



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRATOS DE METANO**

**VANESSA SILVA DA SILVA**  
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRATOS DE METANO**

**VANESSA SILVA DA SILVA**

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

ORIENTADOR: PROF. Dr. ROGERIO VESCIA LOUREGA

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado ao Projeto CONEGAS*

**Porto Alegre  
Março, 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRATOS DE METANO

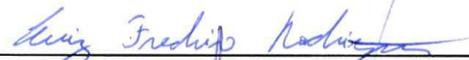
**CANDIDATA: VANESSA SILVA DA SILVA**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

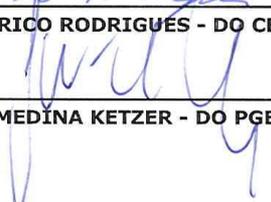


DR. ROGÉRIO VESCIA LOUREGA - ORIENTADOR

### BANCA EXAMINADORA



DR. LUÍZ FREDERICO RODRIGUES - DO CEPAC - PUCRS

  
DR. JOÃO MARCELO DE MEDINA KETZER - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/feng

*“Não é porque as coisas são difíceis que ousamos nos arriscar; é porque não nos arriscamos que as coisas são difíceis”.*

*Sêneca (4 a.C. - 65 d.C.)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, por todo carinho e suporte financeiro dedicado a mim durante toda a vida.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, em especial aos meus pais.

Agradecimento especial a Fê pela companhia e ao Marti pelas incansáveis vezes que me auxiliou na solução de problemas e na busca por pequenos vazamentos. Aos queridos Flavio, Mariana, Lia, Claudia, Clarissa, Tais, Maria, Antony, Tiago, Marlise, Gabi Laufer e Gesi, por serem amigos tão prestativos, pelas palavras de apoio, ideias e exemplos de profissionais. Aos “jovens” Guilherme, Alessandro, Marcelo, Gabriel e Diego pelas tantas vezes que carregaram as amostras para análise em DRX. A turminha do preparo de amostras que por tantas vezes alegraram minhas tardes, Carolzinha, Laura, e as Gabrielas.

Ao meu orientador, Rogerio Vescia Lourega, pelo nobre exercício da orientação, sabedoria e suporte.

Ao CEPAC por toda infraestrutura disponível.

À Petrobras, por intermédio do Projeto CONEGAS, pelo suporte financeiro à esta pesquisa na forma de concessão de bolsa de estudos.

A todos os amigos e pesquisadores, que contribuíram (e contribuem) não somente com a confecção deste trabalho, mas, principalmente, no desenvolvimento do conhecimento científico.

Ao Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer pelo nobre e incansável auxílio científico e também por proporcionar condições excelentes de trabalho.

# SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>14</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>15</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>16</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>17</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos</b> .....	<b>21</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1. Hidratos de Gás</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2. Ocorrência e Origem dos Hidratos de Gás</b> .....	<b>24</b>
<b>3.3. Estruturas dos Hidratos de Gás</b> .....	<b>25</b>
3.3.1. Hidratos de gás com estrutura sI .....	27
3.3.2. Hidratos de gás com estrutura sII .....	28
3.3.3. Hidratos de gás com estrutura sH.....	29
<b>3.4. Formação de Hidratos de Gás</b> .....	<b>32</b>
3.4.1. A influência da temperatura e da pressão.....	36
<b>3.5. Equilíbrio de Fases para Avaliação da Formação dos HG.</b> .....	<b>37</b>
<b>3.6. Metodologias de Síntese de HG</b> .....	<b>40</b>
<b>3.7. Metodologias de Análise de difração de raios-X (DRX) para HG</b> .....	<b>47</b>
<b>3.8. Metodologias de Análise de Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa de Razão Isotópica para HG</b> .....	<b>59</b>
<b>3.9. Metodologias de Análise de Espectroscopia Raman</b> .....	<b>61</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>67</b>
<b>4.1. Síntese de Hidratos de Gás</b> .....	<b>67</b>
4.1.1. Aparato experimental .....	67
4.1.2. Síntese de hidratos de gás .....	70
<b>4.2. Caracterização dos Hidratos de Gás</b> .....	<b>74</b>

4.2.1. Difractometria de raios-X .....	74
4.2.2. Cromatografia gasosa.....	76
4.2.1. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa de razão isotópica (GC-IR-MS) .....	77
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>79</b>
<b>5.1. Resultados de Difractometria de Raios-X .....</b>	<b>79</b>
<b>5.2. Resultados de Cromatografia à Gás.....</b>	<b>84</b>
<b>5.3. Resultados de análise em GC-IR-MS.....</b>	<b>86</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>88</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>99</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Camada de hidrato sob o controle de temperatura e pressão. Fonte: Maslin e cols. (2010).	23
Figura 3.2	Regiões de ocorrência de hidratos (Recuperados e Inferidos). Fonte: USGS (2012).	24
Figura 3.3	Diagrama de fases da água. Fonte: <a href="http://www1.lsbu.ac.uk/water/phase.html">http://www1.lsbu.ac.uk/water/phase.html</a> .	26
Figura 3.4	Diferentes tipos de cavidade. Fonte: Sloan (2007).	27
Figura 3.5	Representação da estrutura SI e suas cavidades. Fonte: Hardage e Roberts (2006).	28
Figura 3.6	Representação da estrutura II e suas cavidades. Fonte: Hardage e Roberts (2006).	29
Figura 3.7	Representação da estrutura H e suas cavidades. Fonte: Hardage e Roberts (2006).	29
Figura 3.8	Adsorção de moléculas de gás em cavidades semifechadas. Fonte: Long (1994).	34
Figura 3.9	Diagrama de fases para um sistema contendo água e hidrocarboneto. Fonte: Sloan (2007).	37
Figura 3.10	Relação da pressão de equilíbrio $P_e$ e temperatura $T_e$ do hidrato de metano. Fonte: Moridis (2003) <i>apud</i> Moridis (2012).	39
Figura 3.11	Condições de Pressão e Temperatura para a dissociação do hidrato de metano em um sistema água-metano gás puro-hidrato. Fonte: Le e Matsumoto (2002).	40
Figura 3.12	Aparato experimental. Fonte: Yang e cols. (2001).	41
Figura 3.13	Câmara de reação de alta pressão. Fonte: Li e cols. (2012).	43
Figura 3.14	Esquema do vaso de pressão. Fonte: Lu e Matsumoto (2001).	45
Figura 3.15	Aparelho para a síntese de amostras de hidrato de metano a partir do gás $CH_4$ e $H_2O$ gelo. Fonte: Stern e cols. (2008).	45

