Inicialmente, foi levantada uma perspectiva histórica das pesquisas envolvendo hidratos, desde sua descoberta. Em seguida, foram revistos os trabalhos experimentais e teóricos sobre técnicas de predição de equilíbrio de fases envolvendo hidratos. Por último, foi feito um levantamento dos trabalhos envolvendo hidratos de dióxido de carbono na presença de inibidores termodinâmicos.

3.1 CONTEXTO HISTÓRICO

Joseph Priestley (1778), Humphrey Davy (1810), Faraday (1823) são os cientistas aos quais é atribuída a descoberta dos hidratos (Makogon, 1997; Sloan e Koh, 2008). Por mais de um século, na sequência, a pesquisa de hidratos teve caráter somente exploratório, de forma a identificar um número considerável de moléculas formadoras de hidratos, incluindo sistemas de dióxido de carbono, investigado por Wróblewski em 1882 (Sloan e Koh, 2008).

Tradicionalmente, o progresso das pesquisas de hidratos é dividido em três períodos históricos. Hammerschmidt (1934) descobriu que hidratos de gás poderiam causar obstruções nas linhas de gás natural. Com isso, hidratos de gás assumiam importância no âmbito industrial e iniciava-se o segundo período de pesquisa (Sloan e Koh, 2008).

A maior contribuição deste período é atribuída a Deaton e Frost (1946) que estabeleceram as curvas de equilíbrio de hidratos, relacionando as fases com a temperatura, pressão e composição química. Os dados obtidos por Deaton e Frost (1946), mesmo com a precisão limitada devido às medidas da composição do gás, são utilizados até hoje para validar resultados de modelos teóricos de predição. Uma pequena imprecisão na composição do gás pode afetar a temperatura e a pressão de equilíbrio do hidrato. Técnicas para medir a

composição com maior precisão, como a cromatografia, tornaram-se mais comuns apenas após os anos 60 (Sloan e Koh, 2008).

Claussen (1951), Pauling (1952) e Marsh (1952) identificaram as estruturas cristalinas distintas de hidratos, chamando-as de estrutura I (sI) e estrutura II (sII) (Sloan e Koh, 2008). Ainda, von Stackelberg e Muller (1954), via difração de Raio X, confirmaram essa classificação e identificaram a estrutura cristalina dos hidratos de dióxido de carbono como estrutura tipo I.

Villard (1888, 1890 e 1896 *apud* Giavarini e Hester, 2011) determinou a existência de hidratos de CH₄, C₂H₆ e C₃H₈ e determinou o ponto quádruplo inferior. Propôs ainda que a temperatura de dissociação diminui à medida que se aumenta a massa molecular do gás ocluído e propôs a “regra de Villard”:

Os compostos dissociáveis (hidratos), que se formam através da união de água e diferentes gases, e são estáveis na forma sólida, com estrutura cristalina regular, tem a mesma constituição, que pode ser expressa pela fórmula $M + 6 H_2O$, onde M designa a molécula de gás (Sloan e Koh, 2008).

O terceiro período inicia-se na década de 60, quando se observou a existência de hidratos em águas ultraprofundas e em sedimentos abaixo do pergelissolo nas zonas árticas do planeta, destacando-se como importante recurso energético no futuro. Uma estimativa de reservas de hidratos no mundo é de 120×10^{15} metros cúbicos de metano (Klauda e Sandler, 2005).

Em meados de 1980, houve a descoberta de uma terceira estrutura de hidrato, a estrutura H (sH) (Ripmeester et al., 1987). Esta estrutura tem como principal característica a acomodação de dois tipos distintos de moléculas: uma substância de tamanho molecular a partir de 8 Å e outra de tamanho molecular de até 4 Å (Lirio, 2012).

As áreas de concentração de pesquisas envolvendo hidratos tem três principais focos: a) prevenção de formação na indústria de óleo e gás (Sloan e Koh, 2008); b) recurso energético alternativo (Makogon, 2010) e c) novas tecnologias como transporte e armazenamento de gases (Gudmundsson e Hveding, 1995).

Os principais trabalhos relacionados a hidratos foram agrupados por Makogon (1997), Sloan e Koh (2008) e Giavarini e Hester (2011). A Tabela 3.1

a seguir lista as pesquisas em ordem cronológica de 1778 a 2002. O primeiro período caracteriza-se pelo despertar científico da transformação de fluidos em um sólido (Sloan e Koh, 2008). O segundo período vincula a ocorrência de hidratos à problemática industrial e o terceiro período retrata as novas tecnologias e descobertas de hidratos de gás na natureza.

Tabela 3.1 - Contribuições mais significativas da história da arte de hidratos de 1778 a 2000.

1º Período	1778	Priestley	Primeiro a relatar a formação de hidratos de SO ₂ através da realização de experimentos a baixas temperaturas.
	1810	Davy	Com experimentos acima do ponto de solidificação da água, identificou hidratos de gás cloro.
	1823	Faraday	Identificou as propriedades dos hidratos de gás cloro.
	1882	Cailletet and Bordet	Primeiros a realizarem medições de dados de equilíbrio com misturas gasosas.
	1882	Wróblewski	Estudou a formação de hidratos em sistemas de dióxido de carbono.
	1888 e 1890	Villard	Determinou a existência de hidratos de CH ₄ , C ₂ H ₆ e C ₃ H ₈ . E identificou o ponto quádruplo inferior.
	1902	De Forcrand	Estabeleceu as temperaturas de equilíbrio a 1 atm de 15 compostos, incluindo componentes de gás natural.
2º Período	1934 e 1939	Hammerschmidt	Identificou a causa da obstrução de linhas de gás natural como sendo ocasionada por hidratos e descobriu os inibidores termodinâmicos.
	1946	Deaton e Frost	Realizaram experimentos de formação de hidratos a partir de componentes puros e misturas de CH ₄ , C ₂ H ₆ e C ₃ H ₈ dentre outros.
	1949	Unruh e Katz	Reportaram as curvas de equilíbrio de hidratos para misturas de CO ₂ e CH ₄
	1951	Kobayashi et al.	Apresentaram dados experimentais para inibição de sistemas na presença de NaCl e etanol.
	1951 e 1952	Claussen, Pauling e Marsh	Identificaram e nomearam duas diferentes estruturas cristalinas de hidratos como sI e sII.
3º Período	1954	von Stackelberg e Müller	Confirmaram, através de difração de Raio X, as estruturas cristalinas sI e sII e classificaram hidratos de CO ₂ como sI.
	1965 (1974)	Makogon	Documentou a descoberta de reservas de hidratos de metano na Sibéria
	1980	Kvenvolden e McMenamin	Hidratos foram encontrados em sedimentos no Alaska
	1987	Ripmeester et al.	Reportaram a existência da estrutura sH.
	1997	Spencer	Patenteou um método de separação seletiva de dióxido de carbono de sistemas multicomponentes.
	2000	Seo et al.	Propuseram uma nova técnica de separação baseado em hidratos para recuperação do CO ₂ oriundo de combustão de motores.
	2002	Mallik	Primeira produção viável de gás a partir de hidratos
	2003	Obata	Desenvolveu condicionadores de ar usando lama de hidratos
2011	Obara	Apresentou o planejamento operacional de um motor baseado em hidratos	

Esta seção mostrou sinteticamente, em três períodos, grande parte da história de hidratos de gás, fornecendo uma visão geral sobre o tema. Com isso, as seções 3.2 e 3.3 tem por objetivo detalhar o estado da arte com relação a estudos teóricos e experimentais de hidratos, neste caso, especificamente de dióxido de carbono.

3.2 REVISÃO SOBRE TÉCNICAS DE PREDIÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias na indústria de óleo e gás passa muitas vezes pelo conhecimento e condições de formação de fenômenos específicos, como os da área de hidratos. Os estudos investigativos de equilíbrio de fases envolvendo hidratos exigem condições de temperatura e pressão específicas e a utilização de sistemas complexos com muitos componentes que estão além de operações normais e bancos de dados existentes. Além disso, o projeto industrial baseia-se na modelagem precisa de alguns fenômenos específicos e essa modelagem se baseia em dados experimentais confiáveis (Richon, 2009).

3.2.1 Métodos Teóricos

A utilização de métodos teóricos, para o cálculo de propriedades termodinâmicas de equilíbrio de fases, foi possível após a descoberta, em 1950, das estruturas cristalinas dos hidratos. Desta forma, tornou-se possível o cálculo de propriedades macroscópicas, com base em propriedades microscópicas (Sloan e Koh, 2008).

O modelo inicial proposto para descrever o equilíbrio de fases de hidratos é atribuído a Barrer e Stuart (1957) e van der Waals e Platteeuw (1959). Este modelo usou como fundamentação a Teoria de Adsorção de Langmuir, e fez uso dos potenciais de Lennard-Jones para descrever o campo de forças entre as moléculas ocluídas e a estrutura dos hidratos (Rossi, 1990).

McKoy e Sinanoglu (1963) apresentaram o potencial de Kihara, para moléculas não esféricas, como forma de corrigir as inadequações baseadas na

geometria molecular do modelo de van der Waals e Platteeuw (1959). Parrish e Prausnitz (1972), com base nos modelos de van der Waals e Platteeuw e McKoy e Sinanoglu, desenvolveram um modelo computacional para o cálculo de pressões de dissociação de hidratos.

John et al. (1985) desenvolveram um fator de correção de assimetria de cavidades baseado na interação entre a molécula ocluída e a estrutura cristalina. Além disso, avaliaram a influência dos parâmetros de energia na precisão dos cálculos de equilíbrio de fases de hidratos.

Munck et al. (1988) incorporaram uma expressão para as constantes de Langmuir em função da temperatura, com base em ajustes de valores obtidos experimentalmente. Em 1990, Du e Guo propuseram um terceiro termo, a constante de Langmuir de Munck et al., baseado no modelo RNR de Mollerup, visando representar as interações entre compostos polares e apolares.

As equações de estado cúbicas, utilizadas conjuntamente com o modelo primário de van der Waals e Platteeuw (van der Waals e Platteeuw, 1959) na modelagem do equilíbrio de fases envolvendo hidratos, como a de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1949) e de Peng-Robinson (PR) (1976) visam representar interações em sistemas constituídos por substâncias apolares ou fracamente polares. Embora essas equações apresentem um bom resultado na descrição de sistemas predominantemente apolares seu desempenho é limitado na descrição de substâncias que apresentam maior polaridade.

Redlich-Kwong (1949) apresentaram uma alteração na equação de van der Waals (1873) (van der Waals, 1873 *apud* Nobel Lectures, 1967), fazendo o termo atrativo ter dependência com a temperatura, sem alterar o parâmetro de co-volume. Mesmo com estas alterações, predições de pressão de equilíbrio de substâncias puras, continuaram apresentando desvios consideráveis ao serem comparadas com dados experimentais. Visando esta correção, a equação Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) inseriu o conceito de fator acêntrico (parâmetro que avalia o desvio de fluidos do princípio de estados correspondentes).

Peng-Robinson (1976) propuseram modificações tomando como base o método de Soave-Redlich-Kwong (1972) para o termo atrativo e corrigindo o

termo de co-volume. As modificações permitiram uma melhor estimativa do volume molar das substâncias puras e uma melhor representação do equilíbrio líquido-vapor de misturas.

Ao longo dos anos, várias modificações têm sido propostas para as equações de estado cúbicas. Geralmente, estas modificações seguem uma das três linhas (Valderrama, 2003): i) modificações em $a(T_R)^2$, para aumentar a precisão nos cálculos de pressão de vapor; ii) modificações na dependência do volume na contribuição atrativa, gerando o conceito de translação de volume; ou iii) a inserção de um terceiro parâmetro dependente das propriedades das substâncias (“equação de estado a três parâmetros”).

A equação de estado Cubic Plus Association (Kontogeorgis et al., 1996) é uma equação do tipo três parâmetros, que teve seu desenvolvimento orientado para a modelagem de sistemas com fluidos que apresentem alto grau de associação, principalmente através de ligações de hidrogênio. Sua estrutura combina um termo não-associativo, constituído pela própria equação de Soave-Redlich-Kwong, com um termo de associação originário da Teoria da Perturbação, proveniente de uma modificação do termo associativo da equação SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) (Chapman et al., 1989).

A Tabela 3.2 apresenta, de acordo com as linhas de modificações, algumas equações de estado propostas entre 1979 a 2008. Todas as Equações de Estado são usadas conjuntamente com van der Waals e Platteeuw.

Os algoritmos de predição de dados de equilíbrio de fases acadêmicos e comerciais avaliados neste trabalho (CSMGem e Multiflash) baseiam-se em uma ou mais destas equações de estado, somando-se a outros equacionamentos, como o cálculo da energia livre de Gibbs e regras de mistura através de modelos como Flory e Huggins (Flory, 1942; Huggins, 1942), Margules (Prausnitz, 1969), Wilson (Wilson, 1964), NRTL (Renon e Prausnitz, 1975), UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), UNIFAC (Fredenslund et al. 1975) e UMR (Universal Mixing Rule) (Voutsas et al., 2004). Detalhes sobre cada um dos *softwares* avaliados podem ser vistos no Apêndice B.

² Parâmetro atrativo dependente da temperatura para equações de estado cúbicas.

Tabela 3.2 - Estado da arte de técnicas de predição teóricas de hidratos entre 1979 e 2008. Equações de Estado usadas conjuntamente com o modelo de van der Waals e Platteeuw.

Modificações em $\alpha (T_R)$	1980	Boston e Mathias	Equação generalizada com base na faixa de temperatura.
	1983	Mathias e Copeman	Equação paramétrica, com parâmetros oriundos de dados experimentais para cada substância.
	1991	Twu et al.	Equação paramétrica exclusiva para cada substância, com parâmetros ajustados a dados experimentais de pressão de vapor.
Translação de Volume	1979	Martin	Melhoria no cálculo do volume molar sem alterar a predição de equilíbrio.
	1990	Magoulas e Tassios	Introduziram o termo de translação à Peng-Robinson melhorando as estimativas de pressão de vapor, volume molar e entalpia de vaporização.
	1998	Tsai e Chen	Propuseram a equação VTPR. O parâmetro de translação tem base experimental.
Três Parâmetros	1982	Patel e Teja	Desenvolveram a equação PVT, dependente do fator acentrico e do fator de compressibilidade crítico.
	1990	Valderrama	Generalizou a PVT.
	1989	Chapman et al.	Teoria SAFT: equação expressa em termos da energia livre de Helmholtz molar residual.
	1996	Kontogeorgis et al.	Equação CPA: teoria da associação entre moléculas.
	2001	Gross e Sadowski	Equação PC-SAFT. Modela os fluidos de cadeia rígida com segmentos esféricos.
	2008	Tihic et al.	PC-SAFT simplificada. Sugeriram que cada molécula seja dividida como um grupo funcional.

3.2.2 Métodos Experimentais

Medições do comportamento de fases a altas pressões normalmente são complexas, de difícil predição e com desvios comumente mais elevados do que pressões ambientes ou moderadas.

Existem vários tipos de dispositivos experimentais para a investigação de equilíbrio de fases em altas pressões, cada um com suas vantagens e desvantagens, nos quais o que prevalecerá será o objetivo para o qual se destinam os dados. Assim, algumas propostas de classificação dos métodos experimentais são encontradas na literatura (Christov e Dohrn, 2002; Dohrn e Brunner, 1995; Raal e Muhlbauer, 1998). Segundo a proposta de classificação dos métodos de Christov e Dohrn (2002), em geral, esses dispositivos podem ser classificados em duas classes principais, dependendo da forma como a composição é determinada: métodos estáticos (sistemas fechados) ou métodos dinâmicos (pelo menos uma das fases do sistema sujeita a um deslocamento em relação à outra), conforme ilustra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Resumo das técnicas experimentais descritas na literatura para caracterização de CO₂.

Métodos Estáticos	Analítico	Método analítico Isotérmico Amostragem através de capilares Amostragem com válvula especial Bloqueio de grande volume de amostra na célula de equilíbrio Método analítico Isobárico Amostragem in situ Método gravimétrico Outros métodos
	Sintético	Método estático Isotérmico Método estático Isobárico Espectroscópicos Isocórico Isobárico Isotérmico Calorimetria Diferencial Análise Térmica Diferencial
Métodos Dinâmicos	Extrativo	Método Cromatográfico
	Contínuo	Método Analítico Isotérmico Método Analítico Isotérmico-Isobárico Método de Semi-fluxo

Dentre os métodos estáticos, as técnicas são agrupadas em dois grupos: métodos analíticos (ou métodos com amostragem) e métodos sintéticos (métodos indiretos). Já entre os métodos dinâmicos, os grupos são métodos extrativos (ou método cromatográfico) e métodos contínuos (fluxo dos componentes dentro da célula de equilíbrio).

Qualquer uma das metodologias (estática ou dinâmica) será classificada em função do tipo de curva de equilíbrio que se deseja obter, como: métodos isotérmicos, isobáricos-isotérmicos e isobáricos.

Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato do sistema ser fechado, podendo ocorrer a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico) ou a composição das fases coexistentes ser determinada indiretamente (sintético). Os métodos analíticos irão diferenciar-se pela abordagem na retirada de amostras do sistema.

Por utilizar o método estático sintético, este trabalho focar-se-á no detalhamento somente desta metodologia.

3.2.2.1 Método Estático-Sintético

A principal vantagem deste método é dispensar a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise. Esse fato, além de preservar o estado de equilíbrio, faz com que o aparato experimental seja simplificado. Entretanto, em sistema de 3 ou mais componentes, não é possível calcular-se a composição das 2 fases em equilíbrio apenas com os valores de T e P (DiAndreth et al., 1987).

No método estático-sintético, uma mistura conhecida (solvente + soluto) é preparada e colocada em uma célula de equilíbrio de fases onde serão mensuradas as propriedades de equilíbrio, como pressão e temperatura. Neste método não há coleta de amostras para análise e as células geralmente possuem janelas de material transparente que permitem a visualização do seu interior.

Esta metodologia subdivide-se em métodos com e sem transição de fase. Dependendo do método de detecção da transição de fase, os métodos sintéticos com transição de fase podem ser classificados como visuais ou não visuais. Nos métodos sintéticos sem transição de fase, as propriedades de equilíbrio como pressão, temperatura, volume de fases e densidade são medidas e as composições das fases são calculadas por balança de precisão.

Para o estudo da termodinâmica de hidratos, é possível avaliar condições de equilíbrio de formação e de dissociação de hidratos. A condição de formação é dependente de fatores como o grau de subresfriamento, o efeito-memória da água e a presença de agentes nucleantes (como partículas de contaminantes). Portanto, faz-se uma escolha mais adequada, a avaliação dos dados de pressão e temperatura de dissociação de hidratos (Tohidi, 1995). Para tal, destacam-se três procedimentos, listadas abaixo:

- Procedimento Isocórico: Neste método, o volume permanece constante à medida que a temperatura é gradualmente reduzida, até o aparecimento das primeiras partículas de hidrato. Após a total formação de hidratos, a temperatura é gradativamente aumentada, aguardando-se sempre que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, até a completa dissociação do hidrato. O ponto de

equilíbrio é obtido através da intersecção entre as curvas de resfriamento e dissociação. Esta é a técnica mais utilizada para sistemas à alta pressão (Sloan e Koh, 2008).

- Procedimento Isobárico: Neste método a pressão é mantida constante à medida que a temperatura é reduzida até que o hidrato seja formado. A dissociação é realizada por elevação gradual da temperatura. Este procedimento é repetido até que a diferença entre a temperatura de formação e de dissociação esteja dentro de um limite fixado. Este método é raramente utilizado (Alqahtani, 2014).
- Procedimento Isotérmico: Neste método, a temperatura é mantida constante à medida que a pressão é variada, normalmente por meio da variação do volume. Durante o experimento, a pressão é aumentada para além do ponto de equilíbrio estimado, à temperatura constante. Por conseguinte, nestas condições será formado o hidrato. Subsequentemente, a pressão é reduzida gradualmente até que o hidrato se dissocie completamente (Dholabhai et al., 1993). Esta foi a técnica escolhida e utilizada neste estudo.

3.3 HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO E NA PRESENÇA DE INIBIDORES

Numerosos estudos experimentais foram realizados sobre o equilíbrio de hidratos de vários gases em sistemas de água pura. Uma vez que este estudo se foca em dióxido de carbono, esta seção irá tratar somente da revisão de trabalhos com este gás. Um resumo minucioso da termodinâmica de hidratos, para sistemas que contêm outros gases além do dióxido de carbono, pode ser encontrado em Sloan e Koh (2008).

