



Avaliação de métodos empíricos de predição para formação do clatrato de metano

Luiza do Lago Linhares

Monografia em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Frederico Wanderley Tavares - D.Sc.

Prof. Mauro dos Santos de Carvalho - D.Sc.

Fevereiro de 2014

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS EMPÍRICOS DE PREDIÇÃO PARA FORMAÇÃO DO CLATRATO DE METANO

Luiza do Lago Linhares

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Graduação em Engenharia
Química.

Aprovador por:

Amaro Gomes Barreto Junior, DSc.

Marcio José Estillac de Mello Cardoso, DSc.

Juan Omar Machuca Herrera, DSc.

Orientado por:

Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Mauro dos Santos de Carvalho, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2014

Linhares, Luiza do Lago

Avaliação de métodos empíricos de predição para formação do clatrato de metano/ Luiza do Lago Linhares. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

ix, 50 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Mauro dos Santos de Carvalho.

I.Clatrato. 2.Metano. 3.Hidrato. 4.Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Frederico Wanderley Tavares e Mauro dos Santos de Carvalho. I.Título.

Aos meus pais, Tereza e Marcos, e à minha avó, Lindamar. Obrigada por tudo.

Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, por toda paciência e amor.
- À minha vó, pelo exemplo de vida.
- À toda minha família, pelo carinho.
- Ao Felipe, pelo amor e compreensão nos momentos mais difíceis.
- Às minhas amigas da UFRJ, por amenizar os estresses da faculdade.
- Ao Dino, meu professor e melhor amigo para sempre.
- Às minhas amigas próximas, pelas conversas e conselhos.
- À Filomena, pela companhia.
- Ao Professor Mauro Carvalho, pela confiança e por todas as oportunidades oferecidas.
- Ao Professor Frederico, pela ajuda e confiança.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Graduação.

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS EMPÍRICOS DE PREDIÇÃO PARA FORMAÇÃO DO CLATRATO DE METANO

Luiza do Lago Linhares

Fevereiro, 2014

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Mauro dos Santos de Carvalho, D.Sc.

Dado o cenário de crescimento da busca por novas fontes de energia em paralelo ao desenvolvimento da indústria de óleo e gás, o interesse pelo estudo das condições de formação e dissociação dos clatratos se torna importante. Os riscos causados pelo crescimento de um composto sólido nas tubulações offshore de gás natural sempre foi fonte de preocupação para a indústria de óleo e gás. As pesquisas relacionadas ao clatrato tinham como foco esclarecer as condições de formação do sólido nas linhas de transporte do gás natural.

Recentemente, o processo de dissolução dos clatratos ganhou importância nas pesquisas relacionadas ao setor energético. A presença do clatrato de metano no fundo dos oceanos e, em menor quantidade, na Região do Ártico despertou interesse dos grandes países. O entendimento das condições em que o composto é formado e a busca por tecnologia para a exploração das reservas do clatrato de metano presentes nos oceanos são os principais temas das atuais pesquisas relacionadas ao tema.

O trabalho ora apresentado tem o objetivo de avaliar métodos empíricos disponíveis na literatura para a predição das condições de formação dos clatratos de metano. Os seis modelos empíricos ou semi-empíricos apresentados de predição das condições de formação dos clatratos aplicados ao caso do metano como moléculas hóspede no plano temperatura versus pressão. Os resultados obtidos pelos métodos empíricos mostram que eles podem ser usados para condições específicas.

O modelo de Berge apresentou melhor correlação com os dados experimentais de temperatura e pressão de formação do clatrato de metano. O modelo também foi aplicado à gás natural com composição conhecida e obteve boa correlação com os dados experimentais.

Sumário

Capítulo I – Introdução.....	1
I.1. Histórico.....	2
I.2. Clatrato de metano como fonte de energia alternativa.....	4
I.2.1. Exploração atual.....	6
I.2.2. Perspectivas para a exploração do clatrato de metano.....	7
I.3. Clatrato de metano e mudanças climáticas.....	7
I.4. Clatrato como alternativa para o transporte de gás natural.....	9
I.5. Formação de clatratos em tubulações industriais.....	9
I.5.1. Técnicas de prevenção da formação de clatratos.....	13
I.6. Características Físico-químicas dos clatratos.....	15
I.6.1. Estrutura cristalina e propriedades.....	15
I.6.2. Relação molécula hóspede e tamanho da cavidade hospedeira.....	20
I.6.3. Propriedades do equilíbrio de fase.....	22
I.7. Métodos para determinação das condições de formação dos clatratos.....	24
I.8. Obtenção dos dados experimentais.....	25
Capítulo II – Objetivo.....	27
Capítulo III – Materiais e métodos.....	28
III.1. Cálculo da densidade relativa do metano.....	28
Capítulo IV - Resultados e discussão.....	31
IV.1. Tratamento dos dados experimentais.....	31
IV.2. Relação com massa molar.....	32
IV.3. Modelo de Hammerschmidt.....	33
IV.4. Modelo de Berge.....	36
IV.5. Modelo de Motiee.....	40
IV.6. Modelo de Towler e Mokhatab.....	42
IV.7. Modelo de Makogon.....	44
Capítulo V – Conclusão.....	47
Referências bibliográficas.....	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Clatrato de metano: a molécula hóspede de metano enclausurada na cavidade da estrutura hospedeira formada por moléculas de água.....	1
Figura 2 - Volume global de clatrato de metano. (a) em todo o fundo do oceano e (b) profundidade menor que 3000 metros.....	5
Figura 3 - População dos gases clatrato nos diferentes setores geográficos.....	8
Figura 4 - Tubulação multifásica.....	10
Figura 5 - Ilustração da formação dos clatratos na tubulação do gás natural.....	10
Figura 6 - Clatrato formado na tubulação de gás.....	11
Figura 7 - Diagrama típico de formação dos clatratos.....	12
Figura 8 - Desenvolvimentos em águas profundas.....	13
Figura 9 - Gráfico de formação de clatrato na presença de inibidores.....	15
Figura 10- Cavidades que se combinam para a formação de diferentes estruturas de clatrato.....	16
Figura 11 - Tipos de estruturas de clatratos, seus tipos de cavidades e as moléculas que podem ser inseridas.....	17
Figura 12 - Equilíbrio trifásico (Lw-H-V) da mistura metano e propano.....	23
Figura 13 – Esquema do experimento realizado para obtenção dos dados de pressão e temperatura para a formação dos clatratos de metano.....	26
Figura 14 - Gráfico para utilização do método de Katz.....	29
Figura 15 - Curva dos dados experimentais obtidos por MEKAWA (2001).....	31
Figura 16- Pressão de formação do clatrato a 0°C em função da massa molar.....	33
Figura 17 – Gráfico de formação do clatrato de metano pelo modelo de Hammerschmidt	35
Figura 18 - Curva de formação do clatrato de metano pelo modelo de Hammerschmidt em escala de temperatura arbitrária.....	36
Figura 19 - Gráfico das condições de formação de clatrato de metano pelo método de Berge.....	38
Figura 20 - Curva de formação do clatrato no gás natural pelo modelo de Berge.....	39
Figura 21 – Gráfico de formação do clatrato de metano pelo modelo de Motiee comparado aos dados experimentais.....	41
Figura 22 - Curvas de formação dos clatratos de metano pelo modelo de Motiee em escala arbitrária de temperatura.....	42

Figura 23 - Gráfico de formação do clatrato de metano pelo modelo de Towler e Mokhatab.....	43
Figura 24 - Curva de formação do clatrato de metano pelo modelo de Towler e Mokhatab em escala de temperatura arbitrária.....	44
Figura 25 - Gráfico de formação do clatrato de metano pelo modelo de Makogon....	45
Figura 26 - Curva de formação do clatrato de metano pelo modelo de Makogon em escala de temperatura arbitrária.....	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Geometria das gaiolas nas três Estruturas do cristal de clatrato.....	17
Tabela 2 - Comparação das propriedades entre o gelo, Estrutura I e Estrutura II....	18
Tabela 3 - Propriedade de alguns clatratos simples.....	19
Tabela 4 - Densidade dos clatratos em g/cm ³ nas pressões de equilíbrio.....	20
Tabela 5 - Relação do diâmetro das moléculas com o diâmetro da cavidade para algumas moléculas incluindo formadores de gás natural.....	22
Tabela 6 - Composição dos gases analisados.....	34
Tabela 7 - Composição do gás natural.....	39
Tabela 8- Parâmetros para modelo de Motiee.....	40

Capítulo I – Introdução

Clatratos são compostos supramoleculares formados entre, pelo menos, duas espécies químicas, nos quais uma das espécies forma uma estrutura tridimensional onde a outra espécie é enclausurada (SLOAN, 2005). O sistema hóspede e hospedeiro é formado por duas ou mais moléculas unidas por forças não-covalentes, formando uma só estrutura. O hóspede é a molécula incluída na estrutura do hospedeiro.

Os clatratos formados por moléculas de água como hospedeiro e um composto de baixo peso molecular (geralmente no estado gasoso) como hóspede são usualmente chamados de hidratos, derivando a denominação dos compostos inorgânicos hidratados. Apesar de ser comum a denominação de hidrato, o termo causa confusão com o carboidrato que também pode ser conhecido como hidrato de carbono. Portanto, no presente trabalho será usado apenas o termo clatrato.

A palavra clatrato é derivada do latim *clathratus*, que significa rodeado ou protegido como uma gaiola (ERIC e DAVIES, 1998). Os mais conhecidos são os clatratos formados entre a água e os hóspedes: metano, etano, propano, isobutano, butano, nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. No entanto, outros componentes apolares com tamanho entre o Argônio (0,35 nm) e o Etilciclohexano (0,9 nm) também podem formar clatratos. O metano é a molécula hóspede que forma um clatrato com a água com ocorrência natural mais comum.

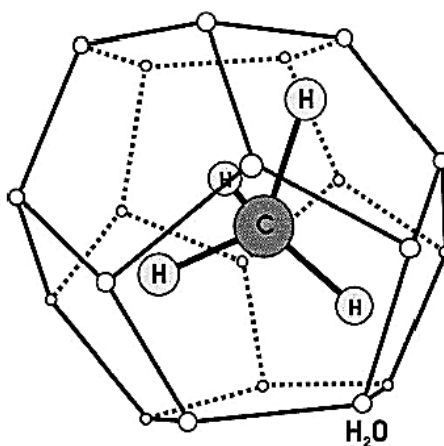


Figura 1 - Clatrato de metano: a molécula hóspede de metano enclausurada na cavidade da estrutura hospedeira formada por moléculas de água (BEAUCHAMP, 2004).

I.1. Histórico

As pesquisas relacionadas ao clatrato começaram em 1810 com Humphrey Davy (DAVY *apud* ROSSI, 1990). O pesquisador realizou estudos experimentais com solução saturada de cloro a pressão atmosférica e temperatura abaixo de 9,0°C. O resultado obtido foi um precipitado amarelo identificado como clatrato de cloro. Pela sua natureza instável e falta de aparelhagem adequada na época, Davy não se aprofundou no estudo das propriedades do precipitado obtido (DAVY *apud* ROSSI, 1990). Em 1823, Faraday estudou os experimentos feitos por Humphrey Davy (FARADAY *apud*. ROSSI, 1990). A partir do clatrato de cloro, clatratos de outros compostos foram obtidos, como de brometo de metila, dióxido de enxofre e gás sulfídrico.

Em 1878, Cailletet misturou acetileno líquido com água e obteve um composto instável, assim foi descoberto que alguns clatratos são formados em altas pressões. (LARSON *apud* ROSSI, 1990).

Em 1882, Wroblewski obteve clatrato de gás carbônico e determinou a sua composição de forma indireta (WROBLEWSKI *apud*. ROSSI, 1990). O desenvolvimento de um método para determinar a composição de forma direta foi desenvolvido por Le Chatelier, em 1884 (Le CHATELIER *apud* ROSSI, 1990).

A partir dos trabalhos experimentais de Villard, em 1888, os clatratos de hidrocarboneto começaram a ser estudados. Villard apresentou as condições de equilíbrio para a formação de clatratos de metano, etano, eteno e acetileno.(VILLARD *apud* ROSSI, 1990)

A introdução de novos conceitos termodinâmicos, como a introdução da fugacidade, propriedade relevante no estudo de misturas e equilíbrios trouxe um melhor entendimento dos dados experimentais obtidos e melhor abordagem da formação dos clatratos. As pesquisas foram retomadas a partir dos anos 30 deste século. O desenvolvimento da indústria do gás natural foi a motivação decisiva para o crescimento dos estudos sobre os clatratos. (HAMMERSCHMIDT, 1934).

Uma situação comum para a indústria de óleo e gás é o acúmulo de um tipo de sólido nos dutos de transporte de gás natural, o que pode ocasionar o bloqueio completo das tubulações. Durante muito tempo, se acreditou que o sólido era formado pelo congelamento da água contida no gás. Em 1934, Hammerschmidt constatou que o problema de obstrução nas tubulações de gás natural era causado pela formação de clatrato no local (HAMMERSCHMIDT, 1934).

Hammerschmidt relatou que a formação do clatrato dependia da temperatura, pressão e composição da mistura do vapor de água com gás. Segundo o estudioso, alguns fatores poderiam acelerar o processo de formação dos clatratos.

- Alta velocidade do escoamento de gás;
- Variação de pressão durante o escoamento do gás;
- Introdução de pequenos cristais de clatrato no sistema.

Em 1941, Wilcox e colaboradores elaboraram correlações para a predição da formação de clatratos de misturas gasosas, usando o conceito da constante de equilíbrio sólido-vapor K_{v-s} (WILCOX *apud* ROSSI, 1990). Essa constante de equilíbrio é definida pela razão entre a fração molar na fase vapor (y) de um componente livre de água e a sua fração molar na fase sólida livre de água (x_s), como é mostrado na Equação (1).

$$K_{v-s} = \frac{y}{x_s} \quad (1)$$

Em 1942, Carson e Katz utilizaram as constantes de equilíbrio, K_{v-s} , para determinar as condições de formação e dissociação dos clatratos de metano, etano, propano e iso-butano através de resultados empíricos (CARSON e KATZ, 1942).

Na década de 40, Paulin e Power realizaram estudos usando a hidroquinona com vários gases e líquidos voláteis. A hidroquinona também forma estrutura hospedeira (exercendo papel semelhante ao da água nos hidratos), sendo capaz de ocluir moléculas hóspedes formando clatrato.

Os estudos dos padrões de difração de raios-X de diversos clatratos foram importantes para o esclarecimento dos mecanismos responsáveis pela sua formação. Os trabalhos experimentais de von Stackelberg e Mueller comprovaram que os mecanismo de ligação presente no clatrato são de mesma natureza que o exercido pela hidroquinona (von STACKELBERG e MUELLER *apud* WAALS e PLATTEEUW, 1959).

Em 1951, Claussen ajudou a formular hipóteses estruturais adequadas aos padrões de von Stackelberg e Mueller (CLAUSSEN *apud* ROSSI, 1990). Pauling e Marsh (PAULING e MARSH, 1951) constataram que os clatratos de gás podem se cristalizar em duas estruturas

cúbicas, denominadas de Estrutura I e II, nas quais as moléculas do gás hóspede estão localizadas em cavidades formadas por uma rede de moléculas de água ligadas por ponte de hidrogênio, onde o número e o tamanho das cavidades diferem de estrutura para estrutura e as moléculas de água estão coordenadas de forma tetraédrica como na estrutura do gelo formado pela água pura.

I.2. Clatrato de metano como fonte de energia alternativa

A partir de 1970, no cenário de crescimento da investigação de propriedades do fundo do oceano foram descobertas características do local importantes para questões ligadas ao setor energético. A principal descoberta foi a existência de grandes reservas de clatrato de metano nos taludes continentais. Estima-se que tais reservas tem o dobro de importância em equivalência de carbono que a totalidade dos jazigos conhecidos de gás natural, petróleo e carvão (FERREIRA, 2007). Toneladas de gás metano estão capturadas nos reservatórios de clatrato de metano.

Diversos estudos desde os anos de 1990 discutem o potencial dos clatratos como fonte de energia alternativa explorável e economicamente rentável. Em 2013, o Japão conseguiu explorar, pela primeira vez, o clatrato de metano no fundo do oceano (BRITISH BROADCASTING CORPORATION, 2013).