- Figura 3.16 Em 1 uma câmara de aço a alta pressão, em 2 incubadora refrigerada. Fonte: Semenov e cols. (2011). .....46
- Figura 3.17 Perfis de difração de raios-X para pó de metano e pó de gelo decompostos do hidrato de metano acima de 3 GPa, medido com energia de raios-X de 40 keV Fonte: Shu e cols. (2011).....48
- Figura 3.18 Quatro sínteses de a até d em diferentes temperaturas a (0,8 °C), b (1,6 °C), c (1,75 °C) e d (1,85 °C). Fonte: Guggenheim e Koster Von Groos (2003).....49
- Figura 3.19 Padrão de pó de difração de raios-X. Fonte: Kida e cols. (2014).....50
- Figura 3.20 Perfis de difração de raios-X do processo de dissociação para amostras de HG. Fonte: Hachikubo e cols. (2011). .....51
- Figura 3.21 Perfis de difratogramas de raios-X do processo de dissociação do hidrato de metano. Fonte Haschikubo e cols. (2010).....52
- Figura 3.22 Fotografia da célula de pressão montado no difratômetro de raios-X. Fonte: Luzi e cols., (2010).....53
- Figura 3.23 Imagem 2 $\theta$  versus intensidade para um hidrato sII sintetizado a partir de metano e isobutano. Fonte: Luzi e cols. (2010).....53
- Figura 3.24 Perfil da amostra de hidrato de gás da Índia *offshore* (HYD87). Fonte: Kumar e cols., (2008).....54
- Figura 3.25 Perfil da amostra de hidrato de gás da Índia *offshore* (HYD100). Fonte: Kumar e cols., (2008).....55
- Figura 3.26 Difratograma do pó de hidrato de gás HYD 111. Fonte: Kumar e cols. (2008).....55
- Figura 3.27 Perfis de Difração de raios- X. Fonte: Kumar e cols. (2008). .....56
- Figura 3.28 Difratograma do perfil do hidrato de metano, etano e propano. Fonte: Kondo e cols. (2014). .....57
- Figura 3.29 Perfis de difratogramas obtidos nos experimentos. Fonte: Tanaka e cols. (2013).....58
- Figura 3.30 Espectros Raman na região de formação de hidratos. Fonte: Subramanian e cols. (2000). .....62
- Figura 3.31 Espectro Raman para o hidrato de CH<sub>4</sub>. Fonte: Sum e cols. (1997).....63

Figura 3.32 Espectro Raman para o hidrato de CO <sub>2</sub> . Fonte: Sum e cols. (1997). ....	63
Figura 3.33 Espectro Raman para o hidrato de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . Fonte: Sum e cols. (1997). ....	64
Figura 3.34 Comparativo de Espectrometria Raman do hidrato de CH <sub>4</sub> . Fonte: Sum e cols. (1997).....	64
Figura 3.35 Perfis de Espectros Raman na fase hidrato e vapor para o CD <sub>4</sub> . Fonte: Sum e cols. (1997). ....	65
Figura 3.36 Perfis de Espectros Raman para o hidrato de CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> . Fonte: Sum e cols.(1997).....	65
Figura 3.37 Diferenças nos picos de CH <sub>4</sub> na fase vapor e no hidrato de CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> . Fonte: Sum e cols. (1997). ....	66
Figura 4.1 Planta Piloto para a síntese de hidratos de gás. ....	70
Figura 4.2 Fluxograma da síntese de hidrato de metano realizada no R02 (capacidade 1L).....	71
Figura 4.3 Fluxograma da síntese de hidrato de metano realizada no RO1 (capacidade 10L).....	71
Figura 4.4 Fotografias das janelas dos reatores durante a síntese de hidratos de metano. ....	73
Figura 4.5 A) Reator de Hastelloy <sup>®</sup> , recoberto com material para ajuda no controle de temperatura. B) Reator aberto, sendo possível fazer a retirada do hidrato de metano formado. ....	73
Figura 4.6 A) hidrato de metano sendo guardado envolto em papel alumínio; B) preenchimento do recipiente com nitrogênio líquido. ....	74
Figura 4.7 Difratorômetro de raios-X D8 advanced. ....	75
Figura 4.8 A) Hidratos de gás prontos para serem macerados em ambiente resfriado, gral e pistilo imersos em N <sub>2</sub> líquido. B) Porta-amostra em câmara fria acoplada ao difratorômetro.....	76
Figura 4.9 Cromatógrafo à Gás CG Shimadzu 2014.....	76
Figura 4.10 Esquema da técnica de “head space”.....	77
Figura 4.11 GC-IR-MS para análise de fracionamento isotópico. ....	78

Figura 5.1 Perfil do difratograma de raios-X da amostra de hidratos de gás do Experimento 1. ....	80
Figura 5.2. Perfil do difratograma de raios-X da amostra de hidratos de gás do Experimento 2. ....	81
Figura 5.3 Perfil do difratograma de raios-X da amostra de hidratos de gás do Experimento 6. ....	81
Figura 5.4 Perfil do difratograma de raios-X da amostra de hidratos de gás do Experimento 8. ....	82
Figura 5.5 Perfil do difratograma de raios-X da amostra de hidratos de gás do Experimento 11. ....	83
Figura 5.6 Perfil do cromatograma da amostra de HG do Experimento 1.....	84
Figura 5.7 Perfil do cromatograma da amostra de HG do Experimento 10.....	85
Figura 5.8 Perfil do cromatograma da amostra de HG do Experimento 11.....	85
Figura 5.9 Fracionamento do $\delta^{13}\text{C}$ durante o processo de formação do hidrato de metano. ....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Temperaturas e pressões utilizadas.....	43
Tabela 4.1 Experimentos com CH <sub>4</sub> .....	72

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1	Resumo das principais propriedades das três estruturas cristalinas de hidratos mais conhecidas. Modificado de Sloan, 2007.....	30
Quadro 3.2	Relação entre o diâmetro da molécula com o diâmetro da cavidade para 5 diferentes gases. Modificado de Sloan e cols., 2011. ....	31
Quadro 4.1	Reagentes utilizados na preparação da solução salina sintética. ....	72

## LISTA DE SÍMBOLOS

BSR	Refletor Sísmico de fundo ( <i>Bottom Simulator Reflector</i> )
CEPAC	Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono
CG	Cromatógrafo à gás
GC-IR-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa de razão isotópica
DRX	Difratômetro de raios-X
HG	Hidratos de gás
sH	Hidratos de Estrutura H
sl	Hidratos de Estrutura I
sII	Hidratos de Estrutura II

## RESUMO

DA SILVA, Vanessa Silva. **Síntese e Caracterização de Hidratos de Metano**. Porto Alegre. 2014. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os hidratos de gás são sólidos formados por estruturas cristalinas, semelhantes ao gelo, que podem se formar quando há água em contato com gases de baixo peso molecular (tais como:  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  e/ou hidrocarbonetos leves), sob determinadas condições de pressão e temperatura. Diversos estudos mostram que os hidratos de gás poderão ser uma vasta fonte de gás natural considerando, especialmente, o fato da produção de petróleo estar propensa a diminuir, em razão do elevado custo desta atividade, o que faz crescer o interesse por outras fontes, como o gás natural derivado de fontes não convencionais. Entretanto, para que a exploração do gás do hidrato seja possível, faz-se necessário conhecer a maneira como estes são formados e quais são as condições que propiciam a sua estabilidade e dissociação. Diferentes aparatos já foram utilizados para a obtenção dos hidratos de gás até os dias de hoje. Neste cenário, o presente trabalho se propõe a utilizar um sistema inédito (denominado Planta Piloto de Síntese de Hidratos de Gás) para sintetizar diferentes hidratos de gás, com diferentes composições dentro de variadas condições reacionais. Salienta-se que este estudo foi baseado na síntese de hidratos de metano, com a precipitação dos mesmos em maiores escalas. Os hidratos de metano foram caracterizados através da difratometria de raios-X, na cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massa de razão isotópica.

Palavras-Chaves: Hidratos de Gás, Síntese, Caracterização.

## ABSTRACT

DA SILVA, Vanessa Silva. **Synthesis and Characterization of Methane Hydrates.** Porto Alegre. 2014. Master thesis. Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Gas hydrates are solids formed by crystal structures similar to ice, which may form when the water is in contact with low weight molecular gases (such as H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and/or light hydrocarbons), under certain conditions of temperature and pressure. Several studies show that gas hydrates may be a wide source of natural gas in the future, especially considering the fact that oil production tends to decline due to the high cost involved, which makes the interest in alternative sources, such as natural gas derived from unconventional sources, grow. However, in order to make gas hydrate exploitation possible, it's necessary to know how they are formed and what are the conditions that provide stability and dissociation. Different apparatus have been used to obtain gas hydrate. In this scenario, the present paper aims to use a unique system called Pilot Plant Synthesis of Gas Hydrates to synthesize different hydrates, with different compositions, in various reaction conditions. It is noticed that the present study was based on the synthesis of hydrates with its precipitation of at larger scales. The methane hydrates were characterized by X-ray diffractometer, Gas Chromatograph and Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometer.