A primeira evidência de hidratos de dióxido de carbono data de 1882, relatado por Wrobléwski em sistemas de ácido carbônico e água (Wroblewski, 1882). A curva de dissociação de hidrato de dióxido de carbono foi publicada pela primeira vez, entre 267-283 K, por Villard em 1897 (Sloan e Koh, 2008).

Mais tarde, Tamman e Krige (1925) estabeleceram curvas de dissociação de hidratos entre 230-250 K (Sloan e Koh, 2008).

Em 1946, Deaton e Frost foram os primeiros pesquisadores a utilizar o método isotérmico para determinar as condições de equilíbrio de três fases de um sistema de dióxido de carbono e água pura. Nos anos que se seguiram, vários pesquisadores iniciaram estudos, de forma semelhante: Unruh e Katz (1949); Larson (1955) e Chen (1972). Robinson e Mehta (1971) estudaram as condições de equilíbrio de hidrato de dióxido de carbono puro, propano puro e as suas misturas em um sistema de água. Ao contrário da maioria dos pesquisadores anteriores, Robinson e Mehta (1971) usaram o método isobárico para determinar o equilíbrio de três fases para os gases puros e de equilíbrio de quatro fases para misturas de gases. Verificou-se que a temperatura máxima de dissociação de hidratos para a mistura de gases é mais elevada do que a temperatura de dissociação de dióxido de carbono puro.

Berecz e Balla-Achs (1983) usaram o método isocórico para obtenção de dados de equilíbrio trifásico (L_{H_2O} -H-V) de dióxido de carbono entre 273,92 e 283,04 K e pressões variando entre 12,7 e 65,7 bar.

Adisasmito et al. (1991) apresentaram as condições de equilíbrio trifásico (L_{H_2O} -H-V) para dióxido de carbono puro, metano puro e as suas misturas em um sistema de água pura em temperaturas na faixa de 273 e 288 K e pressões variando entre 12 e 110 bar. A técnica experimental utilizada foi a mesma que a utilizada por Robinson e Mehta (1971) - isobárica. Com seu trabalho, Adisasmito et al. (1991) buscaram elucidar as discrepâncias nas observações experimentais anteriores de Berecz e Balla-Achs (1983) e Unruh e Katz (1949).

Subsequentemente, Adisasmito e Sloan (1992) também determinaram as condições de equilíbrio trifásico (L_{H_2O} -H-V) para sistemas contendo gases constituintes do gás natural na presença de altas concentrações de dióxido de carbono em temperaturas entre o ponto de congelamento e o ponto quádruplo para cada mistura. Os resultados obtidos por Adisasmito, para o dióxido de carbono, foram compatíveis com os dados obtidos por Unruh e Katz (1949) e Robinson e Mehta (1971). No entanto, os resultados de Adisasmito e Sloan (1992) não concordaram com os publicados pelo Berecz e Balla-Achs (1983).

Mais recentemente, Mohammadi et al. (2005) realizaram experimentos, utilizando o método isocórico, para determinar as condições de equilíbrio (L_{H_2O} -H-V) para metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, misturas binárias de monóxido de carbono e dióxido de carbono, e misturas binárias de monóxido de carbono e propano. Para o dióxido de carbono, as condições experimentais foram na faixa de 277,5 e 282,5 K e 20,48 a 40,20 bar. Verificou-se que os resultados eram concordantes com os resultados anteriores de Deaton e Frost (1946) e Larson (1955).

Sabil et al. (2011) apresentaram uma revisão sobre os estudos de hidratos, evidenciando a formação desta estrutura com componentes do gás natural (hidrocarbonetos e CO_2). O comportamento de fases do sistema dióxido de carbono e água pura foi analisado através da comparação de dados experimentais de dados de equilíbrio de três fases (L_{H_2O} -H-V) publicados por Ohgaki et al. (1996), Vlahakis et al. (1972), Adisasmito et al. (1991), Wendland et al. (1999), Mooijer-van den Heuvel et al. (2001) e Ng and Robinson (1985).

Kakitani (2014), em um trabalho realizado no NUEM/UTFPR, obteve dados experimentais de equilíbrio (L_{H_2O} -H-V) através do procedimento isocórico para hidratos de metano e mistura metano e dióxido de carbono em água pura para temperaturas entre 278,69 e 286,55 K e pressões entre 40,5 e 95,7 bar.

Além de hidratos em sistemas de gases e água pura, vários grupos de pesquisa avaliaram o efeito de inibidores termodinâmicos sobre as condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono.

Hammerschmidt (1939) também começou as pesquisas relacionadas aos efeitos dos inibidores termodinâmicos em hidratos e propôs uma equação empírica para a predição de hidratos na presença de inibidores em tubulações de gás. Em 1946, Deaton e Frost apresentaram curvas de equilíbrio de hidratos com inibidores salinos, alcoólicos e amidas entre 273 e 283 K. Katz et al. (1959) indicaram que o poder de inibição dos álcoois aumenta com o aumento da volatilidade, ou seja, com a diminuição da cadeia carbônica.

Em seu estudo, Ng e Robinson (1985) observaram as condições de equilíbrio (L_{H_2O} -H-V) para metano, etano, propano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio na presença de inibidor alcoólico (35% metanol). Os autores

relataram que, para uma dada temperatura, o aumento da concentração do inibidor aumentou a pressão necessária para a formação de hidrato. Ng e Robinson (1985) não ofereceram uma justificativa para o efeito inibidor. Subsequentemente, o método isotérmico foi utilizado por Dholabhai et al. (1993). Os autores realizaram experimentos através do método isotérmico para temperaturas entre 259 e 281 K e pressões entre 9 e 41 bar, com a finalidade de determinar as condições de equilíbrio trifásico (L_{H2O}-H-V) de sistemas de dióxido de carbono, água pura e sais puros (NaCl, KCl, CaCl₂), com percentuais mássicos variando de 3 a 20%. Os dados de equilíbrio para sistemas sem inibidores concordaram com os dados obtidos por Robinson e Mehta (1971), Ng e Robinson (1985), Deaton e Frost (1946) e Adisasmito et al. (1991).

Englezos e Hall (1994) apresentaram dados de equilíbrio (L_{H2O}-H-V) para dióxido de carbono em sistemas de água pura, polímero (óxido de polietileno e poliácridamida hidrolisada) e eletrólitos (NaCl e CaCl₂ ambos variando de 3 a 20%) obtidos através do procedimento isotérmico para temperaturas entre 267 e 277 K e pressões entre 10 e 35 bar. Os resultados obtidos para o dióxido de carbono em água pura foram similares aos dados experimentais obtidos por Deaton e Frost (1946), Larson (1955), Unruh e Katz (1949) e Robinson e Mehta (1971). Foi observado pelos autores que os eletrólitos tiveram um efeito inibidor mais forte, na formação de hidratos, do que o polímero. Englezos e Hall (1994) também tentaram correlacionar os dados experimentais através de um modelo descritivo do coeficiente de atividade da fase líquida. Seus resultados de modelagem estavam concordantes com os resultados experimentais.

Breland e Englezos (1996) utilizaram o método isotérmico para determinar as condições de equilíbrio (L_{H2O}-H-V) para dióxido de carbono e soluções aquosas de glicerol (variando de 0 a 30%) entre 270,1 e 270,2 K e pressões entre 15,02 e 35,56 bar. Os experimentos mostraram que o glicerol atua eficazmente como inibidor, porém com um poder de inibição menor que cloreto de sódio e metanol.

Dholabhai et al. (1997) repetiram experimentos anteriores (Dholabhai et al., 1996) como parte de um estudo para determinar as condições de equilíbrio (L_{H2O}-H-V) de misturas binárias contendo dióxido de carbono e metano na presença de metanol, eletrólitos, etileno-glicol e suas misturas. Os

experimentos foram realizados através do procedimento isotérmico na faixa de temperatura 264 e 282K e na faixa de pressão de 15 e 104 bar. Os autores concluíram que a mistura de eletrólitos e metanol inibiu a formação de hidratos de forma mais eficaz do que a mistura etileno-glicol e eletrólitos.

Fan e Guo (1999) avaliaram as condições de equilíbrio (L_{H_2O} -H-V, H-V- L_{CO_2} , L_{H_2O} - L_{CO_2} -H-V), entre 264 e 284 K e 5 e 50 bar, através do procedimento isotérmico para sistemas contendo dióxido de carbono puro e misturas binárias ricas em dióxido de carbono e soluções aquosas de NaCl. Observou-se que houve boa concordância entre os resultados obtidos para o dióxido de carbono em água pura e os publicados por Larson (1955), Robinson e Mehta (1971) e Ng e Robinson (1985). Posteriormente, Fan et al. (2000) conduziram experimentos com o mesmo procedimento isotérmico, para temperaturas entre 267,2 e 279,7 K e 8 a 35 bar usando os mesmos gases para a formação de hidratos (L_{H_2O} -H-V), porém substituindo o inibidor NaCl por etilenoglicol.

Afzal et al. (2007) utilizaram o método isocórico para determinar as condições de dissociação de hidratos de dióxido de carbono (L_{H_2O} -H-V) na presença de 5, 10, 15 e 20 % de trietilenoglicol e hidratos de metano na presença de 24,5, 40 e 50 % de trietilenoglicol. Os experimentos contendo CO_2 foram realizados na faixa de 264,7 a 282,6 K e os contendo CH_4 na faixa de 264,8 a 275,8 K. Verificou-se que o metanol e o cloreto de sódio tinham um efeito inibidor maior na dissociação de hidratos de dióxido de carbono do que o trietilenoglicol.

As condições de equilíbrio de dissociação (L_{H_2O} -H-V) para metano, etano, propano e dióxido de carbono foram determinadas na presença de etanol (5 e 10%) por Mohammadi et al. (2008), através do procedimento isocórico. Os dados obtidos para dióxido de carbono foram na faixa de 271,3 - 280,1 K e os resultados de propano e dióxido de carbono tiveram boa concordância com dados compilados por Sloan e Koh (2008).

Sabil (2009) realizou experimentos para a obtenção de condições de equilíbrio (L_{H_2O} - L_{CO_2} , L_{H_2O} -V, L_{H_2O} -H-V, H-V- L_{CO_2} , L_{H_2O} - L_{CO_2} -H-V) em sistemas contendo dióxido de carbono e tetrahydrofurano, na presença de sais (NaCl, NaBr, NaF, KBr, $CaCl_2$ e $MgCl_2$) através do procedimento isotérmico, para temperaturas entre 265 a 295 K e pressões entre 1 e 75 bar. O estudo tem como

foco a cinética de formação e dissociação dos hidratos e a avaliação do poder de inibição dos diferentes sais. Os resultados mostraram-se concordantes com os apresentados por Unruh e Katz (1949), Vlahakis et al. (1972), Dholabhai et al. (1993), Fan e Guo, (1999) e Mooijer- van den Heuvel et al. (2001).

Maekawa (2010) realizou experimentos entre 264,1 e 283,1 K e 13,3 a 45,4 bar, através do método isocórico para determinar as condições de equilíbrio (L_{H_2O} -H-V) para sistemas contendo dióxido de carbono na presença de metanol, etanol, etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol e glicerol. O autor estabeleceu que o poder de inibição (em ordem crescente) seria dado por: trietilenoglicol, dietilenoglicol, glicerol, etilenoglicol, etanol, metanol. Os resultados são concordantes com Ng e Robinson (1985), Dholabhai et al. (1996), Dholabhai et al. (1997), Fan et al. (2000) e Sloan e Koh (2008). Ainda, a sequência do poder de inibição obtido concorda com os dados de predição obtidos através da equação de Hammerschmidt.

O método isocórico também foi usado por Mohammadi e Richon (2012) para dados de equilíbrio (L_{H_2O} -H-V) para sulfeto de hidrogênio puro e dióxido de carbono puro, na presença de soluções aquosas de metanol, metanol + cloreto de sódio, e etilenoglicol + cloreto de sódio. Os experimentos envolvendo dióxido de carbono foram conduzidos na faixa de temperatura (241,1- 274,7 K) e na faixa de pressão (8,93 - 38,2 bar). Os resultados obtidos foram comparados com os dados publicados por Mohammadi et al. (2005), Mooijer- van den Heuvel et al. (2001) e Adisasmito et al. (1991), escritos sobre dados de um sistema de água pura para mostrar o efeito de inibição.

Alqahtani (2014) apresentou um estudo das condições de equilíbrio trifásicos (L_{H_2O} -H-V) para dióxido de carbono e etano, na presença de misturas de soluções aquosas de cloreto de sódio e metanol, através do método isotérmico, em faixa de pressão de 7 a 300 bar. Os resultados mostraram que o efeito inibidor das misturas sobre os hidratos de dióxido de carbono era superior aos hidratos de etano. Também, os dados experimentais foram utilizados para testar a equação de Clarke e Bishnoi (2004), mostrando bons resultados.

Como pôde ser observado, há uma quantidade significativa de trabalhos experimentais envolvendo hidratos de dióxido de carbono através dos diferentes

métodos experimentais, sendo assim a Tabela 3.4 sumariza os principais trabalhos de equilíbrio de fases envolvendo hidratos de dióxido de carbono entre 1999 e 2016.

Tabela 3.4 - Estado da arte de técnicas experimentais de hidratos entre 1999 e 2016.

Dióxido de carbono Puro	1999	Wendland et al.	Apresentaram um diagrama global de fases, experimental, obtidos através do método estático-sintético para sistemas de dióxido de carbono e água.
	2005	Mohammadi et al.	Dados de equilíbrio experimentais hidrato-líquido-vapor para dióxido de carbono e misturas contendo monóxido de carbono e propano.
	2010	Ruffine e Trusler	Comportamento de fases de dissociação de hidratos em misturas gasosas contendo dióxido de carbono.
	2011	Haghighi et al.	Avaliaram o comportamento de fases de sistemas de dióxido de carbono e água a baixas temperaturas.
	2012	Chapoy et al.	Avaliaram, teórico e experimentalmente, o comportamento de fases em sistemas de dióxido de carbono e água a baixas temperaturas
Inibidores	1939	Hammerschmidt	Propôs uma equação empírica para a predição de hidratos na presença de inibidores em tubulações de gás
	1951	Kobayashi et al.	Resultados experimentais para a inibição de hidratos de metano, propano e gás natural na presença de soluções de NaCl e etanol.
	1972	Vlahakis et al.	Resultados experimentais para a inibição de hidratos de dióxido de carbono na presença de NaCl.
	1981	Menten et al.	Dados experimentais demonstrando o efeito do metanol e sal na dissociação de hidratos em misturas de ciclopropano e água.
	1985	Ng e Robinson	Avaliou a formação de hidratos em sistemas de gás natural, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio na presença de metanol.
	1993	Dholabhai et al.	Avaliaram as condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em sistemas contendo eletrólitos.
	1997	Tohidi et al.	Apresentaram curvas de dissociação de hidratos para fluidos de reservatório contendo dióxido de carbono na presença de água salina.
	2002	Koh et al.	Revisão sobre os mecanismos de inibição de hidratos de metano em contato a inibidores cinéticos.
	2005	Ruffine et al.	Experimentos em sistemas de gás natural e dióxido de carbono na presença de metanol a baixas temperaturas.
	2008	Secuianu et al.	Dados de equilíbrio de fases a altas pressões a altas pressões para sistemas de dióxido de carbono e heptanol.
	2008	Mohammadi et al.	Experimentos e predição de dissociação de hidratos de gás natural e dióxido de carbono na presença de etanol através do procedimento isocórico.
	2010	Maekawa	Dados de equilíbrio para hidratos de CO ₂ na presença de álcoois, glicóis e glicerol através do procedimento isocórico.
	2010	Makiya et al.	Apresenta a caracterização cristalográfica de hidratos de CO ₂ e etanol na faixa de 254 a 268 K, evidenciando o etanol como molécula ocluída.
	2016	Sun et al.	Avaliaram as condições de equilíbrio de hidratos e a solubilidade de dióxido de carbono em soluções com diferentes teores de cloreto de sódio.

Foi apresentada nesse capítulo, uma breve revisão bibliográfica apontando a evolução dos estudos de equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono com e sem a presença de inibidores. A grande variedade de dados publicados, em geral, foi obtida utilizando o procedimento isocórico em oposição ao procedimento isotérmico. Ainda, poucos estudos tratam do inibidor alcoólico etanol, tendo quase a totalidade o metanol como representante deste grupo de inibidores.

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do exposto ao longo deste capítulo, pode-se observar que o presente trabalho contribuirá para o avanço do conhecimento do equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono. A escassez de dados de equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono inibidos com etanol, bem como a comparação com o inibidor salino cloreto de sódio, descortina um campo de investigação a ser explorado.

Primeiramente, foi investigado experimentalmente o equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono puro em condições de pressão e temperatura que culminem no equilíbrio trifásico L_{H_2O} -H-V. Assim, as seguintes metas foram executadas:

- 1) Adaptação do aparato experimental para a metodologia estática sintética com procedimento isotérmico.
- 2) Medição de pontos de equilíbrio trifásico L_{H_2O} -H-V.
- 3) Comparação dos pontos medidos, citados anteriormente, com dados da literatura, para assim, validar-se a metodologia experimental utilizada.

Para compreender o efeito dos inibidores etanol e cloreto de sódio no equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono, os seguintes objetivos específicos foram seguidos:

- 4) Medição de pontos de equilíbrio trifásico L_{H_2O} -H-V na presença do inibidor etanol nas seguintes frações mássicas: 0,05%, 0,10% e 0,15%.

- 5) Medição de pontos de equilíbrio trifásico L_{H_2O} -H-V na presença do inibidor cloreto de sódio nas seguintes frações mássicas: 0,05, 0,10 e 0,15.
- 6) Comparação dos pontos medidos, citados nas etapas 4 e 5, com possíveis dados da literatura.

Após a obtenção dos dados experimentais de equilíbrio trifásico L_{H_2O} -H-V com e sem a presença de inibidores termodinâmicos, algumas etapas seguintes que usaram diretamente esses dados foram delineadas:

- 7) Cálculo da entalpia de dissociação dos hidratos pela aplicação da equação de Clausius-Clapeyron.
- 8) Avaliação do poder de inibição dos diferentes teores de etanol e cloreto de sódio através do cálculo do decréscimo de temperatura de equilíbrio de hidratos.
- 9) Comparação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com softwares de predição de hidratos (CSMGem e Multiflash) e identificação de discrepâncias.

4 METODOLOGIA

Este capítulo será dividido em duas partes. A primeira seção apresenta uma descrição detalhada dos reagentes utilizados neste estudo. Em seguida, a segunda seção introduz o aparato experimental utilizado para obtenção de dados de equilíbrio de fases de dissociação de hidratos, bem como a descrição do procedimento experimental.

4.1 MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os reagentes utilizados para os experimentos foram: dióxido de carbono 4.5 fornecido pela White Martins Gases Industriais com pureza mínima de 99,995% em massa (concentrações menores que 0,5 ppm de teor total de hidrocarbonetos, 2 ppm de oxigênio, 1 ppm de água e 5 ppm de nitrogênio), etanol P.A. fornecido pela VETEC Química com pureza de 99,8% em massa (concentrações máximas de 80 ppm de nitrogênio, 5 ppm de água e 10 ppm de oxigênio), cloreto de sódio P.A. fornecido pela Biotec Reagentes Analíticos com pureza de 99% em massa (concentrações máximas de 2 ppm de insolúveis e iodetos, 3 ppm de nitratos, 1 ppm de nitrogenados, 5 ppm de potássio, 1 ppm de cálcio e 3 ppm de magnésio) e água deionizada preparada por osmose reversa através de um filtro Milipore (resistividade de 18,2 M Ω a 25°C) que foi utilizada para preparação da fase aquosa.

As soluções de inibidores foram preparadas gravimetricamente, conforme as concentrações mostradas na Tabela 4.1. As concentrações de etanol e NaCl foram escolhidos dentro de uma gama que seria útil para a indústria e onde não exista possibilidade de precipitação de NaCl.

Tabela 4.1 - Concentração dos inibidores em solução.

Inibidor	Teor de água (%)	Fração mássica (%)
Etanol	95	5
	90	10
	85	15
Cloreto de Sódio	95	5
	90	10
	85	15

4.2 EXPERIMENTAL

Nesta seção, será apresentado o procedimento de aquisição dos dados experimentais de equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono, na presença ou não de inibidores. Utilizou-se uma célula de volume variável, com janela de safira para visualização do seu interior, sendo a metodologia do experimento baseada no método estático-sintético, procedimento isotérmico. Esse método consiste em preparar uma mistura de composição conhecida e observar seu comportamento, em condições de pressão variável.