O metano nos oceanos tem duas possíveis origens, a decomposição de matéria orgânica feita por bactérias em condições anaeróbias e a decomposição térmica da matéria orgânica nos sedimentos localizados em grande profundidade (maior que mil metros). As margens continentais são locais privilegiados para formação de clatrato de metano, pois são lugares de decomposição e deposição de grande quantidade de matéria orgânica. Em terra, os clatratos existem no permafrost (ou pergelissolo, solo permanentemente congelado) em toda a Região Ártica (FERREIRA, 2007).

Os clatratos são formados em condições definidas de temperatura e pressão, mas quando se trata de ocorrência no fundo do mar também depende das porosidades dos sedimentos e da salinidade da água do oceano. A formação dos clatratos é comum em dois ambientes dentro dos oceanos (FERREIRA, 2007).

- a. Nos sedimentos do permafrost das latitudes polares e nas plataformas continentais do Ártico pouco profundas, mas onde a temperatura é muito baixa;

- b. Nos sedimentos submarinos dos taludes continentais até centenas de metros abaixo do fundo oceânico em sítios onde a pressão é suficientemente elevada e a temperatura baixa, o que acontece em média entre os 300 e 500m de profundidade (50 bar), quando a temperatura fica abaixo de 6°C.

A Figura 2 mostra as localidades onde são encontradas reservas de clatrato de metano.

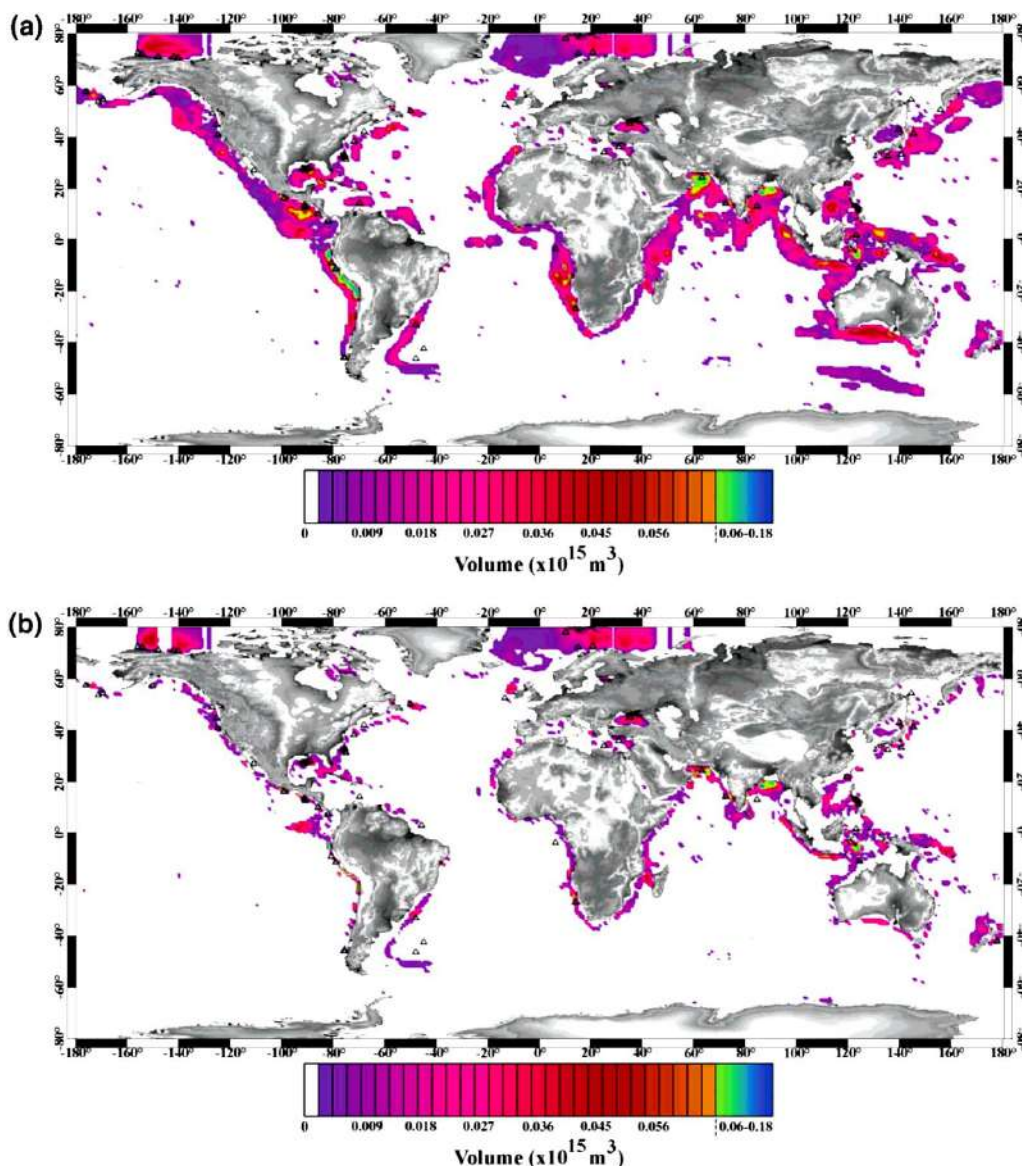


Figura 2 - Volume global de clatrato de metano. (a) em todo o fundo do oceano e (b) profundidade menor que 3000 metros (KLAUDA e SANDLER, 2005)

Alguns fatos curiosos da história foram causados pela grande quantidade de clatrato de metano nos mares. Existem muitas lendas que afirmam a existência de icebergs que pegam

fogo ou casos dos pescadores no golfo do Alasca, que encontravam em suas redes “peixes” de gelo efervescentes. Até as histórias da Região do Triângulo das Bermudas, local onde era comum o naufrágio repentino e desaparecimentos enigmáticos de navios, podem ser explicadas pela brusca liberação do metano contido nos clatratos de metano existentes nos sedimentos do fundo do mar. Na Região do Triângulo das Bermudas existem grandes depósitos de clatrato de metano e a liberação do gás metano pode ocorrer devido à desestabilização do sólido por abalos sísmicos, por exemplo. Nos diários de Colombo consta que certa vez, navegando nas águas do Triângulo, o mar se encheu de bolhas como se estivesse em ebulição, embora a água não estivesse quente, e à noite, viam-se luzes pelo céu. Descrições semelhantes às de Colombo foram feitas várias vezes nessa região, algumas associadas a naufrágios inexplicáveis. A explicação para os fatos descritos é que o metano vindo do fundo pode ser liberado de forma intensa comprometendo a flutuação dos navios. (FERREIRA, 2007).

I.2.1. Exploração atual

O Japão foi o país pioneiro a lançar um programa destinado a determinar os recursos energéticos do clatrato no fundo do mar. A quantidade de clatrato de metano presente no oceano ao redor do Japão equivale a 100 anos de consumo de gás natural do país (UNICAMP, 2012).

O grande interesse do Japão em fonte de energia alternativa se deve a escassez de outros recursos naturais além do clatrato de metano e o custo elevado de importação do combustível devido à reação contra a energia nuclear após o desastre nuclear de Fukushima em 2011.

Segundo noticiado no BRITISH BROADCASTING CORPORATION, 2013, o Japão extraiu o gás metano do clatrato de metano pela primeira vez no mundo em Março de 2013. O campo de gás fica a 50 quilômetros da principal ilha do Japão, em *Nankai Trough*.

A exploração está sendo feita pela estatal japonesa *Japan Oil, Gas and Metals National Corporation* (JOGMEC). Engenheiros usaram o método da despressurização para converter o clatrato de metano em gás metano.

A Alemanha também é um dos líderes mundiais de pesquisa em clatratos. O projeto *SUGAR – Submarine Gas Hydrate Reservoirs* foi lançado em 2008 pelo Instituto *Leibniz* para as ciências marinhas em Kiel. Os Ministérios Federais da Economia e da Tecnologia (BMW), o do Ensino e da Pesquisa (BMBF), o apoios de 30 parceiros e um orçamento inicial de

aproximadamente 13 milhões de euros financiaram o projeto. O objetivo é extrair metano do fundo do mar e armazenar em seu lugar CO₂ captado das centrais térmicas ou de outras instalações industriais.

Apesar da Alemanha não possuir zonas ricas em clatrato de metano, tem o interesse em desenvolver a tecnologia de exploração para se associar a países como a Índia, Taiwan ou Coreia do Sul, a fim de extrair o recurso de maneira otimizada e a sequestrar uma parte do carbono industrial (UNICAMP, 2012).

Outros países como Canadá, Estados Unidos e China também procuram métodos para explorar os depósitos de clatrato de metano.

I.2.2. Perspectivas para a exploração do clatrato de metano

O governo japonês tem como objetivo desenvolver tecnologias de produção do clatrato de metano para uso prático em cinco anos. Um estudo japonês estima que existe pelo menos 1,1 toneladas por metros cúbicos de clatrato de metano em depósitos offshore, o que é o equivalente a mais de uma década de consumo de gás do Japão.

I.3. Clatrato de metano e mudanças climáticas

O clatrato de metano no fundo do mar é formado em baixas temperaturas e pressões moderadas. É estimado que 99% do clatrato de metano ocorra nos sedimentos das margens continentais marinhas e o 1% restante é associado a sedimentos em área de alta latitude, permafrost. O alarmante é que um pequeno volume de clatrato pode liberar grande volume de gás metano. (LELIEVELD, 1998).

A liberação de grandes quantidades de metano pode causar impactos climáticos. O metano é um grande causador do efeito estufa quando comparado ao dióxido de carbono, porém o metano pode ser oxidado a dióxido de carbono.

Atualmente a concentração do metano na atmosfera é 200 vezes menor que a de dióxido de carbono, mas a concentração do metano aumentou em 150% desde a época pré - industrial comparada com o aumento de apenas 40% do dióxido de carbono (IPCC, 2001). O aumento da concentração do metano leva ao esgotamento mais rápido do radical hidroxil necessário na oxidação à dióxido de carbono, isso aumenta o tempo de residência de moléculas de metano na atmosfera, o que favorece o aquecimento (LELIEVELD, 1998).

A mostra o esquema de uma margem de oceano de alta latitude (permafrost onshore e afastado da costa) nos Setores 1 e 2 à esquerda, seguido de um declive do talude continental genérico (Setor3), e em águas profundas (Setor 4) e área de infiltração do gás, à direita na Região 5.

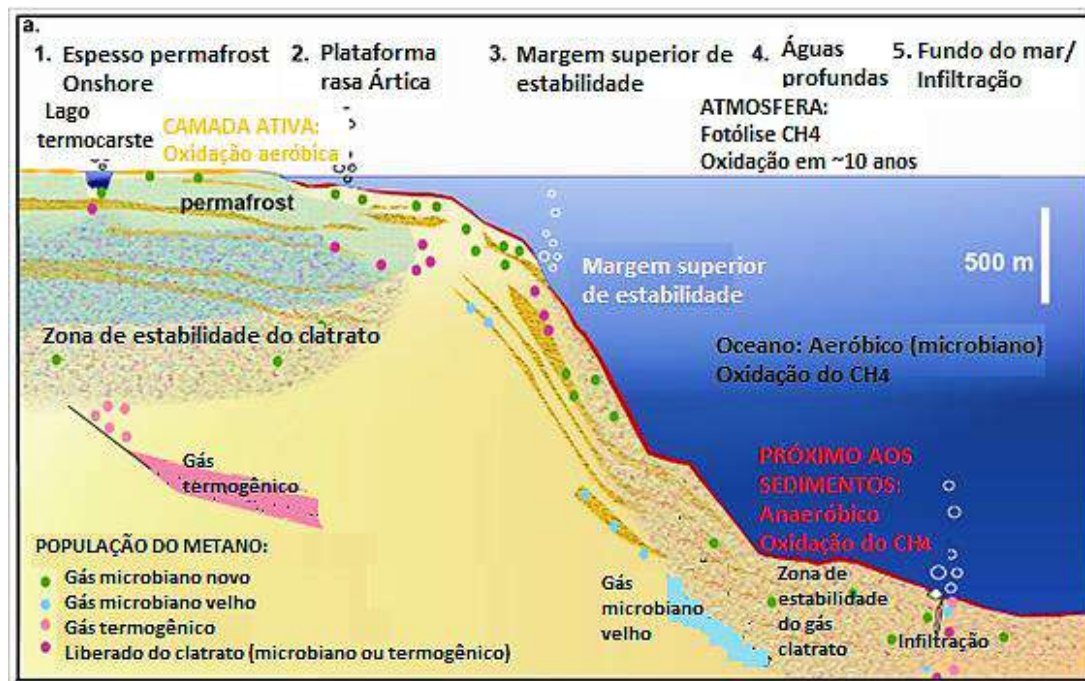


Figura 3 - População dos gases clatrato nos diferentes setores geográficos (Adaptada de MCIVER, 1981).

Os sedimentos do Setor 1 têm baixa saturação de clatrato de metano, com excesso da camada de areia permeável em que está representada em grãos. Os pontos verdes representam o gás metano formado recentemente pelas bactérias. A região em vermelho e no fundo do mar, a oxidação do metano deve ser anaeróbica, a zona tem aumento no fluxo de metano. A região onshore, em bege, apresenta oxidação do metano aeróbica. (MCIVER, 1981).

Estudos afirmam que a dissociação do clatrato de metano não ocorrerá com as taxas de aquecimento atuais, 0,2^o C por década em escala de tempo de algumas décadas (IPCC, 2007). A maioria dos clatratos ocorre em baixas saturações e em sedimentos em grande profundidade, que apenas serão afetados pelo aquecimento em mais de 103 anos. Mesmo quando o metano é liberado pelos clatratos, os processos oxidativos e físicos podem reduzir consideravelmente a quantidade que atinge a atmosfera. O dióxido de carbono produzido pela

oxidação do metano liberado pela dissociação dos clatratos de metano provavelmente tem impacto maior sobre o sistema da Terra (IPCC, 2001).

I.4. Clatrato como alternativa para o transporte de gás natural

O transporte de gás natural desde a fonte (campo de produção, gasoduto ou rede de distribuição) até o mercado (consumidores finais) pode ser feito através dos clatratos, *Natural Gas Hydrate* (NGH). O transporte é feito com redução de volume do gás.

O mercado do gás natural normalmente fica longe das reservas. Por isso, há diversas maneiras de transportar o gás do campo de produção até o consumidor como combustível ou matéria-prima para planta petroquímica, aonde o gás é convertido em outros produtos de valor. Formas de transporte alternativas podem ser citadas como: gás natural canalizado - *pipelined natural gas* (PNG), gás natural liquefeito - *liquefied natural gas* (LNG), gás natural comprimido - *compressed natural gas* (CNG), hidrato de gás natural - *natural gas hydrate* (NGH), gás para líquido - *gas to liquids* (GTL), gás para commodity - *gas to commodity* (GTC), e gás para fiação - *gas to wire* (GTW), por exemplo, eletricidade.

I.5. Formação de clatratos em tubulações industriais

A formação dos clatratos nas tubulações industriais é uma questão muito importante para a indústria de óleo e gás, pois pode causar prejuízos e acidentes. O clatrato é formado em fluxo multifásico quando moléculas de água cristalizam ao redor de moléculas hóspedes, hidrocarbonetos leves como metano, etano, propano e butano, e alguns não hidrocarbonetos como CO₂, N₂ e H₂S.

Nas tubulações, o clatrato formado, dependendo do sítio de nucleação, consegue percorrer a tubulação junto com o fluxo do fluido. Enquanto os cristais são pequenos não tem grandes problemas causados pela formação do clatrato. Porém, a formação de cristais maiores danificam equipamentos como válvulas e bombas, sendo necessário que sejam evitados. Irregularidades e equipamentos instalados junto à tubulação favorecem o início da nucleação e pode causar depósito de clatratos (GUDMUNDSSON, 2009). A Figura 4 mostra o interior de uma tubulação multifásica.

