VETOR

Tecnologia de Hidrato de Gás: Modelagem Computacional para a Etapa de Crescimento do Hidrato

Gas Hydrate Technology: Computational Modeling for the Hydrate Growth Stage

Ivan Ramos Ferreira Filho, Kelly Cristine da Silveira[†], Antônio J. Silva Neto

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, Brasil
[†]**Autor correspondente:** dasilveira.kelly@gmail.com

Resumo

Dentro da química sustentável, os hidratos de gás estão ganhando destaque devido às suas inovadoras aplicações, em diferentes contextos científicos e industriais. A capacidade de entender e controlar suas propriedades são cruciais para o pleno desenvolvimento de tecnologias baseadas em hidratos. Neste contexto, a partir do modelo matemático publicado por Vlasov para a formação de hidrato de metano, o presente estudo busca o desenvolvimento de um *script* com Scilab 6.0.1 capaz de simular o grau de formação de diferentes hidratos de gás, em quaisquer condições termodinâmicas, com a vantagem de reduzir a quantidade de experimentos necessários para a avaliação do seu comportamento de formação. Para avaliar a viabilidade na simulação de formação de outras composições de hidratos de gás, o script foi utilizado para simular a formação do hidrato de ciclopentano. O modelo computacional idealizado apresentou sucesso na reprodução numérica das curvas experimentais para o hidrato de metano, apresentando o maior erro de 19,73%. Os resultados apresentados neste trabalho mostram-se coerentes frente à literatura, fornecendo meios de observação da influência das condições experimentais iniciais até a etapa final de formação. Ainda, o script apresenta um caráter global, pois permite simular diferentes composições de hidratos de gás, com promissora aplicação no desenvolvimento de processos baseados na tecnologia de hidratos.

Palavras-chave

Hidratos-de-gás • Modelo computacional • Formação de hidratos

Abstract

Within sustainable chemistry, gas hydrates are gaining prominence due to their innovative applications in different scientific and industrial contexts. The ability to understand and control its properties is crucial to the full development of hydrate-based technologies. In this context, based on the mathematical model published by Vlasov for methane hydrate formation, the present study seeks to develop a script with Scilab 6.0.1 capable of simulating the formation rate of different gas hydrates, under any thermodynamic conditions, exhibiting the advantage of reducing the number of experiments needed to evaluate its formation behavior. To assess the feasibility of simulating the formation of other gas hydrate compositions, the code was used to simulate the cyclopentane hydrate formation. The idealized computational model successfully performed the numerical reproduction of the experimental curves for the methane hydrate, presenting the biggest error of 19.73%. The results presented in this work are consistent with published works, providing means of observation of the initial experimental conditions influence until the final stage of formation. Furthermore, the computational code has a global nature, which allows

the simulation of different gas hydrate compositions, with promising application in the development of hydrate-based technologies.

Keywords

Gas-hydrates • Computational model • Hydrate formation

1 Introdução

Hidratos de gás são compostos cristalinos não-estequiométricos formados pela interação entre moléculas de água e moléculas de gás, geralmente em ambientes de altas pressões e baixas temperaturas. As moléculas de água se unem através de ligações de hidrogênio, formando estruturas poliédricas que atuam como cápsulas (ou cavidades) que aprisionam as moléculas de gás em seu interior [1, 2].

Majoritariamente, cada cavidade hospeda uma molécula de gás, porém, já foi observada a presença de mais de uma molécula por poliedro [2]. A estabilidade do hidrato é mantida via forças de van der Waals entre o gás aprisionado e as moléculas de água. As cavidades podem apresentar formatos variados de acordo com o gás hóspede e recebem a nomenclatura de forma n^m, onde m é o número de faces e n o número de vértices da face [1]. A Fig. 1 exibe o poliedro mais básico formado por essas cavidades, o dodecaedro pentagonal (5^{12}), mantendo uma molécula de gás metano em seu interior.

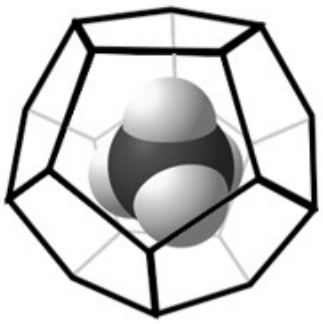

Figura 1: Cápsula de hidrato de metano no formato de um dodecaedro pentagonal. Adaptado de Buffet [3].

Moléculas de gás maiores tendem a exigir maior espaço para serem aprisionadas, então, a estrutura cristalina se adaptada de acordo com o tamanho da molécula hóspede. Os cristais são comumente divididos em três principais estruturas conhecidas como sI, sII e sH. A estrutura I é formada com moléculas hóspedes de diâmetro molecular de 4,2 a 6 Å, como metano, etano e dióxido de carbono. De 6 a 7 Å, como propano e isobutano, os cristais tendem a formar as estruturas sII. Outras moléculas maiores, entre 7 e 9 Å como o isopentano, podem formar a estrutura sH quando acompanhadas por moléculas menores, como metano ou nitrogênio, por exemplo [2].

Nas últimas duas décadas, com a crescente perspectiva de que os combustíveis fósseis se esgotem num futuro não tão distante, novas tecnologias sustentáveis vêm sendo estudadas para fornecimento e produção de energia [4]. Uma dessas alternativas é a extração de gás natural de reservas de hidratos de gás, localizadas no solo oceânico e em áreas de *permafrost*. Estima-se que o planeta possua uma quantidade de energia armazenada na forma de hidrato de gás duas vezes maior que a disponível na forma de combustíveis fósseis. Uma proposta de exploração do hidrato de metano consiste na substituição do gás pelo dióxido de carbono, processo sustentável que consiste na captura e armazenamento de gás carbônico na forma de hidrato. Dessa forma, o metano recuperado pode ser utilizado como energia limpa e, além disso, essa tecnologia permite a redução de gás carbônico da atmosfera terrestre, que é responsável por cerca de 60% do efeito estufa. Atualmente, vários testes de extração já foram realizados, mas ainda existem incertezas técnicas que limitam o estágio comercial e a produção em massa de energia por hidratos de gás. Entretanto, projetos em andamento, em diversos grupos de pesquisa, estão impulsionando esta tecnologia, e a previsão de comercialização é estimada para 2025 [5, 11].

Outros aspectos, de caráter sustentável, que aumentam o interesse científico e industrial com relação a esses compostos cristalinos, incluem: a influência que o aquecimento global pode causar nas reservas naturais de hidratos de gás [6], a possibilidade de utilização de hidratos em armazenamento e transporte de energia [7], técnicas de separação de gases [8], a redução das emissões de dióxido de carbono [9] e a dessalinização da água do mar [10].

Com o objetivo de ampliar a eficiência e viabilidade das possíveis implicações da tecnologia de hidratos, vários trabalhos ampliam o conhecimento das propriedades dos hidratos de gás e de sua cinética de formação, que inclui diversos processos físico-químicos [11]. Segundo Yin et al. [12], um bom conhecimento da cinética de formação possui três vantagens principais: i) aumentar a taxa de formação de hidratos, auxiliando nas técnicas de armazenamento, transporte e separação de gases; ii) reduzir a taxa de formação, inibindo os bloqueios no setor petroquímico; e iii) conhecer as condições ideais de formação, para localizar áreas do planeta com maior tendência à formação natural de hidratos de gás e com possibilidade de exploração energética.

Diferentes modelos matemáticos teóricos já foram publicados [12], cujo foco consiste no entendimento do processo cinético de formação de hidratos. Porém, estes modelos são baseados em parâmetros semiempíricos ou sintéticos, na maioria das vezes, necessitando de dados experimentais para melhor validação e confiabilidade dos resultados. Além disso, não é de nosso conhecimento um modelo dinâmico e global, que compreenda as diversas ocorrências de composições de hidratos de gás. A necessidade de um modelo de ampla aplicação está intrinsecamente relacionada ao avanço de novas tecnologias com base na formação de hidratos. Assim, o presente estudo busca contribuir com essa demanda, oferecendo um modelo de possível aplicação a diferentes composições de hidratos.

2 Modelagem Matemática e Computacional

O modelo teórico matemático utilizado para este trabalho é o do "núcleo-encolhendo" (*shrinking-core*) publicado por Vlasov [13, 14]. O modelo consiste no estudo da inserção de pó de gelo esférico em um ambiente fechado e rico em gás propenso à formação de hidratos de gás, como apresentado na Fig. 2. A partir das condições termodinâmicas necessárias, tem-se o início da primeira etapa da formação, a nucleação.

Durante o processo de nucleação, pequenos aglomerados de moléculas de água e gases se organizam nas superfícies das esferas de gelo até atingir um tamanho crítico para o início da reação. Após esta etapa, o hidrato em crescimento aparece como uma fina camada sobre a esfera de gelo, preenchendo-a, com o passar do tempo.

Após o preenchimento completo da superfície das esferas, tem-se o início da segunda etapa da formação, o crescimento. A pequena camada de hidrato começa a crescer, recebendo moléculas de água da esfera em seu interior e gás do ambiente, que entram em contato através de difusão pela camada porosa de hidrato para continuidade da reação. Assim, à medida que as esferas de gelo cedem moléculas para a crescente camada de hidrato, elas diminuem em tamanho, originando o nome dado ao modelo teórico.