4.2.1 Aparato Experimental

A bancada experimental utilizada nos experimentos está instalada no Laboratório do Núcleo de Escoamentos Multifásicos (NUEM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). A Figura 4.1 ilustra um esquema dos equipamentos utilizados.

O sistema é composto por um cilindro de dióxido de carbono (1), uma bomba seringa (2) com cilindro interno de 266 mL e pressão de trabalho de até 500 bar (possui um cilindro interno conectado a um sistema de controle automático do fluxo e da pressão, que quantifica o volume de fluido deslocado), um banho termostático de recirculação (3) (Polyscience, PP-15-R), utilizado para controlar a temperatura na bomba de seringa e na célula de equilíbrio, e a célula de equilíbrio (4), que consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 25 mL, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula possui duas entradas superiores: (a) uma para conexão com o sensor de temperatura e (b) outra para a válvula de alimentação (V2) e transmissor de pressão; uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (c) (diâmetro 15,87 mm e espessura 4,76 mm) e uma entrada frontal também com janela de safira (d) (diâmetro 25,4 mm e espessura 9,52 mm). A existência de uma janela lateral na célula permite a iluminação para visualização do interior através da janela frontal, sendo safira o material de ambas. A parte traseira da célula (e) é vedada através de um tampão de aço inoxidável. A vedação das conexões foi feita com anéis de nylon.

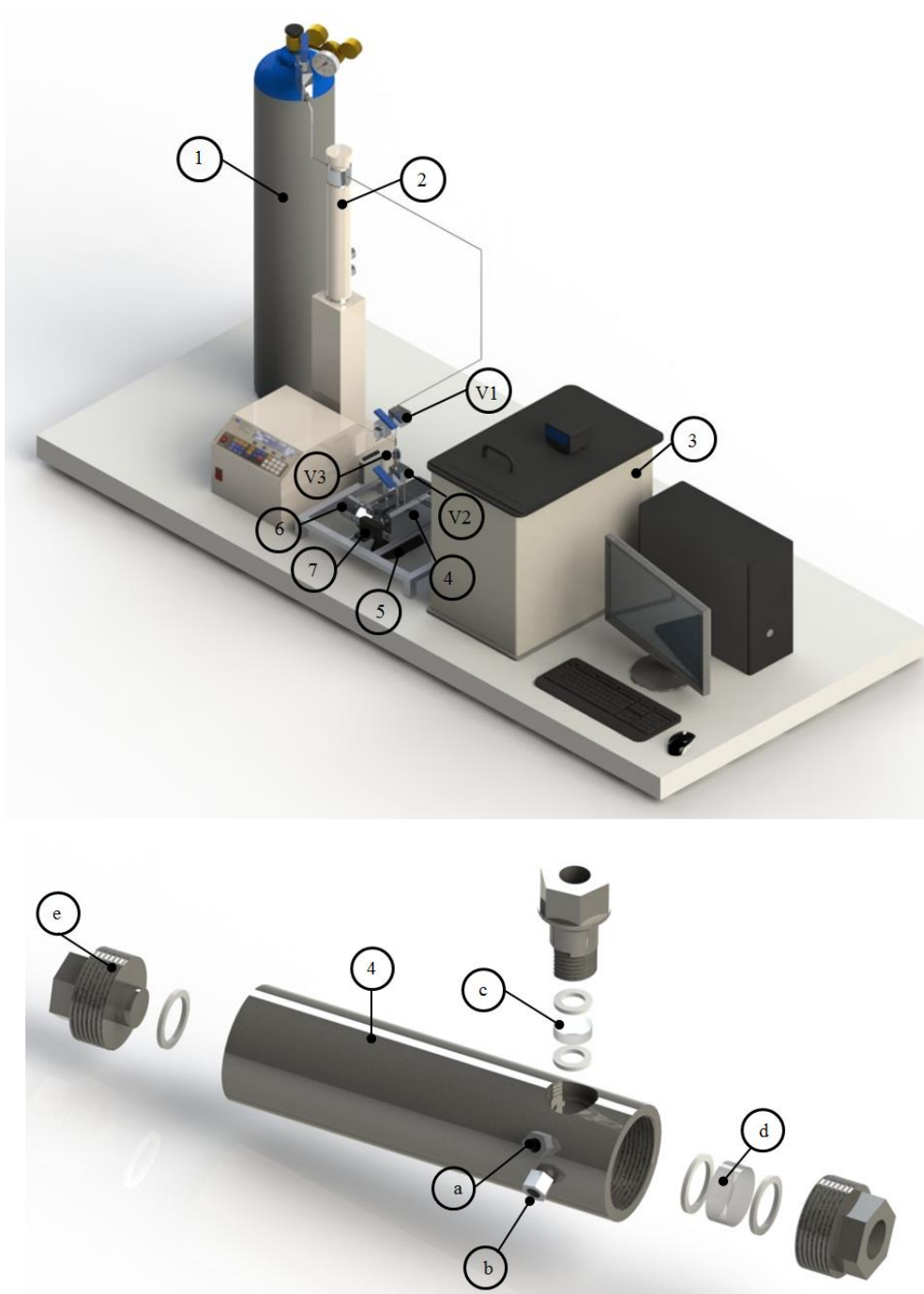


Figura 4.1 - Esquema simplificado do aparato experimental utilizado: (1) cilindro de CO₂, (2) bomba seringa, (3) banho termostático, (4) célula de equilíbrio, (5) agitador magnético, (6) iluminação, (7) aquisição de imagens, (V1, V2 e V3) válvulas de controle, (a) conexão do sensor de temperatura, (b) conexão de alimentação, (c) e (d) janelas de safira e (e) plugue traseiro.

Ainda da Figura 4.1:

- V1 é a válvula de esfera (HIP 15-11AF2), que permite o fluxo do gás da bomba de seringa para o módulo de equilíbrio de fases. Essa válvula é empregada para isolar a unidade da bomba de alta pressão durante a montagem e desmontagem da célula de equilíbrio, evitando desta forma perda de gás.
- V2 é a válvula de alimentação, do tipo agulha (HIP 15-AF1), que permite a alimentação da célula, com abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem do fluxo de gás.
- V3 é a válvula de descarga, do tipo agulha (HIP 15-AF1), usada para descarga do sistema e despressurização da célula.
- O agitador magnético (5) tem como função facilitar o alcance do equilíbrio.
- A iluminação lateral (6) foi realizada com uma lâmpada LED, posicionada na janela lateral da célula de equilíbrio, para iluminar o interior da célula e proporcionar a visualização das transições de fases, que são registradas através de uma câmera digital de alta resolução (7) (Logitech C920).

A Figura 4.2 mostra uma imagem do aparato experimental onde foram realizados os experimentos.

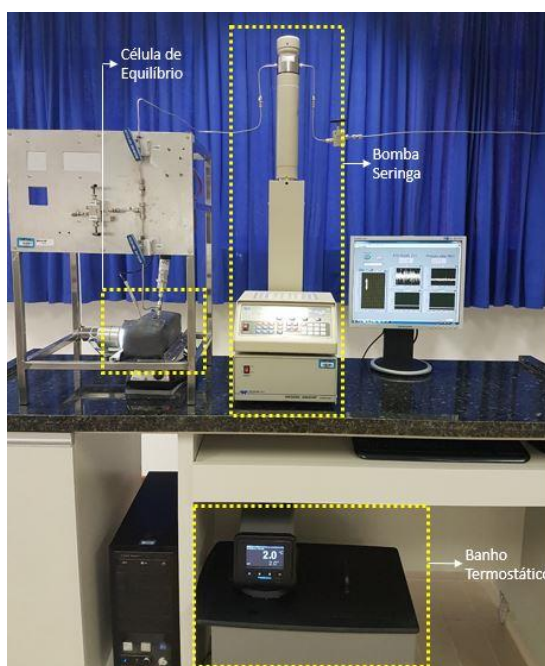


Figura 4.2 - Imagem da bancada experimental (NUEM/UTFPR).

4.2.2 Variáveis Mensuradas

4.2.2.1 Temperatura

Os dados experimentais de temperatura foram mensurados através de um termoresistor de imersão do tipo PT100 (Salvi). O sensor foi calibrado (K&L) para a faixa de leitura de 223,15 a 623,15 K. A incerteza de calibração não ultrapassou o valor de 0,17 K (95% de nível de confiança).

4.2.2.2 Pressão

A pressão foi medida através de um transdutor de pressão manométrica (S-11 WIKA). O transdutor possui faixa de medição de 0 a 400 bar. A incerteza oriunda da calibração é de 0,30% (95% de nível de confiança).

4.2.2.3 Concentração

As concentrações das soluções contendo diferentes teores de inibidores foram calculadas através da quantidade de massa, de água e inibidor, utilizando uma balança analítica com precisão de 1 mg (95% de nível de confiança).

As incertezas expandidas de temperatura, pressão e concentração são apresentadas no Apêndice A.

4.2.3 Procedimento

O procedimento experimental foi dividido em quatro etapas, considerando desde a limpeza e montagem da célula até a formação e dissociação de hidratos. Esta divisão é observada conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.3.

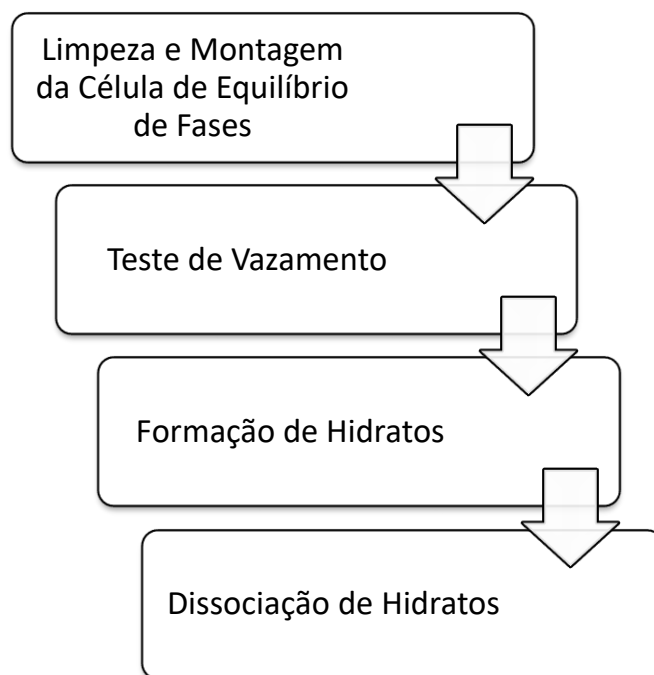


Figura 4.3 - Fluxograma do procedimento experimental.

4.2.3.1 Limpeza e Montagem da célula

Inicialmente o sistema desmontado é higienizado e seco com ar comprimido, de modo a evitar acúmulo de impurezas. O aparato é montado e, com uma seringa, insere-se 12 mL (0,55 mol) de solução aquosa para dentro da célula de equilíbrio. Este valor foi adotado para atender a proporção de moléculas de água e dióxido de carbono de acordo com o número de hidratação, visando garantir a formação de hidratos. Na sequência, injeta-se dióxido de carbono a 3 bar no interior da célula com a válvula V3 levemente aberta por alguns segundos, visando eliminar a presença de gases atmosféricos no interior da mesma (purga). Essa injeção de gás a baixa pressão visa não arrastar os componentes voláteis da fase líquida.

4.2.3.2 Teste de Vazamento

Após a montagem do aparato experimental, a célula de equilíbrio de fases é carregada com dióxido de carbono a 50 bar (volume necessário para inserir 0,22 mol), à temperatura ambiente, e assim mantida por 8 horas, para verificar

se há algum vazamento. Se, ao longo do tempo, a pressão permanece constante, não há vazamentos e pode-se passar à próxima etapa do procedimento. Caso haja vazamentos, estes devem ser eliminados.

4.2.3.3 Medidas de pontos de equilíbrio de hidratos (L_{H_2O} -H-V)

Os experimentos iniciam-se com o ajuste da temperatura no banho termostático para que a temperatura da célula permaneça na temperatura de trabalho desejada.

Aciona-se a bomba seringa para a pressurização do sistema, para a pressão estimada à temperatura de trabalho, dentro da região de formação de hidratos, como ilustra a Figura 4.4.

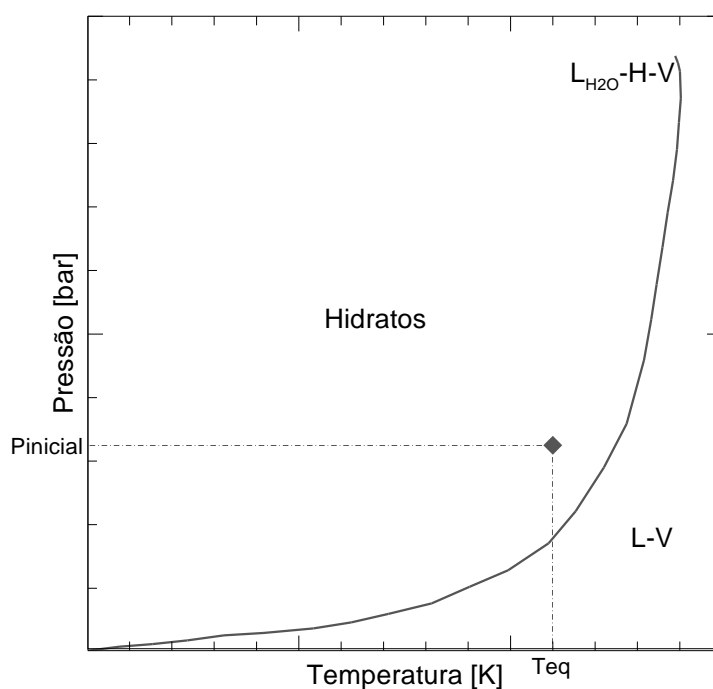


Figura 4.4 - Início do experimento: Pressão inicial acima da curva de equilíbrio.

Aguarda-se a observação visual da formação de hidratos e a confirmação se dá observando graficamente uma queda de pressão devido ao consumo de gás. O período referente à queda de pressão é o período de crescimento do

hidrato. Com a estabilização do crescimento, inicia-se a etapa de dissociação, com a variação em rampa do volume do sistema através do movimento do pistão da bomba de seringa em fluxo constante (como mostra a Figura 4.5). A cada 0,5 bar de variação de pressão, cessa-se a variação de volume da bomba e avalia-se graficamente o comportamento da pressão até que seja obtida a completa dissociação do hidrato, observada visualmente.

A aquisição de cada ponto experimental levou entre 4 a 14 dias, dependendo do teor de inibidor utilizado (menores tempos para menores teores) e do efeito memória da água no sistema que diminui o tempo de nucleação em formações sequenciais – após a primeira dissociação de hidratos, permanecem estruturas residuais no sistema, na forma de arranjos poliédricos menores do que um núcleo crítico, com cadeias de hidrato parcialmente formadas.

Evidências macroscópicas da existência destas estruturas residuais, através da medida da viscosidade aparente de solução após formação e dissociação de hidratos, foram verificadas por Sloan e Koh (2008).

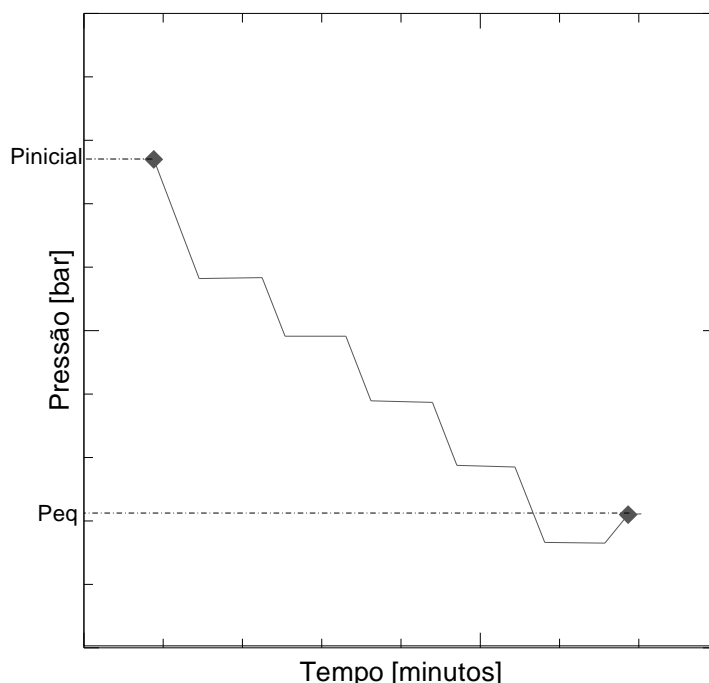


Figura 4.5 - Procedimento de variação do volume para a dissociação do hidrato.

Os dados de equilíbrio foram obtidos para as temperaturas (K) da grade de testes, como mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Grade de testes

Sistema	Teor de Inibidor (%)			
	0	5	10	15
Água + Etanol	275,65	275,65	274,65	273,65
	277,65	277,65	275,65	274,65
	279,65	278,65	277,65	275,65
	281,65	279,65	278,65	276,65
				277,65
Água + NaCl	0	5	10	15
	275,65	273,65	273,65	272,15
	277,65	275,15	274,65	272,65
	279,65	276,15	275,65	273,15
	281,65	277,15	276,65	273,65
	279,65	277,65	274,15	

4.2.3.4 Comparação com Softwares Comerciais

Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram comparados com os *softwares* CSMGem (versão 1.10/2007), desenvolvido pelo Colorado School of Mines, e Multiflash (4.4.13), desenvolvido pela InfoChem/KBC Advanced Technologies.

Os modelos termodinâmicos utilizados por estes softwares diferem entre si, geralmente no cálculo do potencial químico das fases aquosa e fase vapor, no impacto dos inibidores e na equação de estado para cálculo de fugacidades de cada componente em cada fase. Estes detalhes, para cada um dos softwares utilizados neste trabalho, podem ser vistos no Apêndice B.

Foram avaliados os desvios médios absolutos (DMA) entre os resultados de pressão de equilíbrio experimentais obtidos neste trabalho e os resultados obtidos através dos simuladores para condições equivalentes de temperatura em cada caso.

O desvio médio absoluto é dado por:

$$DMA = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}}}{p_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3)$$

onde n é o número de pontos, p_i^{exp} é o valor da pressão experimental e p_i^{cal} é a pressão calculada pelo simulador.

Este capítulo apresentou o aparato e o procedimento experimental utilizados para adquirir dados experimentais de equilíbrio de fases de hidratos na presença de inibidores termodinâmicos. Com as informações adquiridas na célula de equilíbrio, foi feito um estudo estatístico dos erros, bem como a comparação com dados de predição de softwares comerciais e ainda o estudo do poder de inibição de cada um dos sistemas avaliados.

5 RESULTADOS

Para determinar as condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono, com e sem a presença de inibidores, foram realizados experimentos através da metodologia estática-sintética, procedimento isotérmico em uma célula de volume variável. Diferentes concentrações de inibidores foram utilizadas para investigar o efeito de deslocamento da curva de equilíbrio de fases. Os inibidores utilizados foram etanol e cloreto de sódio. O etanol é um inibidor termodinâmico de grande produção no Brasil e facilmente aproveitado pela indústria de petróleo e gás, já o cloreto de sódio é um sal encontrado em grandes concentrações na água produzida juntamente com o petróleo (Clark e Bishnoi, 2004).

O presente trabalho busca ainda estabelecer uma comparação do poder de inibição, e suas similaridades, entre os diferentes teores de inibidores utilizados. Esta informação é importante pois a indústria normalmente utiliza inibidores em quantidades muito superiores à necessária.

Como mencionado no Capítulo 1, a base de dados de equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas de etanol é limitada e obtida, na maioria das vezes, através do procedimento isocórico. Por isso, este estudo visa contribuir para o conhecimento do comportamento de fases nestes sistemas.

Com a finalidade de verificar a consistência dos dados obtidos, a seção 5.1 mostra os resultados experimentais obtidos neste trabalho para dióxido de carbono puro, comparados com dados da literatura. A Seção 5.2 apresenta a análise dos resultados experimentais com inibidores através da equação de Clausius-Clapeyron (Smith et al. 2001), que mostra as pressões de dissociação na forma semi-logarítmica em relação às temperaturas absolutas para cada concentração para a dissociação de hidratos (Sloan e Koh, 2008). A seção 5.3 apresenta as observações visuais dos equilíbrios durante as etapas de formação/dissociação de hidratos. A seção 5.4 avalia a eficácia de inibição entre os inibidores utilizados neste trabalho. Finalmente, a seção 5.5 compara os

dados experimentais obtidos com softwares comerciais de predição de hidratos (CSMGem e Multiflash).