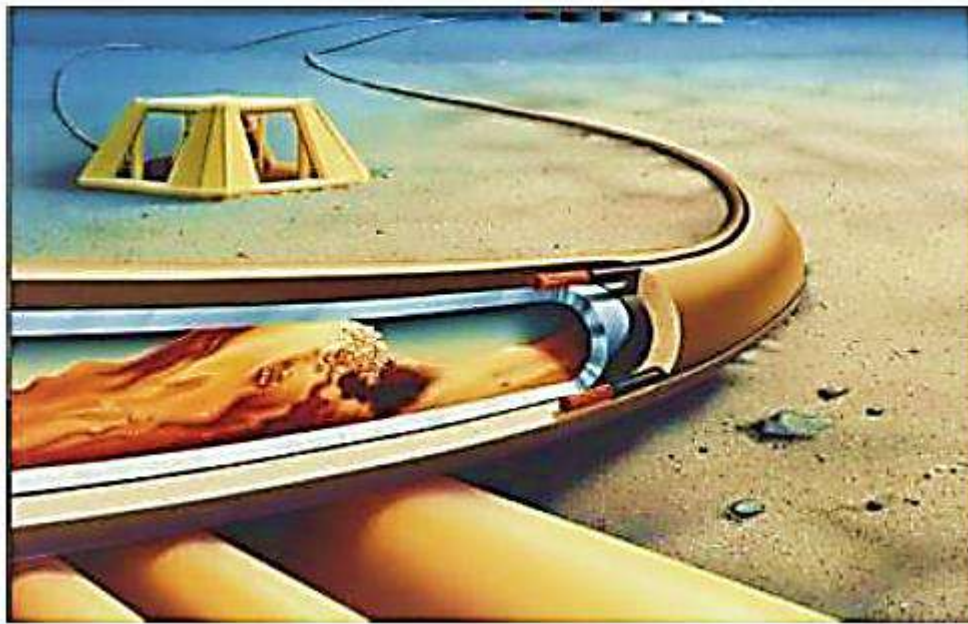


Figura 4 - Tubulação multifásica(JONASSEN, 2013)

Alta pressão e baixa temperatura são condições comuns em águas profundas e favorecem a formação dos clatratos (JONASSEN, 2013). Sua formação também é favorecida durante o desligamento e acionamento dos equipamentos, quando a temperatura da tubulação reduz à temperatura do oceano e o sistema atinge as condições da região de formação do clatrato provocando supersaturação. A Figura 5 mostra os níveis de bloqueio da tubulação enquanto o clatrato se forma. Na primeira ilustração, tem apenas gás, óleo e água, o clatrato ainda não foi formado. No segundo círculo, já é possível notar a presença do sólido branco, representando o clatrato, mas o fluido consegue ainda passar. Nos seguintes círculos, observa-se a formação de mais clatrato, o que mais a frente ocasionará o bloqueio da linha. O quinto círculo representa uma situação crítica, onde o fluido passa por um diâmetro muito menor do que o projetado para a tubulação.



Figura 5 - Ilustração da formação dos clatratos na tubulação do gás natural(JONASSEN, 2013).

Os elementos essenciais para a formação de clatrato em tubulações são:

- Presença de moléculas que pode servir como hóspedes;
- Presença de moléculas de água (no caso da estrutura cristalina hospedeira ser a água, “hidratos”);
- Baixa temperatura;
- Alta pressão;

A Figura 6 mostra a retirada de um bloco de clatrato que causou o bloqueio total da tubulação. A situação mostrada na figura apresenta um risco muito alto, já que o fluido não consegue passar devido ao bloqueio do clatrato e fica retido na tubulação, causando o aumento de pressão, no espaço antes do bloqueio, e uma possível explosão.



Figura 6 - Clatrato formado na tubulação de gás (PETROBRÁS)

A Figura 7 mostra o diagrama típico temperatura versus pressão de formação do clatrato. A região em amarelo representa a região de estabilidade do clatrato; a região em azul representa a região onde o clatrato pode ser formado, apesar de na prática não se formar devido a problemas na nucleação e/ou cinética lenta; e a região em branco representa onde o clatrato é

dissociado (PICKERING *et al*, 2007). O objetivo das indústrias é evitar a região em amarelo, para isso são usados diversos métodos.

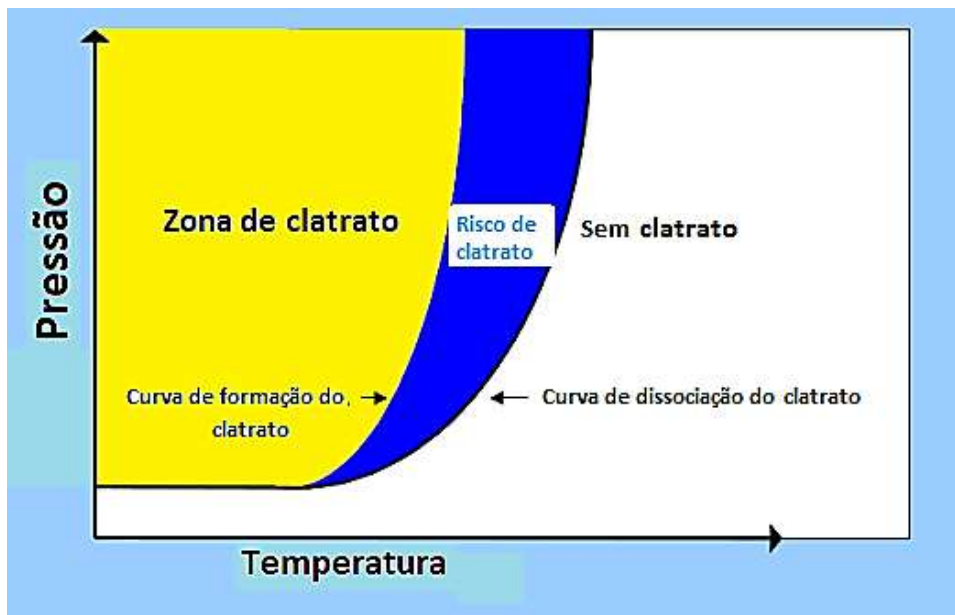


Figura 7 - Diagrama típico de formação dos clatratos(PICKERING *et al*, 2007)

A remoção dos clatrato das tubulações de transporte e produção subaquática é lenta e inviável economicamente. A formação de clatrato nas linhas deve ser prevenida efetivamente para garantir o funcionamento normal das plataformas de petróleo.

Outro ponto importante para a motivação das pesquisas foi o descobrimento do pré-sal e a possibilidade de operar em águas ainda mais profundas e reservatórios mais complexos, devido à presença de alta concentração de sal nos poços. O fator da distância entre o poço e o processamento do óleo ser longa, gerou na indústria de óleo e gás necessidade de pesquisas avançadas e desenvolvimento de novas tecnologias para evitar a formação de clatrato. A Figura 8 mostra as diferentes profundidades em que ocorre a exploração, esta figura não considera os campos do pré-sal, aonde a profundidade chega a 7000 metros.

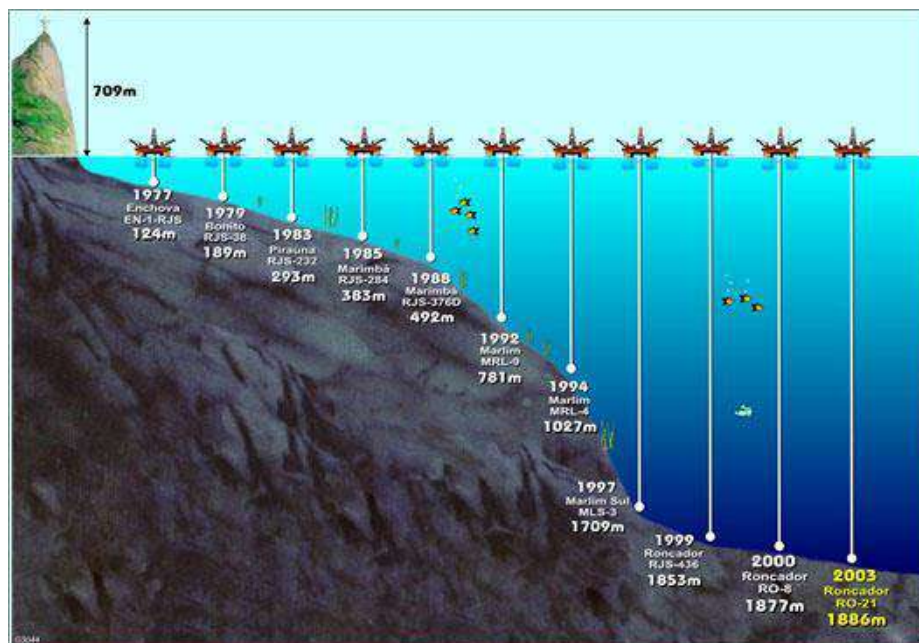


Figura 8 - Desenvolvimentos em águas profundas (PETROBRAS).

Métodos convencionais de controle de clatratos normalmente gastam 50 milhões de dólares em um campo. O uso de inibidores convencionais requer grandes reservatórios para o estoque no interior das plataformas, sistema de injeção na tubulação e sistema de regeneração do inibidor para o reinjeção. Esses fatores tornam a previsão das condições de formação do clatrato mais importantes. (JONASSEN, 2013)

I.5.1. Técnicas de prevenção da formação de clatratos

A solução permanente para a prevenção da formação de clatratos nas tubulações de transporte de gás natural é a remoção de água nos tubos, usando uma planta localizada no mar de desidratação ou por separação subaquática, porém essas opções são caras e se tornam economicamente inviáveis. Outro método de prevenção é a alteração nas condições de temperatura e pressão, movendo as condições no interior da tubulação para fora da região de formação dos clatratos (Figura 7). Também podem ser utilizados compostos inibidores, que procuram alterar as condições de formação do clatrato para que o sistema opere fora da região de estabilidade do sólido.

As técnicas de prevenção de formação de clatratos são descritas abaixo.

- *Controle da pressão:* projetar e operar o sistema com pressão baixa o suficiente para manter o fluido fora da região de formação do clatrato. Esse método é inviável quando está em operação, pois geralmente as condições normais de operação são maiores que a pressão de formação do clatrato a temperatura ambiente. Porém, para a remoção do clatrato quando o sistema é paralisado, é comum despressurizar o sistema para pressões menores que a região de estabilidade do clatrato (PICKERING *et al*, 2007).
- *Controle de temperatura:* manter a temperatura do fluido de produção através do isolamento e uso de aquecimento ativo (por exemplo, aquecimento elétrico direto) para prevenir as condições favoráveis à formação do clatrato. Porém, o controle de temperatura pelo isolamento é apenas eficiente em condições normais de operação, quando o sistema é continuamente aquecido por fluidos de produção quentes. Após a paralisação do transporte, os fluidos irão resfriar e a temperatura atingirá a região de estabilidade de formação do clatrato. Nestas circunstâncias o procedimento tradicional tem sido despressurizar o sistema, como citado acima. (PICKERING *et al*, 2007).
- *Remoção de água:* a remoção de moléculas de água (formam estruturas hospedeiras) presente pode ser feita usando separação ou desidratação. Esse método tem sido popular para transporte de gás natural, porém para aplicações subaquática se torna inviável (PICKERING *et al*, 2007).
- *Remoção moléculas hóspedes:* a remoção das moléculas hóspedes dos clatratos pode ser feita por separação gás-líquido. Esse método tem sido utilizado em operações subaquática, onde o gás e o líquido são separados ainda no mar e transportados para processamento em tubulações separadas. Na tubulação que contém os gases ainda pode ocorrer a formação do clatrato, para evitar o crescimento dos cristais são utilizados inibidores químicos. A tubulação que transporta os líquidos (contendo óleo e água) é capaz de operar de forma satisfatória sem a necessidade do uso de inibidores, pois o clatrato não é formado devido à ausência das moléculas de gás atuando como hóspedes. No caso do clatrato de interesse, o clatrato de metano, a tubulação de transporte dos líquidos estaria livre de moléculas gasosas de metano, o que impossibilitaria o crescimento do sólido. (PICKERING *et al*, 2007).

- Injeção de inibidores químicos: a adição de inibidores químicos no sistema causa modificações nas características do fluido e conseqüentemente, altera as condições de formação ou na cinética/morfologia do clatrato. Os inibidores químicos, como álcoois e glicol, forçam a mudança da curva para esquerda (Figura 9), o que diminui a área da região favorável ao crescimento dos clatratos.

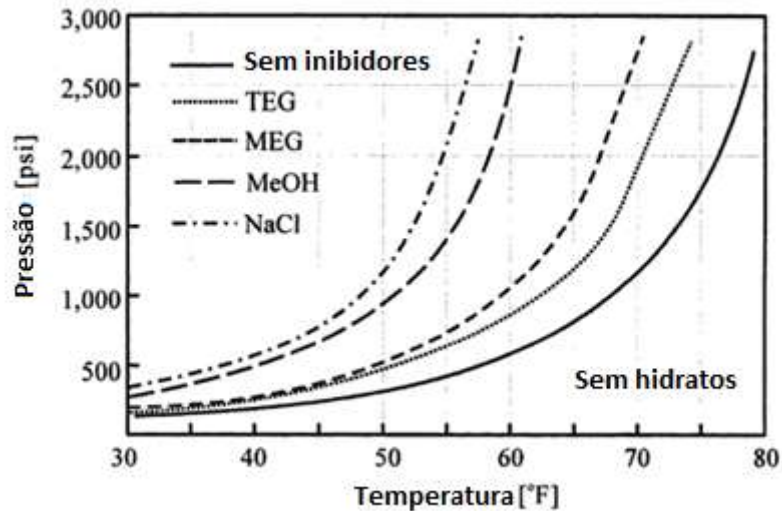


Figura 9 - Gráfico de formação de clatrato na presença de inibidores (Figura adaptada de PICKERING *et al*, 2007).

I.6. Características Físico-químicas dos clatratos

I.6.1. Estrutura cristalina e propriedades

Os clatratos formados por um gás e água se formam em três estruturas cristalinas diferentes, a Estrutura I, Estrutura II ou Estrutura H. A estrutura apresentada pelo clatrato depende do tamanho da molécula inclusa (hóspede) na rede cristalina (hospedeiro). Em geral, moléculas encontradas no fundo dos oceanos são moléculas pequenas, como metano e etano, que formam estruturas do Tipo I (sI). Em condições de produção e processamento de hidrocarbonetos, o gás natural ou petróleo contém moléculas maiores que o etano, mas menores que o pentano, formando clatratos do Tipo II. Em 1987, foi descoberta a nova estrutura do Tipo H, a estrutura tem cavidades grandes para hospedar moléculas do tamanho dos componentes da nafta e gasolina.

Apesar do metano e do etano separadamente formarem clatratos de Estrutura I, através de medidas feitas por Espectroscopia Raman e Ressonância Magnética Nuclear (*NMR-Nuclear Magnetic Resonance*), foi possível identificar que o clatrato da mistura metano e etano forma Estrutura II (SLOAN, 2005).

A estrutura básica para formação dos clatratos formados por água e gás é o dodecaedro pentagonal, um poliedro de doze faces pentagonais, 5^{12} (onde o número se refere ao número de ângulos da face e o expoente o número de faces presentes na estrutura). As ligações dos átomos de hidrogênio e oxigênio estabilizam a rede hospedeira e as moléculas hóspedes servem para impedir o colapso da estrutura. Para clatratos sI, são formadas estruturas com 12 faces pentagonais e 2 faces hexagonais ($5^{12}6^2$). Para clatratos sII, são formadas gaiolas hexadecaédricas, 12 faces pentagonais e 4 faces hexagonais ($5^{12}6^4$). Para clatratos sH, são formadas duas novas gaiolas, a $4^35^66^3$ e $5^{12}6^8$ (SLOAN, 2005).

A Figura 10 adaptada de SLOAN (2002) mostra as estruturas citadas.

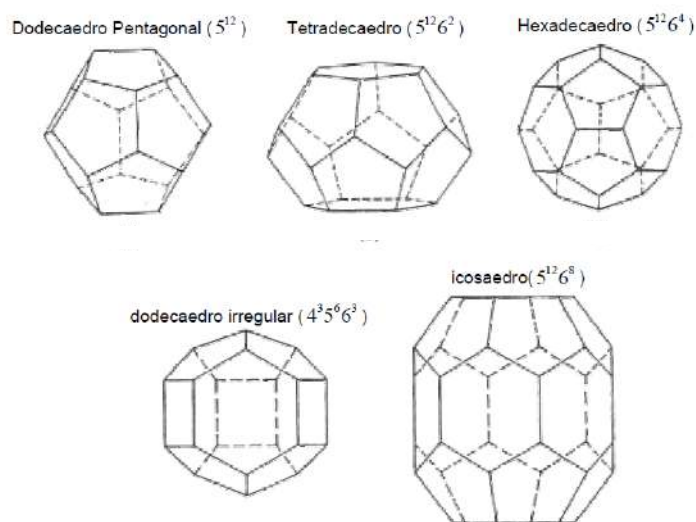


Figura 10 - Cavidades que se combinam para a formação de diferentes estruturas de clatrato(Figura adaptada do Sloan, 2005).