A Fig. 2 apresenta a etapa de crescimento de um hidrato de metano na superfície em uma única esfera de pó de gelo. O ambiente é rico em gás metano, sob pressão e temperatura constantes, porém, com pressão superior àquela de equilíbrio da fase metano-gelo-hidrato.

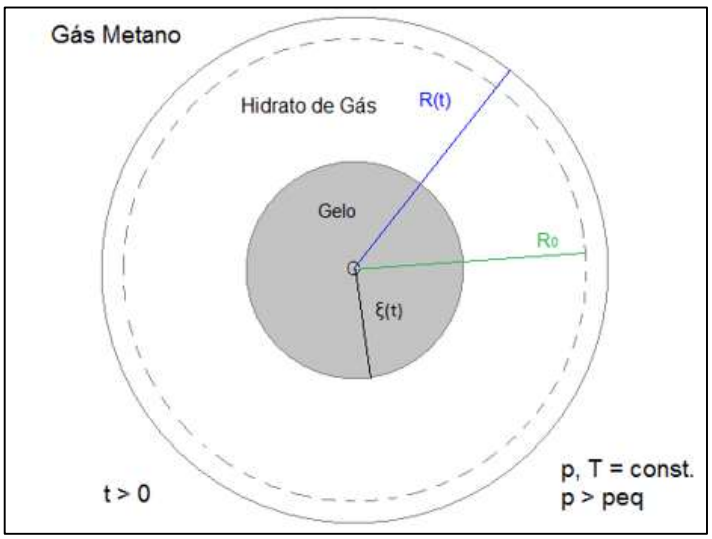

Figura 2: Esquema representativo da fase de crescimento do hidrato de metano. Adaptado de Vlasov [14].

Com o passar do tempo de reação, o raio da esfera de gelo $\xi(t)$ que inicialmente era R_0 diminui, e a espessura da camada de hidrato cresce, representada pelo raio externo da camada $R(t)$. A Eq. (1) é a relação que rege este modelo. T é a temperatura absoluta.

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D_{\text{eff}}\left(\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c(r,t)}{\partial r}\right), \qquad t > 0, \qquad \xi(t) < r < R(t), \tag{1}$$

onde $c(r,t)$ é a concentração molar de gás, r é a coordenada radial, t é o tempo e D_{eff} é o coeficiente de difusividade efetiva. Vlasov desenvolveu este modelo, considerando as seguintes hipóteses:

- A reação ocorre na superfície da esfera e de forma uniforme;
- A temperatura é constante e igual à temperatura ambiente do gás;
- A difusão ocorre tanto entre os poros da esfera quanto entre as moléculas de gelo;
- O tempo característico para aumento da camada de hidrato é muito maior do que o tempo característico para difusão de gás através da camada de hidrato.

Assim foi possível uma formulação matemática resultando na Eq. transcendental (2):

$$\frac{D_{eff}}{k\omega^n}\left(R_0 - \xi(t)\right) + \frac{1}{2\psi - 2}\left(R_0^2 - [R_0^3\psi - \xi^3(t)(\psi - 1)]^{2/3}\right) + \frac{1}{2}\left(R_0^2 - \xi^2(t)\right) - \frac{D_{eff}\delta_{form}t}{\chi\,(1-\varepsilon_h)} = 0 \tag{2}$$

onde

$$\delta_{form} = \frac{p}{ZRT} - \frac{p_{eq}}{Z_{eq}RT_{eq}} \tag{3}$$

e

$$\psi = \frac{\omega M_w}{\chi M_h(1-\varepsilon_h)}\left(1 + \frac{M_g}{nM_w}\right) \tag{4}$$

Os parâmetros presentes nas Eqs. (2) a (4) são listados na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição dos parâmetros utilizados nas Eqs. (2) e (4).

Variável	Parâmetro
D_{eff} [m²/s]	coeficiente de difusividade
k [m^{3n+1}/mol^n s]	taxa de formação de hidrato de gás na superfície da esfera
n	número de hidratação
R_0 [m]	raio inicial da esfera de gelo
t [s]	tempo
p e p_{eq} [Pa]	pressão e pressão de equilíbrio de fases gás-gelo-hidrato
Z e Z_{eq}	fator de compressibilidade do gás no meio e no equilíbrio de fases gás-gelo-hidrato
T e T_{eq} [K]	temperatura e temperatura de equilíbrio de fases gás-gelo-hidrato
M_h, M_g e M_w [kg/mol]	massas molares do hidrato, gás e gelo, respectivamente
$\xi(t)$ [m]	raio da esfera de gelo com relação ao tempo
χ[mol/m³]	concentração molar do hidrato de gás
ω[mol/m³]	concentração molar do gelo
ε_h	porosidade do hidrato de gás

Conhecendo todos os parâmetros constantes da Eq. (2), é possível calcular o valor de $\xi(t)$ em um tempo específico ao simplesmente substituir a variável t pelo tempo desejado e resolver a equação resultante. Repetindo este processo em intervalos de tempo igualmente espaçados entre $[0, t_{total}]$, obtém-se o raio da esfera de gelo de acordo com o tempo.

Devido à complexidade em isolar $\xi(t)$ na Eq. (2), o método numérico de Newton-Raphson foi utilizado para encontrar estimativas próximas do raio de gelo real. Para isso, é necessário redistribuir os termos da Eq. (2) para uma função de raiz $\xi(t)$.

Considerando um instante de tempo arbitrário t_k com o raio da esfera de gelo sendo $\xi(t_k)$, os termos da Eq. (2) foram agrupados com o auxílio das Eqs. (5) a (9), de forma a simplificar a visualização.

$$A = \frac{D_{eff}}{k\omega^n} \tag{5}$$

$$B = \frac{1}{2\psi - 2} \tag{6}$$

$$C = \frac{D_{eff}\delta_{form}t_k}{\chi\,(1-\varepsilon_h)} \tag{7}$$

$$D = R_0^3\psi \tag{8}$$

$$E = R_0[2A + R_0(2B+1)] - 2C \tag{9}$$

A Eq. (2) então, pode ser reescrita como uma função, exibida na Eq. (10). Quando $F(d) = 0$, $d = \xi(t_k)$.

$$F(d) = 2B[D - d^3(\psi - 1)]^{2/3} + d^2 + 2Ad - E = 0 \tag{10}$$

A derivada desta função é dada pela Eq. (11):

$$F'(d) = 2\left\{A + d - \frac{2Bd^2(\psi-1)}{[D - d^3(\psi-1)]^{\frac{1}{3}}}\right\} \tag{11}$$

O algoritmo iterativo utilizado para encontrar as estimativas do raio da esfera de gelo pelo método de Newton-Raphson é dado pela Eq. (12) [15] e utiliza as Eqs. (10) e (11).

$$d_{i+1} = d_i - \frac{F(d_i)}{F'(d_i)} \tag{12}$$

Este processo requer uma estimativa inicial d_0 e utiliza a Eq. (13) como critério de parada, após n iterações [15]:

$$|d_n - d_{n-1}| < tol \tag{13}$$

O d_n final será o valor do raio da esfera de gelo $\xi(t_k)$ no instante arbitrário t_k. Com este resultado, outros parâmetros podem ser avaliados, como o grau de formação de hidrato $\eta(t)$ e raio externo da camada de hidrato $R(t)$, exibidos nas Eqs. (14) e (15).

$$\eta(t) = 1 - \frac{\xi^3(t)}{R_o^3} = \frac{m_i'}{m_{i0}} \tag{14}$$

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{\omega M_w}{\chi M_h(1-\varepsilon_h)}\left(1 + \frac{M_g}{nM_w}\right)\left(R_0^3 - \xi^3(t)\right) + \xi^3(t)} \tag{15}$$

Novamente, para se obter o tamanho do raio de gelo com relação ao tempo, o processo iterativo deve ser repetido para diversos instantes de t. Manualmente torna-se uma tarefa exaustiva, porém, com o auxílio de um código computacional, este processo pode ser realizado em segundos e repetido quantas vezes for necessário. Dessa forma, foi elaborado um *script* para interpretação pelo programa Scilab 6.0.1 [16, 17] empregando todos os parâmetros da Eq. (2) como argumentos de entrada, com a capacidade de realizar o processo iterativo de Newton-Raphson, armazenando as estimativas de $\xi(t)$, $\eta(t)$ e $R(t)$ para diversos instantes de t em vetores para uma posterior análise gráfica.

O *script* elaborado segue a seguinte lógica:

1º passo: receber os valores dos parâmetros de entrada: R_0, χ, ε_h, M_w, M_h, M_g, ω, p, Z, R, T, n, D_{eff}, k, p_{eq}, Z_{eq}, e o tempo final para análise, t_{total}.

2º passo: calcular os valores de δ_{form}, ψ, A, B e D utilizando as Eqs. (3), (4), (5), (6) e (8).

3º passo: iniciar as iterações com $t = 1$ e criar um vetor $\boldsymbol{\xi(t)}$.

4º passo: definir os valores da estimativa inicial de raio de gelo d_t^0 e tolerância *tol*.

5º passo: calcular C_t e E_t utilizando as Eqs. (7) e (9).