Key-words: Gas Hydrates, Synthesis, Characterization.

## 1. INTRODUÇÃO

Os hidratos de gás são compostos cristalinos constituídos de moléculas de gás e água, sendo formados quando condicionados a ambientes de baixas temperaturas (próximas a 0 °C) e de pressões elevadas (superiores a 5 MPa) (Sloan, 2003). Ocorrem em todo o mundo, mas devido às exigências de alta pressão, baixa temperatura e saturação mínima de gás, a acumulação é restrita a regiões oceânicas (abaixo do fundo do mar nas margens continentais) e regiões de solo permanentemente congelados (permafrost) (Kvenvolden, 2000).

Segundo Abay (2011), existem três questões principais a favor do estudo relacionado aos hidratos de gás, estas questões são classificadas em: (i) hidratos como fonte de energia; (ii) hidratos como fator negativo, pois, tornam mais custosos os gastos nas atividades de perfuração de poços e produção de petróleo e gás; (iii) hidratos de gás associados a mudanças climáticas.

Inicialmente, verifica-se a utilização de hidratos de gás como fonte energética, pois, os fatores a favor do uso dos hidratos de gás como fonte de energia mostraram-se muito relevantes. Primeiramente, pelo vasto volume de hidratos, apesar da distribuição dispersa, existem concentrações grandes o suficiente em alguns lugares que justificam a sua exploração (Makogon e cols., 2007). Considerando todo o planeta, conclui-se que a quantidade de depósitos de hidrato de gás excede, em muito, os recursos energéticos fósseis e derivados de carbono orgânico existentes, sendo sua reserva de energia, 10 vezes maior do que as reservas energéticas de outras fontes, tais como: carvão, petróleo e gás natural (Kvenvolden, 1993).

Em 1998, Kvenvolden sugeriu uma estimativa para a quantidade total de hidratos de gás armazenado na Terra, como sendo em torno de  $2 \times 10^{16} \text{ m}^3$ . Desta maneira, devido ao aumento contínuo do consumo energético pela sociedade e cada vez mais o preço do petróleo sendo elevado, a exploração dos hidratos de gás surge como uma fonte não convencional de energia, sendo uma alternativa para complementar as matrizes energéticas de diversos países. Além disto, se a

produção deste recurso variar de 17-20% de sua capacidade de reservatório, poderá se ter uma fonte de energia suficiente para 200 anos, assumindo as condições de consumo atuais (Makogon, 2010).

Outra importante razão para estudar os hidratos é conhecer como ocorre o seu crescimento e impedir a sua formação nos dutos de transporte de óleo e gás da indústria petrolífera. Neste caso, os hidratos representam um problema, especialmente pela possibilidade de causar diversos prejuízos devido à perda de produtividade e à danificação de equipamentos, além de comprometer a segurança do pessoal envolvido na parte operacional (Baptista, 2007).

Devido às altas profundidades em que se encontram os dutos de transporte de petróleo e as grandes distâncias a percorrer, o óleo encontra-se pressurizado. Nestas instalações, o gás contendo hidrocarbonetos e outros gases, juntamente com a água produzida, pode resfriar até baixas temperaturas, próximo ao fundo do mar e, inevitavelmente, as linhas operarão na zona de estabilidade de hidratos de gás (Forsdyke, 1997), possibilitando sua formação e, conseqüentemente, obstruindo a passagem do óleo e gás nos dutos.

O terceiro fator para o estudo sobre hidratos de gás está relacionado com as especulações da influência dos HG, especialmente do hidrato de metano, nas mudanças climáticas, motivadas pelo forte potencial de aquecimento do metano como um gás de efeito estufa (Lashof e Ahuja, 1990). Do mesmo modo, surgiram inúmeras questões sobre as conseqüências de uma possível grande liberação de metano, embora hoje já se saiba que as taxas de liberação de metano a partir de hidratos são muito pequenas quando comparado a outras fontes, como o carvão (Cicerone e Oremland, 1988).

De acordo com Milkov e cols. (2000), as condições de equilíbrio de formação/dissociação dos HG são próximas às condições de pressão e temperatura dos sedimentos superficiais com profundidade da água de 300-700 m. Sendo assim, a dissociação e emissão do metano na atmosfera provenientes dos hidratos são vistas como uma ameaça tanto para a estabilidade dos taludes continentais como para o futuro do clima no planeta. No entanto, a possibilidade dos hidratos se dissociarem a uma escala global não permite respostas exatas de qual seria o impacto ocasionado (Chapman e Walsh, 1993).

Neste contexto, o presente trabalho propõe o estudo experimental da formação de hidratos de metano, partindo de água pura e solução salina, tendo o objetivo de desenvolver um método de síntese de hidratos de metano, através da utilização da Planta Piloto. O aparato simula as condições do fundo marinho em um reator pressurizado (a pressão varia de 0 – 200 bar) e pode operar em uma faixa de temperatura entre -40 – 200 °C.

Os hidratos de gás foram caracterizados através das seguintes técnicas analíticas: difratometria de raios-X, cromatografia à gás e cromatografia à gás acoplada à espectrometria de massa de razão isotópica. Através da difratometria de raios-X, poderá comprovar-se a formação das estruturas SI, enquanto a análise de cromatografia à gás nos comprovará que a estrutura formada possui metano. Além disto, será realizado a análise de GC-IR-MS, com o intuito de verificar a composição isotópica da estrutura obtida, pois dados da literatura (Hachikubo e cols., 2008) mostram que a composição isotópica dos HG alteram quando eles são formados.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o estudo experimental da reação de formação de hidratos de metano, partindo de água pura e solução salina e utilizando a Planta Piloto para sintetizar os mesmos nas condições propiciadas por este aparelho.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Elaborar uma metodologia de precipitação de hidratos de metano na planta piloto.
- Avaliar a presença de gás na estrutura formada através da técnica analítica de cromatografia gasosa, utilizando padrões externos para criação curva de calibração e, viabilizar a determinação da presença de metano no hidrato.
- Verificar a ocorrência da estrutura SI nos hidratos de metano pelo intermédio da técnica de difração de raios-X.
- Avaliar a mudança no fracionamento isotópico do carbono da molécula de metano, pois ocorre fracionamento do  $\delta^{13}\text{C}$  durante o processo de formação do hidrato de metano, ou seja, um enriquecimento do isótopo da molécula de metano no processo de formação de hidratos e assim, corroborando para evidenciar a formação dos hidratos de gás.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo dedica-se a uma revisão da literatura envolvendo o que são os hidratos de gás, sua origem e ocorrência, as estruturas cristalinas mais comuns, as condições para sua formação, metodologias de síntese e metodologias para sua caracterização: Difractometria de Raios-X, Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa de Razão Isotópica e Espectrometria Raman.

#### 3.1. Hidratos de Gás

Os hidratos destacam-se como possíveis recursos energéticos por armazenam uma elevada quantidade de gás, no qual 1 m<sup>3</sup> de hidrato de metano no estado sólido pode conter até 164 m<sup>3</sup> de gás a temperatura e pressão padrão (CNTP) (Makogon e cols., 2007).