As moléculas são arranjadas para formar as estruturas hospedeiras de Estrutura I, Estrutura II ou Estrutura H, como mostrado na Figura 11.

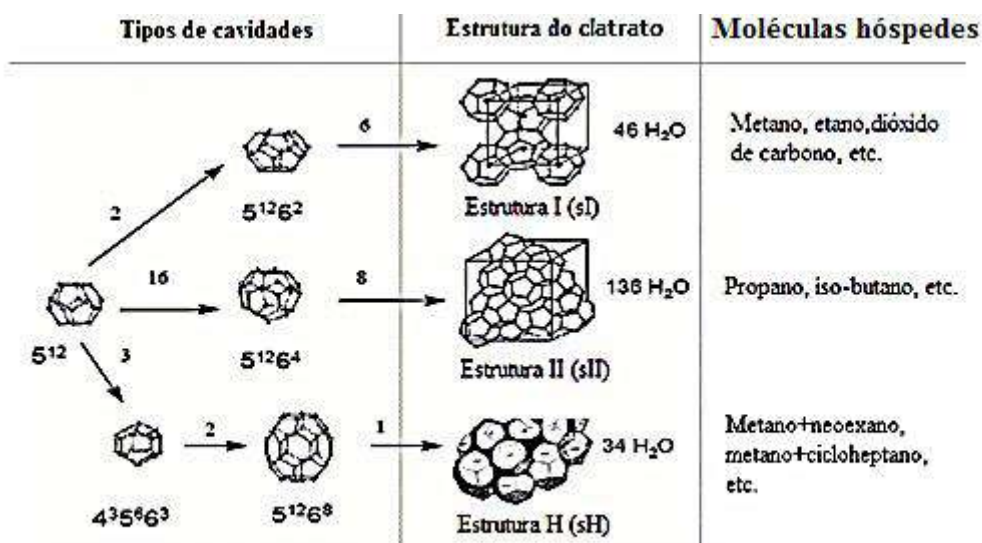


Figura 11 - Tipos de estruturas de clatratos, seus tipos de cavidades e as moléculas que podem ser inseridas. (Figura adaptada do BALLARD, 2002).

Devido a sua estrutura, a Estrutura I é formada por 46 moléculas de água, a Estrutura II contém 136 moléculas de água e a Estrutura H é formada por 34 moléculas de água.

A célula de uma estrutura de clatrato de gás e água é formada por dois tipos de cavidade. As cavidades menores são formadas por moléculas de água localizadas nos vértices e centro da célula unitária, formado pela estrutura base dos clatratos (5^{12}). Esse tipo de estrutura concentra a maior parte das moléculas de água. Na estrutura I, quarenta das quarenta e seis moléculas de água formam as cavidades menores. As moléculas restantes formam pontes entre os dodecaedros, formando um segundo tipo de cavidade (cavidades maiores). Na Tabela 1 estão detalhados os tipos de estrutura com seus respectivos raios e número de coordenação.

Tabela 1- Geometria das gaiolas nas três estruturas do cristal de clatrato (SLOAN, 2005)

Estrutura do clatrato	sI		sII		sH		
	Pequena	Grande	Pequena	Grande	Pequena	Média	Grande
Descrição	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Número de cavidades/unidade de célula	2	6	16	8	3	2	1
Média do raio da cavidade, A	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91 ⁽³⁾	4,06 ⁽³⁾	5,71 ⁽³⁾
Variação do raio, % ⁽¹⁾	3,4	14,4	5,5	1,73	Não disponível		
Número de coordenação ⁽²⁾	20	24	20	28	20	20	36
Número de moléculas de água/unidade de célula	46		136		34		

- (1) Variação da distância dos átomos de oxigênio do centro da gaiola.
 (2) Número de oxigênio na periferia de cada cavidade.
 (3) Estimativa das cavidades da Estrutura H de modelos geométricos.

Para modelos de equilíbrio de fase de clatratos, alguns autores criaram um termo hipotético, chamado “clatrato vazio” ou “clatrato padrão”, usado apenas para facilitar a compreensão, visto que não existe clatrato vazio já que a estrutura cristalina se desfaz na ausência de moléculas hóspedes. O fator determinante para a estabilidade do clatrato é o ajuste da molécula hóspede, assim, caso não haja uma hóspede, a estrutura cristalina de água será instável e irá se romper (SLOAN, 2005).

Segundo Sloan (2005), considerando todas as estruturas hospedeiras preenchidas, as estruturas de clatrato são formadas por aproximadamente 85% (mol) de composto hospedeiro e 15% de gás hóspede. No caso da água como hospedeiro, o fato de ser a água o composto

predominante sugere que as propriedades mecânicas das estruturas de clatrato sejam similares às propriedades do gelo. Essa conclusão é verdadeira em uma primeira aproximação, como mostrado na Tabela 2, com exceção da condutividade térmica e expansão térmica.

Tabela 2 - Comparação das propriedades entre o gelo, Estrutura I e Estrutura II (Adaptada de SLOAN, 2005).

Propriedades	Gelo	Estrutura I	Estrutura II
Número de moléculas de água	4	46	136
Parâmetros da rede cristalina à 273K	a=-4,52 c=7,36	12,0	17,3
Constante dielétrica à 237K	94	~58	58
Espectro infravermelho	Absorção em 229 cm ⁻¹	Absorção em 229 cm ⁻¹ com outros picos.	
Tempo de correlação da difusão da água (µseg.)	220	240	25
Energia de ativação da difusão da água (kJ/mol)	58,1	50	50
Propriedades mecânicas			
Modulo de Young a 268K (10 ⁹ Pa)	9,5	8,4	8,2
Taxa de Poisson	0,33	~0,33	~0,33
Modulo de compressibilidade (272K)	8,8	5,6	NA
Tensão de cisalhamento (272 K)	3,9	2,4	NA
Expansão térmica linear 200K (K ⁻¹)	56*10 ⁻⁴	77*10 ⁻⁶	52*10 ⁻⁶
Condutividade térmica 263K	2,23	0,49 Erro: +-0,2	0,51 Erro: +-0,2

A Tabela 3, retirada do trabalho de Makagon (MAKOGON, 1997), mostra algumas propriedades de alguns exemplos de clatrato de gás simples.

Tabela 3 - Propriedade de alguns clatratos simples. (MAKOGON, 1997)

Gás	Peso molecular do gás hóspede, g/mol	Pressão de dissociação a 273K, MPa	Parâmetros de rede	Volume específico de água no estado clatrato a 273K, cm ³ /g	Densidade do clatrato a 273K, g/cm ³
CH ₄	16,04	2,56	1,202	1,26	0,910
C ₂ H ₆	30,07	0,53	1,203	1,285	0,959
C ₃ H ₈	44,09	0,172	1,740	1,307	0,866
i-C ₄ H ₁₀	58,12	0,113	1,744	1,314	0,901
CO ₂	44,01	1,248	1,207	1,28	1,117
H ₂ S	34,08	0,096	1,202	1,26	1,044
N ₂	28,01	14,3	1,202	-	0,995
Ar	39,95	8,7	1,202	1,26	-
Kr	83,8	1,46	1,202	1,266	-
Xe	131,3	0,156	1,200	1,252	-

I.6.2. Relação molécula hóspede e tamanho da cavidade hospedeira (SLOAN, 2005)

A cavidade ocupada do clatrato é uma função da relação do tamanho da molécula hóspede com o tamanho da cavidade da hospedeira. Essa relação apresenta cinco pontos importantes para o entendimento da estrutura do clatrato formado por molécula simples em sI e sII:

- A faixa de tamanho da molécula hóspede situa-se entre 0,35 e 0,75 nm. Abaixo de 0,35 nm, a molécula não forma a Estrutura I e acima de 0,75 nm, a molécula não forma a Estrutura II.

- Algumas moléculas hóspedes são muito grandes para caber em uma cavidade pequena da estrutura hospedeira. Por exemplo, o etano é uma molécula grande para caber em uma estrutura $5^{12}6^2$ de sI.
- Algumas moléculas como metano e nitrogênio são pequenas o suficiente e formam duas Estruturas I e II.
- Normalmente, as maiores moléculas das misturas de gás determinam a estrutura formada. Por exemplo, o propano e i-butano estão presentes em muitos gases naturais termogênicos, eles formarão Estrutura II. Nestes casos, o metano vai se distribuir nas duas cavidades de Estrutura II e o etano vai formar apenas na cavidade $5^{12}6^4$ da Estrutura II.
- Moléculas hóspedes com tamanhos muito próximos ao tamanho da cavidade da estrutura hospedeira se comportam de maneira altamente não estequiometria, devido à sua incapacidade de não se encaixar firmemente no interior da cavidade.

A Tabela 4, mostra a relação de algumas moléculas hóspedes com cada uma das quatro cavidades da Estrutura I e II. É possível notar que a relação da molécula de gás e cavidade de aproximadamente 0,9 é necessária para estabilizar um clatrato simples, dado pelo subscrito a. Quando a razão excede um, a molécula hóspede não cabe dentro da cavidade do hospedeiro e estrutura não é formada. Do outro lado, quando a razão é significativamente menor que 0,9, a molécula não cria uma estabilidade para a cavidade do hospedeiro (SLOAN, 2005).

Tabela 4 - Relação do diâmetro das moléculas com o diâmetro da cavidade para algumas moléculas incluindo formadores de gás natural. (Tabela adaptada de SLOAN, 2005)

Molécula	Diâmetro da molécula/ Diâmetro da cavidade				
	Tipo de cavidade	Estrutura I		Estrutura II	
		Diâmetro da molécula/ Å	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}
N ₂	4,1	0,804	0,700	0,817 ^a	0,616 ^a
CH ₄	4,36	0,855 ^a	0,744 ^a	0,868	0,655
H ₂ S	4,58	0,898 ^a	0,782 ^a	0,912	0,687
CO ₂	5,12	1,00	0,834 ^a	1,02	0,769
C ₂ H ₆	5,5	1,08	0,939 ^a	1,10	0,826
C ₃ H ₈	6,28	1,23	1,07	1,25	0,943 ^a
i-C ₄ H ₁₀	6,5	1,27	1,11	1,29	0,976 ^a
n-C ₄ H ₁₀	7,1	1,39	1,21	1,41	1,07

^a indica a cavidade hospedeira ocupada por uma molécula hóspede simples.

O tamanho da molécula de metano é capaz de fornecer estabilidade à cavidade do tipo 5^{12} em duas estruturas, sI ou sII. Entretanto, o clatrato de metano tem preferência pela formação com cavidades do tipo $5^{12}6^2$ em estruturas do Tipo I do que cavidades $5^{12}6^4$ em estrutura do Tipo II, este fato se dá devido a melhor estabilização da molécula de metano na cavidade da Estrutura I (SLOAN, 2005).

I.6.3. Propriedades do equilíbrio de fase

No trabalho de Sloan (2005), a pressão é plotada contra a temperatura usando a composição do gás como parâmetro para a mistura metano-propano, como mostrado na Figura 12.

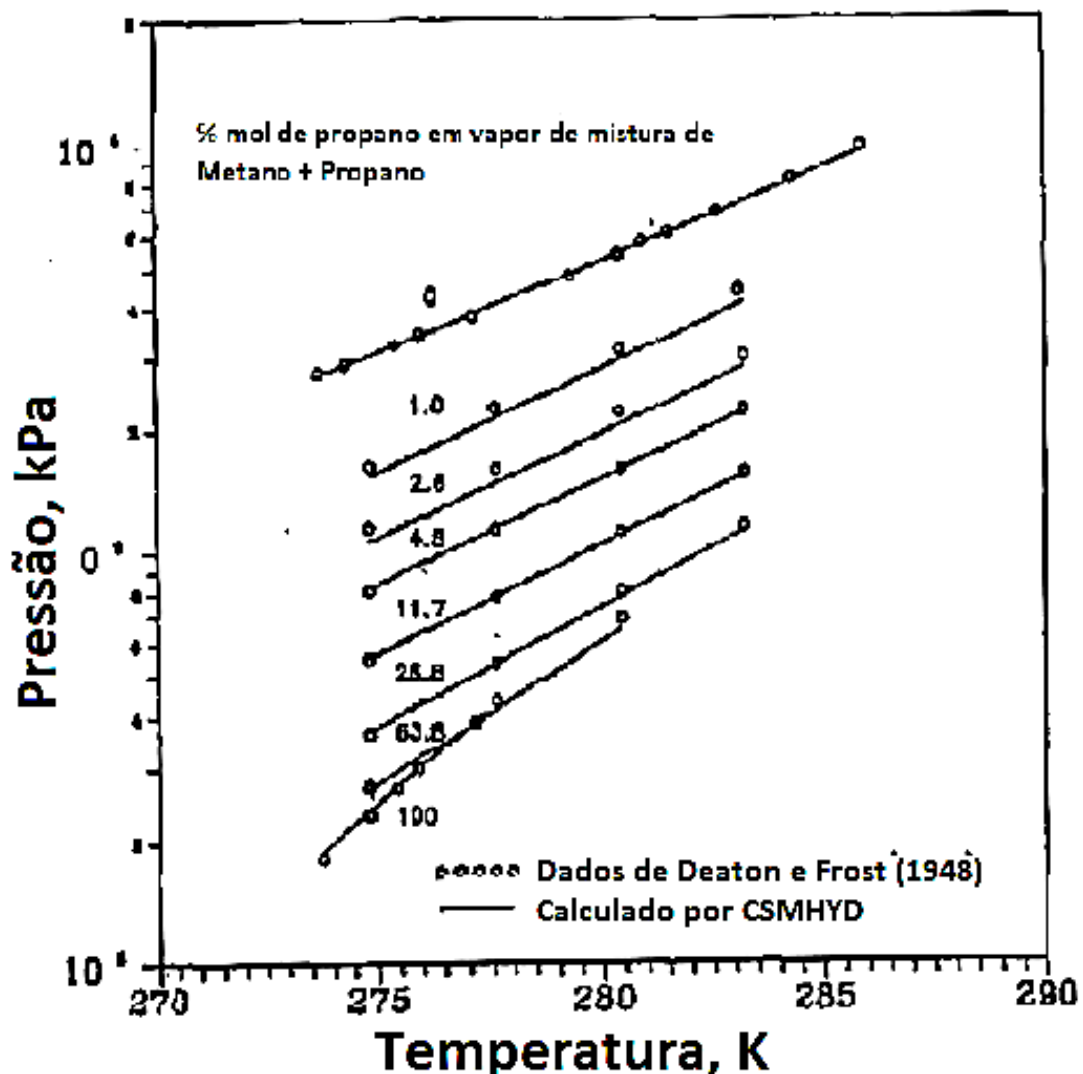


Figura 12 - Equilíbrio trifásico água líquida, clatrato e gás da mistura metano e propano. (Adaptada de Sloan, 2005)

Na parte direita da curva, o gás com esta composição irá existir em equilíbrio com água líquida. Quando a temperatura cai, o clatrato é formado a partir do gás e da água líquida, assim três fases estarão em equilíbrio (água líquida-clatrato-gás). Ao diminuir ainda mais a temperatura, a fase que não está em excesso (no caso, o gás) se esgotará, portanto ao lado esquerdo da linha, o clatrato existirá com a fase em excesso, água líquida.

I.7. Métodos para determinação das condições de formação dos clatratos

A melhor maneira para determinar as condições de formação dos clatratos é através de experimentos. Porém, os experimentos nessa área consomem tempo e são caros, tendo em vista as condições experimentais necessárias. Os modelos empíricos e de equilíbrio de fases são importante para predizer as condições de formação dos clatratos.