6º passo: fazer $i = 1$ e encontrar $F\left(d_t^0\right)$ e $F'\left(d_t^0\right)$ utilizando as Eqs. (10) e (11).

7º passo: calcular d_t^i utilizando a Eq. (12) na forma $d_t^i = d_t^0 - \frac{F(d_t^0)}{F'(d_t^0)}$.

8º passo: encontrar $F\left(d_t^i\right)$ e $F'\left(d_t^i\right)$ utilizando as Eqs. (10) e (11).

9º passo: calcular d_t^{i+1} utilizando a Eq. (12) na forma $d_t^{i+1} = d_t^i - \frac{F(d_t^i)}{F'(d_t^i)}$.

10º passo: se $|d_t^{i+1} - d_t^i| > |d_t^i - d_t^{i-1}|$, se o método não convergir para a estimativa inicial utilizada, voltar ao passo 4. Caso contrário, seguir para o 11º passo.

11º passo: verificar se $|d_t^{i+1} - d_t^i| > tol$. Se sim, o critério de parada da Eq. (13) não foi atingido e deve-se fazer $i = i + 1$ e voltar ao passo 8. Caso contrário, armazenar o par (t, d_t^{i+1}) no vetor $\boldsymbol{\xi(t)}$ e seguir para o 12º passo.

12º passo: calcular o valor de $\eta(t)$ utilizando a Eq. (14) para cada unidade de t utilizando os pares do vetor $\boldsymbol{\xi(t)}$ e armazenar o par $(t, \eta(t))$ no vetor $\boldsymbol{\eta(t)}$.

13º passo: calcular o valor de $R(t)$ utilizando a Eq. (15) para cada unidade de t utilizando os pares do vetor $\boldsymbol{\xi(t)}$ e armazenar o par $(t, R(t))$ no vetor $\boldsymbol{R(t)}$.

14º passo: se $t < total$, fazer $t = t + 1$ e voltar ao 5º passo. Caso contrário, o processo iterativo finaliza.

Com os vetores resultantes $\boldsymbol{\xi(t)}$, $\boldsymbol{\eta(t)}$ e $\boldsymbol{R(t)}$ é possível obter o comportamento destes três parâmetros com relação ao tempo t. O grau de formação é dado pelo parâmetro $\boldsymbol{\eta(t)}$. A Fig. 2 exibe um fluxograma do processo computacional realizado pelo *script*, que foi registrado no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) [17].

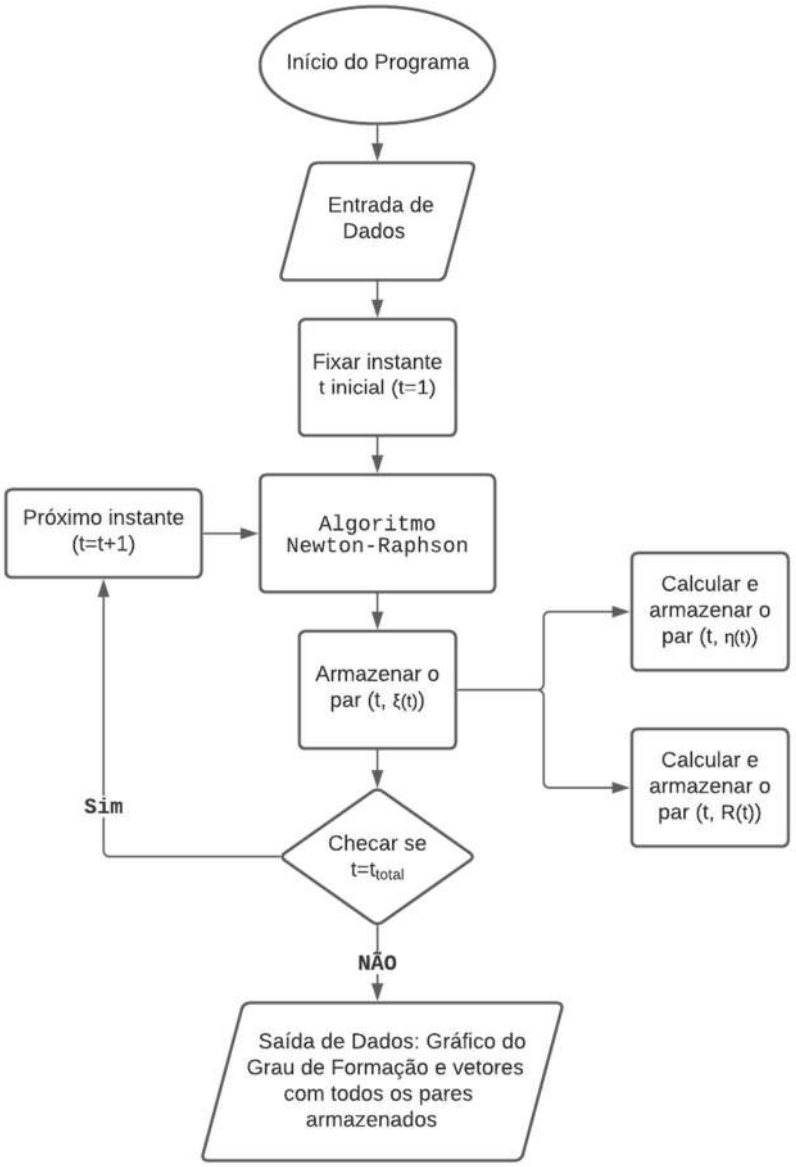

Figura 3: Fluxograma representativo do *script* registrado no Instituto Nacional da Propriedade Industrial [17].

3 Resultados e Discussão

O *script* elaborado foi testado para duas composições de hidratos de gás: o hidrato de metano, como forma de enriquecer os resultados apresentados por Vlasov [14] e o hidrato de ciclopentano. Utilizou-se uma técnica de produção experimental de baixo custo desenvolvida no Laboratório Paulo Márcio de Mello de Ensaios Mecânicos e Metrologia (LEMec - IPRJ/UERJ) [18-21], com o objetivo de estudar a viabilidade tanto do programa como do modelo matemático base na simulação da formação de outras composições de hidratos de gás.

Hidrato de metano

As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores dos parâmetros de entrada utilizados na simulação de formação do hidrato de metano. Assim como Vlasov [14], três experimentos foram simulados em três temperaturas.

Tabela 2: Parâmetros de entrada utilizados nas três simulações computacionais de formação do hidrato de metano.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
R_0 [μm]	26	ω [mol/m^3]	51×10^3
χ [mol/m^3]	$7{,}85 \times 10^3$	p [Pa]	6×10^6
ε_h	0,15	R [J/(mol K)]	8,31
M_w [g/mol]	18,015	n [mol]	5,75
M_h [g/mol]	119,62625	t_{total} [h]	300
M_g [g/mol]	16,04		

Tabela 3: Parâmetros de entrada utilizados especificamente para cada simulação de hidrato de metano.

Parâmetro	Valor		
T [K]	245	258	263
D_{eff} [m^2/s]	$3{,}4 \times 10^{-17}$	$9{,}4 \times 10^{-17}$	$16{,}2 \times 10^{-17}$
k [m^{18,25}/(mol^{5,75} s)]	3×10^{-36}	7×10^{-36}	9×10^{-36}
p_{eq} [Pa]	$1{,}03 \times 10^6$	$1{,}57 \times 10^6$	$1{,}84 \times 10^6$
Z_{eq}	0,961861	0,954117	0,993084
Z	0,804002	0,823088	0,843352

Os valores para R_0, p e t_{total} foram apresentados por Vlasov [14], ω e ε_h por Kuhs, Staykova e Salamantin [22]. As massas molares foram calculadas utilizando a soma das massas atômicas dos elementos que constituem cada composto. O valor atribuído ao número de hidratação é aquele considerado para hidratos que formam estruturas sI, que é o caso do hidrato de metano [2]. A concentração molar do hidrato de gás metano χ foi calculada por meio da divisão da densidade por M_h [14]. A massa específica para estruturas sI é de 0,91 g/cm^3, conforme a literatura [2].

A Tabela 3 apresenta os parâmetros que variam de acordo com a temperatura de estudo. Os dados para temperatura (T), coeficiente difusivo (D_{eff}), taxa de reação de formação (k) e pressão de equilíbrio (p_{eq}) foram apresentados por Vlasov [14]. Os fatores de compressibilidade (Z e Z_{eq}) foram calculados pelo método de Hall-Yarborough [23].

Como parâmetros do método numérico de Newton-Raphson, a estimativa inicial em todos os instantes de t foi $d_0 = 1 \times 10^{-5}$ m, seguindo a ordem de grandeza de R_0 e a tolerância, $tol = 1 \times 10^{-10}$. Estes dados foram inseridos no script, com o auxílio do programa Scilab 6.0.1. A Fig. 4 exibe as curvas traçadas juntamente com os dados experimentais publicados no artigo de Vlasov [14].