5.1 EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO PURO (L_{H2O}-H-V)

Foram obtidos dados experimentais para dióxido de carbono puro em água. Como forma de avaliar o procedimento experimental desenvolvido, os dados obtidos foram comparados com os publicados por Deaton e Frost (1946); Larson (1955); Robinson et al. (1971); Wendland et al. (1999) e Fan et al. (2000). Os pontos experimentais deste trabalho e da literatura encontram-se na Tabela 5.1 e na Figura 5.1.

Tabela 5.1 - Condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em sistemas de água pura.

Presente trabalho		Deaton and Frost (1946)		Larson (1955)	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
275,65	16,5	275,4	16,13	278,8	24,48
277,65	20,9	277,6	20,82	279,8	27,30
279,65	26,9	279,8	27,58	281,1	32,82
281,65	35,0	280,9	32,13	283,2	45,02
Robinson et al. (1971)		Wendland et al. (1999)		Fan et al. (2000)	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
273,93	13,79	271,14	10,26	274,7	15,00
275,21	15,58	273,93	13,65	277,5	20,30
278,96	24,20	278,17	22,65	279,7	27,80
282,04	38,40	282,16	38,50	-	-
283,32	44,68	283,12	44,84	-	-

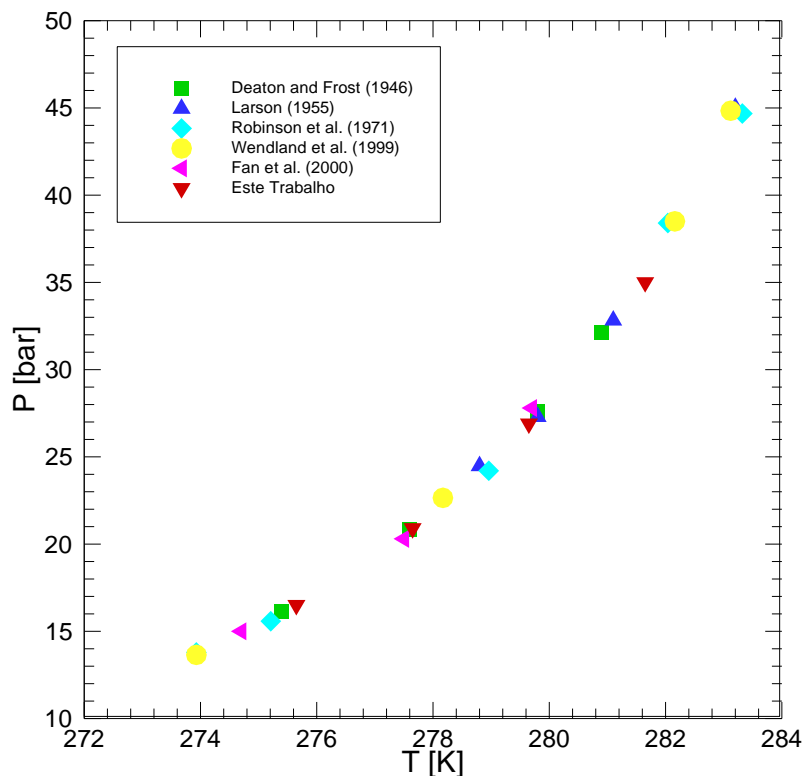


Figura 5.1 - Equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono em água pura (L_{H2O}-H-V). Comparação com dados da literatura.

Os dados experimentais obtidos neste trabalho mostraram-se concordantes com os dados da literatura nas faixas de pressão e temperatura avaliadas, demonstrando a consistência do procedimento isotérmico.

Através da regra de fases de Gibbs, discutida na seção 2.2, um sistema de dois componentes, como dióxido de carbono e água, pode ser representado num digrama pressão-temperatura, como o exibido na Figura 5.1. Nesse diagrama, os pontos representam um equilíbrio de três fases: água líquida-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V). Ou seja, todos os pontos estão abaixo do ponto quádruplo superior (Q₂).

5.2 EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO NA PRESENÇA DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS (L_{H2O}-H-V)

Os dados apresentados a seguir mostram que a adição de etanol e cloreto de sódio dificulta a formação de hidratos de dióxido de carbono, necessitando de uma maior força motriz (pressão) para a ocorrência e que o efeito de inibição é dependente da concentração.

As condições de dissociação de hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas de etanol e cloreto de sódio foram medidas em diferentes concentrações para cada inibidor. A faixa de temperatura avaliada foi de 272,15 K a 279,65 K e a pressão variou entre, aproximadamente, 12 bar e 51 bar.

As maiores incertezas (detalhes no Apêndice A) são da ordem de 0,21 K e 0,30 bar. Os pontos experimentais são apresentados na Tabela 5.2 e na Tabela 5.3, para etanol e cloreto de sódio como inibidores, respectivamente.

Para investigar o efeito da concentração de etanol e de cloreto de sódio sobre a dissociação de hidratos de dióxido de carbono, curvas de pressão em função da temperatura são representadas na Figura 5.2. As concentrações de etanol variaram de 5 a 15% (teor mássico) e as de cloreto de sódio variaram de 5 a 15% (teor mássico). Para avaliar os efeitos de inibição dos sistemas utilizados, os conjuntos de dados foram comparados com dados de equilíbrio de dióxido de carbono em água pura.

Tabela 5.2 - Condições de equilíbrio L_{H2O}-H-V para hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas de etanol.

Etanol 5%		Etanol 10%		Etanol 15%	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
275,65	19,0	274,65	21,1	273,65	21,8
277,65	24,4	275,65	22,3	274,65	24,7
278,65	27,5	277,65	29,6	275,65	27,9
279,65	34,3	278,65	35,9	276,65	31,8
				277,65	36,9

Tabela 5.3 - Condições de equilíbrio L_{H_2O} -H-V para hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas de cloreto de sódio.

Cloreto de Sódio 5%		Cloreto de Sódio 10%		Cloreto de Sódio 15%	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
273,15	14,63	273,15	20,16	272,15	27,51
273,65	15,39	273,65	21,87	272,65	30,11
275,15	18,25	274,65	25,01	273,15	31,94
276,15	22,47	275,65	29,12	273,65	35,79
277,15	27,12	276,65	33,95	274,15	51,13
279,65	32,68	277,65	39,19		

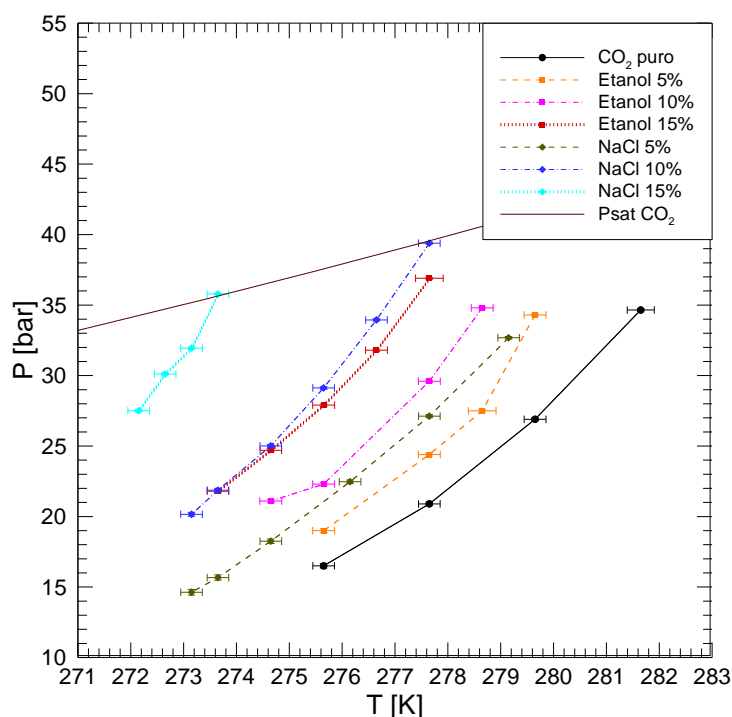


Figura 5.2 - Curvas de equilíbrio de fases (L_{H_2O} -H-V) de hidratos de CO_2 em sistemas contendo diferentes teores de etanol e cloreto de sódio.

A Figura 5.2 mostra que, para um mesmo inibidor, à medida que se aumenta a concentração, a pressão de dissociação do hidrato aumenta para uma mesma temperatura.

Sabe-se que nos álcoois os grupos hidroxila realizam pontes de hidrogênio com as moléculas de água e a cadeia hidrocarbônica tende a organizar a água em redes de solvatação. Estes efeitos aumentam a solubilidade do dióxido de carbono em água e exigem uma maior força motriz para que ocorra a formação de hidratos (Sloan e Koh, 2008).

Os sais ionizam-se em soluções aquosas e os íons interagem com as moléculas de água através de ligações dipolo (Coulomb). A ligação de Coulomb é forte e faz com que as moléculas de água se agrupem em torno dos íons, isso minimiza a disponibilidade da água para o arranjo em cavidades na formação de hidratos. Desta forma, à medida que se aumenta a concentração de espécies químicas (hidroxilas ou íons) em solução, aumenta-se o efeito de inibição sobre o sistema (Sloan e Koh, 2008). Ainda, pode-se destacar que a presença de íons causa o efeito de “*salting-out*”, o que faz com que seja necessário um maior subresfriamento para que seja possível a formação de hidratos (Sloan e Koh, 2008).

Estes efeitos podem ser avaliados através da entalpia de dissociação, estimada indiretamente pela aplicação da equação de Clausius-Clapeyron, Equação (4) (Forcrand (1902) *apud* Sloan e Koh, 2008). A entalpia de dissociação é uma propriedade física importante no estudo de equilíbrio de hidratos, pois revela a quantidade de energia necessária para a formação do composto cristalino. Através da sua relação aos dados de equilíbrio entre as fases L_{H_2O} -H-V também é possível mostrar como o ΔH se relaciona com propriedades microscópicas, já que a partir dela é possível calcular o número de hidratação do hidrato formado. O método indireto considera o equilíbrio entre o gás, a quantidade de água e hidrato, obtendo a entalpia de dissociação através do $\ln P$ versus $1/T$ para os dados do equilíbrio trifásico L_{H_2O} -H-V.

A equação de Clausius-Clapeyron (Smith et al. 2001) é dada por:

$$\frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{ZR} \quad (4)$$

onde, ΔH é a variação da entalpia de dissociação do hidrato, Z é o fator de compressibilidade e R é a constante universal dos gases. Neste trabalho, o fator de compressibilidade foi calculado através do método de Barrie (2005).

Buscando-se avaliar os dados experimentais obtidos neste trabalho, são apresentadas as Figura 5.3 e Figura 5.4, contra os resultados já reportados na literatura (Englezos et al. (1988), Adisasmito et al. (1992), Dholabhai et al. (1993),

Sabil et al. (2009), Mohammadi et al. (2008), Maekawa et al. (2010) e Makiya et al. (2010)), na forma da Equação de Clapeyron.

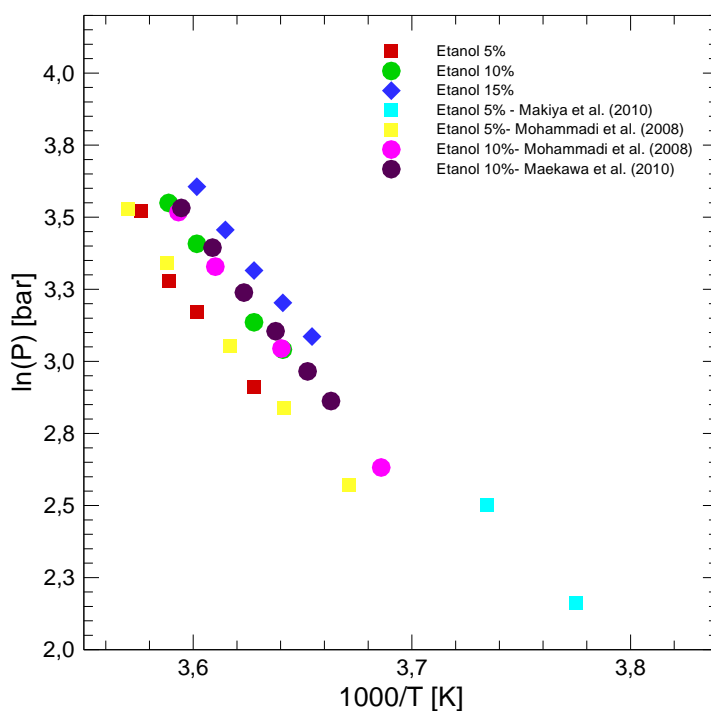


Figura 5.3 - Curva de equilíbrio de hidratos na presença de etanol representada através da Equação de Clausius-Clapeyron.

De Roo et al. (1983) sugeriram que a entalpia de dissociação do hidrato é dependente do número de moléculas de inibidor em solução. Além disso, como já discutido anteriormente nesta seção, os inibidores atuam sobre a atividade da água, afetando tanto seu ponto de congelamento (tratado na seção 5.3.1) quanto na variação do grau de estabilidade dos hidratos (Elwood Madden et al., 2007). Como consequência, a entalpia de dissociação do hidrato também varia.

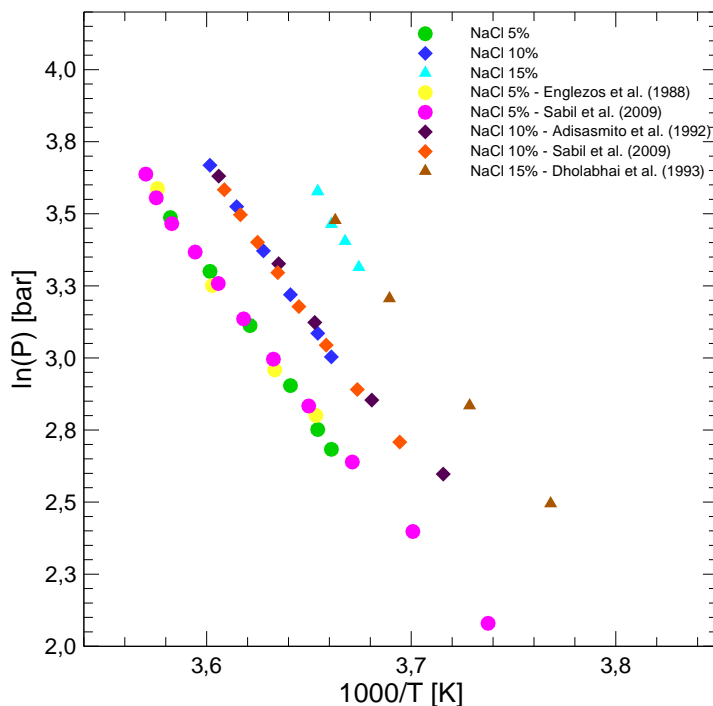


Figura 5.4 - Curva de equilíbrio de hidratos na presença de cloreto de sódio representada através da Equação de Clausius-Clapeyron.

Uma vez que o fator de compressibilidade do dióxido de carbono é dependente da temperatura e da pressão, e estes valores são variáveis na série de dados experimentais, os valores de ΔH calculados também variam ao longo da série de dados. Portanto, para que este método para a estimativa da entalpia de dissociação do hidrato seja confiável, deve ser utilizado para um fator de compressibilidade pouco variável. O cálculo do ΔH foi feito para os pontos experimentais de equilíbrio de fases L_{H_2O} -H-V na presença de diferentes concentrações de etanol e cloreto de sódio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.4 e na Tabela 5.5 e ainda, nas Figura 5.5 e Figura 5.6.

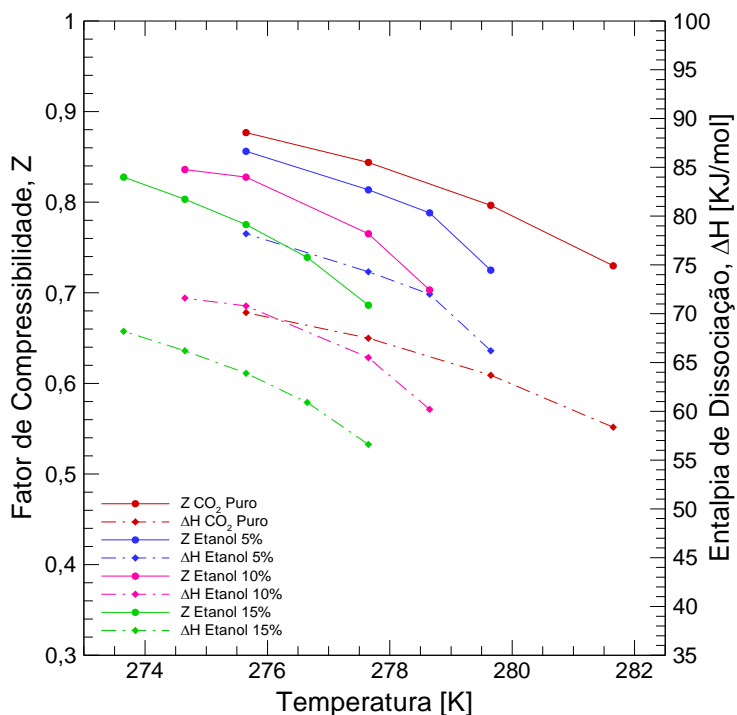


Figura 5.5 - Fator de compressibilidade e entalpia de dissociação para hidratos na presença de etanol.

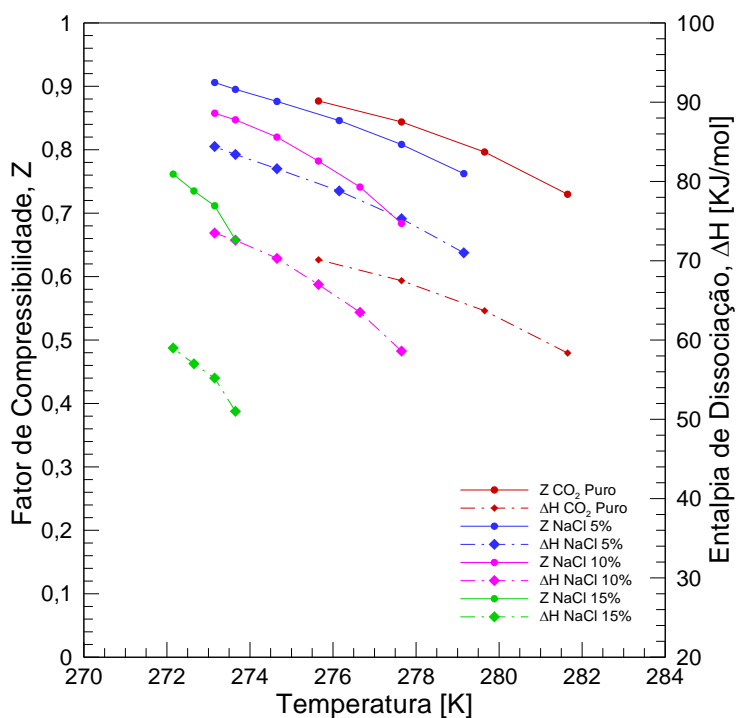


Figura 5.6 - Fator de compressibilidade e entalpia de dissociação para hidratos na presença de cloreto de sódio.

Tabela 5.4 - Entalpia de dissociação de hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol.

CO ₂ Puro				Etanol 5%				Etanol 10%				Etanol 15%			
T [K]	P [bar]	Z	ΔH [KJ/mol]	T [K]	P [bar]	Z	ΔH [KJ/mol]	T [K]	P [bar]	Z	ΔH [KJ/mol]	T [K]	P [bar]	Z	ΔH [KJ/mol]
275,65	16,5	0,88	70,1	275,65	19,0	0,86	78,2	274,65	21,1	0,84	71,6	273,65	21,8	0,83	68,2
277,65	20,9	0,84	67,5	277,65	24,4	0,81	74,3	275,65	22,3	0,83	70,8	274,65	24,7	0,80	66,2
279,65	26,9	0,80	63,7	278,65	27,5	0,78	72,0	277,65	29,6	0,76	65,5	275,65	27,9	0,78	63,9
281,65	34,7	0,73	58,4	279,65	34,3	0,72	66,2	278,65	35,9	0,70	60,2	276,65	31,8	0,74	60,9
												277,65	36,9	0,69	56,6

Tabela 5.5 - Entalpia de dissociação de hidratos de dióxido de carbono na presença de cloreto de sódio.