Os modelos empíricos se baseiam no estabelecimento de relação entre variáveis ou métodos gráficos que permitem obter as condições iniciais da formação dos clatratos. O método de densidade relativa do gás, desenvolvido por KATZ (1945), serve como estimativa inicial das condições de formação e dissociação do clatrato para a indústria de processamento de gás. O método utiliza um gráfico que depende da densidade relativa do gás hóspede, da temperatura e da pressão de formação dos clatratos. Posteriormente, foram desenvolvidos outros métodos baseados no método de Katz, onde as curvas de formação dos clatratos foram ajustadas e equações foram desenvolvidas para gases com densidade relativa conhecida. (GAS PROCESSORS SUPPLIERS ASSOCIATION, 2004).

O método de equilíbrio de fases teve como base o método de Van der Waals e Platteeuw (VAN der WAALS, PLATTEEUW, 1959), o modelo é baseado na igualdade entre o potencial químico na fase líquida e na fase hidrato. Sua grande vantagem é a possibilidade de calcular propriedades de mistura a partir de parâmetros individuais de cada componente. Os pesquisadores trataram a estrutura hospedeira do clatrato como sítios de adsorção em que as moléculas hóspedes são adsorvidas.

A fase líquida é descrita pela termodinâmica clássica, especialmente pela relação de Gibbs Duhem. Para as duas fases, a fugacidade do componente de fase gasosa deve ser avaliada por equação de estado. Diversas equações podem ser usadas como Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robison e Patel-Teja. (ROSSI, 1990)

Em alguns casos, a fase líquida não é ideal (alta solubilidade do gás na fase líquida ou pela adição de inibidores). Para esse fim, é necessário calcular os coeficientes de atividade para quantificar o desvio do estado ideal e os modelos mais usados são NRTL e UNIFAC. (ROSSI, 1990)

A fase clatrato é descrita por termodinâmica estatística e com base no pressuposto da captura de gás no interior da estrutura de clatrato, composto de cavidades, e as isotermas de adsorção baseadas nas isotermas de Langmuir. (ROSSI, 1990)

Muitas relações foram desenvolvidas a partir dos trabalhos de Van der Waals e Platteeuw e atualmente existem diversos modelos para prever as condições de formação dos clatratos baseado no equilíbrio de fases. Outras correlações foram apresentadas por McKoy e Sinanoglu (McKOY e SINANOGLU, 1963), Parrish e Prausnitz (PARRISH E PRAUSNITZ, 1972), John Papadopoulos e Holder (JOHN, e HOLDER), Munck (SKCJOLD-JARGENSEN, MUNCK, RASMUSSEN, 1988), entre outros.

Os modelos empíricos relacionam as variáveis de determinação das condições de formação do clatrato de forma simplificada e com boa correlação entre elas. Por isso é importante o uso de métodos empíricos.

1.8. Obtenção dos dados experimentais

Para avaliar a boa correlação dos dados experimentais com os dados obtidos pelos modelos empíricos, será feita a comparação através de gráficos temperatura versus pressão. Os dados experimentais utilizados para comparação com os resultados obtidos no trabalho serão obtidos por Tatsuo Maekawa publicado em 2001 (MAEKAWA, 2001).

O aparato experimental mostrado na consiste em uma célula de hidrato de alta pressão de aço inoxidável. O refrigerante utilizado é o Glicol e circula continuamente ao redor da célula, o controle da temperatura é feito por um aquecedor e um resfriador. A temperatura da solução no interior da célula é medida por um termômetro de resistência de platina. A pressão do gás é medida por um manômetro usando transdutor semiconductor. A solução é agitada por um agitador magnético.

A água pura é adicionada na célula e posteriormente, o gás metano é introduzido. A adição do gás, o aumento da pressão causado e a diminuição da temperatura proporcionam condições para a formação do clatrato. A precisão dos dados de temperatura e pressão é de $\pm 0,1\text{K}$ e $\pm 0,1\text{Mpa}$, respectivamente. (MAEKAWA, 2001).

A célula possui duas aberturas de vidro, no topo e no fundo, para a observação e detecção visual da formação e dissociação do clatrato. A detecção da formação e dissociação do clatrato é feita por lâmpada de xênon, um sensor ótico e medidor de potência ótica. O feixe de luz vindo da lâmpada de xênon é introduzido na solução através da abertura no fundo da célula. O sensor ótico é localizado na abertura do topo e detecta a luz que penetra através da solução. Quando o clatrato é formado, o feixe de luz se dispersa no sólido, e a intensidade da luz detectada pelo sensor ótico diminui bruscamente. Ao ocorrer a dissociação do clatrato, a intensidade da luz aumenta. A intensidade da luz muda bruscamente com a formação e

dissociação do clatrato, assim as condições de temperatura e pressão são determinadas. O método experimental não precisa de uma grande quantidade de clatrato formado para a detecção e a composição do clatrato não é alterada durante sua formação.

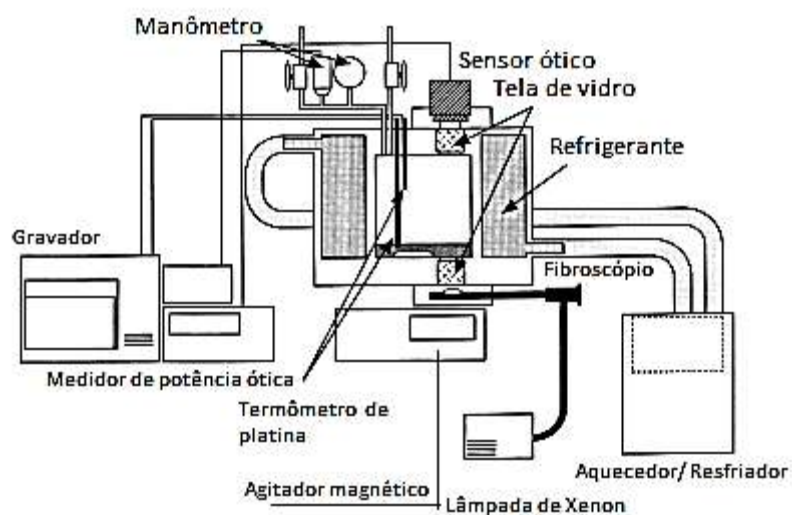


Figura 13 – Esquema do experimento realizado para obtenção dos dados de pressão e temperatura para a formação dos clatratos de metano(MAEKAWA, 2001).

O método foi escolhido por apresentar alta precisão e dispor de boa quantidade de pontos experimentais.

Capítulo II – Objetivo

Este trabalho pretende avaliar modelos empíricos para predição das condições de formação dos clatratos de metano. Os métodos, que serão abordados adiante, de relação com a massa molar, modelo de Berge, modelo de Motiee, modelo de Towerl e Mokhatab, modelo de Hammerschmidt e modelo de Makagon serão aplicados e comparados com um conjunto de dados experimentais, obtidos na literatura, para a formação do clatrato de metano e água.

Capítulo III – Materiais e métodos

No trabalho foram avaliadas seis correlações empíricas conhecidas para a predição das condições de formação e dissociação de clatratos. Os modelos foram escolhidos pela faixa de densidade relativa do composto hóspede aplicável ao metano. Os modelos usados são os seguintes:

- Relação com a massa molar;
- Modelo de Berge;
- Modelo de Motiee;
- Modelo de Towerl e Mokhatab;
- Modelo de Hammerschmidt;
- Modelo de Makogon;

Para facilitar a avaliação dos métodos empíricos e a interpretação dos resultados obtidos pela aplicação de cada um aos dados experimentais, a descrição dos métodos empíricos utilizados será feita no Capítulo de resultados e discussão.

III.1. Cálculo da densidade relativa do metano

O método desenvolvido por CARSON e KATZ (1942) utiliza um gráfico (Figura 14), onde são correlacionadas a pressão e temperatura de formação do clatrato, com a densidade relativa do gás hóspede como parâmetro.

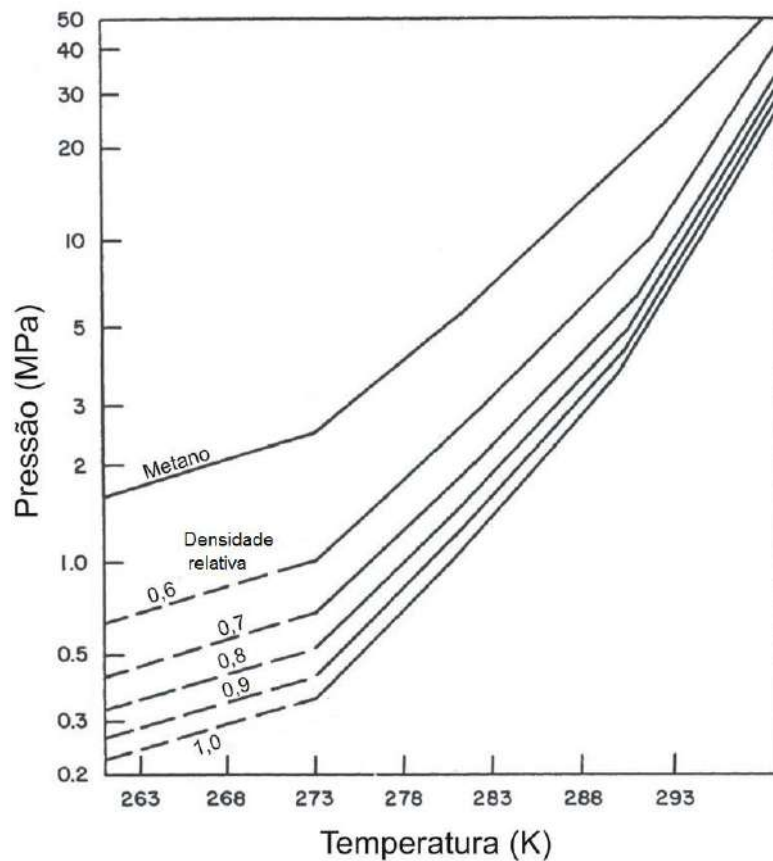


Figura 14 - Gráfico para utilização do método de Katz (Figura adaptada do SLOAN e DENDY, 2005)

A densidade relativa é definida como relação do peso molecular aparente do gás natural com o peso molecular do ar. O peso molecular do ar usualmente considerado é $28,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (aproximadamente 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio). (GUO, B. e GHALAMBOR, 2005). A densidade relativa é definida da seguinte forma:

$$Yg = \frac{M_{wa}}{28,97} \tag{2}$$

Onde:

Yg – Densidade relativa do gás hóspede do clatrato, adimensional.

M_{wa} – Peso molecular aparente do gás hóspede, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

O peso molecular aparente do gás com mais de um componente é calculado com base em sua composição usando a regra de mistura é dada pela Equação (3):

$$M_{wa} = \sum_{Nc} y_i * M_{wi} \quad (3)$$

Onde:

M_{wi} - Peso molecular do componente i, g.mol⁻¹.

y_i - Fração molar na fase vapor do componente i na mistura.

Nc - Número de componentes.

O peso molecular do metano é 16,04 g.mol⁻¹. De forma que, pela Equação (2), o metano apresenta densidade relativa igual a **0,55**.

Capítulo IV - Resultados e discussão

IV.1. Tratamento de dados experimentais

Os dados experimentais de MAEKAWA (2001) foram tratados com o objetivo de gerar uma relação entre a pressão e a temperatura. A equação será utilizada no modelo que relaciona a massa molar e as condições de formação de clatrato e também, no modelo que relaciona a densidade e as condições de formação do clatrato.

A Figura mostra os pontos experimentais e a linha de tendência traçada através do programa *Excel 2007*.

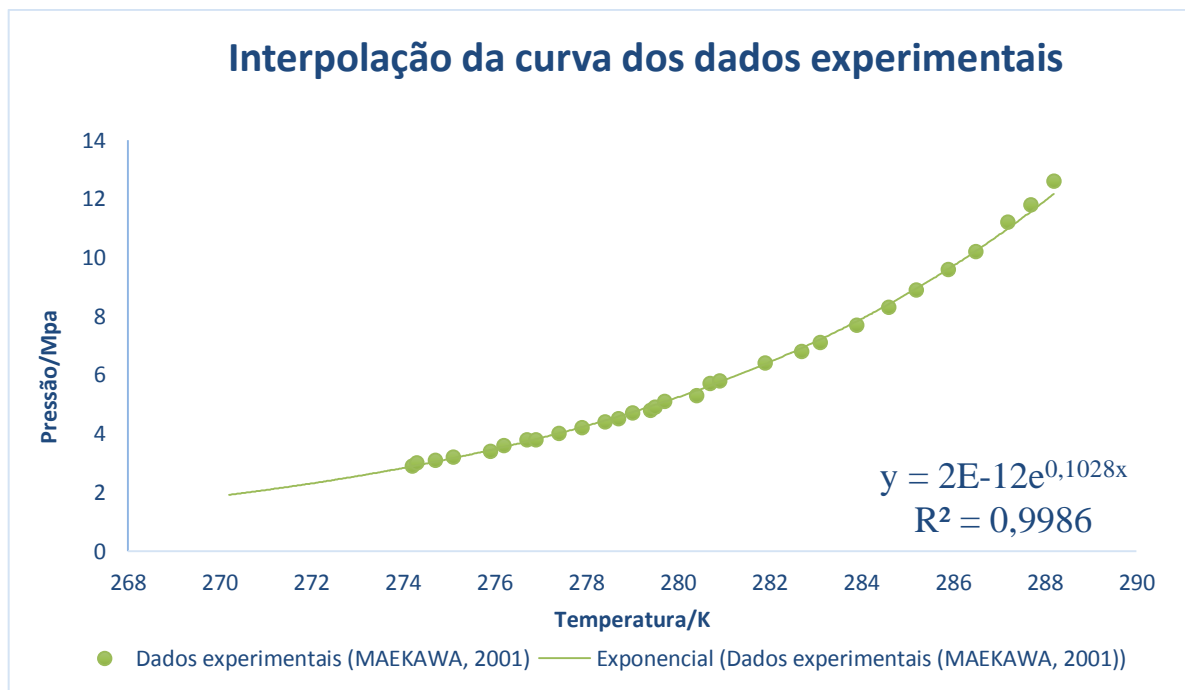


Figura 15 - Curva dos dados experimentais obtidos por MAEKAWA (2001)

A Equação (4) mostra a relação entre a pressão e temperatura de formação dos clatratos obtida para os dados experimentais.

$$P = 2 * 10^{-12} * e^{0,1028*T} \quad (4)$$

Onde:

P – Pressão de formação do clatrato de metano obtido experimentalmente, K.

T – Temperatura de formação do clatrato de metano obtido experimentalmente, MPa.

A pressão de formação do clatrato de metano na temperatura de 0°C é 3,13 MPa.

IV.2. Relação com massa molar (CARROL, 2009).

Baseado no gráfico utilizado no método de KATZ (1942), Carroll avaliou a correlação da pressão de formação do clatrato a 0°C em função da massa molar do gás hóspede. A Equação (5) representa a correlação do método. Segundo Carroll, o modelo apresenta boa correlação quando aplicado a hidrocarbonetos parafínicos e gases puros (CARROL, 2009).

$$\log P = 3,03470 + 2,23793 * \log M \quad (5)$$

Onde:

P – Pressão em MPa;

M – Massa molar em kg/kmol (ou equivalente g/mol);

A Figura representa o gráfico do modelo.