A Fig. 4 exibe as curvas de grau de formação de hidrato de metano para as temperaturas de 245 K (azul), 258 K (vermelho) e 263 K (preto) e seus respectivos dados experimentais. Utilizando a Eq. (16), é possível calcular o erro relativo percentual ($\%ER$) da simulação (V_{sim}) com os dados experimentais (V_{exp}).

$$\%ER = \left\| \frac{V_{exp} - V_{sim}}{V_{sim}} \right\| \times 100 \tag{16}$$

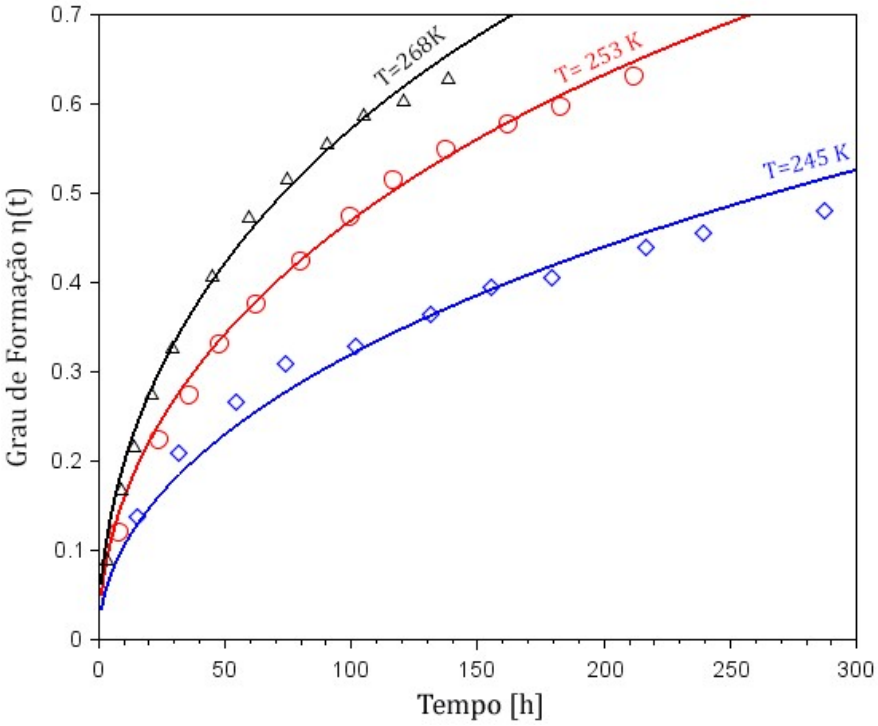

Figura 4: Grau de formação de hidrato de metano em função do tempo, nas temperaturas de 268K; 253K e 245K. Pontos representam valores experimentais da literatura [14].

A Tabela 4 apresenta o *%ER* para cada ponto da Fig. 4. Observa-se que o erro relativo tende a ser maior para os pontos iniciais. Este fato pode ser atribuído à natureza da Eq. (16), em que valores menores no denominador V_{sim} tendem a aumentar o resultado final de *%ER*. Ainda, o perfil de formação naturalmente estocástico dos hidratos de gás acaba sendo uma problemática recorrente, especialmente em trabalhos experimentais, onde a necessidade de grande número de amostras é mandatória, pois a distribuição dos dados de formação tende a ser mais ampla que a predita [24].

Tabela 4: Erro relativo percentual para os dados experimentais de Vlasov [14] e resultados do script em instantes de tempo semelhantes.

					T= 245 K							
t [h]	15	31	55	74	102	132	155	180	216	239	287	
%ER (%)	7,9	14,5	10,7	11,3	1,7	0,32	0,62	3,2	3,52	4,44	7,04	
					T= 258 K							
t [h]	8	24	36	47	62	80	99	116	137	161	183	212
%ER (%)	13,8	6,86	6,44	0,2	0,4	0,15	1,66	2,94	1,87	0,02	1,9	2,4
					T= 263 K							
t [h]	3	9	14	21	29	45	59	75	90	105	120	139
%ER (%)	19,7	11,7	7,41	3,1	0,81	0,58	3,57	1,84	1,05	0,12	2,52	4,46

Outra vantagem de se utilizar um método computacional consiste na possibilidade de avaliação dos dados experimentais, sem a necessidade de preparação de novas amostras. Utilizando-se o script para aumentar o tempo total de análise estipulado de 300 horas para 2000 horas, foi possível observar mais detalhes do processo. Na Fig. 5, é possível avaliar o tempo necessário para que os experimentos alcancem 100% de grau de formação do hidrato de metano, o que significa que todas as moléculas de gás e gelo presentes no meio reagiram e formaram hidrato.

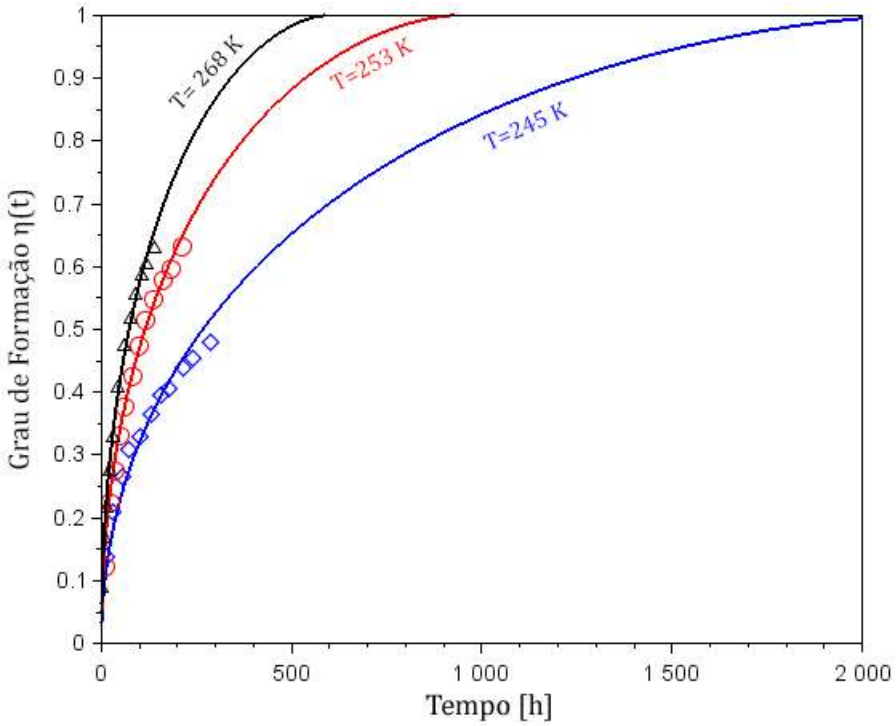

Figura 5: Grau de formação de hidrato de metano para o tempo total de 2000 h, nas temperaturas de 268K; 253K e 245K. Pontos representam valores experimentais da literatura [14].

Observando a Fig. 5, à temperatura de 245 K, a amostra atinge 100% de formação em aproximadamente 2000 h de reação. Da mesma forma, para as temperaturas de 253 K e 268 K, a reação completa precisa de 980 h e 580 h, respectivamente. Além disso, extrapolando o tempo total utilizado por Vlasov [14], o programa desenvolvido permite acompanhar o perfil de crescimento da camada de hidrato, que se forma sob a superfície da esfera de gelo. A geometria do modelo estudado permite definir $R(t)$ como a soma da espessura da camada de hidrato $\Sigma(t)$ e do raio da esfera de gelo $\xi(t)$. A camada de hidrato pode, então, ser definida pela Eq. 17. A Fig. 6 representa o perfil de crescimento de $\Sigma(t)$ e $R(t)$ de acordo com o tempo de experimento para cada uma das três temperaturas avaliadas.

$$\Sigma(t) = R(t) - \xi(t) \tag{17}$$

A partir da Fig. 6, pode-se observar que o raio total $R(t)$ inicia em R_0 (26 μm), ou seja, quando há apenas a esfera de gelo, sem formação de hidrato e, com o passar do tempo, $R(t) > R_0|_{t>0}$. Isso ocorre devido à camada de hidrato ser mais porosa que o gelo, ocupando um volume maior do que o volume inicial das esferas de gelo, conforme esperado para o sistema.

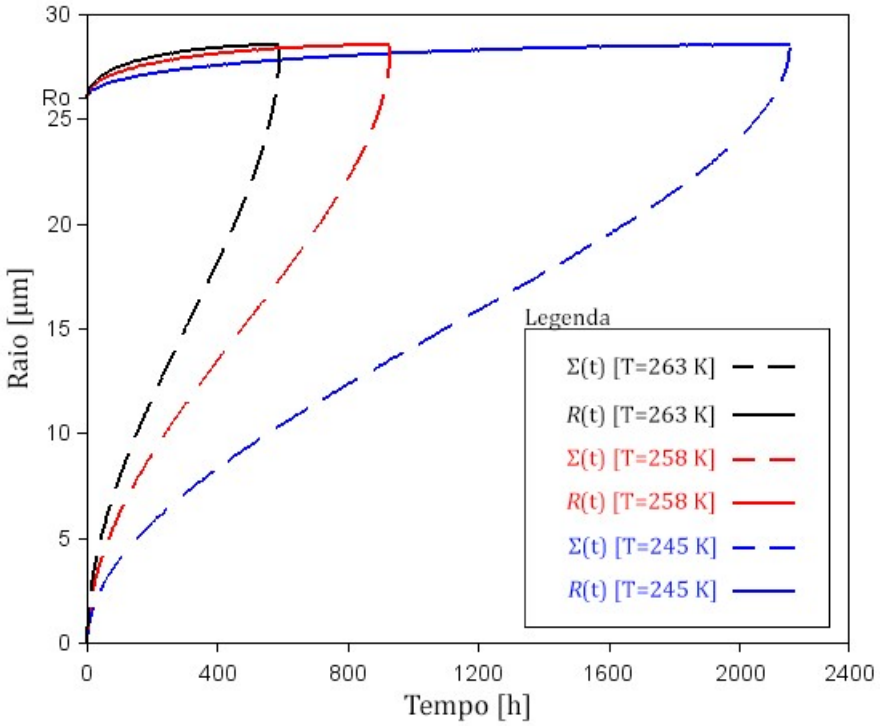

Figura 6: Raio total $R(t)$ e a espessura da camada de hidrato de metano de $\Sigma(t)$, nas temperaturas de 268 K; 253 K e 245 K.