NaCl 5%				NaCl 10%				NaCl 15%			
T [K]	P [bar]	Z	ΔH [KJ/mol]	T [K]	P [bar]	Z	ΔH [KJ/mol]	T [K]	P [bar]	Z	ΔH [KJ/mol]
273,15	12,5	0,91	84,4	273,15	18,3	0,86	73,5	272,15	28,1	0,76	59,0
273,65	13,9	0,90	83,4	273,65	19,6	0,85	72,6	272,65	30,7	0,74	57,0
275,15	16,1	0,88	81,6	274,65	22,9	0,82	70,3	273,15	32,9	0,71	55,2
276,15	20,3	0,85	78,8	275,65	27,2	0,78	67,0	273,65	37,3	0,66	51,0
277,15	25	0,81	75,3	276,65	31,6	0,74	63,5				
279,15	30,4	0,76	71,0	277,65	37,1	0,68	58,6				

Pelos resultados apresentados pela Tabela 5.4 e Tabela 5.5, observa-se uma queda no valor da entalpia de dissociação em função do aumento da temperatura. Estes resultados são coerentes, devido ao fato da pressão de vapor ser maior para temperaturas mais elevadas. Ainda, mostram que o valor de entalpia de dissociação é reduzido, conforme o aumento da concentração de inibidor, tanto alcoólico quanto salino, de modo que, pela formação se tratar de um processo exotérmico, maiores forças motrizes são necessárias para a formação. É possível notar um aumento significativo na entalpia de dissociação (cerca de 10 kJ/mol) em cada faixa de temperatura analisada.

O ponto de maior temperatura para o sistema NaCl 15%, apresenta um valor muito baixo de entalpia. Isso pode ser justificado pela presença significativa da fase condensada de dióxido de carbono ($L_{H_2O-L_{CO_2-H-V}}$). Como apontado por Sloan e Fleyfel (1992), a equação de Clausius-Clapeyron é válida com as seguintes restrições: a ocupação das cavidades não deve variar apreciavelmente, o volume da fase condensada deve ser insignificante em relação ao volume do gás e a composição do gás deve ser constante.

5.3 FORMAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DOS HIDRATOS

A presença de inibidores termodinâmicos altera a velocidade dos processos de formação e dissociação, de tal forma que se pode realizar a avaliação do tempo de experimento para cada um dos sistemas contendo inibidores através da comparação entre o instante do início do experimento (L_{H_2O-V}) e o instante final da dissociação dos hidratos, no equilíbrio L_{H_2O-V} .

A Tabela 5.6 mostra um valor médio, calculado entre todas as temperaturas experimentais, da variação dos parâmetros tempo de indução e tempo experimental para a formação de hidratos de água pura ou na presença de inibidores nas diferentes concentrações avaliadas.

Tabela 5.6 - Tempos de Indução para as diferentes concentrações de inibidores utilizadas.

Sistema	Fração Mássica	$\Delta t_{\text{indução}} \text{ (h)}$	$\Delta t_{\text{experimental}} \text{ (h)}$
CO ₂ + H ₂ O	0	2	20
CO ₂ + H ₂ O + EtOH	0,05	4	50
	0,10	7	80
	0,15	10	120
CO ₂ + H ₂ O + NaCl	0,05	24	160
	0,10	36	180
	0,15	48	200

É importante ressaltar que a variação do tempo experimental reflete a termodinâmica de formação. Os sistemas contendo etanol elevam a solubilidade do dióxido de carbono e os sistemas contendo cloreto de sódio sofrem o efeito de “*salting out*”, de forma que a entropia do sistema é aumentada e um maior tempo de indução é requerido, a fim de minimizar esta variação.

Com relação à abordagem visual dos pontos de transição e fases, a Figura 5.7 ilustra as observações visuais obtidas através do procedimento experimental isotérmico para a obtenção do equilíbrio L_{H2O}-H-V. A Figura 5.7 (a) mostra um sistema L_{H2O}-V, no início do experimento. A Figura 5.7 (b) mostra o sistema L_{H2O}-H-V, em sub-resfriamento, dela observa-se o turvamento do sistema líquido-valor e o início do crescimento da frente de hidratos em direção à fase líquida. A Figura 5.7 (c) mostra o sistema L_{H2O}-H-V após o crescimento, com a fase sólida bem estabelecida e a Figura 5.7 (d) mostra o sistema já dissociado.

Com a finalidade de diferenciar as observações visuais nas etapas de equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono e hidratos de hidrocarbonetos, a Figura 5.8 mostra as observações visuais realizadas por Kakitani (2014), que realizou experimentos de formação de hidratos de metano, no mesmo aparato experimental utilizado neste trabalho, porém através da metodologia isocórica.

Da Figura 5.8, em (a) observa-se o início do experimento, um sistema L_{H2O}-V; (b) é o início da formação de hidratos na interface L-V; (c) é o crescimento após cerca de 25 minutos; (d) mostra o início da dissociação, realizada através do aumento gradual da temperatura do sistema; e (e) o sistema completamente dissociado.

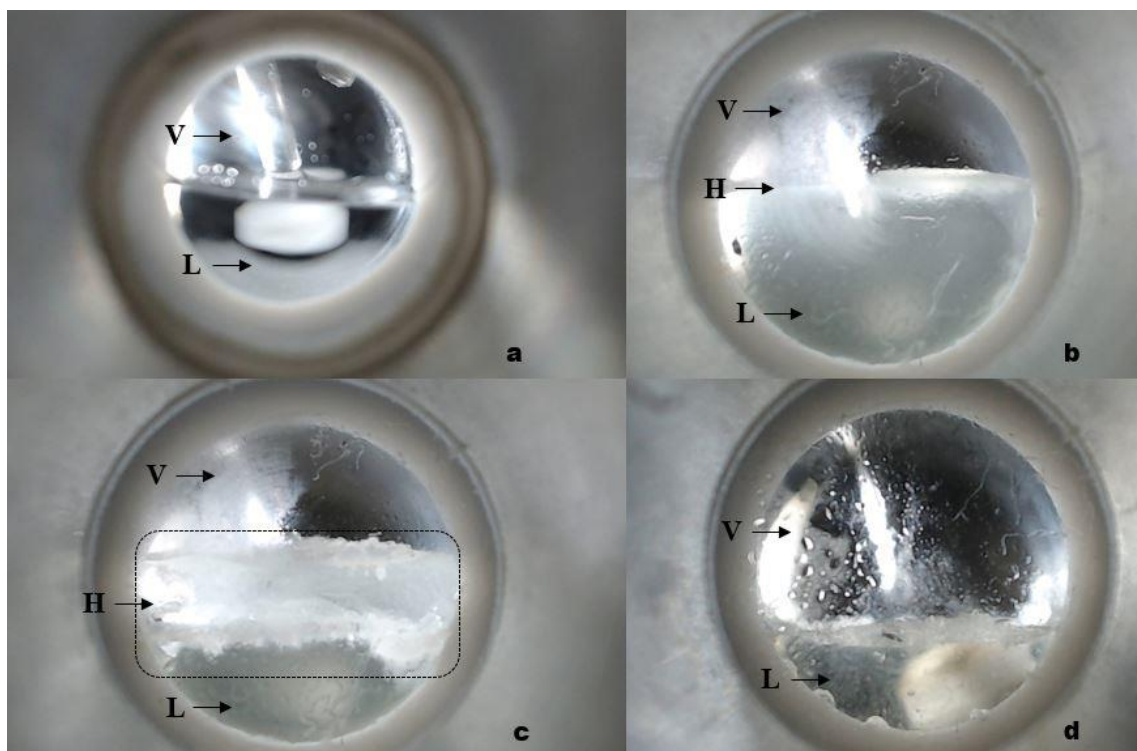


Figura 5.7 - Observações visuais durante as etapas de formação e dissociação de hidratos de dióxido de carbono, através do procedimento isotérmico.

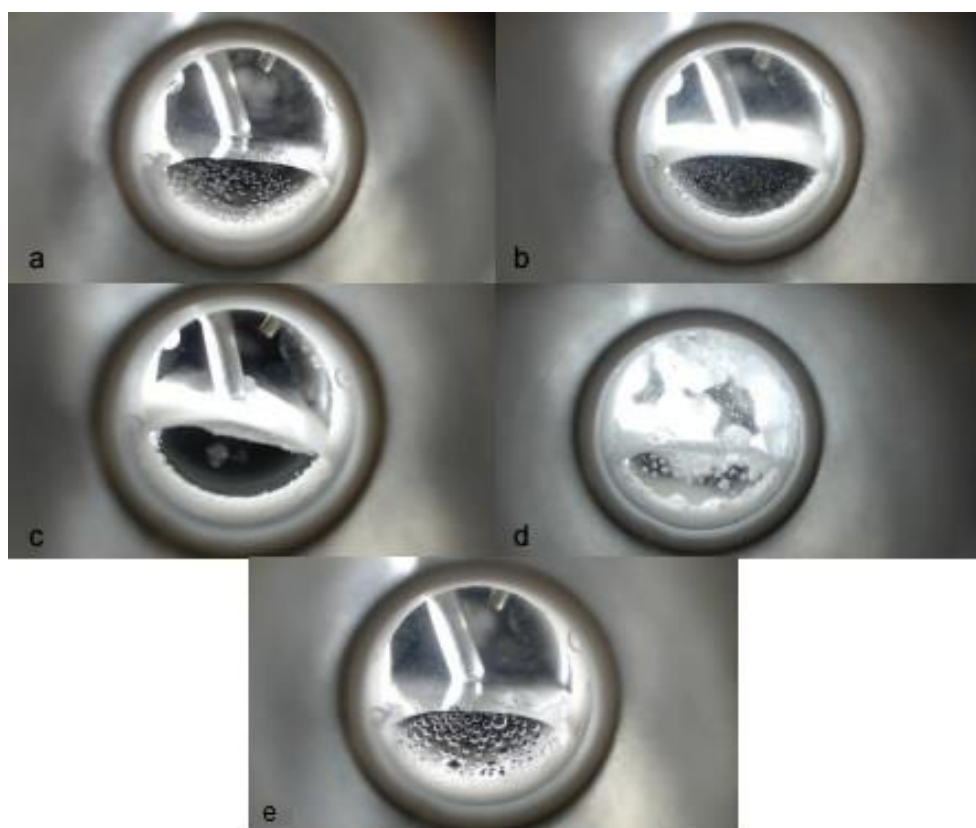


Figura 5.8 - Etapas do processo de formação e dissociação de hidratos de metano através do procedimento isocórico.
 Fonte: Kakitani, (2014).

No presente trabalho, pôde ser observado experimentalmente que em sistemas homogêneos $L_{H_2O}-V$, hidratos de dióxido de carbono se formam em todo o volume de líquido, solidificando-se a fase aquosa, inicialmente em um sistema particulado e após algumas horas, completamente sólido. Esse padrão difere do padrão de formação de hidratos de metano (formam-se na interface $L_{H_2O}-V$) devido à baixa solubilidade, não há moléculas de gás solúveis na fase líquida suficientes para que ocorra formação em todo o volume. É sabido que hidrocarbonetos leves (como o metano) apresentam menos solubilidade em água que o dióxido de carbono.

Nos experimentos de formação de hidratos de dióxido de carbono, também foi observado o crescimento de hidratos a partir da interface, em direção às paredes da célula (Figura 5.9).

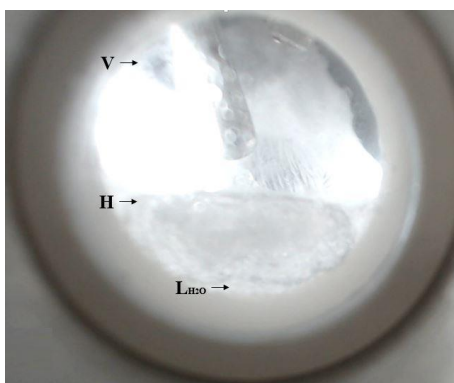


Figura 5.9 - Observação do crescimento de hidratos de dióxido de carbono em direção à parede da célula de equilíbrio.

Sloan e Koh (2008) propuseram um modelo conceitual para o crescimento de hidratos, a nível molecular, sequencialmente baseado em três fatores: cinética de formação, transferência de massa e transferência de calor. Uma vez que a cinética do processo é pouco limitante, a agitação ineficiente do sistema minimiza a taxa de difusão de gás pelos poros do hidrato, limitando a transferência de massa. De tal forma, a formação passa a ser controlada pela taxa de transferência de calor, que vinculada à elevada solubilidade do dióxido de carbono em água, resulta na formação de hidratos ao longo da fase aquosa. A baixa solubilidade do hidrocarboneto em água, favorece a formação de

hidratos, através da transferência de calor como mecanismo dominante, na fase vapor do sistema.

5.3.1 Hidratos ou Gelo?

Um importante questionamento a ser realizado ao observar as imagens apresentadas na seção anterior seria: como garantir que a observação da fase sólida se refere a hidratos, e não a fase gelo, quando as temperaturas dos testes se aproximam ou são inferiores a 273,15 K.

Para responder esta questão, é necessário dividir os resultados experimentais em dois grupos: 1 – Temperaturas acima de 273,15 K e 2– Temperaturas próximas e abaixo de 273,15 K. Para o grupo 1, não há dúvidas quanto à ausência da fase gelo, pois o ponto de congelamento da água pura não foi atingido, de modo que as observações visuais se referem a hidratos.

Já para o grupo 2 (temperaturas próximas e abaixo do ponto de congelamento da água pura), é necessário aplicar os conceitos de depressão do ponto de congelamento pela ação do inibidor.

Sabendo que o grupo 2 é formado por dados experimentais de soluções aquosas de cloreto de sódio, a Tabela 5.7 compara os valores experimentais de menor temperatura de equilíbrio L_{H_2O} -H-V com os dados de depressão do ponto de congelamento oriundos do CRC Handbook of Chemistry and Physics (2003-2004).

Tabela 5.7 - Depressão da temperatura de congelamento da água na presença de cloreto de sódio.

Fração mássica de Cloreto de Sódio	ΔT (K)	Temperaturas de Equilíbrio L_{H_2O} -H-V (K)	Temperatura de Congelamento (K)
0,05	3,05	273,15	270,10
0,10	6,56	273,15	266,59
0,15	9,91	272,15	263,24

Analisando os dados apresentados na Tabela 5.7, pode-se concluir que a temperatura de congelamento das soluções aquosas não foi atingida em nenhum dos equilíbrios, e por conta disso a fase sólida observada corresponde à fase hidrato.

5.4 AVALIAÇÃO DO PODER DE INIBIÇÃO DOS DIFERENTES TEORES DE ETANOL E CLORETO DE SÓDIO

Sabe-se que a região de estabilidade dos hidratos é diminuída na presença de inibidores. Este fato se dá pelas distintas forças de inibição na formação de hidratos para cada composto. Sendo assim, um dos objetivos deste trabalho foi avaliar o poder de inibição do etanol e do cloreto de sódio sobre a formação de hidratos. Para isso, foram avaliados os dados experimentais de equilíbrio de hidratos, na presença de diferentes teores dos inibidores, à pressão constante, como mostram as Figura 5.10 e Figura 5.11.

O poder de inibição de um composto, na zona de estabilidade de hidratos, foi medido através do decréscimo de temperatura (à pressão constante) causado pelo sal ou pelo álcool para a ocorrência da formação de hidratos. De tal forma, quanto maior o poder de inibição de um composto, menor será a temperatura de equilíbrio do hidrato.

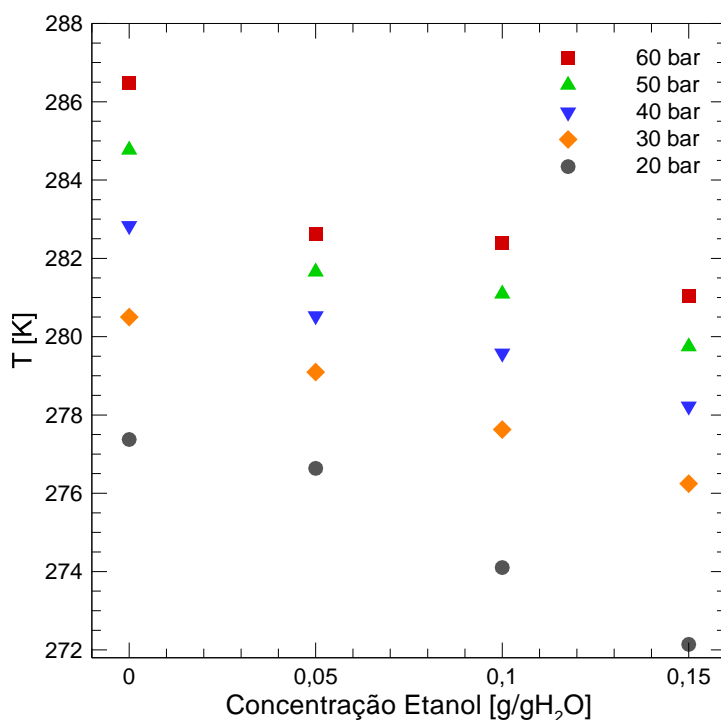


Figura 5.10 - Isóbaras de equilíbrio L_{H2O}-H-V para as diferentes concentrações de etanol.

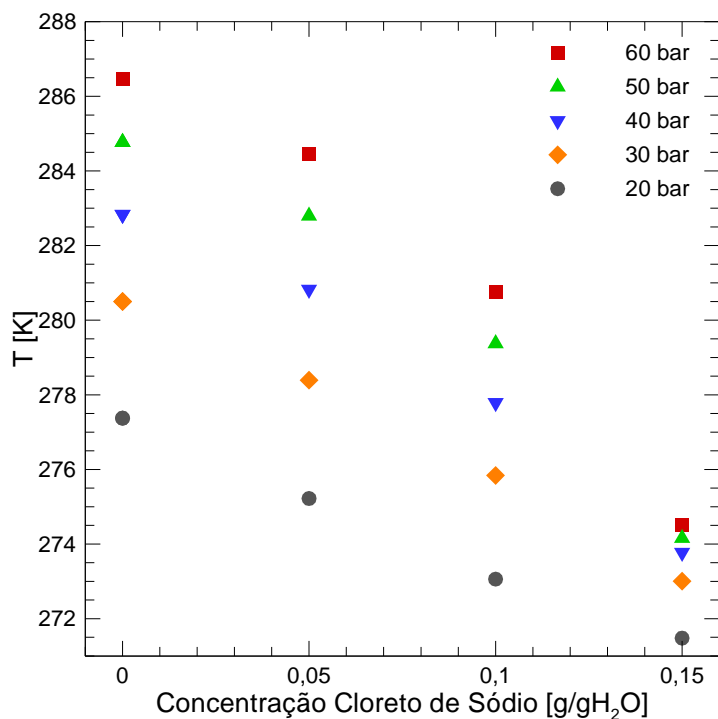


Figura 5.11 - Isóbaras de equilíbrio LH₂₀-H-V para as diferentes concentrações de cloreto de sódio.

Nas Figura 5.10 Figura 5.11 observa-se que à pressão constante, a temperatura de equilíbrio de hidrato de CO₂ diminui com o aumento da concentração de inibidor. Justifica-se este comportamento à minimização da atividade da água pela presença de etanol em solução e à ionização do sal em solução. Para o etanol, a água livre em solução liga-se à cadeia hidrocarbônica do etanol e agrupa o solvente. Para o cloreto de sódio, ocorre interação dipolo das moléculas de água via ligação de Coulomb com o íon. Esta ligação é mais forte que a ligação de hidrogênio do agrupamento em torno do CO₂, neste caso a água é mais atraída aos íons do que a água é atraída à estrutura do hidrato. Portanto, o efeito "salting out", pela adição de NaCl na água, reduz o coeficiente de atividade da água, e o efeito de agrupamento provoca uma diminuição na solubilidade de moléculas hóspedes em água (Sloan e Koh, 2008).

Na Figura 5.10 ainda é possível observar que o aumento da concentração de inibidor de 5% para 10%, numa mesma pressão, não altera significativamente a temperatura de equilíbrio, justifica-se este fato à baixa influência da pressão sobre a solubilidade do dióxido de carbono em soluções de etanol.

Ao avaliar a Figura 5.2, a comparação entre o poder de inibição do etanol e do cloreto de sódio não fica tão evidente, para um mesmo valor de concentração. Contudo, para os intervalos de pressão, temperatura e composição estudados, o cloreto de sódio mostrou uma maior diminuição da região de estabilidade de hidratos que o etanol para uma mesma concentração.

Os valores de decréscimo de temperatura calculados para todos os pontos analisados podem ser observados também na Tabela 5.8 para cinco valores de pressão (20, 30, 40, 50 e 60 bar).