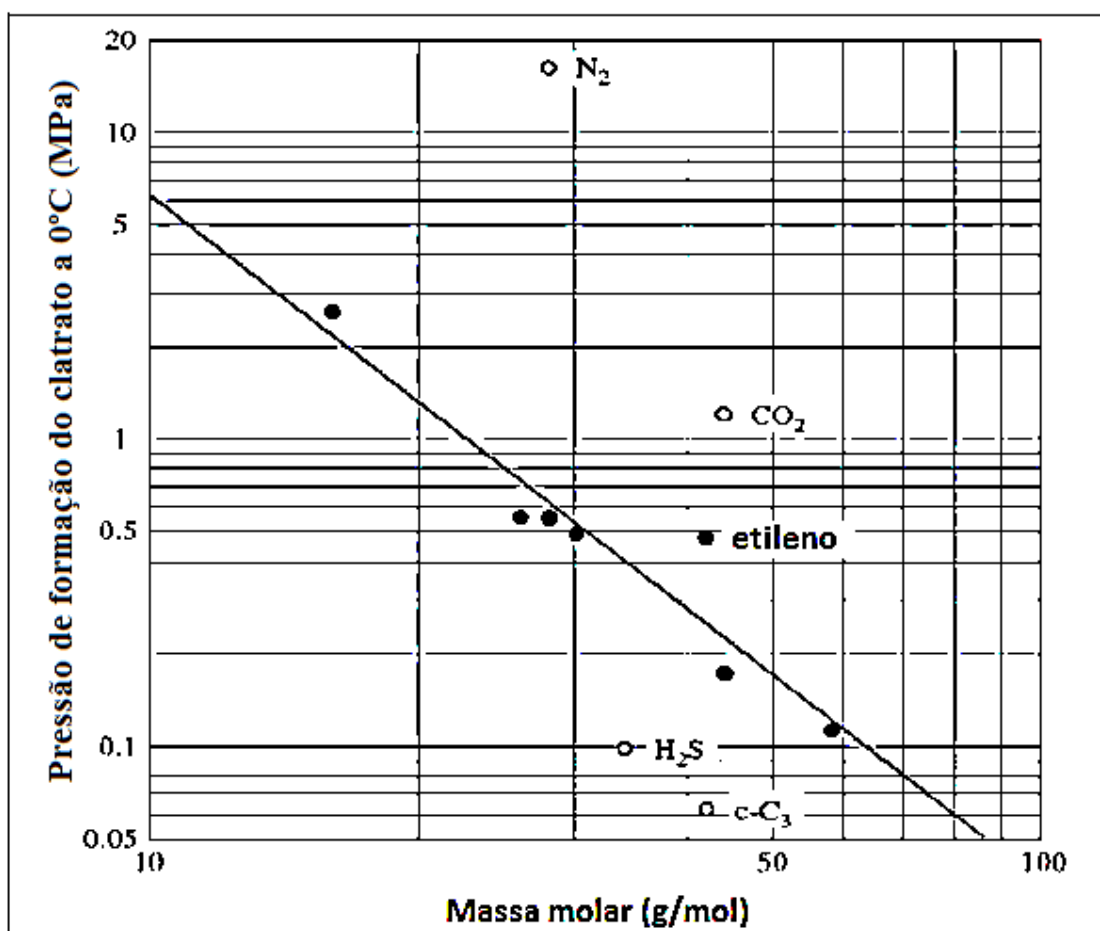


Figura 16 - Pressão de formação do clatrato a 0°C em função da massa molar (CARROL, 2009).

Como pode ser visto na Figura 16, existe boa correlação entre a pressão de formação do clatrato e a massa molar da molécula hóspede.

Para o trabalho, foram usados dados do gás metano para o cálculo da pressão de formação do clatrato de metano. A massa molar do metano é igual a 16,04 g/mol. A pressão de formação a 0°C obtida pela Equação (4) pelo método da massa molar é 2,17 MPa.

O resultado obtido está 30,67% abaixo do valor experimental de MAEKAWA (2001).

IV.3. Modelo de Hammerschmidt (HAMMERSCHMIDT, 1934)

O modelo de Hammerschmidt correlaciona a pressão e a temperatura de formação dos clatratos. Os parâmetros do modelo de Hammerschmidt foram obtidos por ajustes de dados experimentais utilizando como amostra o gás natural vindo diretamente de uma tubulação

depois de ter passado por uma planta de absorção de óleo e por um sistema de refrigeração, onde é resfriado até 276,48 K para remover o excesso de água e vapor de óleo. A composição das amostras do gás em diferentes datas é mostrada na Tabela 5

Tabela 5 - Composição dos gases analisados. (HAMMERSCHMIDT, 1934)

Data da amostra	Tubulação de gás natural		Gás da tubulação congelada
	08/06/1933	28/08/1934	03/01/1933
Dióxido de carbono	0,20	0,00	0,44
Resíduo de Nitrogênio	7,19	5,11	6,46
Metano	82,5	82,70	56,95
Etano	5,99	6,68	5,66
Propano	3,26	4,46	24,97
Isobutano	0,30	0,40	4,69
n-Butano	0,49	0,57	0,83
Pentano, e outros.	0,07	0,08	0,00

A partir dos dados obtidos no experimento, HAMMERSCHMIDT (1934) concluiu que a temperatura de formação do clatrato é relacionada a pressão através da Equação (6).

$$T = 8,9 * P^{0,285} \quad (6)$$

Onde:

T – Temperatura de fusão do clatrato, °F.

P – Pressão de fusão do clatrato, psi.

A pressão é explicitada na Equação (7).

$$P = \left(\frac{T}{8,9}\right)^{3,509} \quad (7)$$

A Figura 17 representa o gráfico obtido pela relação para formação de Hammerschmidt.

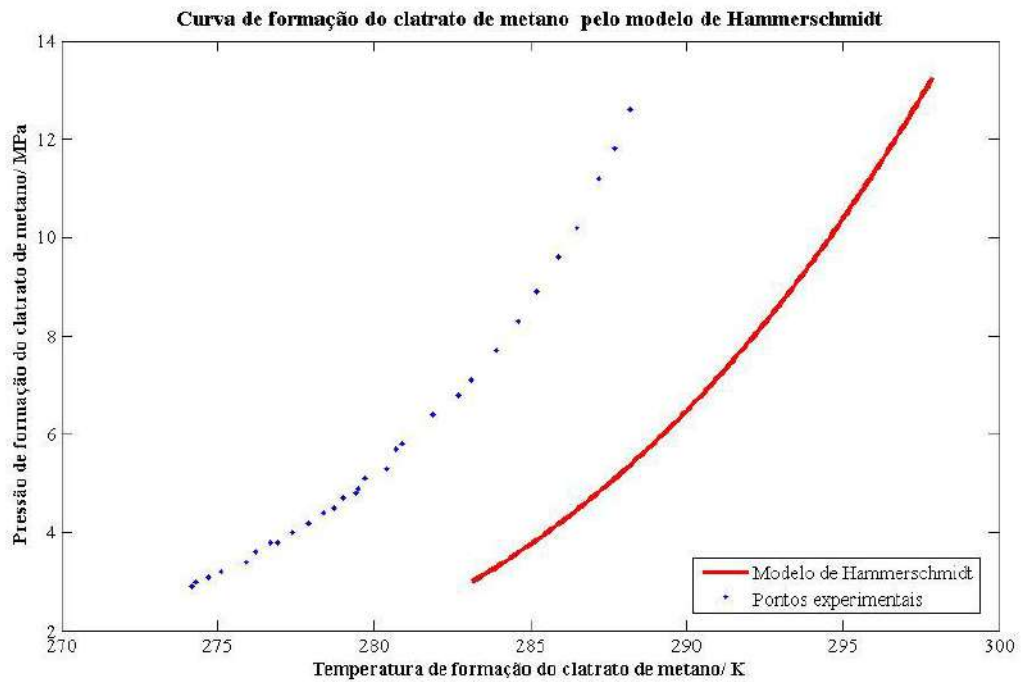


Figura 17 - Gráfico de formação do clatrato de metano pelo modelo de Hammerschmidt

O deslocamento para a direita da curva em cerca de 20 K se deve ao fato da relação ser dependente apenas da temperatura e da pressão de formação, não considera a natureza do gás hóspede.

A Figura 18 mostra o comportamento análogo entre as curvas dos dados calculados pelo modelo de Hammerschmidt com a curva de dados experimentais (MAEKAWA, 2001), quando tratados com escala arbitrária de temperatura.

A escala arbitrária é utilizada para a comparação entre a acentuação da curva. As curvas são deslocadas para a origem da escala e não é considerado o valor real da temperatura.

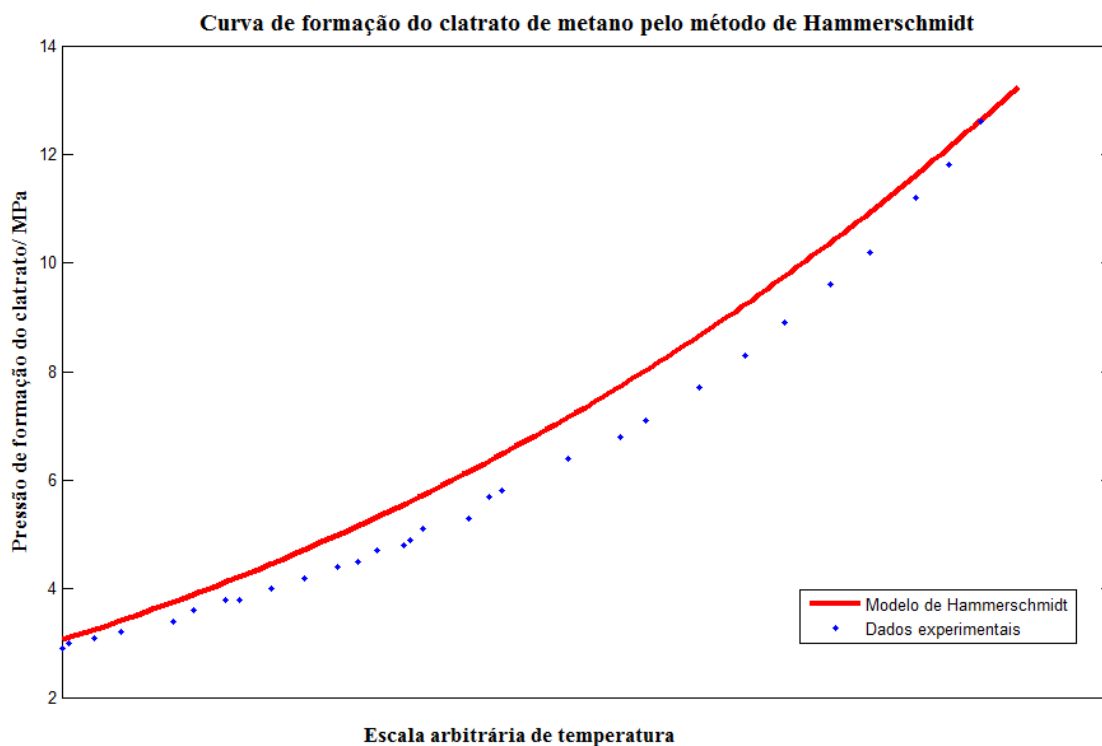


Figura 18 - Curva de formação do clatrato de metano pelo modelo de Hammerschmidt em escala de temperatura arbitrária.

O comportamento análogo das curvas mostra que o deslocamento na escala da temperatura observado na Figura 17 é causado pelos parâmetros não terem sido ajustados para os clatratos de metano.

Considerando-se que o ajuste de parâmetros foi feito baseado em uma mistura de gás natural em que o metano está em maior proporção, o modelo se distancia dos dados experimentais de formação do clatrato de metano.

IV.4. Modelo de Berge (BERGE, 1986)

O modelo proposto por Berge é baseado no método de previsão de formação dos clatratos proposto por Carson e Katz (CARSON e KATZ, 1942), o modelo foi desenvolvido através da formulação de um software para converter os gráficos em linguagem computacional. Berge formulou o programa *HYDRATE.BAS* para calcular as condições de formação e dissociação dos clatratos em gás natural. O método de mínimos quadrados foi usado para desenvolver equações que descrevam cada constante de equilíbrio vapor-sólido (K_{v-s}).

Para cálculos em que a densidade específica da molécula hóspede é conhecida, Berge desenvolveu as Equações (8) e (9).

Para $0,555 \leq \gamma_g < 0,58$

$$T = \frac{-96,03 + 25,37 * \ln P - 0,64 * (\ln P)^2 + (\gamma_g - 0,555) / [0,025 * (80,61 * P + 1,16 * 10^4 / (P + 596,16) - (-96,03 + 25,37 * \ln P - 0,64 * (\ln P)^2))]}{[0,025 * (80,61 * P + 1,16 * 10^4 / (P + 596,16) - (-96,03 + 25,37 * \ln P - 0,64 * (\ln P)^2))]} \quad (8)$$

Para $0,58 \leq \gamma_g < 1,0$

$$T = \frac{\{80,61 * P - 2,1 * 10^4 - 1,22 * 10^3 / (\gamma_g - 0,535) - [1,23 * 10^4 + 1,71 * 10^3 / (\gamma_g - 0,509)]\}}{[P - (-260,42 - 15,18 / (\gamma_g - 0,535))]} \quad (9)$$

Onde:

T – Temperatura de formação do clatrato em °F;

P – Pressão de formação do clatrato em psi;

γ_g – Densidade relativa do gás hóspede.

O modelo apresenta restrição quanto à concentração superior a 20% de gás sulfídrico no gás natural e ao sistema ser multifásico, onde a composição pode ser alterada. O método é aplicado para pressões entre 0,3 e 30 Mpa e temperaturas entre 273,15 e 299,15 K. O método foi escolhido para ser avaliado por englobar a faixa de condições de formação do clatrato de metano e não ter restrição quanto ao clatrato de gás simples.

O gráfico das condições de formação do clatrato de metano pelo método de Berge é mostrado na Figura 19.

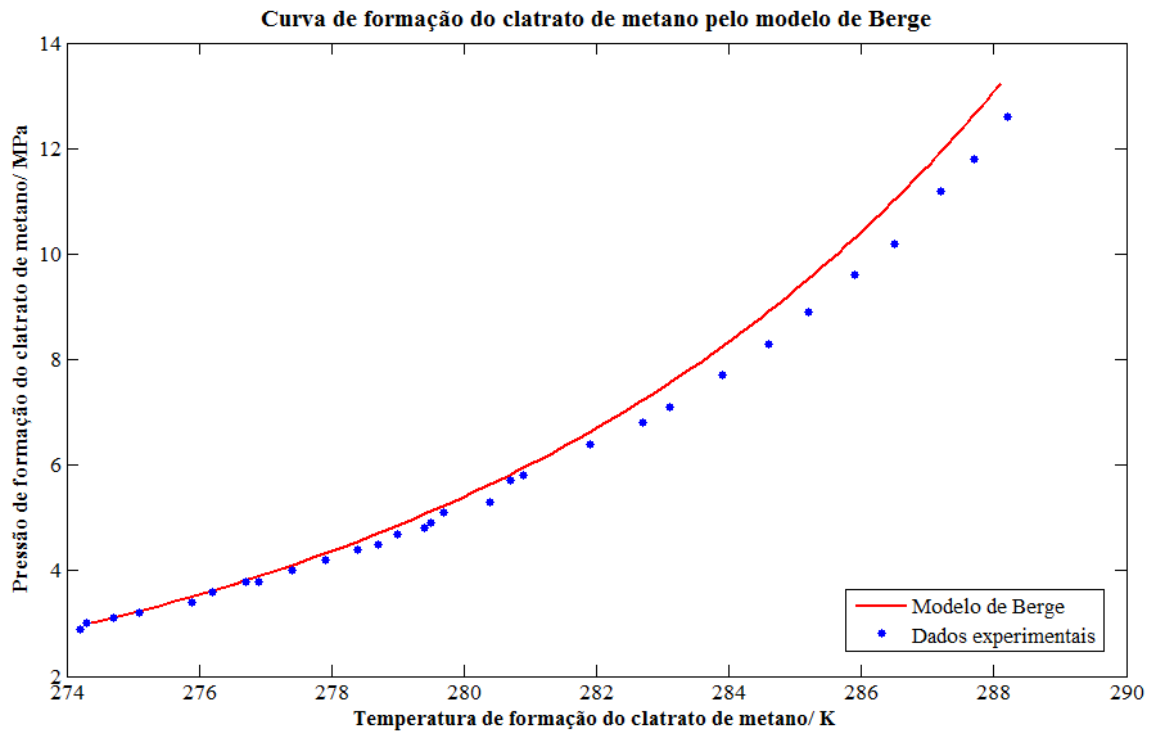


Figura 19 - Gráfico das condições de formação de clatrato de metano pelo método de Berge.

A curva apresenta boa correlação com os dados experimentais de MAEKAWA (2001). O modelo define parâmetros para uma pequena faixa de densidade relativa, o que melhora a seu comportamento similar ao experimentais em relação aos outros métodos.