Além disso, a camada de hidrato, que cresce na superfície das esferas, cresce até atingir o valor de $R(t)$, momento em que a esfera de gelo possui $\xi(t) = 0$ e, portanto, ocorre a formação completa de hidrato, conforme a teoria. Na prática, porém, como visto em trabalhos anteriores [22, 25], à medida que o sistema hidrato-gás-gelo se aproxima das condições de temperatura e pressão de equilíbrio, a força motriz que rege a formação do hidrato é reduzida e, dessa forma, a taxa de reação também. Esse comportamento é verificado pelo perfil observado nas curvas da Fig. 6, onde se observam valores com pouca alteração, quase constantes, no tempo final dos experimentos. Além do mais, esses sistemas não atingem o grau de formação máximo, $\eta(t) = 1$.

O programa computacional ainda permite a alteração de outros parâmetros iniciais, com o intuito de avaliar a resposta da curva de formação. Vlasov, por exemplo, utilizou a pressão de trabalho $p = 6{,}0$ MPa e raio inicial da esfera de gelo $R_0 = 26\ \mu$m [14]. As Figs. 7 e 8 apresentam os resultados de alterações nos valores de p e R_0, respectivamente, para as temperaturas de $T = 263$ K e $T = 258$ K.

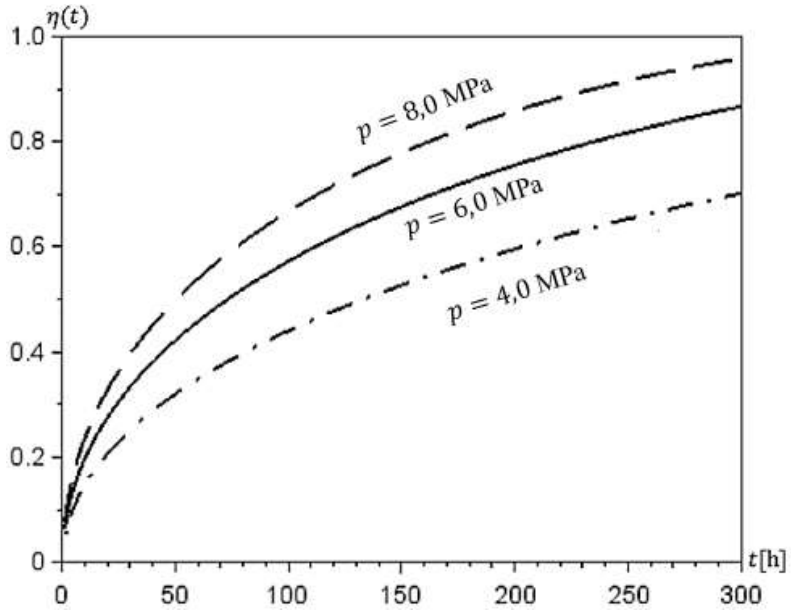

Figura 7: Grau de formação para diferentes pressões de trabalho, p ($T = 263$ K).

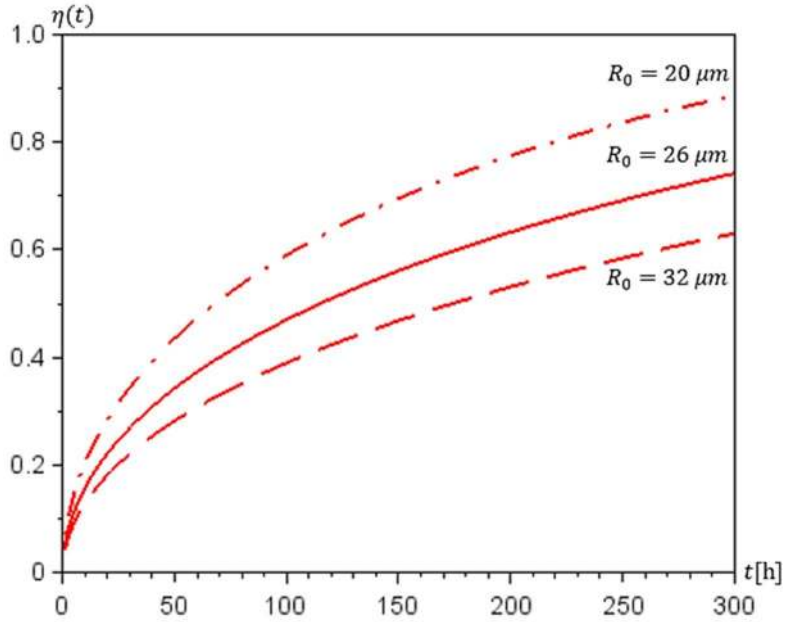

Figura 8: Grau de formação para diferentes raios iniciais, R_0, da esfera de gelo ($T = 258$ K).

Pela Fig. 7, observa-se que sob pressão mais alta, o grau de formação de hidratos de metano é maior. Dessa forma, para aumentar a produtividade, a pressão deveria ser maximizada. Porém, não se deve desconsiderar a dependência econômica de preparação de um ambiente em condições de pressão tão elevadas. Para se elevar a pressão é necessário que uma maior quantidade de gás metano esteja presente na célula onde será realizada a formação dos hidratos. Além disto, o maior risco associado ao se operar pressões elevadas pode ser determinante num processamento industrial.

Entretanto, para alterações no raio inicial (Fig. 8), o comportamento é o inverso: o grau de formação de hidratos de metano é maior quando são utilizadas esferas de pó de gelo com diâmetros menores. Este fato é devido ao aumento na superfície de contato do gelo com o gás. Este parâmetro é interessante, especialmente sob o ponto de vista experimental, quando é possível definir o raio de gelo ótimo de trabalho, o que proporciona uma redução de tempo e economia de reagentes.

Hidrato de ciclopentano

Para aplicação do *script* com uma composição diferente, no caso do hidrato de ciclopentano, o programa requer os mesmos parâmetros de entrada apresentados nas Tabelas 2 e 3. A Tabela 5 apresenta alguns dos parâmetros necessários para a simulação de formação do hidrato de ciclopentano.

Tabela 5: Parâmetros iniciais utilizados para simulação de formação de hidratos de ciclopentano.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
R_0 [μm]	355	R [J/(mol K)]	8,3144621
χ [mol/m³]	$7{,}4951 \times 10^3$	n [mol]	5,67
M_w [g/mol]	18,015	t_{total} [min]	90
M_h [g/mol]	172,24505	T [K]	276,15
M_g [g/mol]	70,1	T_{eq} [K]	280,85
ω [mol/m³]	51×10^3	Z_{eq}	1,135841
p [Pa]	90125,9	Z	1,151673

Os valores para R_0, t_{total} e T foram os determinados pela etapa experimental [18]. A pressão p é a pressão atmosférica média da cidade de Nova Friburgo – RJ. A concentração molar foi apresentada por Kuhs, Staykova e Salamantin [22]. As massas molares foram calculadas utilizando-se a soma das massas atômicas dos elementos que constituem cada composto; o valor atribuído ao número de hidratação é o considerado para hidratos que formam estruturas sII, que é o caso do hidrato de ciclopentano [2]. A concentração molar do hidrato de gás ciclopentano χ foi calculada por meio da divisão da massa específica por M_h [14]. A massa específica para estruturas sII é de 1,291 g/cm³ [2]. Os fatores de compressibilidade (Z e Z_{eq}) foram calculados pelo método de Hall-Yarborough [23].

Os parâmetros de taxa de formação de hidrato de gás na interface k, coeficiente de difusão efetivo D_{eff} e percentual de porosidade ε_h do hidrato de metano utilizados por Vlasov [14] foram obtidos utilizando um conjunto de resultados experimentais anteriores, que utilizaram tecnologias como um reator de agitação contínua por semi-batelada e observações em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) [22, 25- 27]. Tais experimentos não foram reproduzidos para o hidrato de ciclopentano até o presente momento. Este desconhecimento dos parâmetros reais impossibilita que o script proposto seja testado numa avaliação final de formação de hidrato de ciclopentano. É necessário, então, que métodos experimentais sejam realizados para a investigação completa da formação de hidratos de ciclopentano e, ainda, para que o resultado da simulação do script seja comparado aos dados experimentais apresentados neste trabalho.