Os hidratos de gás são sólidos, possuem aspectos similares ao gelo, formando-se quando pequenas moléculas com diâmetro entre 0,35 - 0,9 nm são combinadas com água à baixas temperaturas (normalmente menor que 10 °C) e altas pressões (maior do que 3,8 MPa). Nestas condições, a água forma uma estrutura cristalina que “encapsula” as pequenas moléculas formando os hidratos de gás (Sloan, 2007).

A Figura 3.1 apresenta as condições de formação de hidratos de gás *offshore*, sendo assim, observa-se que a temperatura no sedimento é regida pelo gradiente geotérmico, enquanto que, sobre o fundo do oceano, ela é igual a temperatura da água. A pressão é controlada pelo nível do mar, de modo que a cada 10 m de profundidade, aumenta 0,10 MPa a pressão. As reservas de hidratos são identificadas através do Refletor Sísmico de Fundo (BSR - *Bottom Simulator Reflector*), isto é, um contraste de impedância acústica negativa forte no contato entre a região que contém os hidratos e a região em que existe apenas gás livre. O

BSR pode ser considerado como uma superfície de marcação do limite entre as fases hidratos de gás e gás livre (Maslin e cols., 2010).

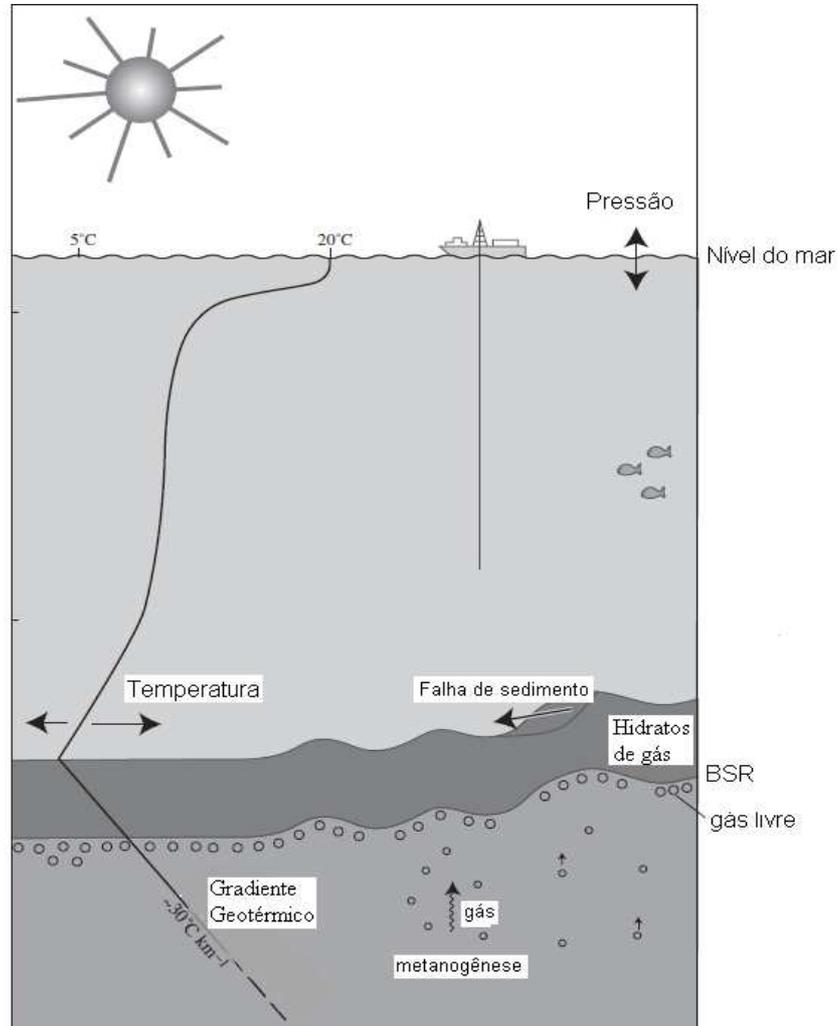


Figura 3.1 Camada de hidrato sob o controle de temperatura e pressão. Fonte: Maslin e cols. (2010).

O metano, componente do gás natural, apesar de ser a molécula mais comum nos hidratos naturais, não impede que outros componentes do gás natural (por exemplo,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$ , entre outros gases) também possam ser incorporados na estrutura do hidrato. O hidrato de metano é o menos denso, com aproximadamente  $0,91 \text{ g/m}^3$ . Os cristais de hidratos podem ter morfologias diferentes, dependendo da composição do gás e das condições de crescimento do cristal (Makogon e cols, 1981).

### 3.2. Ocorrência e Origem dos Hidratos de Gás

As margens continentais são um lugar privilegiado para a acumulação dos hidratos de gás, porque são os lugares de deposição e decomposição de grandes quantidades de matéria orgânica, provenientes dos continentes e da coluna d'água. Os hidratos ocorrem em nódulos, em camadas finas, na forma de cristais reticulados e, às vezes, em veios espessos, mas raramente contínuos, cimentando os sedimentos da plataforma e do talude das margens continentais (Ferreira, 2007).

No Brasil, até o momento, as ocorrências de hidratos de gás conhecidas foram identificadas por evidências indiretas (geofísicas) e estão situadas em regiões *offshore*, na bacia de Pelotas (RS) e na Foz do Amazonas (AM) (Sad e cols., 1997). A Figura 3.2 apresenta as regiões de ocorrência de hidrato já recuperado e os locais onde há evidência geofísica da existência de hidratos de gás, a legenda em azul mostra as áreas onde hidratos de gás foram recuperados do fundo do mar; os pontos vermelhos mostram as áreas onde hidratos de gás são inferidos a partir de dados geofísicos.

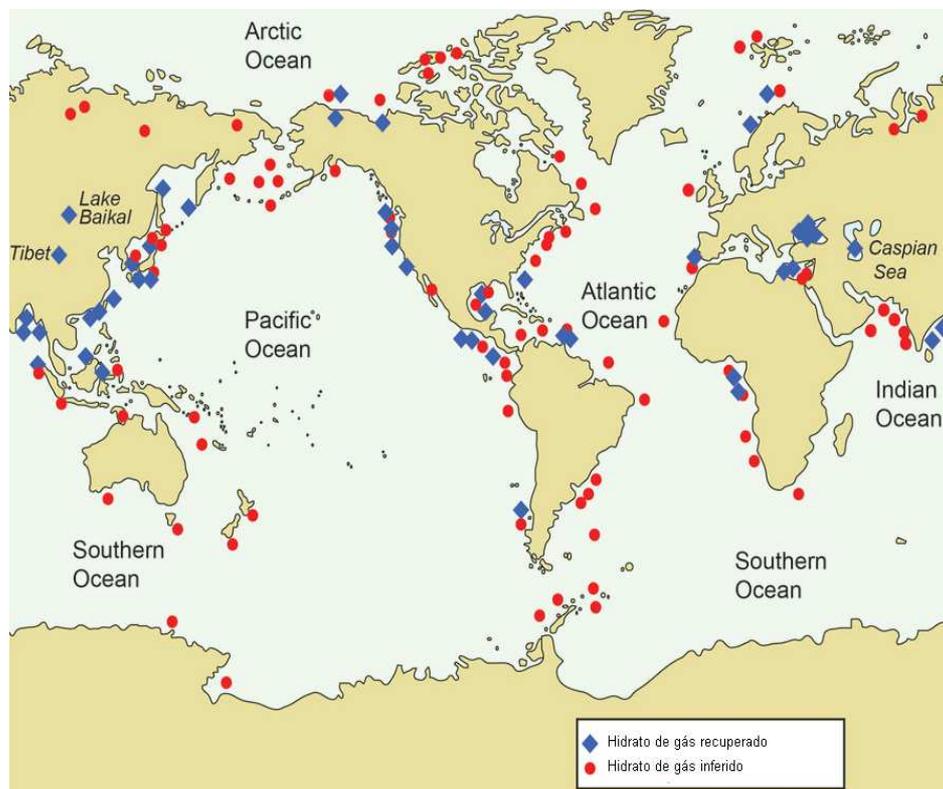


Figura 3.2 Regiões de ocorrência de hidratos (Recuperados e Inferidos). Fonte: USGS (2012).