O modelo de Berge foi aplicado a uma mistura de gás natural com composição conhecida. Os dados experimentais foram obtidos de JAGER e SLOAN (2002). A composição é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição do gás natural (JAGER e SLOAN, 2002)

Componente	Composição do gás natural	Massa molar
Metano	97,5275	16,04
Etano	0,8797	30,07
Propano	0,1397	44,1
i-butano	0,0149	58,12
n-butano	0,0248	58,12
i-pentano	0,018	72,15
n-pentano	0,0203	72,15
n-hexano	0,0222	86,18
n-heptano	0,0126	100,21
Nitrogênio	0,9303	14,01
Dióxido de carbono	0,41	44,01

A densidade relativa é calculada pela Equação (3) e resulta em $\gamma_g=0,565$.

O gráfico temperatura versus pressão de formação do clatrato do gás natural utilizando o modelo de Berge para o gás natural de composição conhecida pela Tabela 7 é mostrado na Figura 20.

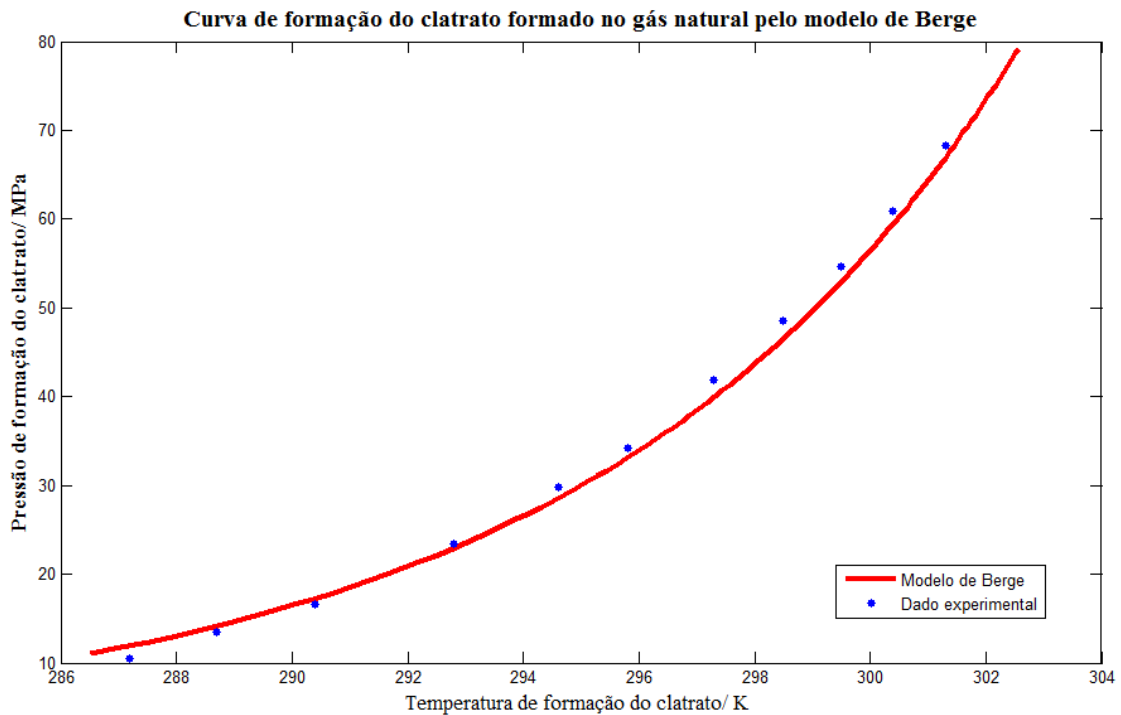


Figura 20 - Curva de formação do clatrato no gás natural pelo modelo de Berge.

O modelo de Berge apresenta ótima correlação entre temperatura e pressão com os dados experimentais utilizados para a comparação.

A limitação do modelo de Berge é não ser aplicável a clatratos com densidade relativa do gás hóspede maior que 1 e menor que 0,55. Alguns clatratos importantes como o dióxido de carbono e propano possuem densidade relativa maiores que 1 e não podem ser estudados pelo modelo de Berge. Mas para os clatratos formados por gás natural, pode ser aplicado por apresentar condições de temperatura e pressão de formação do clatrato análogos aos dados experimentais de MAEKAWA (2001).

IV.5. Modelo de Motiee (MOTIEE, 1991)

O modelo de Motiee é usado para a determinação de formação de clatratos em gás natural. O modelo é aplicado para temperaturas maiores a 288,7K, pressões maiores a 14 MPa e densidade relativas menores a 0,650.

A relação entre a temperatura e pressão é dada pela equação (10).

$$T = b1 + b2 * \log(P) + b3 * (\log(P))^2 + b4 * \gamma_g + b5 * \gamma_g^2 + b6 * \gamma_g * \log(P) \quad (10)$$

Onde:

T – Temperatura de formação do clatrato, °F;

P – Pressão de formação do clatrato, psia;

γ_g – Densidade relativa do gás hóspede, adimensional;

b1, b2, b3, b4, b5 e b6 – Constantes mostradas na Tabela 7

Tabela 7- Parâmetros para modelo de Motiee (MOTIEE, 1991)

b1	-283,24469
b2	78,99667
b3	-5,352544
b4	349,473877
b5	-150,854675
b6	-27,604065

A Figura 21 representa o gráfico gerado para a comparação das condições de formação do clatrato de metano pelo modelo de Motiee e os dados experimentais de MAEKAWA (2001).

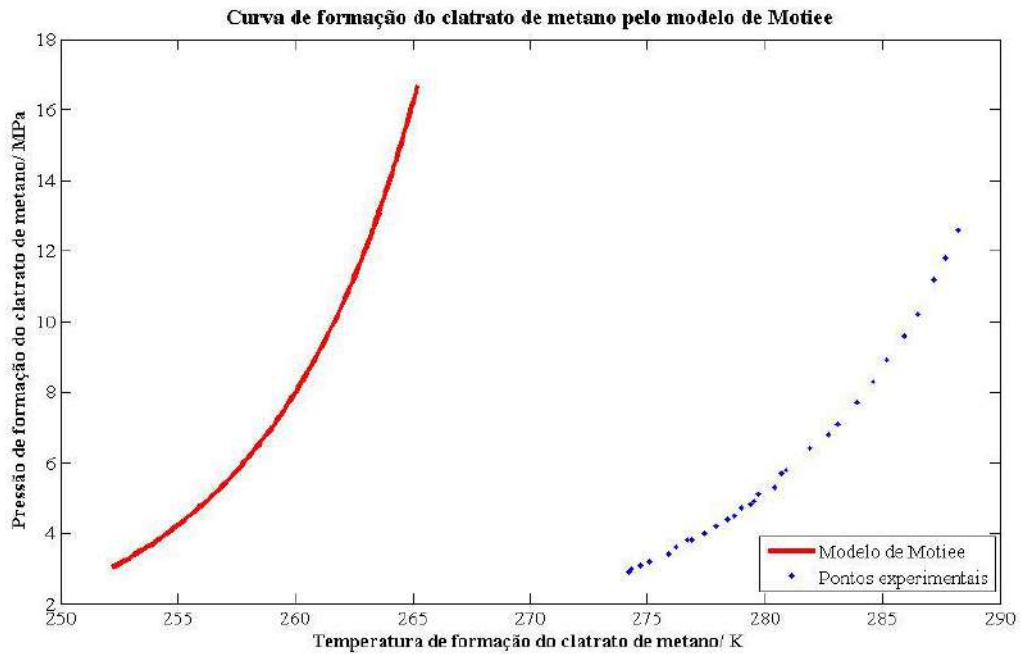


Figura 21 - Gráfico de formação do clatrato de metano pelo modelo de Motiee comparado aos dados experimentais.

O método foi escolhido por ser aplicável à densidade relativa específica menor que 0,65.

A curva de formação do clatrato obtida pelo modelo de Motiee tem um comportamento similar à curva experimental, porém com deslocamento na escala da temperatura de cerca de 20K. Para fins de comparação, foi elaborado um gráfico (Figura 22) com a escala arbitrária de temperatura.

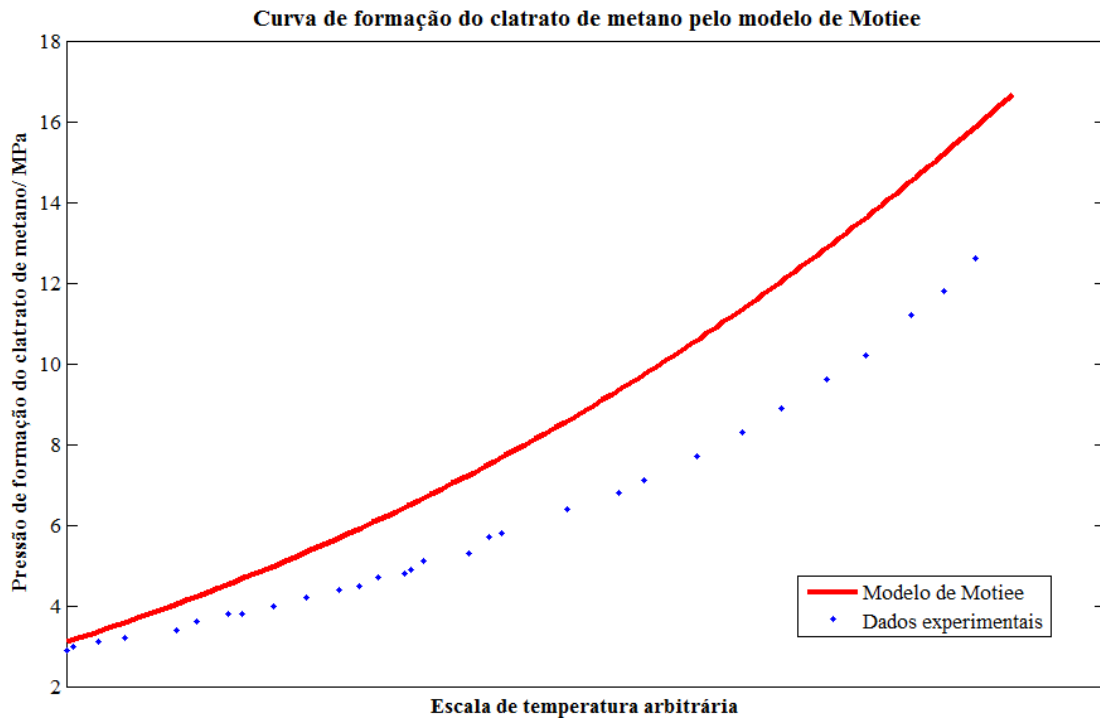


Figura 22 - Curvas de formação dos clatratos de metano pelo modelo de Motiee em escala arbitrária de temperatura.

O motivo para o deslocamento da temperatura é o fato dos parâmetros utilizados na relação não serem ajustados especificamente para o caso do metano e sim, para uma mistura de gás natural com grande faixa de densidade relativa.

IV.6. Modelo de Towler e Mokhatab (TOWLER E MOKHATAB, 2005)

Towler e Mokhatab propuseram uma equação para estimar a temperatura de formação dos clatratos em função da pressão e densidade relativa do gás.

$$T = 13,47 * \ln(P) + 34,27 * \ln \gamma_g - 1,675 * \ln(P) * \ln(\gamma_g) - 20,35 \quad (11)$$

Onde:

T – Temperatura de formação do clatrato, °F.

P – Pressão de formação do clatrato, psi.

γ_g – Densidade relativa do gás hóspede, adimensional;

O gráfico obtido pela comparação do modelo de Towerl e Mokhatab e os dados experimentais é mostrado pela Figura 23.

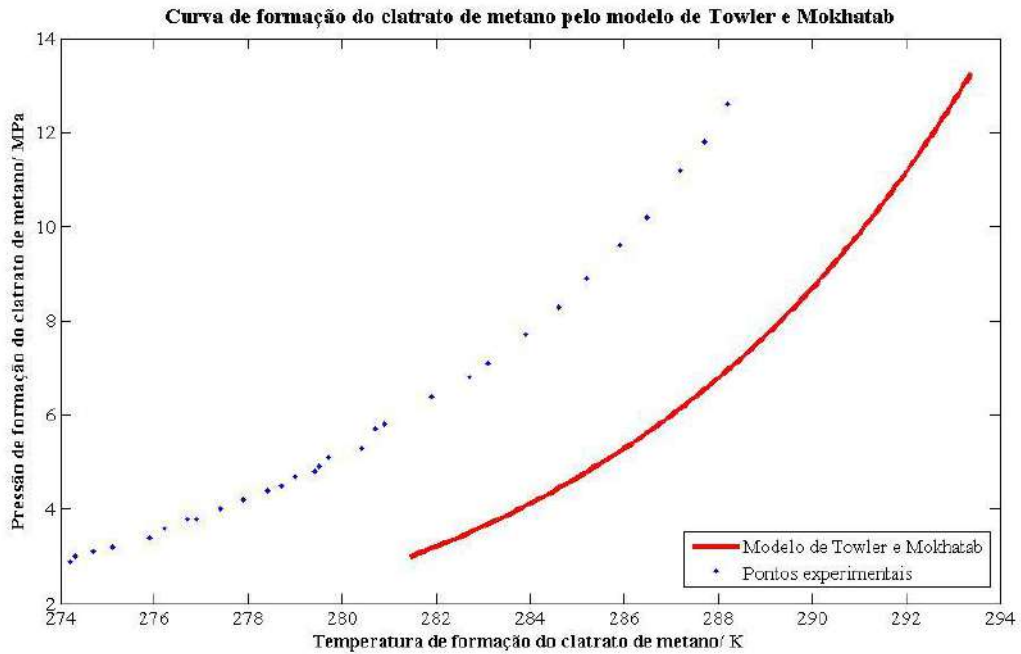


Figura 23 - Gráfico de formação do clatrato de metano pelo modelo de Towerl e Mokhatab.

O método de Towerl e Mokhatab mostrou uma curva de comportamento análogo à curva experimental, porém com um deslocamento de cerca de 7 K. Foi elaborado um gráfico de comparação das curvas para o modelo em questão, o gráfico é apresentado na Figura 24.

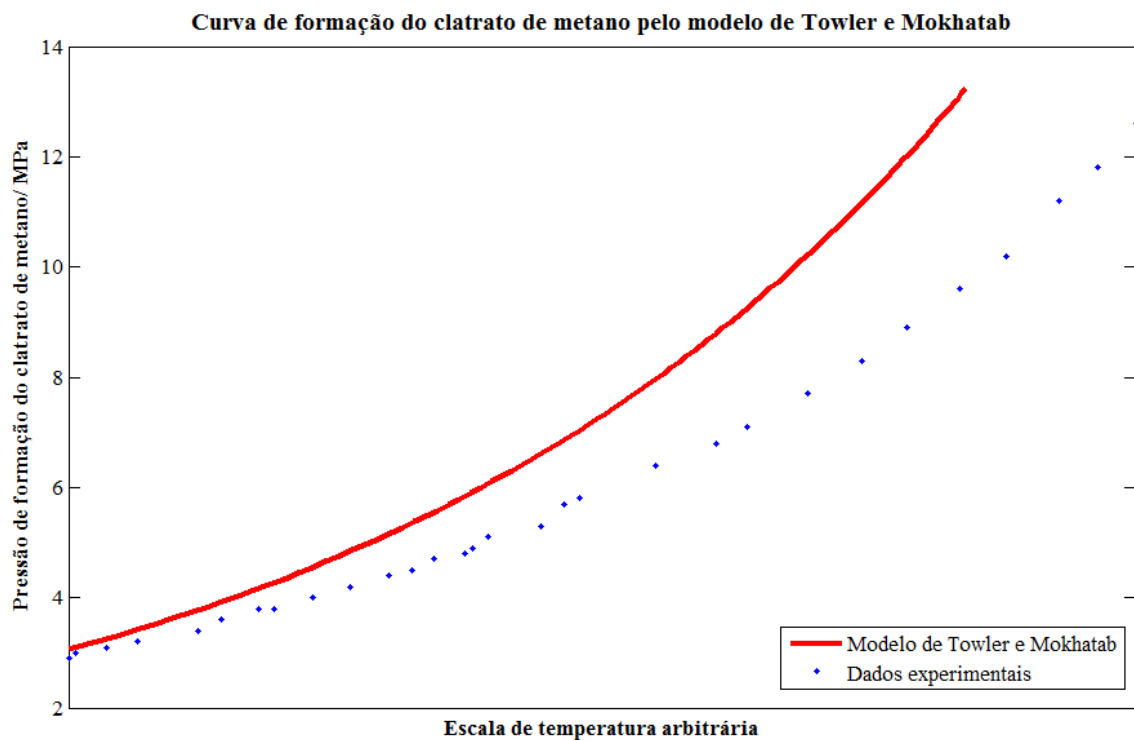


Figura 24 - Curva de formação do clatrato de metano pelo modelo de Towler e Mokhatab em escala de temperatura arbitrária.