Apesar das limitações experimentais encontradas no desenvolvimento deste estudo para o hidrato de ciclopentano [18], alguns parâmetros experimentais relacionados ao hidrato de metano [14] foram empregados nesta etapa, substituindo os valores experimentais não disponíveis na literatura, até o presente momento, referentes ao hidrato de ciclopentano. Esses valores hipotéticos para o hidrato de ciclopentano foram empregados com o único intuito de avaliar o desempenho do programa desenvolvido neste trabalho. A Fig. 9 mostra o grau de formação em função do tempo, com a utilização dos valores hipotéticos de D_{eff} e k apresentados na Tabela 3 e com $\varepsilon_h = 0{,}15$.

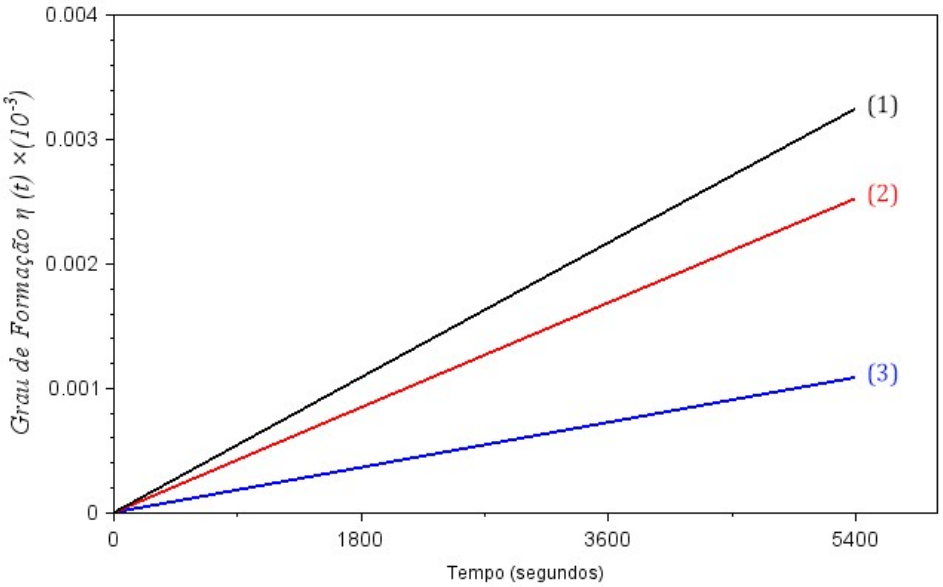

Figura 9: Grau de formação simulado utilizando os valores de D_{eff}, k e ε_h da literatura [14] aplicados para a formação de hidrato de ciclopentano, $T = 276{,}15$ K [18]. A curva (1), de cor preta, utiliza $D_{eff} = 16{,}2 \times 10^{-17}$ m²/s e $k = 9 \times 10^{-36}$ m^{18,01}/(mol^{5,67} s); a curva (2), de cor vermelha, utiliza $D_{eff} = 9{,}4 \times 10^{-17}$ m²/s e $k = 7 \times 10^{-36}$ m^{18,01}/(mol^{5,67} s); e a curva (3), de cor azul, foi obtida com $D_{eff} = 3{,}4 \times 10^{-1}$ m²/s e $k = 3 \times 10^{-3}$ m^{18,01}/(mol^{5,67} s).

Os resultados obtidos utilizando alguns dados experimentais do hidrato de metano [14] são cerca de um milionésimo abaixo dos valores experimentais para o hidrato de ciclopentano [18]. Além disto, o comportamento de formação é linear. Porém, pode-se notar que para valores mais altos do par (D_{eff}, k), o grau de formação tende a aumentar. Considerando que o hidrato de ciclopentano se forma em tempos muito mais curtos e em porcentagens maiores que o hidrato de metano, é de se esperar que o coeficiente de difusão e a taxa de reação reais sejam elevados.

A porosidade é um parâmetro adimensional que avalia a porcentagem de vazios em um determinado material, variando de 0 a 1, podendo também ser expressa em percentagem. Utilizando o par (D_{eff}, k) do experimento de formação de hidrato de metano na temperatura de 263 K [14], alguns valores foram avaliados (Fig. 10) para estimar o efeito da porosidade ε_h na formação de hidrato de ciclopentano.

Na Fig. 10, como pode ser observado, a variação da resposta é pequena para grandes alterações no valor da porosidade, o que significa que a porosidade pouco influencia o grau de formação. Desta forma, a simulação de formação de hidratos de ciclopentano com porosidade hipotética de 0,15 mostra-se satisfatória.

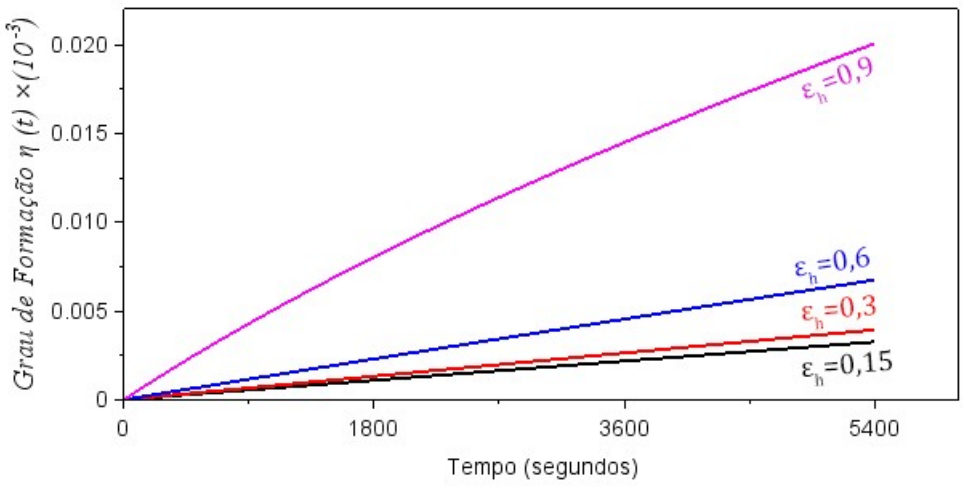

Figura 10: Grau de formação teórico para diferentes porosidades avaliadas para o hidrato de ciclopentano, $\boldsymbol{\varepsilon_h}$, T= 276,15 K. A curva preta representa $\varepsilon_h = 0{,}15$; a curva vermelha $\varepsilon_h = 0{,}3$; a curva azul $\varepsilon_h = 0{,}6$ e a curva magenta $\varepsilon_h = 0{,}9$.

Ainda, outros pares de ordens de grandeza maiores foram testados para o D_{eff} e k. A Tabela 6 apresenta os diversos pares testados e na Fig. 11 tem-se o grau de formação $\eta(t)$ em porcentagem.

Seguindo o comportamento observado na Fig. 9, com o aumento dos valores de D_{eff} e k, a curva de formação de hidrato de ciclopentano também cresce (Fig. 11). A escala dos gráficos foi escolhida de modo a favorecer a visualização das curvas computacionais com maior grau de formação, por estarem mais próximas dos pontos experimentais, como em Fig. 11(D), em que a escala já permite a visualização dos pontos experimentais. Apesar disto, as curvas não observadas mantêm o padrão de grau de formação diretamente proporcional à taxa de reação k.

Analisando-se o comportamento das curvas teóricas de formação para o hidrato de ciclopentano, apresentadas na Fig. 11, onde o grau de formação demonstra uma tendência a se aproximar dos pontos experimentais, outros pares foram, então, avaliados. A Fig. 12 apresenta a avaliação final da resposta do programa com relação a mudanças nos dados do coeficiente de difusividade (D_{eff}) e taxa de reação de formação de hidratos (k), dados apresentados na Tabela 7.

Tabela 6: Pares utilizados para o coeficiente de difusão e a taxa de reação testados para o hidrato de ciclopentano.

D_{eff}[m²/s]	k [m^{18,01}/(mol^{5,67} s)]	D_{eff}[m²/s]	k [m^{18,01}/(mol^{5,67} s)]
10^{-14}	10^{-35}	10^{-10}	10^{-35}
	10^{-33}		10^{-33}
	10^{-31}		10^{-31}
	10^{-29}		10^{-29}
10^{-12}	10^{-35}	10^{-8}	10^{-35}
	10^{-33}		10^{-33}
	10^{-31}		10^{-31}
	10^{-29}		10^{-29}

Tabela 7: Pares finais utilizados para o coeficiente difusivo e taxa de reação para avaliação do comportamento do modelo computacional para o hidrato de ciclopentano.