Quanto a origem do metano em um hidrato, sabe-se que pode ser termogênica ou biogênica (Kvenvolden, 1998), sendo que o gás metano de origem biogênica constitui a maior parte dos hidratos formados (Kvenvolden, 1995). Ainda estima-se que até 20% dos recursos mundiais de gás natural (Rice e Claypool, 1981) e 99% de todos os hidratos naturais sejam de origem biogênica (Kvenvolden e Lorenson, 2001).

A formação de metano biogênico ocorre a partir de uma conversão de matéria orgânica em metano por micro-organismos, através da fermentação ou pela redução do  $\text{CO}_2$  à baixa temperatura e em grandes profundidades (Riedel, Willoughby e Chopra, 2010). Enquanto que a formação de hidratos de metano termogênico ocorre somente se houver fluxo de  $\text{CH}_4$  a partir de rochas geradoras de gás em subsuperfície, ocorrendo assim, o rápido aumento de metano na zona de estabilidade dos hidratos de gás. Cabe mencionar que as falhas e as zonas de fratura formam vias de migração para o gás (Hyndman e cols., 1992).

### 3.3. Estruturas dos Hidratos de Gás

A partir de experimentos realizados em laboratório, Sloan (2007) reportou que são três as estruturas cristalinas mais comuns de hidratos de gás a se formar: estrutura I (sI), estrutura II (sII) e estrutura H (sH). O tamanho da molécula de gás incluso no hidrato irá influenciar no tipo de hidrato formado, de modo que, em geral, as moléculas pequenas que apresentam diâmetro inferiores a 5,86 Å, formam hidratos sI, enquanto as moléculas de hidrocarbonetos maiores, com diâmetro molecular de até 6,66 Å, formam a estrutura sII. Por fim, moléculas com tamanho molecular de aproximadamente 8 Å formam a estrutura sH.

As interações de hidrogênio formadas pelas moléculas de água são imprescindíveis para ocorrer à formação das cavidades, originando as estruturas moleculares fechadas dos hidratos de gás (Sloan, 2007). De uma forma geral, as interações de hidrogênio dos hidratos podem ser comparadas com as interações de hidrogênio da estrutura sólida mais comum da água, o gelo. Visualmente, os hidratos de gás são parecidos com o gelo, todavia, são muito diferentes estruturalmente, uma vez que podem existir em temperaturas bem acima do ponto de congelamento da água e em pressões abaixo de 10 bar, onde não há gelo (Sloan, 1998).

A estrutura cristalina da água no estado sólido (gelo) encontrada nas condições de pressão e temperatura do fundo marinho é o gelo Ih, como podemos observar no diagrama de fases da água Figura 3.3, no qual apresenta a ocorrência das diferentes estruturas cristalinas da água. Onde P é a pressão e T temperatura.

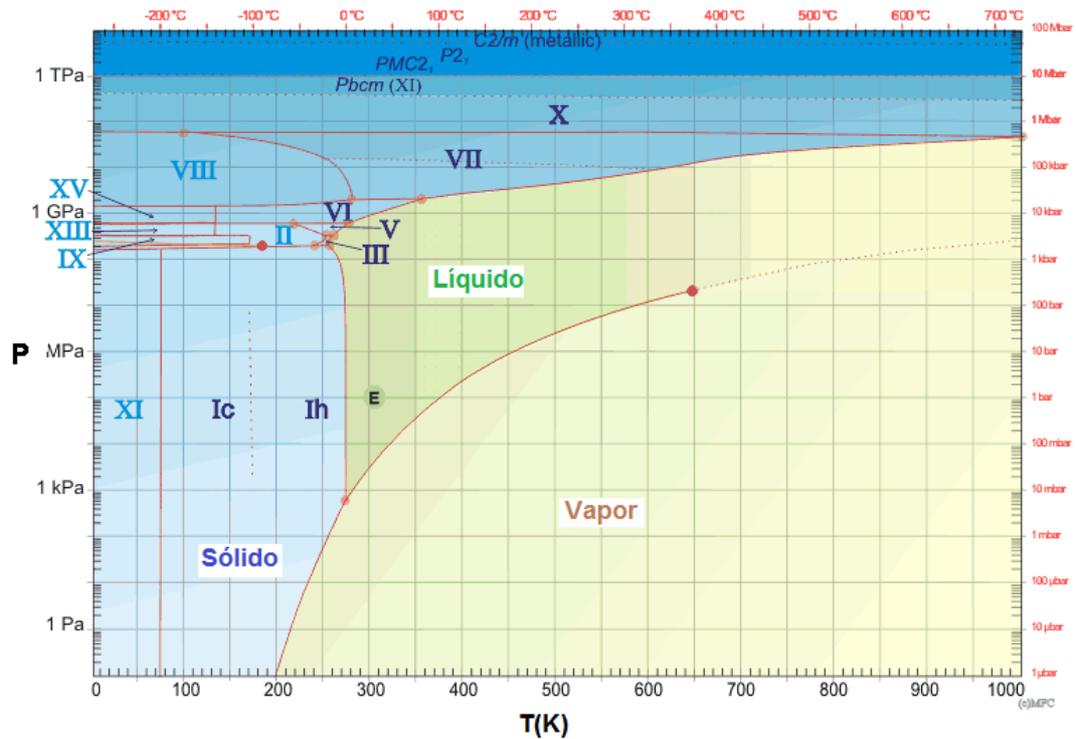


Figura 3.3 Diagrama de fases da água. Fonte: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/phase.html>.

Dentre as forças intermoleculares, as interações de hidrogênio, presentes na molécula de água, são as mais fortes. A energia necessária para romper uma interação de hidrogênio é de aproximadamente 5 kcal/mol, enquanto que para romper uma interação, onde atuam as força de Van Der Waals, a energia é de 0,3 kcal/mol. Assim, considera-se que apenas as interações de hidrogênio contribuem para a energia de dissociação das estruturas dos hidratos de gás (Cottrell, 1958).

Verifica-se que todas as estruturas cristalinas de hidratos de gás são compostas por poliedros formados por moléculas de água. As moléculas de água podem agrupar-se, formando cadeias fechadas e as formas de agrupamento mais comuns, em ordem decrescente de estabilidade são: pentagonal, hexagonal e quadrada. Esses diferentes agrupamentos dão origem a poliedros convexos conhecidos como “cavidades” (Sloan, 2007).

Existem cinco tipos de cavidades e, as diferentes combinações entre elas, irão ser o fator diferencial das estruturas sI, sII e sH. Para se denominar cada cavidade, será utilizada uma nomenclatura da forma  $n_i^{m_i}$ , onde  $n_i$  é o número de arestas na face do tipo “i” e  $m_i$  é o número de faces com  $n_i$  arestas. Assim, uma cavidade do tipo  $5^{12}$  é um poliedro formado por doze faces pentagonais (Sloan, 2007). As diferentes espécies de cavidades estão ilustradas na Figura 3.4.