Tabela 5.8 - Decréscimo da temperatura de equilíbrio na presença de inibidores.

Sistema	Fração mássica	ΔT (K)	ΔT (K)	ΔT (K)	ΔT (K)	ΔT (K)
		20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	60 bar
CO ₂ + H ₂ O + EtOH	0,05	0,735	1,405	2,301	3,115	3,857
	0,10	3,267	2,872	3,255	3,678	4,090
	0,15	5,229	4,253	4,607	5,025	5,439
CO ₂ + H ₂ O + NaCl	0,05	2,150	2,108	2,007	1,974	2,006
	0,10	4,310	4,661	5,044	5,393	5,715
	0,15	5,891	7,495	9,058	10,613	11,969

A fim de tornar mais evidente as comparações entre os diferentes inibidores, as Figura 5.12 (a), (b), (c), (d) e (e) foram obtidas através de regressões de tendências e plotadas. Os gráficos foram obtidos a partir dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (Figura 5.1), e mostram o decréscimo na temperatura de dissociação de hidratos (ΔT) em função da concentração de etanol e cloreto de sódio para as isóbaras avaliadas.

Para as concentrações de 5% de inibidor, uma avaliação mais minuciosa deve ser realizada. Para pressões de até 30 bar, o cloreto de sódio é um inibidor mais eficiente que o etanol (para todas as composições de inibidor), suprimindo a temperatura em 0,7 K acima da temperatura de inibição do etanol. Já para pressões acima de 40 bar, o etanol mostra-se um inibidor com maior poder de inibição, com decréscimos de temperatura de cerca de 1,85 K acima da temperatura de inibição do cloreto de sódio.

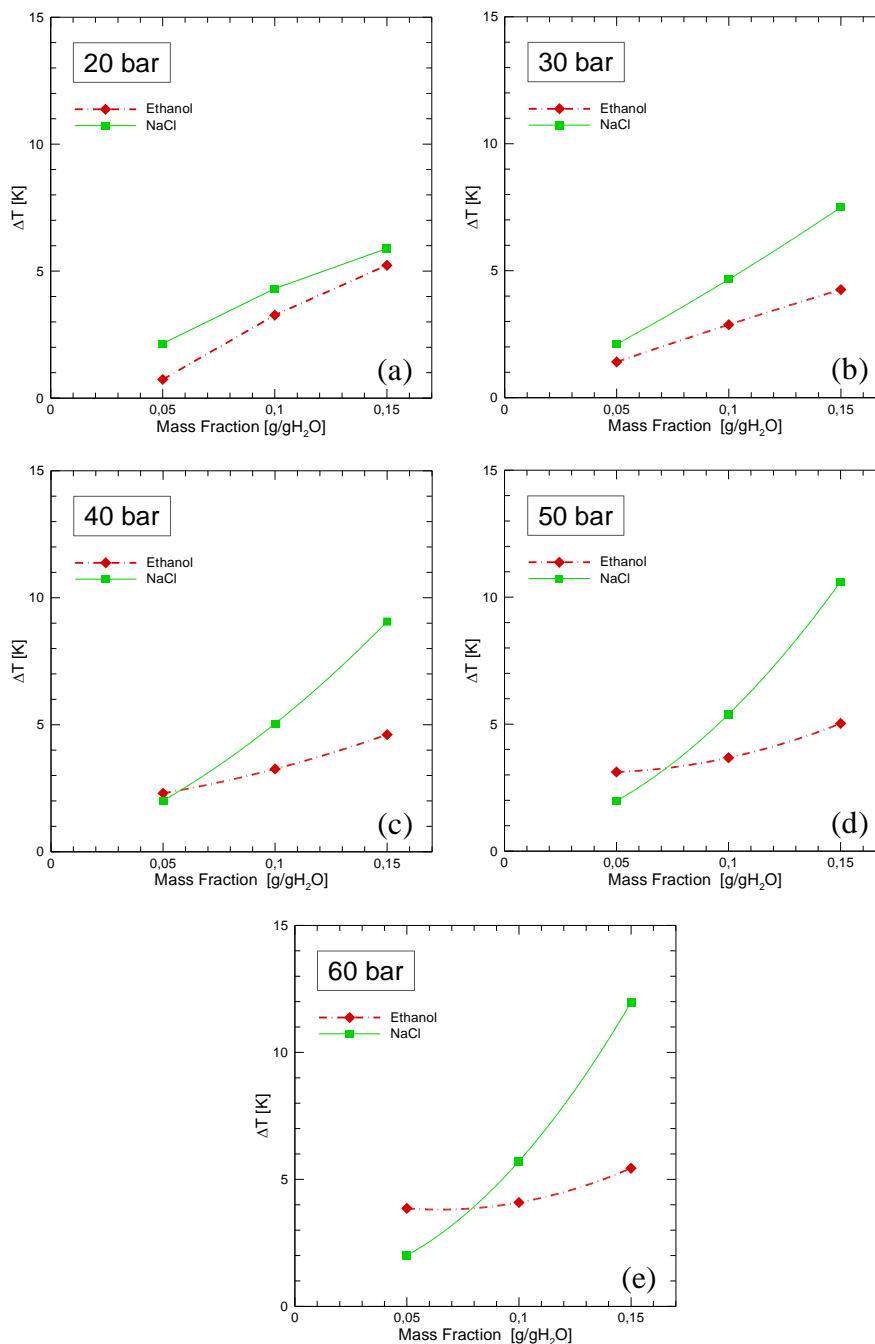


Figura 5.12 - Decréscimo de temperatura de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol e cloreto de sódio.

Esta avaliação nos permite afirmar que a diferença entre o poder de inibição do etanol e do cloreto de sódio em baixas concentrações pode ser um efeito de seletividade de solubilidade de fases dependente da pressão de trabalho.

Para sistemas compostos de líquidos voláteis, à uma mesma temperatura, com o aumento da pressão, a solubilidade do etanol em fase líquida é aumentada, minimizando a atividade da água e conseqüentemente aumentando

o efeito inibidor do etanol sobre o equilíbrio $L_{H_2O}-H-V$. Para compostos iônicos, pode-se atribuir o efeito "*salting inn*", ou seja, a solubilidade do CO_2 aumenta na presença de baixas concentrações de sal. Isto ocorre porque os íons interagem com as densidades de carga de CO_2 , aumentando o número efetivo de cargas e a agregação de moléculas de água.

No entanto, para concentrações de etanol acima de 5%, a diferença do poder de inibição entre o etanol e o cloreto de sódio é mais evidente, resultado este já esperado, uma vez que o efeito de "*salting out*" reduz a solubilidade do dióxido de carbono na solução aquosa contendo eletrólitos e diminui a água livre disponível, necessitando de uma maior força motriz para a formação de hidratos.

5.5 COMPARAÇÃO COM SOFTWARES DE PREDIÇÃO

Reiterando que conhecer as condições de pressão e temperatura de equilíbrio de hidratos é uma das principais etapas na prevenção da ocorrência dos mesmos, simuladores são utilizados com a capacidade de predição de condições de pressão e temperatura de dissociação de hidratos. Sendo assim, esta seção irá avaliar os desvios médios absolutos (DMA) entre os resultados experimentais de pressão de equilíbrio obtidos neste trabalho e os resultados obtidos através dos simuladores para condições equivalentes em cada caso.

As curvas apresentadas na Figura 5.13, mostram os dados obtidos por simulação em softwares de predição de equilíbrio de fases (CSMGem e Multiflash) em conjunto com os dados experimentais obtidos neste trabalho. Maiores detalhes sobre esses dois softwares comerciais de predição de hidratos encontram-se no Apêndice APÊNDICE B.

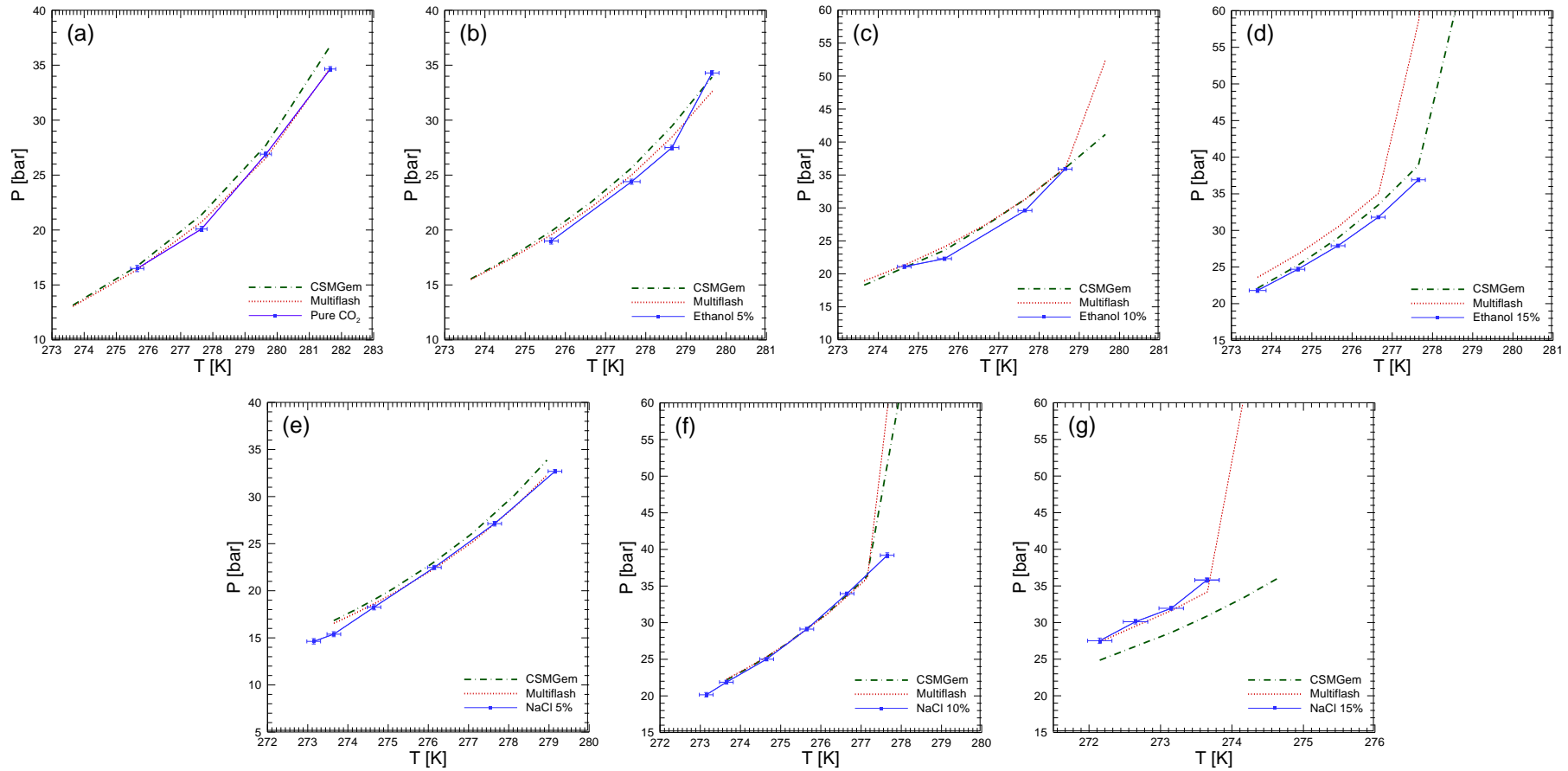


Figura 5.13 - Comparação entre as curvas de equilíbrio experimentais de dissociação de hidratos de dióxido de carbono e obtidas através de softwares CSMGem e Multiflash. São mostrados os resultados para (a) CO₂ puro, (b) etanol 5%, (c) etanol 10%, (d) etanol 15%, (e) cloreto de sódio 5%, (f) cloreto de sódio 10% e (g) cloreto de sódio 15%.

É possível observar na Figura 5.13 que há divergência entre os resultados experimentais e os resultados obtidos pelos simuladores. Com a finalidade de quantificar estes desvios, foram calculados os desvios médios absolutos (DMA), mostrados na Figura 5.14.

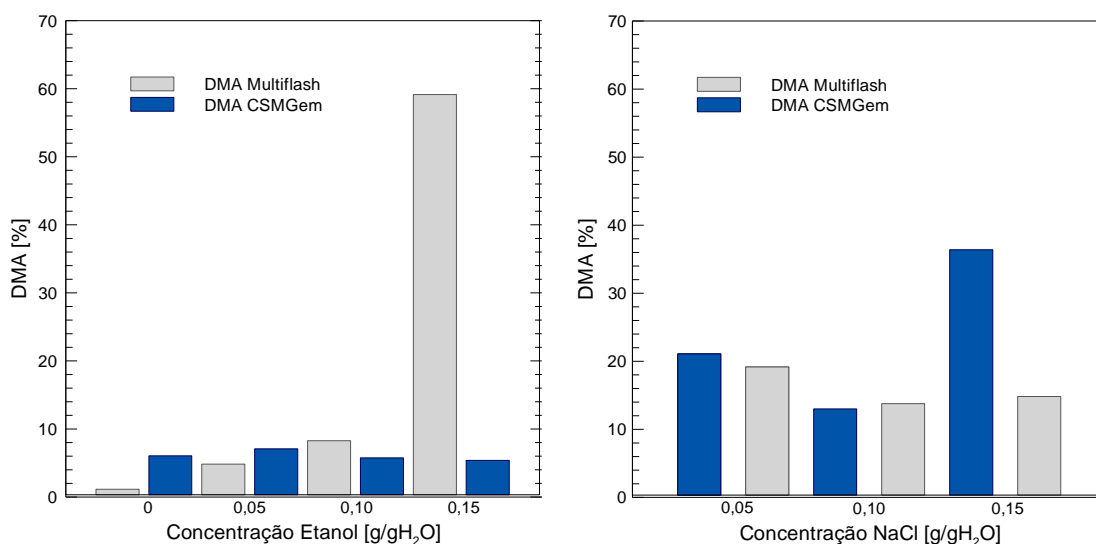


Figura 5.14 - Desvios médios absolutos.

Analisando os percentuais, através da Figura 5.14, nota-se que desvios mais elevados são verificados para maiores pressões e para maiores concentrações do inibidor alcoólico, quando o Multiflash é utilizado. Ambos os softwares exibiram maiores desvios quando o inibidor do hidrato de dióxido de carbono é o cloreto de sódio. Provavelmente essa dificuldade pode refletir uma ineficiência dos modelos de coeficiente de atividade usado nos softwares.

O cloreto de sódio, bem como o etanol, afeta a atividade da água. Esse comportamento é capturado nos modelos de equilíbrio de fases (como os implementados nos softwares usados nesse trabalho) que envolvem hidratos através de modelos de coeficiente de atividade. Os modelos de coeficiente da atividade para o cloreto de sódio são completamente distintos dos modelos para o etanol, uma vez que o cloreto de sódio se ioniza na água. Como o Multiflash mostrou-se superior ao lidar com a presença do inibidor salino, possivelmente o modelo de coeficiente de atividade usado por esse software seja superior ao modelo implementado no CSMGem.

Infelizmente, muitos dos detalhes dos modelos termodinâmicos em geral implementados nesses pacotes comerciais não são de domínio público. Isso, de uma certa forma, dificulta comparações entre esses pacotes.

Para o software CSMGem, o maior DMA é da ordem de 7,09% (para o etanol) e de 40,74% (para o cloreto de sódio). Já para o Multiflash o maior DMA é da ordem de 59,14% (para o etanol) e de 38,72% (para o cloreto de sódio).

Em geral, o CSMGem mostrou-se com melhores resultados para sistemas com altos teores de etanol e Multiflash apresentou desvios menos consideráveis quando o inibidor é o cloreto de sódio.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizada uma análise experimental do equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono e soluções aquosas de inibidores termodinâmicos (etanol e cloreto de sódio). Verificou-se a influência da presença da inibição nas curvas de dissociação de hidratos (L_{H₂O}-H-V), dados de interesse para operações em segurança pela indústria de óleo e gás.

A metodologia estática-sintética e o procedimento experimental isotérmico foram validados através da realização de experimentos de formação de hidratos de dióxido de carbono em um sistema de água pura e comparados com os dados reportados na literatura. A metodologia experimental utilizada mostrou-se satisfatória. A pressão experimental variou de 14,9 bar a 32,9 bar com a temperatura variando entre 275,65 K e 281,65 K.

Para os experimentos com etanol, considerando-se 5, 10 e 15% de teores mássicos de inibidor, as pressões variaram entre 18,4 bar e 36,81 bar para temperaturas entre 273,65 K e 279,65 K.

Para o cloreto de sódio, considerando-se 5, 10 e 15% de teores mássicos de inibidor, as pressões variaram entre 10,3 bar e 52,4 bar para temperaturas entre 272,15 K e 278,65 K.

Ao avaliar o procedimento isotérmico na presença de inibidores, comparando-se os dados experimentais obtidos neste trabalho e dados da literatura, em sua grande maioria oriundos de procedimentos isocóricos, notou-se uma boa concordância e por conta disso, destaca-se a aplicabilidade deste procedimento para avaliação de dados de equilíbrio de fases envolvendo hidratos na presença de inibidores termodinâmicos.

Como esperado, notou-se o efeito inibidor em todos os sistemas analisados. Ao aumentar o teor de inibidor, verificou-se um deslocamento da curva de equilíbrio para maiores pressões para uma temperatura fixa.

Os resultados obtidos foram apresentados visualmente, como forma de distinguir os processos de equilíbrio entre hidratos de dióxido de carbono e metano. Como forma de avaliar as observações visuais com relação à formação

de hidratos, calculou-se o decréscimo de temperatura para a formação de gelo, sob a ação do inibidor, de modo a excluir a visualização da fase gelo.

Avaliou-se ainda, o poder de inibição dos diferentes percentuais de cloreto de sódio e etanol utilizados. Verificou-se que para teores acima de 5%, o cloreto de sódio mostra-se um inibidor mais eficiente, porém para concentrações abaixo desta, a força de inibição é dependente da pressão e para pressões mais elevadas, o etanol mostrou-se um inibidor mais eficiente.

Também foram calculados os desvios médios absolutos entre os resultados experimentais obtidos e os dados de predição de dissociação de hidratos fornecidos pelos softwares comerciais CSMGem e Multiflash. Os resultados demonstraram uma certa dificuldade dos softwares em prever com precisão sistemas de hidratos de dióxido de carbono inibidos com cloreto de sódio. Os maiores desvios médios absolutos foram da ordem de 7,09% (para o etanol) e 40,74% (para o cloreto de sódio) para o software CSMGem e para o Multiflash o maior desvio é da ordem de 38,72% (para o cloreto de sódio) e 59,14% (para o etanol).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudos experimentais utilizando mistura de gases, simulando o gás natural.
- Estudos experimentais com adição de outros inibidores alcóolicos e salinos, bem como misturas de inibidores.
- Estudos experimentais com adição de inibidores cinéticos.
- Avaliação de parâmetros cinéticos de formação de hidratos.
- Otimizar a metodologia experimental proposta, avaliar o comportamento do experimento a diferentes taxas de dissociação, por exemplo.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, DENIS S., PRAUSNITZ J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, **AIChE Journal**, v. 21, p. 116-128, 1975.

ADISASMITO, S.; FRANK, R.; SLOAN, D. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures, **J. Chem. Eng. Data**, v. 36, p. 68-71, 1991.

ADISASMITO, S., SLOAN, E.D., Hydrates of Hydrocarbon Gases Containing Carbon Dioxide, **J. Chem. Eng. Data**, v. 37, p. 343-349, 1992.

AFZAL, W., MOHAMMADI, A.H., RICHON, D., Experimental measurements and predictions of dissociation conditions for carbon dioxide and methane hydrates in the presence of triethylene glycol aqueous solutions, **J. Chem. Eng. Data**, v. 52, p. 2053-2055, 2007.

ALQAHTANI, Fahd Mohamad. **Equilibrium Conditions of Carbon Dioxide and Ethane Gas Hydrate in the Presence of Binary Mixtures of Methanol and Sodium Chloride**. 2014. 71 f. MSc Thesis (Chemical and Petroleum Engineering). University of Calgary, Alberta, 2014.

ATKINS, P., PAULA, J. **Physical Chemistry**. 10th edition. UK: Oxford University Press., 2014.

AZARINEZHAD, R., CHAPOY, A., ANDERSON, R., TOHIDI, B. HYDRAFLOW: A Multiphase Cold Flow Technology for Offshore Flow Assurance Challenges. **Offshore Technology Conference Proceedings**, Houston, Paper 19485, 2008.