D_{eff}[m²/s]	k [m^{18,01}/(mol^{5,67} s)]	D_{eff}[m²/s]	k [m^{18,01}/(mol^{5,67} s)]
1×10^{-8}	10^{-29}	20×10^{-8}	10^{-29}
	10^{-28}		10^{-28}
	10^{-27}		10^{-27}
	10^{-26}		10^{-26}
10×10^{-8}	10^{-29}	25×10^{-8}	10^{-29}
	10^{-28}		10^{-28}
	10^{-27}		10^{-27}
	10^{-26}		10^{-26}

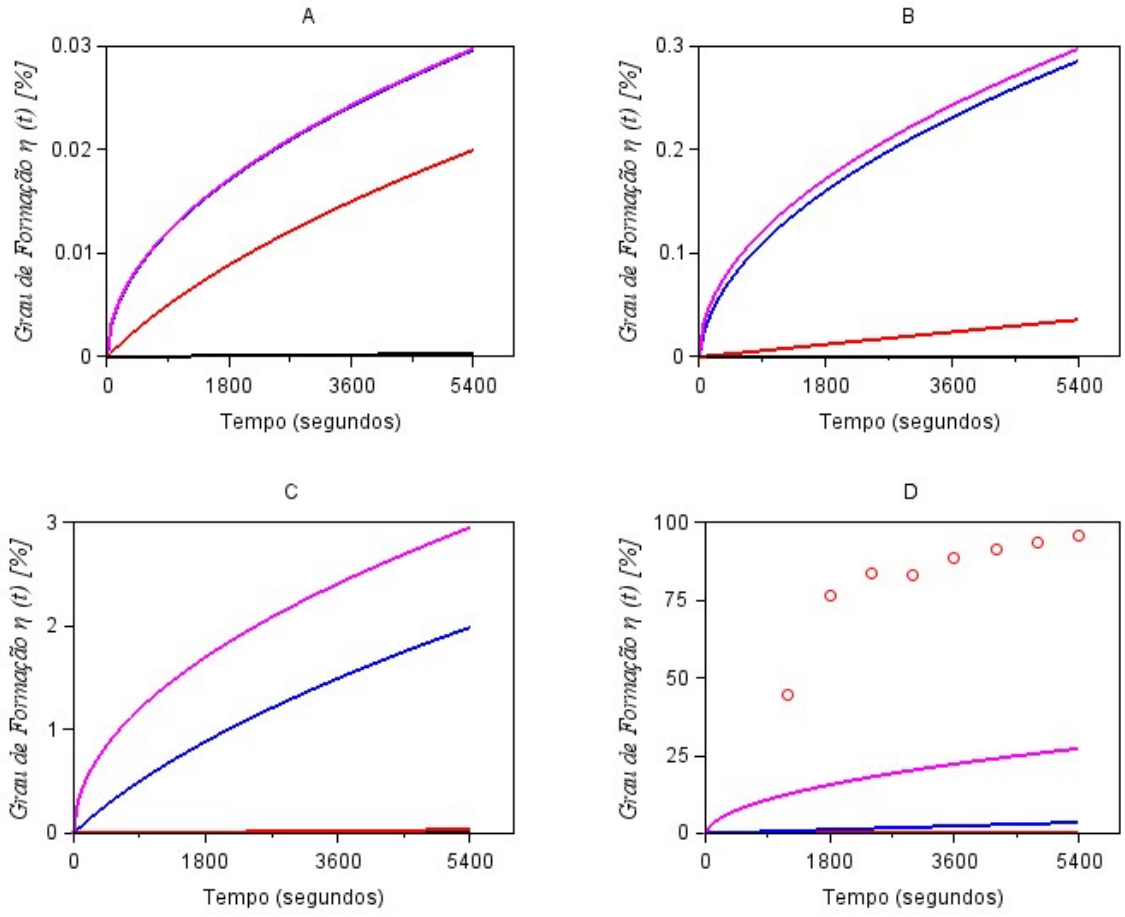

Figura 11: Grau de formação do hidrato de ciclopentano para valores hipotéticos de D_{eff} e k. (A) $D_{eff} = 10^{-1}$ m²/s; (B) $D_{eff} = 10^{-12}$ m²/s; (C) $D_{eff} = 10^{-10}$ m²/s; (D) $D_{eff} = 10^{-8}$ m²/s. Nas curvas em magenta $k = 10^{-29}$ $m^{18,01}/(mol^{5,67}$ s); azul $k = 10^{-3}$ $m^{18,01}/(mol^{5,67}$ s); vermelho $k = 10^{-33}$ $m^{18,01}/(mol^{5,67}$ s) e preto $k = 10^{-35}$ $m^{18,01}/(mol^{5,67}$ s). Os círculos vermelhos são os pontos experimentais de hidrato de ciclopentano [18].

Como pode ser observado nas Figs. 12(C) e 12(D), com o coeficiente de difusividade D_{eff} na faixa $20 - 25 \times 10^{-8}$ m²/s algumas curvas se aproximam dos pontos experimentais, indicando alta possibilidade de o valor real de D_{eff} estar neste intervalo. Com relação à taxa de reação de formação k, na Fig. 12, as curvas de cores azul, vermelha, e magenta estão sobrepostas, indicando pouca variação na resposta do modelo para k no intervalo $[10^{-28}, 10^{-26}]$ $m^{18,01}/(mol^{5,67}$ s). Nesta faixa de valores, percebe-se que não há significativo impacto sobre o grau de formação. Porém, para a regressão do valor real de k, esta faixa é bastante ampla, prejudicando o processo de estimação.

Vale considerar a possível existência de fatores cinéticos não conhecidos e aproximações no modelo de Vlasov, além de erros experimentais e numéricos, que afetam os parâmetros utilizados para simulação do hidrato de ciclopentano e consequentemente o comportamento observado na formação desse hidrato. Para atingir resultados com maior precisão, é possível a aplicação de métodos numéricos de estimativa para esses parâmetros desconhecidos, como soluções de problemas inversos, ou a realização de experimentos para observação do perfil dos valores reais.

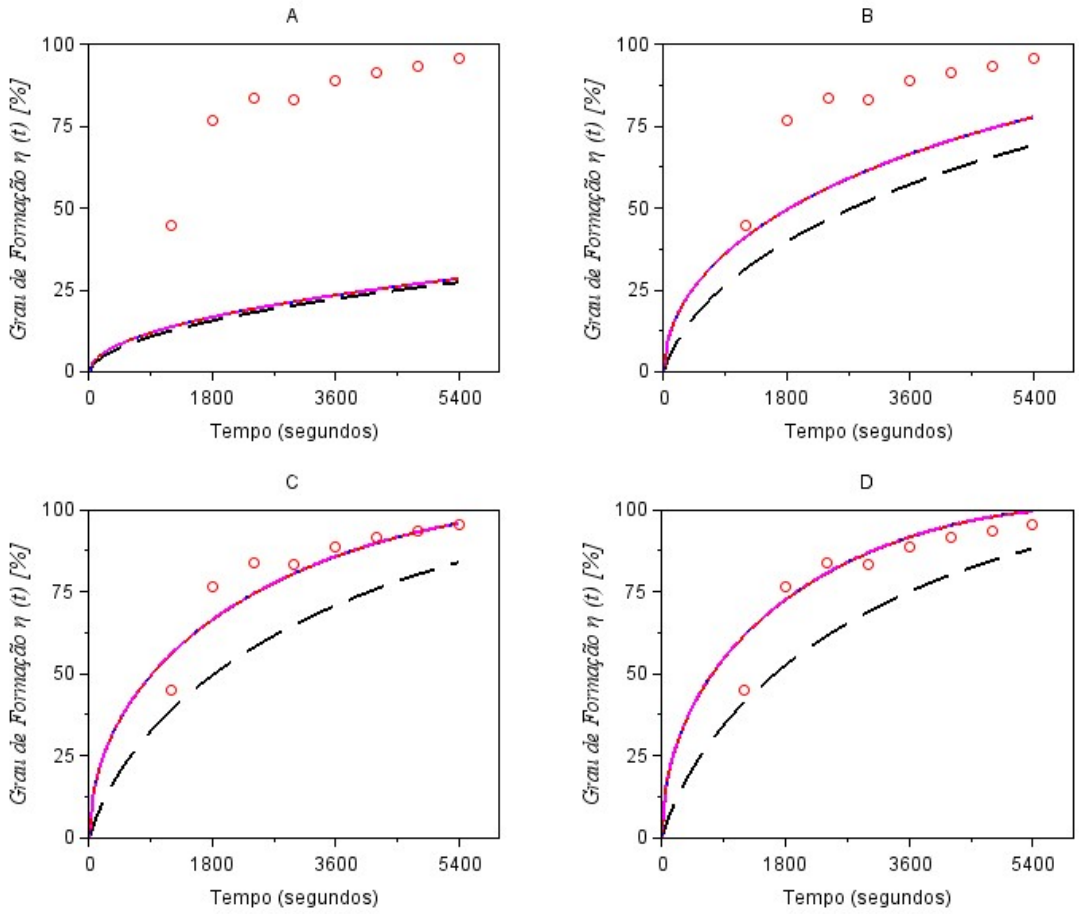

Figura 12: Grau de formação de hidrato de ciclopentano em porcentagem empregando os valores hipotéticos de D_{eff} e k. (A) $D_{eff} = 1 \times 10^{-8}$ m²/s; (B) $D_{eff} = 10 \times 10^{-8}$ m²/s; (C) os valores $D_{eff} = 20 \times 10^{-8}$ m²/s; (D) os valores $D_{eff} = 25 \times 10^{-8}$ m²/s. Nas curvas, os valores empregados foram os seguintes: em magenta, $k = 10^{-2}$ $m^{18,01}/(mol^{5,67}\ s)$; em azul $k = 10^{-27}$ $m^{18,01}/(mol^{5,67}\ s)$; em vermelho $k = 10^{-28}$ $m^{18,01}/(mol^{5,67}\ s)$ e em preto $k = 10^{-29}$ $m^{18,01}/(mol^{5,67}\ s)$. Os círculos vermelhos são os pontos experimentais de hidrato de ciclopentano [18].