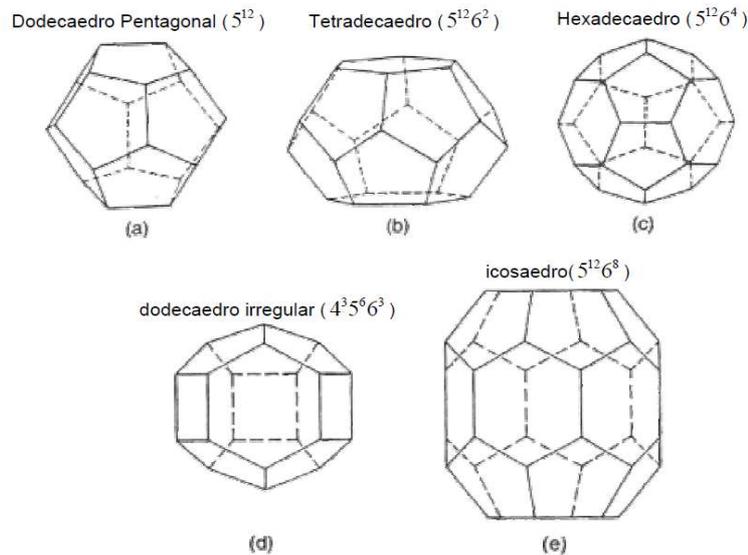


Figura 3.4 Diferentes tipos de cavidade. Fonte: Sloan (2007).

### 3.3.1. Hidratos de gás com estrutura sI

A estrutura sI é formada por gases com pequeno diâmetro molecular e constitui a maior parte dos hidratos normalmente encontrados em ambientes naturais (Maslin e cols., 2010), possuindo dois tipos de cavidades, uma cavidade pequena ( $5^{12}$ ) e uma cavidade grande ( $5^{12}6^2$ ).

A cavidade pequena é formada por 12 faces pentagonais, constituídas por moléculas de água que são interligadas por interações de hidrogênio, nas quais os átomos de oxigênio ficam posicionados nos vértices. A cavidade pequena possui diâmetro livre de 5,1 Å, razão pela qual pode acomodar apenas moléculas pequenas que possuem diâmetro inferior a 5,1 Å, como por exemplo: o metano, que apresenta diâmetro de 4,36 Å.

O diâmetro livre da gaiola grande ( $5^{12}6^2$ ) é um pouco maior, com 5,86 Å de diâmetro, e pode acomodar moléculas do tamanho do etano que possui 5,5 Å de diâmetro. Em suma,  $[12(5^{12}).6(5^{12}6^2)]$  formam o hidrato sl e possuem 46 moléculas de água (Sloan e Koh, 2007), como pode ser visto na Figura 3.5. A cavidade  $5^{12}$  é delimitada por 12 faces em forma de pentágono e a cavidade  $5^{12}6^2$  que é delimitada por 12 faces em forma de pentágono, além de 2 faces em forma de hexágono.

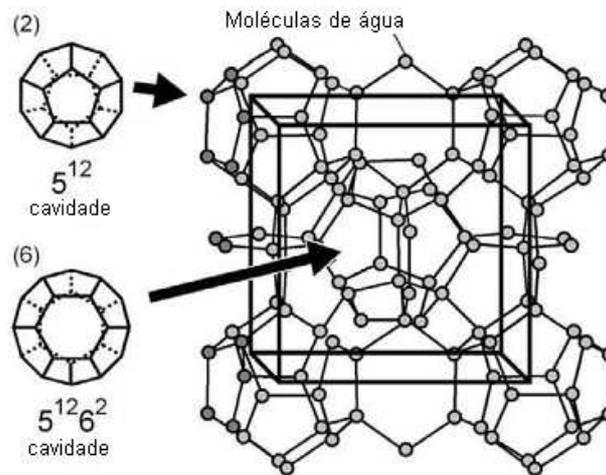


Figura 3.5 Representação da estrutura sl e suas cavidades. Fonte: Hardage e Roberts (2006).

### 3.3.2. Hidratos de gás com estrutura sll

A estrutura sll possui dois tipos de cavidades:  $[16(5^{12}).8(5^{12}6^4)]$ . Quando hidrocarbonetos maiores, tais como: o propano (6,3 Å de diâmetro), está presente em um gás, a molécula de propano não pode ocupar a cavidade  $5^{12}6^2$ , por ser maior que a capacidade da cavidade (até 5,86 Å de diâmetro). Desse modo, ela ocupa uma cavidade maior  $5^{12}6^4$  (6,66 Å) que se forma em torno de moléculas maiores como o propano e o *i*-butano (6,5 Å de diâmetro). A cavidade  $5^{12}6^4$ , denominada “hexadecaedro”, apresenta 12 faces pentagonais e 4 faces hexagonais. A estrutura sll incorpora 136 moléculas de água (Sloan e cols., 2011), como poder ser visto na Figura 3.6. A cavidade  $5^{12}$  é delimitada por 12 faces em forma de pentágono e a cavidade  $5^{12}6^4$ , que contém 12 faces em forma de pentágono, além de 4 faces em forma de hexágono.

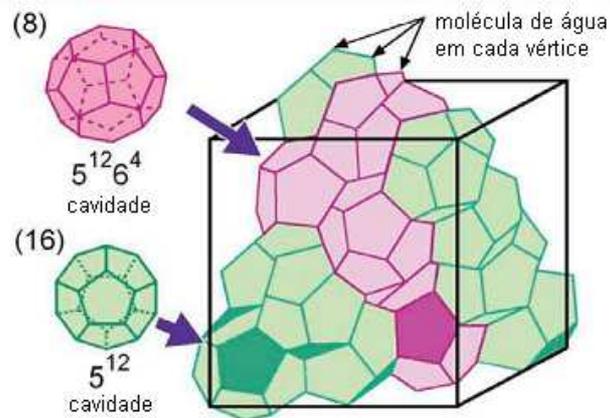


Figura 3.6 Representação da estrutura II e suas cavidades. Fonte: Hardage e Roberts (2006).

### 3.3.3. Hidratos de gás com estrutura sH

As estruturas sH podem aprisionar grandes quantidades de gás natural (Udachin e cols., 2002), possuindo três tipos de cavidades: 3 cavidades pequenas ( $5^{12}$ ), 2 cavidades médias ( $4^35^66^3$ ) e 1 cavidade grande ( $5^{12}6^8$ ). A Figura 3.7 ilustra as três diferentes cavidades que formam a estrutura sH. A cavidade  $5^{12}$  é delimitada por 12 faces em forma de pentágono. A cavidade  $5^{12}6^8$  é delimitada por 12 faces em forma de pentágono, além de 8 faces em forma de hexágono. Além disso, a cavidade  $4^35^66^3$  apresenta a cavidade delimitada por 3 faces quadradas, 6 faces em forma de pentágonos e 3 faces em forma de hexágonos.

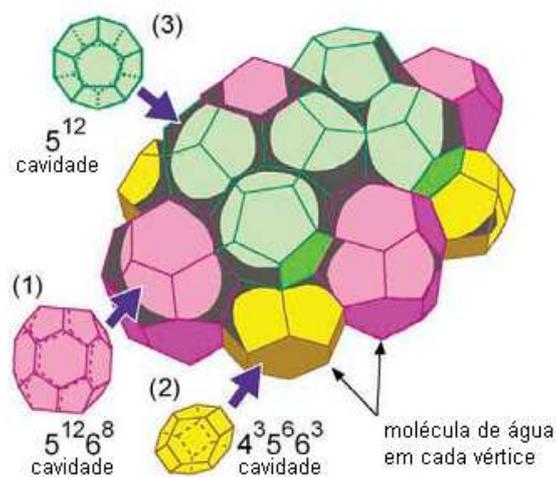


Figura 3.7 Representação da estrutura H e suas cavidades. Fonte: Hardage e Roberts (2006).