BALLARD, Adam. L. **A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program**. 2002. 354 f. Thesis (DSc Philosophy) - Colorado School of Mines, Colorado, Estado Unidos da América, 2002.

BARRIE, P. J. JavaScript Programs to Calculate Thermodynamic Properties Using Cubic Equations of State. **J. Chem. Educ.** v. 82, p. 958, 2005.

BARRER, R. M., STUART, W. I. Non-Stoichiometric Clathrate Compounds of Water. **Proceedings of the Royal Society a Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 242, n. 1233, p.172-189, 1957.

BERECZ, E., BALLA-ACHS, M., Gas Hydrates (Studies in Inorganic Chemistry Vol. 4), Chapter 3, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, 1983.

BISHNOI, P. R., NATARAJAN, V. Formation and decomposition of gas hydrates, **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, n. 1-2, p. 169-177, 1996.

BLACKWELL, Veronica. **Formation Processes of Clathrate Hydrates of Carbon Dioxide and Methane**. 1998. 158 f. Thesis (DSc Philosophy). California Institute of Technology, California, 1998.

BOSTON, J. F.; MATHIAS, P. M. Phase Equilibria in a Third-Generation Process Simulator. **Anais 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry**, Berlin, Germany, Mar 17-21, 1980.

BRANIFF, Martin. **Effect of dually combined under-inhibition and anti-agglomerant treatment on Hydrate slurries**. 2007. MSc Thesis (Chemical Engineering). Colorado School of Mines, Colorado, 2007.

CARROL, J. **Natural Gas hydrates: A Guide for Engineers**. Second Edition. Elsevier, 2009.

CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. SAFT – equation-of-state solution model for associating fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 52, p. 31-38, 1989.

CHAPOY, A.; HAGHIGHI, H.; BURGASS, R.; TOHIDI, B. On the phase behaviour of the (carbon dioxide + water) systems at low temperatures: Experimental and modeling. **Journal of Chemistry Thermodynamics**, v. 47, p. 6-12, 2012.

CHRISTOV, M., DOHRN, R., High Pressures fluid Phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). **Fluid Phase Equilibria**, v. 202 n. 1, p. 153-218, 2002.

CLARKE, M.A., BISHNOI, P.R. Development of a New Equation of State for Mixed Salt and Mixed Solvent Systems, and Application to Vapour Liquid Equilibrium and Solid (Hydrate) Vapour Liquid Equilibrium Calculations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 220, p. 21-35, 2004.

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

CHEN, H.-S. The thermodynamics and composition of carbon dioxide hydrate. 1972. Thesis (MSc) – Syracuse University, New York, 1972.

CLAUSSEN, W. F. Suggested structures of water in inert gas hydrates. **J. of Chem. Phys.**, v. 19, p. 259-260, 1951.

COLEMAN, H., STEELE, W. **Experimentation, Validation, and Uncertainty Analysis for Engineers**. 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2009.

CRC Handbook of Chemistry and Physics. 2003-2004. 84th ed. Boca Raton – FL: CRC Press: Taylor & Francis Group. p. 8-62, 8-77.

DAVY, H. **The Bakerian Lecture**. The Philosophical Transactions of the Royal Society, London. v. 101 n. 1, 1810. [citado por Sloan e Koh, 2008].

DAVIES, S.R., SELIM, M.S., SLOAN, E.D., BOLLAVARAM, P., PETERS, D.J., Hydrate Plug Dissociation. **AIChE Journal**, v. 52, p. 4016-4027, 2006.

DE ROO, J.L., PETERS, C.J., LICHTENTHALER, R.N., DIEPEN, G.A. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature. **AIChE Journal**, v. 29, p. 651-657, 1983.

DEATON, W. M.; FROST, E. M. **Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipe Lines**. U.S. Bureau of Mines, Monograph 8 (1946), p. 101.

DEXTRE, G. N. D. **Simulação Numérica do Crescimento de Hidratos na Parede de Tubulações**. 2016. Projeto de Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

DOHRN, R., BRUNNER, G., High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, p. 213-282, 1995.

DHOLABHAI, P.; KALOGERAKIS, N.; BISHNOI, R. Equilibrium conditions for carbon dioxide hydrate formation in aqueous electrolyte solutions. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 38, p. 650–654, 1993.

DHOLABHAI, P. D., BISHNOI, P. R. Hydrate equilibrium conditions in aqueous electrolyte solutions: mixtures of methane and carbon dioxide. **J. Chem. Eng. Data**, v.39, 1, p. 191-194. 1994.

DHOLABHAI, P. D., PARENT, J. S., BISHNOI, P. R. Equilibrium conditions for hydrate formation from binary mixtures of methane and carbon dioxide in the presence of electrolytes, methanol and ethylene glycol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 141, p. 235-246, 1997.

DU, Y., GUO, T. Prediction of Hydrate Formation for Systems Containing Methanol, **Chemical Engineering Science** v. 45, p. 893, 1990.

ELWOOD MADDEN, M.E., ULRICH, S.M., ONSTOTT, T.C., PHELPS, T.J. Salinity-induced hydrate dissociation: a mechanism for recent methane release on Mars. **Geophys. Res. Letters**, v. 34, L11202, 2007.

ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., DHOLABHAI, P.D., BISHNOI, P.R., Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates. **Chem. Eng. Sci.**, v. 42, N. 11, p. 2647, 1987.

ENGLEZOS, P., HALL, S. Phase equilibrium data on carbon dioxide hydrate in the presence of electrolytes, water soluble polymers and montmorillonite. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 72, p. 887-893, 1994.

ENGLEZOS, P., BISHNOI, P.R., Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions. **AIChE Journal**, v. 34, n. 10, p. 1718-1721, 1988.

FAN, S. S., GUO, T. M., “Hydrate Formation of CO₂-Rich Binary and Quaternary Gas Mixtures in Aqueous Sodium Chloride Solutions”, **J. Chem. Eng. Data**, v. 44, p. 829-832, 1999.

FAN, S. S., CHEN, G. J., MA, Q. L., GUO, T. M. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO₂ and CO₂-rich gas mixtures. **Chemical Engineering Journal**, v. 78, p. 173-178, 2000.

FLORY, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. **J. Chem. Phys.**, v. 10, n. 1, p. 51-61, 1942.

FORCRAND, R., *Compt. Rend.*, 135, 959 (1902) [citado por Sloan e Koh, 2008].

FREDENSLUND, A., JONES, R. L., PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **Am. Inst. Chem. Eng. J.** v. 21, p. 1086-1099, 1975.

FREITAS, S. **Metodologia Estatística para Validação de Métodos Analíticos Aplicável à Metrologia em Química**. 2003. 106 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia). Programa de Pós-graduação em Metrologia para Qualidade Industrial. PUC-Rio. 2003

GIAVARINI, C., HESTER, K. **Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges**. Springer Science & Business Media, 2011.

GIBBS, J. On the equilibrium of heterogeneous substances. **The collected works of J. W. Gibbs**, V. I Longmans, Green and Co (1928) [citado por Sloan e Koh, 2008].

GROSS, J., SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, n. 4, p. 1244-1260, 2001.

HAGUIGUI, H.; CHAPOY, A.; BURGASS, R.; TOHIDI, B. On the phase behaviour of the carbon dioxide - water systems at low temperatures. *Anais 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Scotland, 2011.

HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. **Journal of Industrial & Engineering Chemistry**. Austin, TX, v. 26, p. 851, 1934.

HAMMERSCHMIDT, E. G., Gas hydrate formations: A Further Study on Their Prevention and Elimination from Natural Gas Pipe Lines. **Gas**, v. 15, n. 5 p. 30-35, 1939.

HONG, H., POOLADI-DARVISH, M., BISHNOI, P.R., Analytical Modeling of Gas Production from Hydrates in Porous Media. **J. CAN. PETROL. TECHNOL.**, v. 42, pp. 45-56, 2003.

HUGGINS, M. L. Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds. **Anm. N. Y. Acad. Sci.**, v. 43, p. 1-32, 1942.

ISO GUM Suppl. 1 (DGUIDE 99998), 2004. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) — Supplement 1: Numerical methods for the propagation of distributions, International Organization for Standardization, Geneva (www.iso.org).

JOHN, V.T., HOLDER, G.D. Choice of cell size in the cell theory of hydrate phase gas-water interactions. **J. Phys. Chem.**, v. 85, n.13, p. 1811-1814, 1981.

JOHN, V.T., HOLDER, G.D. Contribution of second and subsequent water shells to the potential energy of guest-host interactions in clathrate hydrates. **J. Phys. Chem.**, v. 86, n. 4, p. 455-459, 1982.

JOHN, V.T., PAPADOPOULOS, K.D., HOLDER, G.D., A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates. **AIChE Journal**, v. 31, p. 252-259, 1985.

JONASSEN, A. H. **Distribution of Hydrate Inhibitors in Processing of Gas-Condensate**. Petroleum Geoscience and Engineering, 2013.

KATZ, D.L.; CORNELL, D.; KOBAYASHI, R.; POETTMANN, F.H.; VARY, J.A.; ELENBAAS, J.R.; WEINAUG, C.F. **The Handbook of Natural Gas Engineering**. New York: McGraw Hill Book Co, 1959.

KAKITANI, Celina. **Simulação Numérica e Experimental do Equilíbrio de Fases de Hidratos de Metano e da Mistura Metano e Dióxido de Carbono**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

KIM, H.C, BISHNOI, P.R., HEIDEMAN, R.A., RIZVI, S.S.H., Kinetics of methane hydrate decomposition. **Chem. Eng. Sci.**, v. 42, p. 1645-1653, 1987.

KLAUDA, J.B., SANDLER, S.I., **Global distribution of methane hydrate in ocean sediment**. *Energy & Fuels*, Washington D.C. v. 19, n. 2, p. 459-470, Mar. 2005.

KOBAYASHI R, WITHROW H J, WILLIAMS G B, KATZ D L. Gas hydrate formation with brine and ethanol solutions. **Proceedings of the 30th Annual Convention, Natural Gasoline Association of America**, p. 27–31, 1951.

KOH, C., WESTACOTT, R., ZHANG, W., HIRACHAND, K., CREEK, J., SOPER, A. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194–197, p. 143–151, 2002.

KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P., An equation of state for associating fluids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 4310-4318, 1996.

KVENVOLDEN, K. A.; McMENAMIN, M. A. **Hydrates of natural gas; a review of their geologic occurrence**. Geological Survey Circular, n. 825, 1980.

LARSON, S.D. **Phase studies of the two-component carbon dioxide-water system involving the carbon dioxide hydrate**. 1955. 168 f. Thesis (Ph.D.), University of Illinois. Urbana, 1955.

LIRIO, Cláudia Ferreira da Silva. **Hidrato Gasoso de Dióxido de Carbono: Armazenamento, Cinética e Efeito de Aditivos**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MAKOGON, Y.F., **Hydrates of Natural Gas**, Tulsa, OK: Pennwell Publishing Corp., 1997.

MAEKAWA, T. Equilibrium Conditions for Carbon Dioxide Hydrates in the Presence of Aqueous Solutions of Alcohols, Glycols, and Glycerol. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, p. 1280–1284, 2010.

MAGOULAS, K., TASSIOS, D., Thermophysical properties of n-Alkanes from C1 to C20 and their prediction for higher ones. **Fluid Phase Equilibria**, v. 56, p. 119-140, 1990.

MAKIYA, T., MURAKAMI, T., TAKEYA, S., SUM, A., ALAVI, S., OHMURA, R. Synthesis and characterization of clathrate hydrates containing carbon dioxide and ethanol. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, n. 12, p. 9927-9932, 2010.

MARTIN, J. J. Cubic equations of state – Which? **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 18, n. 2, p. 81-97, 1979.

MATHIAS, P. M., COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 91-108, 1983.

MELO, C. L., THEDY, E. A., ROCHA, P. S., ALMEIDA, A. S., MUSSE, A. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster. **Energy Procedia**, n. 4, p. 3394-3398, 2011.

MENTEN, P., PARRISH, W., SLOAN, E. Effect of inhibitors on hydrate formation. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 20, n. 2, p. 399-401, 1981.

MOHAMMADI, A. H., ANDERSON, R., TOHIDI, B. Carbon Monoxide Clathrate Hydrates: Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling. **AIChE Journal**, v. 51, n. 10, p. 2825-2833, 2005.

MOHAMMADI, A., AFZAL, W., RICHON, D. Experimental Data and Predictions of Dissociation Conditions for Ethane and Propane Simple Hydrates in the Presence of Distilled Water and Methane, Ethane, Propane, and Carbon Dioxide Simple Hydrates in the Presence of Ethanol Aqueous Solutions. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, p. 73-76, 2008.

MOHAMMADI, A. H., RICHON, D., Phase equilibria of hydrogen sulfide and carbon dioxide simple hydrates in the presence of methanol, (methanol + NaCl) and (ethylene glycol + NaCl) aqueous solutions. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 44, p. 26-30, 2012.

MOOIJER-VAN DEN HEUVEL, M.M., WITTEMAN, R., PETERS, C.J., Phase behaviour of gas hydrates of carbon dioxide in the presence of tetrahydropyran, cyclobutanone, cyclohexane and methylcyclohexane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 182, p. 97-110, 2001.

MOOIJER-VAN DEN HEUVEL, Miranda Marielle. “**Phase Behaviour and Structural Aspects of Ternary Clathrate Hydrate Systems: The Role of Additives**”. 2004. 268 f. Thesis (Ph.D), Delft University of Technology. Netherlands, 2004.

MUNCK, J., SKJOLD-JORGENSEN, S, RASMUSSEN, P., Computations of the formation of gas hydrates. **Chem. Eng. Sci.**, v. 43, n. 10, p. 2661-2667, 1988.

NATARAJAN, V., BISHNOI, P.R., E KALOGERAKIS, N., Induction phenomena in gas hydrate nucleation. **Chem. Eng. Science**, v. 49, n. 13, p. 2075-2087, 1994.

NG, H.J.; ROBINSON, D.B. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 21, p. 45-155, 1985.

OBARA, S., YAMADA, T., MATSUMURA, K., TAKAHASHI, S., KAWAI, M., RENGARAJAN, B., Operational Planning of an Engine Generator Using a High Pressure Working Fluid Composed of CO₂ Hydrate, **Applied Energy**, v. 88, p. 4733-4741, 2011.

OBATA, Y., MASUDA, N., JOO, K., KATOH, A., Advanced Technologies Towards the New Era of Energy Industries, **NKK Technical Review**, v. 88, p. 103-115, 2003.

OFFSHORE. Flow assurance still leading concern among producers. **Offshore**, Houston, v. 60, n. 10, out. 2000.

OHGAKI, K., SANGAWA, H., MATSUBARA, T., NAKANO, S., Methane Exploitation by Carbon Dioxide from Gas Hydrates-Phase Equilibria for CO₂-CH₄ Mixed Hydrate System, **J. Chem. Eng. Jpn.**, v. 29, p. 478-483, 1996.

PARRISH, W.R., PRAUSNITZ, J.M., Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures, **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v. 11, p. 26-34, 1972.

PAULING, L., MARSH, R. E. **The Structure of chlorine hydrate**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 38, p. 112, 1952.

PATEL, N. C., TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. **Chem. Eng. Sci.** v. 37, n. 3, p. 463-473, 1982.

PENG, D.Y., ROBINSON, D. B., A New Two-Constant Equation of state, **Ind.Eng. Chem. Fundam.**, v. 15, p. 59-64, 1976.

PRAUSNITZ, J. M. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. New Jersey: Englewood Cliffs, 1969.

RAAL, J.D., MUEHLBAUER, A.L. **Phase Equilibria: Measurement and Computation**, Washington, DC: Taylor & Francis, 1998.

REDLICH, O., KWONG J.N.S., On the Thermodynamics of Solutions V. An Equation of state. Fugacities of Gaseous Solutions, **Chem. Rev.**, v. 44, p. 233-244, 1949.

RENON, H., PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968.

RICHON, D., Experimental techniques for the determination of thermophysical properties to enhance chemical processes, **Pure Appl. Chem.**, v. 81, p. 1769-1782, 2009.

RIPMEESTER, J. A.; TSE, J. S.; RATCLIFFE, C. I.; POWELL, B. M. A New Clathrate Hydrate Structure. **Nature**, v. 325, p. 135-136, 1987.

ROBINSON, D. B., MEHTA, B. R. Hydrates in the propane-carbon dioxide-water system. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 10, p. 33-35, 1971.

ROSSI, Luciano Fernando dos Santos. **Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural**. 1990. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Departamento de Engenharia do Petróleo. Campinas, 1990.

RUFFINE, L., BARREAU, A., BRUNELLA, I., JOSE, J. New Apparatus for Low-Temperature Investigations: Measurements of the Multiphase Equilibrium of Mixtures Containing Methane, Ethane, Propane, Butane, Methanol, and Carbon Dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 8387-8392, 2005.

RUFFINE, L.; TRUSLER, J.P.M. Phase behaviour of mixed-gas hydrate systems containing carbon dioxide. **Journal of Chemistry Thermodynamics**, v. 42, p. 605-611, 2010.

SABIL, K., Phase Behaviour, **Thermodynamics and Kinetics of Clathrate Hydrate Systems of Carbon Dioxide in Presence of Tetrahydrofuran and**

Electrolytes. 2009. 246 f. Thesis (PhD). Universiti Sains Malaysia, Malaysia, 2009.

SABIL, K. M.; AZMI, N.; MUKHTAR, H. A review on carbon dioxide hydrate potential in technological applications. **Journal of Applied Sciences**, v. 21, p. 3534-3540, 2011.

SECUIANU, C. A., FEROIU, V., GEANA, D. High-pressure vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibria in the carbon dioxide + 1-heptanol system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 270, p. 109-115, 2008.

SEO, Y.T., KANG, S.P., LEE, H., LEE, C.S., SUNG, W.M., “Hydrate Phase Equilibria for Gas Mixtures Containing Carbon Dioxide: A Proof-of-Concept to Carbon Dioxide Recovery from Multicomponent Gas Stream”, **Korean J. Chem. Eng.**, v. 17, p. 659-667, 2000.

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

SHUQIANG, G., WAYLON, H., WALTER, G. C. Detecting Gas Hydrate Behavior in Crude Oil Using NMR. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 110, n. 13, p. 6549–6552, 2006.

SLOAN, E. D., *Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates*, **Nature**, v. 426, p. 353-363, 2003.

SLOAN, E. D., FLEYFEL, F. Hydrate dissociation enthalpy and guest size. **Fluid Phase Equilibria**, v. 76, p. 123-140, 1992.

SLOAN, E. D.; KOH. C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**, 3rd ed. Boca Raton - FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.

SLOAN, E. D.; KOH. C. A.; SUM, A. K.; BALLARD, A.L.; CREEK, J.; EATON, M.; LACHANCE, J.; McMULLEN, N.; PALERMO, T.; SHOUP, G.; TALLEY, L. **Natural Gas Hydrates in flow assurance**. Gulf Professional Publishing, Burlington, Mass., 2010.

SMITH J.M., VAN NESS, H.C, ABBOTT, M.M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**, 6th ed. Singapore: Mc Graw Hill, 2001.

SOAVE, G., Equilibrium Constants for Modified Redlich-Kwong Equation of State, **Chem. Eng. Sci.**, v. 27, p. 1196-1203, 1972.

SPARKS, K.A., TESTER, J.W., CAO, Z., AND TROUT, B.L. Configuration properties of water clathrates: Monte Carlo and multidimensional integration versus the Lennard-Jones and Devonshire approximation. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, n. 30, p. 6300-6308, 1999.

SPENCER, D.F., Methods of selectively separating CO₂ from a multicomponent gaseous stream, US Patent 5700311, 1997.

STACKELBERG, M. VON AND MÜLLER, H. R. Z., **Electrochem.**, v. 58, p. 25-39, 1954.

SUM, A.K.; KOH, C.A.; SLOAN, E.D. Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 7457-7465, 2009.

SUN, Q., TIAN, H., LI, Z., GUO, X., LIU, A., YANG, L. Solubility of CO₂ in water and NaCl solution in equilibrium with hydrate. Part I: Experimental measurement. **Fluid Phase Equilibria**, v. 409, p. 131-135, 2016.

TAMMAN, G., KRIGE, G. J., **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.**, v. 146, p.179-195, 1925 [citado por Sloan e Koh, 2008].