O deslocamento das curvas é proveniente do ajuste dos parâmetros no qual foram utilizados dados do gás natural.

IV.7. Modelo de Makogon (MAKAGON, 1991)

Makogon propôs um modelo para a pressão de formação do clatrato em função da temperatura e densidade relativa do gás hospede para hidrocarbonetos parafínicos. O modelo é representado pela Equação 12.

$$\log P = \beta + 0,0497(t + kt^2) - 1 \quad (12)$$

Onde:

P – Pressão de formação do clatrato, MPa.

T – Temperatura de formação do clatrato, °C.

β , k – Parâmetros dependentes da densidade relativa do gás hospede.

Makogon usou uma correlação gráfica para β e k , posteriormente Elgibaly e Elkamel propuseram as seguintes correlações (ELGIBALY E ELKAMEL, 1998).

$$\beta = 2,681 - 3,811 * \gamma_g + 1,679 * \gamma_g^2 \quad (13)$$

$$k = -0,006 + 0,011 * \gamma_g + 0,011 * \gamma_g^2 \quad (14)$$

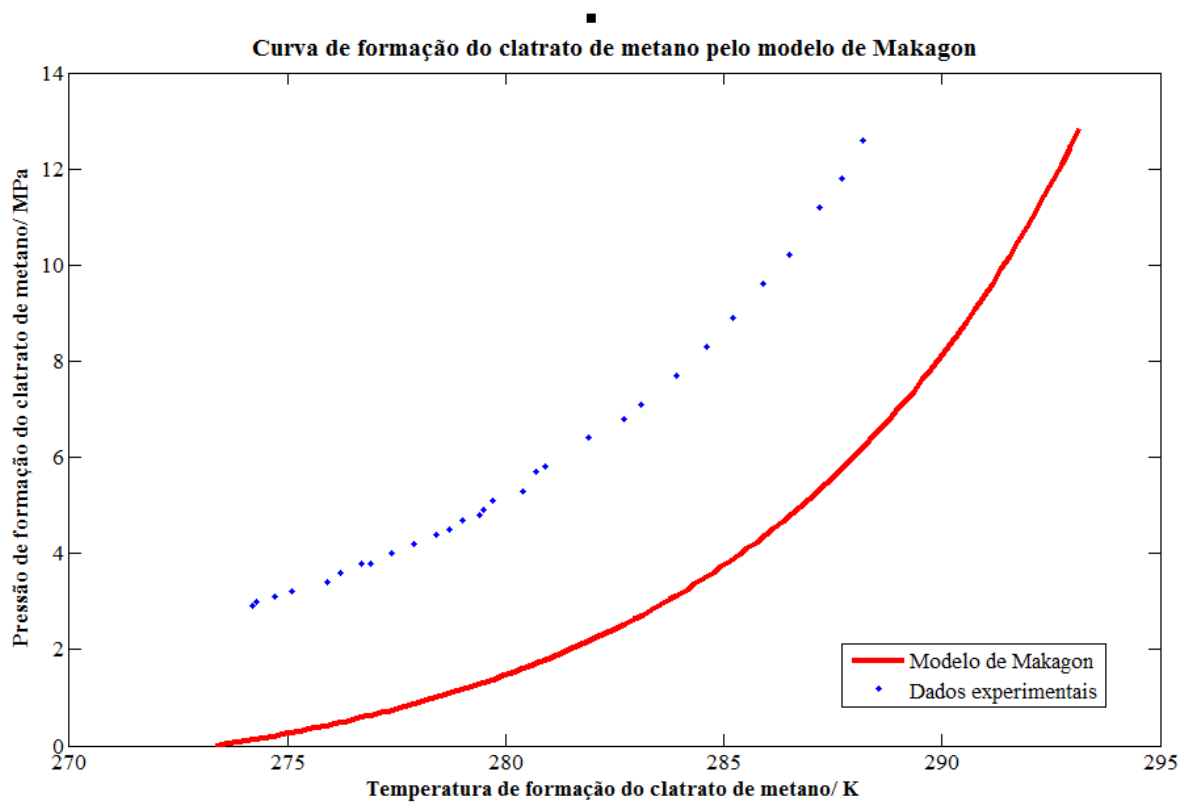


Figura 25 - Gráfico de formação do clatrato de metano pelo modelo de Makogon

O método de Makogon tem comportamento análogo à curva dos dados experimentais. Porém, também apresenta diferença de pressão e temperatura significativas.

O gráfico de pressão em escala arbitrária versus temperatura foi plotado para a análise do comportamento das curvas.

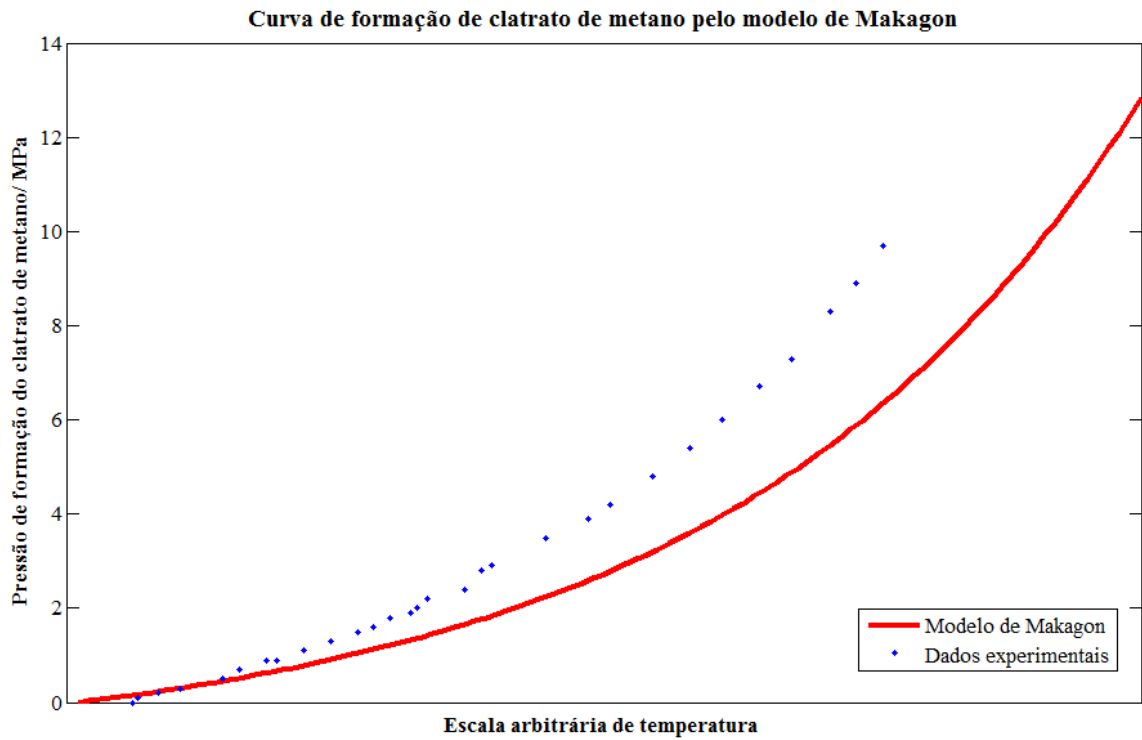


Figura 26 - Curva de formação do clatrato de metano pelo modelo de Makagon em escala de temperatura arbitrária.

A Figura 2 mostra a boa correlação em relação à acentuação da curva entre os pontos calculados pelo modelo de Makagon e pelos dados experimentais de MAEKAWA (2001).

Capítulo V – Conclusão

Com o objetivo de avaliar alguns métodos empíricos disponíveis na literatura para a formação dos clatratos, sendo aplicado especificamente para clatratos de metano, foram avaliados seis métodos descritos anteriormente.

Os diferentes métodos estudados foram desenvolvidos para gás natural e apresentaram similaridades em seus resultados quando comparados aos dados experimentais para o metano puro. O deslocamento na escala de temperatura pode ter sido causado pela utilização de parâmetros desenvolvidos com base em experimentos e com gases naturais contendo diversos componente, como metano, etano, propano, isobutano, entre outros.

Com o intuito de continuar os estudos na área dos clatratos do metano, foi possível concluir que o Modelo de Berge pode ser usado para predição das condições de formação e dissociação dos clatratos de metano, por apresentar boa correlação com os dados experimentais. Os resultados obtidos serão usados para definir as condições do experimento que observa a formação e dissociação do clatrato no Laboratório de Química Supramolecular e Sensoriamento Químico (LQSSQ) no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

O modelo de Berge também apresentou ótima correlação com os dados experimentais para a determinação das condições de formação do clatrato de gás natural. O modelo de Berge pode ser utilizado para clatratos de hidrocarbonetos, simples ou em mistura na forma de gás natural.

Os outros métodos estudados não podem ser utilizados isoladamente, porém podem servir como primeira estimativa das condições do trabalho experimental.

Como perspectiva para trabalhos futuros pode-se destacar:

- Observar as condições de formação dos clatratos de metano através de experimentos utilizando sensores desenvolvidos em laboratório.
- Estudar os métodos de equilíbrio de fases para a predição das condições de formação dos clatratos de metano.

Referências bibliográficas

AHMED, K. E FATTAH, A., Evaluation Of Empirical Correlations For Natural Gas Hydrate Predictions, **Oil and Gas Business Journal**, 2004.

BALLARD, A. L., **A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program**, 2002. 354. Tese (Engenharia de Refino em Química e Petróleo) - Colorado School of Mines, 2002.

BEAUCHAMP, BENOIT. Natural gas hydrate: myths, facts and issues. **Geoscience**, Jan. 2004.

BERGE, B.K. Hydrate Predictions on a Microcomputer. **Conference Paper Society of Petroleum Engineers**. 18-20 June.1986

BRITISH BROADCASTING CORPORATION- BBC. **Japan extracts gas from methane hydrate in world first**. BBC News Business. 2013. Disponível em: <http://www.bbc.co.uk/news/business-21752441>. Acesso em: 27 set. 2013.

CARROL, JOHN. **Natural Gas Hydrates, a guide for engineers**. 2. ed.: Elsevier, 2009.

CARSON, D.B. e KATZ, L.D. Natural Gas Hydrate. **Society of Petroleum Engineers**. v. 146, p. 150-158. 1942.

COTOZ RESOURCES. **Prevent hydrate formation in oil gas pipelines**. Cotoz resources. 2013. Disponível em: <http://www.cotoz.com/2012/02/23/prevent-hydrate-formation-in-oil-gas-pipelines/>. Acesso em: 20 set. 2013.

ECONOMIABR. **O pré-sal e o etanol são nossos**. Economiabr. 2013. Disponível em: http://www.economiabr.com.br/Eco/Eco_pre-sal.htm. Acesso em: 15 jan. 2013.

ELGIBALY, A.A. e ELKAMEL, A.M. A new correlation for predicting hydrate formation conditions for various gas mixtures and inhibitors. **Fluid Phase Equilib**. p. 23-43. 1998.

ERIC, J e DAVIES, D. The Golden Jubilee of Clathrates. **Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry**. v. 32, n. 4, p.499-504. 1998.

FERREIRA, D.B.. Os hidratos de metano: Fonte energética do futuro ou fonte de risco ambiental? **Finisterra**, XLII, 83, p. 79-90, Aug. 2007.

GPSA (Gas Processors Suppliers Association), **Engineering Data Book**, Volumes I & II, Sections 1-26, 12. ed. Gas Processors Association, 2004.

GUDMUNDSSON, J.S. (April 2009). Compendium in TPG 4135 – **Processing of Petroleum**. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics.Trondheim, Apr. 2009.

GUO, B. e GHALAMBOR, A. **Natural Gas Engineering Handbook**, 2. ed. Gulf Publishing Company, 2005.

HAMMERSCHMIDT., E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. **Industrial and Engineering Chemistry**, p. 851-855, Aug. 1934.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. 2001.

JAGER e SLOAN. **Structural Transition of Clathrate Hydrates Formed from a Natural Gas**. 4th International Conference of Gas Hydrate, Yokahama, 2002.

JAVANMARDI, J.; NASRIFAR, KH.; NAJIBI, S.H., MOSHFEGHIAN, M. Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation. **Applied thermal engineering**. v.25, p. 1708-1723. Aug. 2005.

JOHN, V.T. e HOLDER, G.D., Langmuir constants for spherical and linear molecules in clathrate hydrate. Validity of the Cell Theory. **J. Phys. Chem.**, p. 252-259, 1985.

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

KHAMEHCHI, E., SHAMOHAMMADI, E., YOUSEFI S.H., **Predicting the Hydrate Formation Temperature by a New Correlation and Neural Network**, Gas Processing Journal, p. 41-50, 2012.

KLAUDA, J. B. e SANDLER, S.I. Global Distribution of Methane Hydrate in Ocean Sediment, **Energy & Fuels**, v.19, p. 459-470, 2005.

LELIEVELD, J. et al. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. **Tellus B**, v. 50, p.128-150, 1998.

LIRIO, CLÁUDIA. **Hidrato gasoso de dióxido de carbono: armazenamento, cinética e efeito de aditivos**. 2012.109 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

MAEKAWA, TATSUO. Equilibrium conditions for gas hydrate of methane and ethane mixtures in pure water and sodium chloride solution. **Cheochemical Journal**, v. 35, p.59-66, 2001.

MAKOGON, Y.F., Hydrates of Hydrocarbons, **PennWell Publishing Co.**, Tulsa, 1997.

McIVER, R. D. **Gas hydrates**, In: Long-Term Energy Resources, 1981. p. 713-726.

McKOY, V e SINANOGLU, O., Theory of dissociation pressure of some gas hydrates, **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, no. 12, p. 2946–2956, 1963

MOTIEE. M., "Estimate Possibility of Hydrates, "**Hydrocarbon Processing**, s.l. vVol. 70, No. 7, July 1991, pp. 98-99. 1991.

NARDONE, V., MUELLER, M., BOUZA, A., SANCHEZ, Y., MONTBRUN, J. Evaluación de modelos empíricos para la predicción de clatratos de gas natural. **Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.** v. 24, N° 3, p. 21–31, 2009.

NATURE. **Methane Hydrates and Contemporary Climate Change**. The Nature Education. Disponível em: <http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/methane-hydrates-and-contemporary-climate-change-24314790>. Acesso em: 29 set. 2013.

PARRISH, W.R. e PRAUSNITZ, J.M. Dissociation Pressures of Gas hydrates Formed by Gas Mixtures, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop**, v.11, nº 1, p. 26-35, 1972.

PAULING, L e MARSH, R. The structure of chlorine hydrate. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. p. 112-118. 1951.

P.F. PICKERING, P.F., B. EDMONDS, B., R.A.S. MOORWOOD, R.A.S., R. SZCZEPANSKI, R. E M.J.WATSON, M.J. **Evaluating new chemicals and alternative for mitigating hydrate in oil and gas production**. In: IIR Conference, 2011.

ROSSI, LUCIANO. **Formação de clatrato em Sistemas de gás natural**. 1990. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1990.

SKCJOLD-JARGENSEN, S, MUNCK, J, RASMUSSEN, P. Computations of the formation of gas hydrates. **Chemical Engineering Science**., p. 2661-2672. 1988.

SLOAN, E. DENDY, Jr. **Gas Hydrate Tutorial**. Center for Hydrate Research, p. 449-456, 2005.

TOWLER BF e MOKHATAB, S. Quickly estimate hydrate formation conditions in natural gases. **Gulf Publishing Company**. v. 84, n.4, p. 61-64. 2005.

UNICAMP. **Hidrato de carbono : recursos energéticos no fundo do mar ?**. UNICAMP. 2013. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2012/lqes_news_novidades_1695.html. Acesso em: 15 jan. 2013.

VAN der WAALS, J.H. e PLATTEEUW, J.C., Clathrate solutions, **Advances in Chemical Physics**., v.2, p. 1-57, 1959.