A célula unitária da estrutura H é composta por  $[3(5^{12}).2(4^35^66^3).1(5^{12}6^8)]$  e 34 ( $H_2O$ ). Na estrutura H, as pequenas moléculas, como o  $CH_4$  ou  $H_2S$ , são inseridas nas cavidades pequenas ( $5^{12}$  e  $4^35^66^3$ ). As moléculas maiores, que apresentam tamanho molecular maior que 7,3 Å, como o 2,2-dimetilbutano, são hospedados na cavidade grande  $5^{12}6^8$  (Sloan, 2007).

As faces hexagonais são incorporadas entre os poliedros (estrutura  $5^{12}$ ), na estrutura I, incorporam-se 2 faces hexagonais e, na estrutura II, são incorporadas 4 faces hexagonais, além das 12 faces pentagonais em cada cavidade, de modo que as gaiolas possam aprisionar moléculas hóspedes maiores (Sloan, 2007). O Quadro 3.1 apresenta um resumo sobre os hidratos de estrutura I, II e H.

Quadro 3.1 Resumo das principais propriedades das três estruturas cristalinas de hidratos mais conhecidas. Modificado de Sloan, 2007.

Estrutura	I		II		H		
Sistema cristalino	Cúbico		Cúbico		Hexagonal		
Cavidade	Pequena	Grande	Pequena	Grande	Pequena	Média	Grande
Célula unitária	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$

Segundo Sloan (2011) existem 4 tópicos importantes a conhecer sobre a formação da estrutura dos hidratos:

1. O ajuste da molécula hóspede dentro da cavidade determina a estrutura do cristal.
2. Os hidratos conseguem concentrar a energia com a equivalência de um gás comprimido.
3. A relação da molécula hóspede com o tamanho da cavidade controla a temperatura e a pressão de formação do HG. Quando há um melhor encaixe da molécula na gaiola a pressão de formação diminui. Um exemplo ocorre com o metano, pois este apresenta um ajuste baixo de 0,86 (de ocupação do gás) dentro da cavidade  $5^{12}$ , como pode ser observado no Quadro 3.2, de modo que a pressão de formação de hidrato do metano é elevada 2,56 MPa. Entretanto, o  $i-C_4H_{10}$  possui um bom ajuste de 0,98 (de ocupação do gás) na gaiola  $5^{12}6^4$  originando uma baixa pressão de formação 0,133 MPa.

No Quadro 3.2, o “F” sobrescrito indica que a gaiola esta sendo ocupada por um gás puro. Por exemplo, no hidrato de metano, o gás metano ocupa ambas as gaiolas, pequenas e grandes da estrutura I. No hidrato de propano, o gás propano ocupa apenas a gaiola grande da estrutura II, não podendo este gás ocupar a gaiola pequena, devido ao diâmetro da sua molécula (Sloan, 2007).

Quadro 3.2 Relação entre o diâmetro da molécula com o diâmetro da cavidade para 5 diferentes gases. Modificado de Sloan e cols., 2011.

Gás formador		Diâmetro molécula/Diâmetro da cavidade			
		Estrutura I		Estrutura II	
Molécula	Diâmetro Å	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
CH <sub>4</sub>	4.36	0.86 <sup>F</sup>	0.74 <sup>F</sup>	0.87	0.66
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.5	1.1	0.94	1.1	0.84
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.28	1.2	1.1	1.3	0.94 <sup>F</sup>
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6.5	1.4	1.1	1.3	0.98 <sup>F</sup>

onde: "F" sobrescrito indica a cavidade ocupada por um gás puro.

4. A formação do hidrato ocorre geralmente na interface água-gás devido à composição do hidrato que é de 85% mols de água e 15% mols de gás.

As propriedades termodinâmicas dos hidratos podem ser afetadas consideravelmente com pequenas alterações na composição do gás. De acordo com dados de Deaton e Frost (1946), hidratos formados a partir de água líquida e gás metano puro (100% CH<sub>4</sub>) têm uma pressão de dissociação de 5,35 MPa a uma temperatura de 280,4 K. Contudo, se for adicionado 1% de propano, essa pressão cai para 3,12 MPa. Essa diferença deve-se ao fato da adição de propano causar uma mudança estrutural, de sI para sII.

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

### 3.4. Formação de Hidratos de Gás

O processo de formação do hidrato possui duas fases principais: nucleação e crescimento (Abay, 2011). A nucleação é o processo durante o qual as estruturas cristalinas de água e de gás crescem e tentam alcançar uma dimensão crítica, enquanto que, o processo de crescimento envolve o desenvolvimento e multiplicação de núcleos estáveis (Bishnoi e Natarajan, 1996).

A nucleação ocorre quando os pequenos núcleos de cristais de hidratos, crescem e se dispersam, atingindo determinado tamanho e possibilitando o crescimento contínuo do cristal. É um fenômeno microscópico que envolve de dezenas a milhares de moléculas, o que torna difícil sua observação experimental (Mullin, 1993).

A nucleação de hidratos é bastante semelhante ao fenômeno de cristalização e observa-se esta analogia quando se dissolve um elemento sólido em água, existindo um limite de saturação, no qual a fase sólida e a fase líquida estão em equilíbrio. Quando ocorre a adição de sólido depois de atingido o equilíbrio, existirá uma condição de metaestabilidade, podendo o sólido precipitar a qualquer momento (Ostwald apud Sloan, 2007). No caso da formação de hidratos, há também um limite de saturação, onde a fase de hidrato está em equilíbrio com as fases gasosa e aquosa, e um limite de supersaturação, onde o gás e a água estão em um estado metaestável, podendo dar início à nucleação de hidratos a qualquer momento.

Englezos e seus colaboradores (1987) formularam um modelo cinético para o crescimento de hidratos com um único parâmetro ajustável, trata-se de um modelo cinético de cristalização e de teorias de transferência de massa. Ele prevê que as partículas de hidrato estão rodeadas por uma camada que está sofrendo adsorção, seguida de uma camada de difusão do líquido. O gás dissolvido difunde-se a partir da solução que envolve a camada de líquido estagnado na interface das partículas de água do hidrato e, em seguida, por um processo de adsorção, as moléculas dos gases hospedeiros são incorporadas à estrutura.

No trabalho de Long (1994) foi considerada a formação de hidratos como um fenômeno análogo ao processo de deposição de vapor. A deposição de vapor ocorre quando um gás forma depósitos sólidos em um substrato. No caso da formação de hidratos, a deposição de vapor ocorre sobre um substrato não usual: a água líquida, ocorrendo simultaneamente a condensação do gás e a solidificação da água. O

mecanismo consiste em quatro etapas. Na primeira etapa observa-se a preparação da fase gasosa; na segunda etapa ocorre a preparação da fase aquosa; a terceira etapa corresponde à adsorção de gás na superfície da água e por fim a nucleação.

No processo de formação de hidratos, a água localizada próxima à interface desempenha um papel mais importante em relação à água presente no corpo da fase líquida. Deste modo, os conceitos sobre a interface líquido - gás tornam-se importantes.

Inicialmente, é conveniente imaginar um sistema onde está presente somente água (líquido + vapor). Em um nível macroscópico, se o sistema for deixado em repouso, a interface entre o vapor e a água líquida ficará aparentemente estacionária. Porém, em uma escala molecular, ocorre um constante fluxo de moléculas através da interface. No equilíbrio, as moléculas de líquido se vaporizam à mesma taxa em que as moléculas de vapor colidem com a interface líquido - vapor e se condensam (Bôer, 1953; *apud* Long, 1994).