Os dados de entrada do programa desenvolvido possibilitam otimizar a produção de hidratos de gás para aplicações diversas, como o processo de dessalinização ou de armazenamento de gases relacionados ao efeito estufa. No caso específico de explotação energética, novos modelos teóricos, como o apresentado neste trabalho, buscam aprimorar o entendimento da cinética de formação, auxiliando na determinação mais precisa de reservas explotáveis.

4 Conclusões

O *script* elaborado neste trabalho foi idealizado com a capacidade de receber uma muito ampla faixa de valores para os parâmetros iniciais, com o intuito de ser uma ferramenta dinâmica e global, contribuindo para os estudos de formação de hidratos de gás para diferentes composições. Porém, para predizer adequadamente o comportamento real, os parâmetros experimentais iniciais precisam ser conhecidos, tal como discutido para o hidrato de ciclopentano. O método de Newton-Raphson mostrou-se eficiente na estimativa do raio das esferas de gelo e do grau de formação para os hidratos de metano. A diferença dos valores simulados para os experimentais, e os relatados na literatura não ultrapassa 20%. Ainda, o perfil de crescimento da camada de hidrato é condizente com a literatura, entretanto, deve-se observar com atenção o comportamento do sistema ao final do processo de formação, onde se percebe uma redução significativa na taxa de reação, impedindo o sistema de atingir o grau de formação máximo. O programa fornece, com satisfatória precisão, o percentual final de formação dos hidratos de gás avaliados com relação aos valores experimentais iniciais. Desta forma, é possível encontrar as condições ideais de experimento para maximizar a formação e produção dos compostos para as mais diversas aplicações sustentáveis,

que envolvem o hidrato de gás como tecnologia. Apesar das limitações experimentais encontradas até o presente momento, o programa atingiu o objetivo de simular a formação de hidrato de ciclopentano. Além disso, foi possível avaliar num intervalo estreito o valor provável do coeficiente de difusão. À medida que novos experimentos forem realizados para diferentes composições de hidratos, e que os parâmetros experimentais sejam obtidos, simulações mais confiáveis poderão ser obtidas empregando o programa aqui desenvolvido.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (código de financiamento 001), do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, e da FAPERJ, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro.

Referências

[1] J. Carroll, *Natural gas hydrates: a guide for engineers,* 2ª ed., Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2009, pp. 165-197. Disponível em: https://www.elsevier.com/books/natural-gas-hydrates/carroll/978-0-7506-8490-3

[2] E. D. Sloan Jr., e C. A. Koh, *Clathrate hydrates of natural gases*, 3ª ed., CRC Press, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1201/9781420008494

[3] B. A. Buffet, "Clathrate hydrates," *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 28, no. 1, pp. 477-507, 2000. Disponível em: https://doi.org/10.1146/annurev.earth.28.1.477

[4] S. Chu, Y. Cui, e N. Liu, "The path towards sustainable energy," *Nature Materials*, vol. 16, no. 1, pp. 16-22, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1038/nmat4834

[5] Z. R. Chong, S. H. B. Yang, P. Babu, P. Linga, e X. Li, "Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges," *Applied Energy*, vol. 162, pp. 1633–1652, 2016. Disponível em: doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.061

[6] L. D. D. Harvey, e Z. Huang, "Evaluation of the potential impact of methane clathrate destabilization on future global warming," *Journal of Geophysical Research*, vol. 100, no. D2, pp. 2905-2926, 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1029/94JD02829

[7] H. P. Veluswamy, R. Kumar, e P Linga, "Hydrogen storage in clathrate hydrates: current state of the art and future directions," *Applied Energy,* vol. 122, pp. 112-132, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.063

[8] D. Zhong, e P. Englezos, "Methane separation from coal mine methane gas by tetra-n-butyl ammonium bromide semiclathrate hydrate formation," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 4, pp. 2098-2106, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef202007x

[9] C.-G. Xu, e X.-S. Li, "Research progress of hydrate-based CO_2 separation and capture from gas mixtures," *RSC Advances*, vol. 4, no. 35, pp. 18301-18316, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C4RA00611A

[10] K. C. Kang, P. Linga, K.-n. Park, S.-J. Choi, e J. D. Lee, "Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Cl^-, SO_4^{2-})," *Desalination*, vol. 353, pp. 84-90, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.007

[11] A. Hassanpouryouzband, E. Joonaki, M. V. Farahani, S. Takeya, C. Ruppel, J. Yang, N. J. English, J. M. Schicks, K. Edlmann, H. Mehrabian, Z. M. Aman, e B. Tohidia, "Gas hydrates in sustainable chemistry," *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 15, pp. 5225-5309, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C8CS00989A

[12] Z. Yin, M. Khurana, H. K. Tan, e P. Linga, "A review of gas hydrate growth kinetic models," *Chemical Engineering Journal*, vol. 342, pp. 9-29, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.120

[13] V. A. Vlasov, "Phenomenological diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder," *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 46, no. 6, pp. 576-582, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1134/S0040579512060243

[14] V. A. Vlasov, "Diffusion model of gas hydrate formation from ice," *Heat and Mass Transfer*, vol. 52, no. 3, pp. 531-537, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s00231-015-1575-6

[15] L. C. Barroso, M. M. A. Barroso, F. F. Campos Filho, M. L. B. de Carvalho, e M. L. Maia, *Cálculo Numérico*. Harbra Ltd., São Paulo, 1987. Disponível em: https://www.amazon.com.br/Cálculo-Numérico-L-C-Barroso/dp/8529400895

[16] Repositório de *Script* Computacional. *Github*. Disponível em: <https://github.com/ivanrff/gashydrate-growth>

[17] A. J. Silva Neto, I. R. Ferreira Filho, K. C. da Silveira, M. R. Barreira, e Y. T. de Barros, "*HFm-IPRJ*: Código Computacional para Simulação da Fase de Crescimento na Formação de Hidratos de Gás baseado em Modelo Difusivo de Vlasov," Registro de Programa de computador, Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI. Titular: Universidade do Estado do Rio de Janeiro. BR n. 512021001440-5. Depósito: 28 jun. 2021. Expedido: 6 jul. 2021.

[18] I. R. Ferreira Filho, Y. T. de Barros, M. R. Barreira, C. H. Bucsky, K. C. da Silveira, e A. J. Silva Neto, "Estudo Preliminar Teórico-Experimental do Processo Difusivo na Formação de Hidratos de Ciclopentano a partir de gelo em pó," *Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão*, vol. 4, no. 3, 2019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.21575/25254782rmetg2019vol4n3844

[19] C. H. Bucsky, Y. T. de Barros, K. C. da Silveira, e A. J. Silva Neto, "Desenvolvimento de Aparato Experimental para a Formação de Hidratos de Ciclopentano" em *Anais da 27ª Semana de Iniciação Científica*, UERJ, Rio de Janeiro, 2018, pp. 1450-1451. Disponível em: http://www.sr3.uerj.br/usm/cd/2018/semic.pdf

[20] C. H. Bucsky, K. C. da Silveira, A. C. F. Moreira, e A. J. Silva Neto, "Avaliação de resíduos sólidos têxteis como promotores de hidratos de ciclopentano," em *Anais Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais de 2018* Ed. Foz do Iguaçu, Brasil, 2018. Disponível em: https://www.metallum.com.br/23cbecimat/anais/PDF/IVg24-002.pdf

[21] I. R. Ferreira Filho, L. Knupp, Y. T. de Barros, K. C. da Silveira, e A. J. Silva Neto, "Avaliação da influência do tecido em pó como promotor ecológico de hidratos de ciclopentano" em *Anais da 28ª Semana de Iniciação Científica*, UERJ, Rio de Janeiro, 2019, pp. 1098. Disponível em: http://www.sr3.uerj.br/usm/cd/2019/semanadeiniciacao.pdf

[22] W. F. Kuhs, D. K. Staykova, e A. N. Salamatin, "Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 26, pp. 13283-13295, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1021/jp061060f

[23] "Planilha para Cálculo do Fator de Compressibilidade via Método Hall-Yarborough", 2002. Disponível em: http://booksite.elsevier.com/9781933762418/content/Hall-Yarborough-Z.xls

[24] E. F. May, V. W. Lim, P. J. Metaxas, J. Du, P. L. Stanwix, D. Rowland, M. L. Johns, G. Haandrikman, D. Crosby, e Z. M. Aman, "Gas hydrate formation probability distributions: the effect of shear and comparisons with nucleation theory," *Langmuir*, vol. 34, no. 10, pp. 3186-3196, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03901

[25] D. K. Staykova, W. F. Kuhs, A. N. Salamantin, e T. Hansen, "Formation of porous gas hydrates from ice powders: diffraction experiments and multistage model," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 37, pp. 10299-10311, 2003. Disponível em: https://doi.org/10.1021/jp027787v

[26] H. C. Kim, P. R. Bishnoi, R. A. Heidemann, e S. S. H. Rizvi, “Kinetics of methane hydrate decomposition,” *Chemical Engineering Science*, vol. 42, no. 7, pp. 1645-1653, 1987. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80169-0

[27] V. A. Vlasov, “Formation and dissociation of gas hydrate in terms of chemical kinetics,” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 110, no. 1, pp. 5-13, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11144-013-0578-x