TIHIC, A., KONTOGEORGIS, G. M., SOLMS, N. MICHELSEN, M. L. CONSTANTINOU, L. A predictive group-contribution simplified PC-SAFT equation of state: Application to polymer systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, n. 15, p. 5092 – 5101, 2008.

TOHIDI, Bahman Kalorazi. **Gas Hydrate equilibria in the presence of electrolyte solutions.** 1995. Thesis (PhD). Heriot-Watt University, Edinburgh, 1995.

TOHIDI, B., DANESH, A., TODD, A.C., BURGASS, R.W., ØSTERGAARD, K.K., Equilibrium data and thermodynamic modelling of cyclopentane and neopentane hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 138, p. 241-250, 1997.

TSAI, J.C., CHEN, Y. P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 145, n. 2, p. 193-215, 1998.

TWU, C. H. C., COON, J. E., CUNNINGHAM, J. R., COON, J. E. A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 69, p. 33-50, 1991.

Uchida, T., Takagi, A., Kawabata, J., Mae, S. and Hondoh, T., Raman spectroscopy analyses on the growth-process of CO₂ hydrates. **Energy Conversion and Management**, v. 6-9, n.36, p. 547-550. 1995.

URUH, C. H., KATZ, D. L. Methane Hydrate at high Pressure. **Transactions of the American Society of Mechanical Engineers**, v. 186, p. 83-86, 1949.

VALDERRAMA, J. O. A generalized Patel-Teja equation of state for polar and non-polar fluids and their mixtures. **J. Chem. Eng. Jpn.** v. 23, n. 1, p. 87-91, 1990.

VALDERRAMA, J. O. The State of the cubic equations of state. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, n. 8, p. 1603-1618, 2003.

VAN DER WAALS J. D., The equation of state for gases and liquids. **Nobel Lectures**, Physics 1901-1921. Amsterdam: Elsevier Publishing Company. p. 254-265. 1967.

VAN DER WAALS, J.D., PLATTEEUW, J.C., Clathrate Solutions, **Adv. Chem. Phys.**, v. 2, p. 1-57, 1959.

VILLARD, M., P., Experimental Study of Gas Hydrates, **Ann. Chim. Phys.** v. 7, n. 11, p. 353-360, 1897 [citado por Sloan e Koh, 2008].

VLAHAKIS, J.G., CHEN, H.-S., SUWANDI, M.S., BARDUHN, A. J. The growth rate of ice crystals: Properties of carbon dioxide hydrate, a review of properties of 51 gas hydrates. **Syracuse U. research and development report 830, prepared for US Department of Interior**, 1972.

VOUTSAS, E., MAGOULAS, K., TASSIOS, D. Universal Mixing Rules for cubic equations of state applicable to symmetric and asymmetric systems: Results with

the Peng-Robinson equation of state. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, n. 19, p. 6238-6246, 2004.

VUOLO, J.H, **Fundamentos da Teoria de Erros**, São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1998.

VYSNIAUSKAS, A., BISHNOI, P. R., A Kinetic-study of methane hydrate formation, **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 7, p. 1061-1072, 1983.

WROBLEWSKI, S. On the combination of carbonic acid and water, **Acad. Sci. Paris, Comptes rendus**, v. 94, p. 212-213, 1882 [citado por Sloan e Koh, 2008].

WENDLAND, M.; HASSE, H.; MAURER, G. Experimental pressure temperature data on three- and four-phase equilibria of fluid, hydrate and ice phases in the system carbon dioxide-water. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 44, p. 901-906, 1999.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal Am. Chem. Soc.**, v. 86, p. 127-130, 1964.

APÊNDICE A. AVALIAÇÃO DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS

De acordo com o Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (ISO GUM Suppl. 1 (DGUIDE 99998), 2004), a incerteza de medição, $U_k(y)$, é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos ao real do mensurando, conforme mostra a Equação.

$$y = y \pm U_k(y) \quad (5)$$

O resultado de uma medição, após correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos, é ainda e tão somente uma estimativa do valor do mensurando oriunda da incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e da correção para efeitos sistemáticos (INMETRO, 2003).

Os erros sistemáticos e aleatórios não podem ser eliminados, porém podem ser reduzidos. Se um erro sistemático se origina de um efeito reconhecido de uma grandeza de influência em um resultado de medição, denominado como efeito sistemático, o efeito pode ser quantificado e, se for significativo com relação à exatidão requerida da medição, um fator de correção pode ser aplicado para compensar o efeito. Supõe-se que, após esta correção, a esperança ou valor esperado do erro provocado por um efeito sistemático se aproxime de zero (Coleman e Steele, 2009).

A classificação de avaliação de incertezas do Tipo A e do Tipo B indica duas maneiras díspares de avaliar os componentes da incerteza de modo que indica qualquer diferença na natureza dos objetos resultantes dos dois tipos de avaliação. Ambos os tipos de avaliação são baseados em distribuições de probabilidade e os objetos de incerteza resultantes de cada tipo são quantificados por variâncias ou desvios-padrão. A avaliação do Tipo A é baseada na análise estatística de séries de observações e as fontes de incertezas são associadas às variações do mensurando ao longo de um determinado tempo de medição. A avaliação do Tipo B baseia-se em outros meios que não a análise estatística de séries de observações, direcionando-a as

fontes de incerteza associadas aos instrumentos de medição (ISO GUM Suppl. 1 (DGUIDE 99998), 2004).

O uso adequado do conjunto de informações disponíveis para uma avaliação do Tipo B exige discernimento baseado na experiência e no conhecimento geral, habilidade que pode ser aprendida com a prática. Deve-se reconhecer que uma avaliação do Tipo B pode ser tão confiável quanto uma avaliação do Tipo A, especialmente numa situação de medição onde uma avaliação do Tipo A é baseada em um número comparativamente pequeno de observações estatisticamente independentes (ISO GUM Suppl. 1 (DGUIDE 99998), 2004).

Neste trabalho, por conta da impossibilidade de avaliação estatística de observações repetidas, optou-se pela avaliação da incerteza Tipo B, $u(y)$, que pode ser obtida através de dados técnico dos fabricantes dos equipamentos.

Sabendo-se que as incertezas são fornecidas as incertezas na forma expandida, U_K , para uma distribuição de probabilidade específica, K , a incerteza Tipo B é dada por:

$$u(y) = \frac{U_K}{K} \quad (6)$$

Para a avaliação da incerteza do Tipo B, assume-se a distribuição de probabilidade como triangular, cujo fator de abrangência é dado por $\sqrt{3}$ (ISO GUM Suppl. 1 (DGUIDE 99998), 2004).

Na maioria dos casos o mensurando y não é medido diretamente, mas é determinado, a partir de N outras grandezas X_1, X_2, \dots, X_N , por uma relação funcional f :

$$y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (7)$$

As grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_N , das quais a grandeza de saída y é dependente, podem elas mesmas serem mensurandos ou depender de outras grandezas, incluindo correções e fatores de correção para efeitos sistemáticos (grandezas cujos valores e incertezas são incorporados à medição a partir de fontes externas, tais como grandezas associadas com padrões de medição

calibrados, materiais de referência certificados e dados de referência obtidos de manuais técnicos).

Quando a incerteza-padrão é obtida de valores de várias outras grandezas, é denominada incerteza-padrão combinada, $u_c(y)$. Ela é o desvio-padrão estimado associado com o resultado e é igual à raiz quadrada positiva da variância combinada, obtida a partir de todos os componentes da variância e covariância, independente de como tenham sido avaliados, usando o que é denominado lei de propagação de incertezas (Vuolo,1998).

A incerteza-padrão combinada, para um processo estático ou ao longo de um período de tempo de amostragem é definida por:

$$u_c^2(y) = u^2(y) + s^2(y) \quad (8)$$

Entretanto, o resultado final da medição deve ser apresentado em função da incerteza expandida, $U_k(y)$, obtida pela multiplicação da incerteza combinada, $u_c(y)$, pelo fator de abrangência referente ao nível de confiabilidade, k , conforme apresentado pela Equação (9).

A incerteza expandida do resultado de uma medição fornece um intervalo em torno do resultado de uma medição com o qual se espera abranger uma grande fração da distribuição de valores que poderiam razoavelmente ser atribuídos ao mensurando. Neste trabalho foi atribuído um nível de confiabilidade de 95% com fator de abrangência igual a 1,96 (Freitas,2003).

$$U_{95\%}(y) = u_c(y) * k \quad (9)$$

No presente trabalho avaliou-se a incerteza de medição de temperatura, pressão e composição para dados de equilíbrio de fases de dissociação de hidratos, como mostram as tabelas seguintes:

Tabela A.1 - Incertezas dos equipamentos dados do fabricante.

Equipamento	Unidade	Incerteza fabricante
RTD Pt-100	K	0,001
Transdutor de Pressão	bar	0,003
Balança de Precisão	kg	0,0001
Sistema de Aquisição de Dados	s	0,15

As incertezas das medições de pressão, para todos os pontos experimentais são apresentadas na Tabela abaixo:

Tabela A.2 - Incertezas das medições do transdutor de pressão [bar].

Sistema	Valor Medido (bar)	$s(p)$	$u_c(p)$	$U_{95\%}(p)$
Hidratos sem inibição	16,5	0,057	0,115	0,226
	20,9	0,058	0,120	0,236
	26,9	0,014	0,119	0,233
	35,0	0,059	0,145	0,284
Hidratos inibido Etanol 5%	19,0	0,007	0,106	0,207
	24,4	0,005	0,111	0,218
	27,5	0,025	0,121	0,236
	34,3	0,036	0,137	0,269
Hidratos inibido Etanol 10%	21,1	0,016	0,107	0,209
	22,3	0,004	0,111	0,218
	29,6	0,007	0,125	0,245
	35,9	0,012	0,141	0,275
Hidratos inibido Etanol 15%	21,8	0,053	0,123	0,242
	24,4	0,013	0,112	0,220
	27,9	0,006	0,118	0,231
	31,8	0,011	0,133	0,260
	36,9	0,005	0,140	0,275
Hidratos inibido NaCl 5%	12,5	0,021	0,098	0,191
	13,9	0,077	0,123	0,241
	16,1	0,051	0,112	0,220
	20,3	0,089	0,138	0,270
	25,0	0,063	0,134	0,262
	30,4	0,071	0,144	0,281
Hidratos inibido NaCl 10%	18,5	0,141	0,173	0,339
	19,6	0,043	0,114	0,223
	22,9	0,070	0,131	0,258
	27,2	0,006	0,118	0,231
	31,6	0,064	0,140	0,275
	37,1	0,067	0,155	0,304
Hidratos inibido NaCl 15%	28,1	0,067	0,136	0,266
	30,7	0,064	0,140	0,275
	32,9	0,005	0,132	0,260
	37,3	0,070	0,156	0,307

Tabela A.3 - Incertezas das medições de temperatura [K]

Sistema	Valor Medido (K)	$s(T)$	$u_c(T)$	$U_{95\%}(T)$
Hidratos sem inibição	275,65	0,0057	0,0868	0,1701
	277,65	0,0058	0,0868	0,1701
	279,65	0,0139	0,0877	0,1719
	281,48	0,0593	0,1049	0,2057
Hidratos inibido Etanol 5%	275,65	0,0143	0,0878	0,1720
	277,65	0,0117	0,0874	0,1713
	278,65	0,0641	0,1077	0,2111
	279,65	0,0136	0,0877	0,1718
Hidratos inibido Etanol 10%	274,65	0,0132	0,0876	0,1717
	275,65	0,0122	0,0875	0,1714
	277,65	0,0121	0,0874	0,1714
	278,65	0,0127	0,0875	0,1716
Hidratos inibido Etanol 15%	273,65	0,0093	0,0871	0,1707
	274,65	0,0093	0,0871	0,1707
	275,65	0,0115	0,0874	0,1712
	276,65	0,0154	0,0880	0,1724
	277,65	0,0630	0,1071	0,2099
Hidratos inibido NaCl 5%	273,15	0,0063	0,0868	0,1702
	273,65	0,0066	0,0869	0,1702
	274,65	0,0099	0,0872	0,1709
	276,15	0,0059	0,0868	0,1701
	277,65	0,0062	0,0868	0,1702
	279,15	0,0054	0,0868	0,1701
Hidratos inibido NaCl 10%	273,15	0,0065	0,0868	0,1702
	273,65	0,0099	0,0872	0,1709
	274,65	0,0055	0,0868	0,1701
	275,65	0,0098	0,0872	0,1708
	276,65	0,0083	0,0870	0,1705
	277,65	0,0089	0,0871	0,1706
Hidratos inibido NaCl 15%	272,15	0,0099	0,0872	0,1709
	272,65	0,0055	0,0868	0,1701
	273,15	0,0098	0,0872	0,1708
	273,65	0,0083	0,0870	0,1705

Tabela A.4 - Incertezas das medições de massa (g),

Sistema	Concentração (g/gH ₂ O)	$s(g)$	$u_c(g)$	$U_{95\%}(g)$
Solução aquosa Etanol	0,05	0,0013	$5,7735 \cdot 10^{-5}$	0,0013
	0,1	0,0022	$5,7735 \cdot 10^{-5}$	0,0022
	0,15	0,0015	$5,7735 \cdot 10^{-5}$	0,0015
	0,05	0,0008	$5,7735 \cdot 10^{-5}$	0,0008
	0,1	0,0013	$5,7735 \cdot 10^{-5}$	0,0013
	0,15	0,0012	$5,7735 \cdot 10^{-5}$	0,0012

APÊNDICE B. DESCRIÇÃO DOS SOFTWARES COMERCIAIS

CSMGem - Colorado School of Mines (Ballard, 2002)

O CSMGem é um programa Flash multifásico escrito para a previsão das estruturas de hidratos termodinamicamente estáveis em determinadas condições de pressão, temperatura e composição. O modelo calcula condições de equilíbrio de fases para diferentes gases e frações de petróleo, na presença de inibidores cinéticos e termodinâmicos.

O modelo é baseado na igualdade da fugacidade da água na fase hidrato e na fase líquida, contrariamente ao modelo de van der Waals and Platteeuw que utiliza a igualdade de potenciais químicos como parâmetro de equilíbrio.

A expressão do coeficiente de fugacidade para cada componente em cada fase é dada por uma equação de estado separada das fugacidades das demais fases, chamada de *K-valores*.

Para a fase aquosa, o programa busca representar adequadamente as interações da água na presença de sais, álcoois e glicóis. Para isso, utiliza-se a equação de estado de Helgeson modificada combinada com o modelo de atividade de Bromley (para interações iônicas curtas), Debye-Hückel (para interações iônicas longas) e relação de Pitzer (para espécies moleculares). Já para as fases líquidas e vapor de hidrocarbonetos se dá pela equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong. As fugacidades da fase Gelo e para sais sólidos são dadas pelo modelo '*solid freeze-out*'. Finalmente a fugacidade da fase hidrato é dada pela equação modificada de van der Waals and Platteeuw.

A modificação proposta pelo CSMGem em relação ao modelo original de van der Waals e Platteeuw para o cálculo da fugacidade da fase hidrato é baseada no volume do hidrato. O modelo de van der Waals e Platteeuw foi desenvolvido a volume constante, ou seja, o volume do retículo cristalino vazio, v^{β} , seria igual ao volume do hidrato em equilíbrio, v^H , portanto a única energia seria devido a ocupação das cavidades dos hidratos. No entanto, a abordagem utilizada por Ballard (2002) para o equacionamento do CSMGem valeu-se de medidas de difração de raio X que mostraram que o volume de equilíbrio do

hidrato é dependente do tipo de hóspedes que são ocluídos (von Stackelberg e Müller, 1954). No CSMGem, é considerada a energia derivada dessa variação de volume ($\Delta v^H = v^H - v^\beta$). Com esta abordagem, que permite a distorção do hidrato a partir do seu estado normal, o autor acredita que uma composição mais precisa do hidrato possa ser obtida.

Multiflash – Infochem/KBC Advanced Technologies

O Multiflash é um pacote de software para a realização de cálculos de equilíbrio de fases múltiplas com base em modelos termodinâmicos. O modelo calcula propriedades térmicas, propriedades dos hidratos e os efeitos no equilíbrio com a presença de inibidores termodinâmicos.

Assim como o CSMGem, o Multiflash é um modelo baseado na igualdade da fugacidade da água na fase hidrato e na fase líquida. Os modelos utilizados no Multiflash para representar as fugacidades das fases em equilíbrio são calculados em termos de variáveis de estado (temperatura, pressão, entalpia, entropia, volume e energia interna) e se dividem em dois grupos: métodos de derivação de equações de estado e métodos de cálculo de coeficiente de atividade. No método de coeficiente de atividade, as propriedades da fase vapor são derivadas a partir de uma equação de estado, ao passo que as propriedades do líquido são determinadas a partir da soma das propriedades dos componentes puros, pela adição de um termo de mistura ou um termo de excesso.

O programa possui opções de seleção das seguintes equações de estado cúbicas:

1. Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) que podem ser utilizadas para a modelagem de quaisquer componentes.
2. Cubic-Plus Association (CPA) é uma modificação da equação de Soave-Redlich-Kwong, utilizada para cálculos em sistemas contendo álcoois ou glicóis com base na teoria de associação de Wertheim.
3. PC-SAFT representa a Teoria Estatística de fluidos de cadeia associados e incorpora com precisão detalhes da termodinâmica

de fluidos no âmbito de uma equação de estado. A incorporação no modelo de cálculo é a mesma que o termo de associação do modelo CPA.

4. LCVM – uma extensão do método UNIFAC é recomendado para o cálculo do comportamento de fases de misturas de fluidos de petróleo com componentes polares. Esta metodologia de cálculo utiliza a teoria de grupos para as soluções.
5. Lee-Kesler-Plöcker (LPK) é uma equação cúbica com base em estados correspondentes, que realiza cálculos interpolando as propriedades reduzidas de uma mistura entre dois estados de referência. Recomenda-se a utilização desta equação para o cálculo de coeficientes de fugacidade e propriedades térmicas e volumétricas de misturas.
6. Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS) é uma equação não-cúbica, com 11 parâmetros, capaz de calcular propriedades térmicas e volumétricas com precisão para hidrocarbonetos de até 8 carbonos, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.

Outro parâmetro importante do Multiflash se dá na escolha do modelo para o cálculo do coeficiente de atividade, podendo-se optar por:

1. Solução ideal, recomendada para o cálculo de propriedades de componentes puros;
2. Equação de Wilson E, modelo capaz de calcular equilíbrios L-V e L-L imiscíveis;
3. Equação de Wilson A, modelo capaz de calcular equilíbrios L-V;
4. NRTL, modelo capaz de calcular equilíbrios L-V, L-L e L-L-V.
5. UNIQUAC, modelo variante de NRTL;
6. Teoria da Solução Regular, recomendado para o cálculo de misturas não-polares ou muito pouco polares, em sistemas em que a entropia seja negligenciável, bem como os volumes da mistura;
7. Flory-Huggins recomendada para propriedades de moléculas com longa cadeia;
8. UNIFAC, similar à UNIQUAC, não pode ser utilizada para misturas contendo gases leves;

9. Método de Dortmund, similar à UNIFAC, com modificação de dois parâmetros, tratados como funções quadráticas;

Os modelos de coeficiente de atividade são geralmente usados para descrever qualquer combinação de compostos polares e não-polares, incluindo os que exibem não-idealidades. NRTL, UNIQUAC e UNIFAC podem ser usadas para equilíbrio V-L, L-L e L-L-V. Ambos os modelos de Wilson estão limitados a apenas equilíbrio V-L.

Para o cálculo de fase sólidas dispõe-se do modelo '*Solid freeze-out*' que usa as teorias de solidificação e é válido para compostos como água, dióxido de carbono e metano, bem como soluções eutéticas e sais hidratados como o monoetilenoglicol.

O modelo Infochem original para hidratos utiliza uma modificação da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong para as fases de fluido e o modelo de van der Waals e Platteeuw para a fase hidrato. Um modelo alternativo utiliza o modelo CPA para as fases de fluidos. Os modelos de hidratos também foram estendidos para incluir estrutura de hidrato H, além das estruturas I e II. O modelo pode representar explicitamente todos os efeitos da presença de uma gama de inibidores termodinâmicos, embora para parâmetros do modelo CPA sejam fornecidos apenas para metanol, etanol, etilenoglicol e sal.

O cálculo do equilíbrio de fases de hidratos realizado neste trabalho através do Multiflash utilizou a equação de estado cúbica CPA-Infochem e o modelo de fase fluida, para a formação de hidratos, CPA-Infochem+Eletrólitos (o coeficiente de atividade da água na presença de eletrólitos é calculada através do modelo de Debye-Hückel).