Levando em consideração que a fase gasosa e a fase líquida possuem densidades diferentes, é de se esperar que haja uma região de transição de densidade entre as fases. Essa região é denominada *interface*. Analisando um sistema binário composto por água e metano, Long (1994) calculou que a razão gás/água na fase aquosa é de  $2,81 \times 10^{-5}$ , enquanto que na fase gasosa, essa relação é de 2400. A espessura da região de transição (interface) é da ordem de 20 - 40 Å.

Nota-se que o vapor d'água é mais solúvel em metano do que o metano em água. Tendo em vista que a relação gás/água nos hidratos é de aproximadamente 1:7, Long (1994) concluiu que a formação de hidratos ocorre em algum local, no lado gasoso da interface. Para ocorrer à formação de hidratos, as moléculas da fase gasosa precisam se adequar em relação a dois fatores: o tamanho e a frequência de colisão com a superfície da água. A colisão das moléculas de gás com a superfície da água precisa exceder um determinado valor para ocorrer à formação de hidratos. Esse valor varia de acordo com o gás e com as condições de temperatura e de pressão da água (Bôer, 1953; *apud* Long, 1994).

O comportamento das moléculas de água situadas próximas à interface afeta diretamente o processo da formação de hidratos. A água líquida na região da interface age como substrato para a condensação do gás, sendo que as propriedades desse substrato não são constantes no tempo, mas sim função de

temperatura, pressão e também da concentração de aditivos adicionados à fase aquosa. Na medida em que se diminui temperatura, mais fortes e mais numerosas são as interações de hidrogênio que ligam as moléculas de água e, conseqüentemente, maior o número de *clusters* (conjunto formado pelas moléculas de água agrupadas ao redor da molécula de gás) formados pela água.

As moléculas de água na interface estão ligadas da mesma forma que no interior da fase aquosa, na forma de pentágonos e hexágonos. Na região da interface, esses polígonos estão parcialmente conectados entre si por interações de hidrogênio, na forma de cavidades semifechadas, como mostrado na Figura 3.8. As cavidades semifechadas são responsáveis pela adsorção de gases na interface.

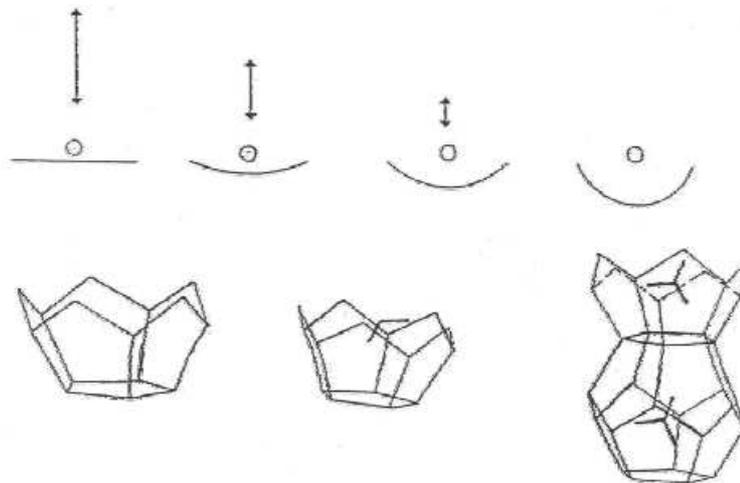


Figura 3.8 Adsorção de moléculas de gás em cavidades semifechadas. Fonte: Long (1994).

O processo de nucleação irá ocorrer, quando as moléculas adsorvidas e as cavidades semifechadas atingem uma certa população crítica na interface. As cavidades semifechadas, para terem vida longa, necessitam não apenas adsorverem a molécula de gás, mas também precisam que mais moléculas de água sejam adicionadas de modo a fechar a cavidade. Essa adição ocorre no lado gasoso da interface, tendo em vista a maior mobilidade das moléculas de água nessa região (Sloan, 2007).

Para que esse processo ocorra, precisa ser superada uma barreira energética, associada à energia de superfície extra das cavidades fechadas. Assim, é necessário haver uma condição de supersaturação, que no caso dos hidratos significa uma sobrepressão e/ou um sub-resfriamento (Sloan, 2007).

As cavidades fechadas começam a se unir por interações de hidrogênio, formando assim uma estrutura maior denominada núcleo. Esse núcleo continua a crescer na medida em que mais cavidades vão sendo incorporadas, porém, ainda não é uma estrutura estável, podendo se desfazer a qualquer momento devido a flutuações energéticas locais. Após atingido o tamanho denominado tamanho crítico, os núcleos se estabilizam e iniciam um crescimento acelerado. Esse instante caracteriza o fim do processo de nucleação e o início da fase de crescimento (Long, 1994).

Em contraste à nucleação, o crescimento possui um comportamento mais previsível, e, portanto, pode ser descrito matematicamente com melhor precisão. Os parâmetros de desvio das condições de equilíbrio, histórico termodinâmico da água, composição do gás, grau de agitação da mistura, presença de partículas estranhas, área interfacial do sistema, como na nucleação, continuam sendo importantes para o estudo do crescimento de cristais, porém, as taxas de transferência de calor e massa, e a cinética de cristalização possuem efeito dominante (Sloan, 2007).

Outra hipótese para a formação dos hidratos chama-se Hipótese de Adsorção da Gaiola, a qual enfatiza a interação entre a adsorção das gaiolas e as moléculas de gás. Ela descreve a formação dos hidratos em seis fases: (1) As gaiolas podem se formar a partir de soluções diluídas de metano, espontaneamente; (2) As gaiolas podem adsorver as moléculas de metano dissolvidas, de maneira que aumentem a solubilidade do metano; (3) O metano adsorvido pode estabilizar a gaiola central, de modo que a gaiola pode persistir mais tempo na água para adsorver mais metano; (4) As moléculas de metano adsorvido promoverão a formação de outras gaiolas nos arredores da gaiola central; (5) O crescimento desordenado de gaiolas constitui uma fase amorfa de hidrato; (6) Por fim, a fase amorfa se transforma em uma fase cristalina de hidrato (Guo, 2011).

Segundo Sloan não existem ligações químicas entre a gaiola e a molécula hóspede, porém, é a presença da molécula hóspede que mantém a estrutura do HG estável (Sloan e cols., 2011). Guo (2011) afirma que não há uma ligação forte entre a gaiola e a molécula hóspede, porém existem influências mútuas de forças fracas, as interações de Van Der Waals.

### 3.4.1. A influência da temperatura e da pressão

O principal fator que controla a estabilidade termodinâmica e a distribuição espacial de hidratos de gás é a variação da solubilidade de metano dentro da água dos poros. A solubilidade do CH<sub>4</sub> em água é baixa (0,03308 cm<sup>3</sup> / 1 cm<sup>3</sup> de água Fonte: Gama Gases) e varia em função da temperatura e da pressão. Além disso, as características físicas e químicas dos sedimentos também influenciam a forma de crescimento e estabilidade deste material (Clennell, 2001).

Existem condições básicas para assegurar os hidratos:

1. Nos sedimentos do *permafrost* das latitudes polares e nas plataformas continentais pouco profundas do Ártico, onde a temperatura é muito baixa;
2. Nos sedimentos dos taludes continentais até centenas de metros abaixo do fundo do mar, em sítios onde a pressão é suficientemente elevada, devido a coluna d'água e a temperatura baixa, o que acontece em média entre os 300 e 500 m de profundidade (> 5 MPa), quando a temperatura diminui (menor que 6 °C) (Haq, 1998).

Nas pressões muito elevadas, os hidratos de gás podem sofrer transições estruturais de fases e de estruturas. Segundo os estudos de Hirai e cols. (2001), é possível que um hidrato de metano com estrutura sI transforme-se para uma estrutura sH em torno de 1000 MPa e depois, com o aumento da pressão para 2100 MPa, é possível que o hidrato de gás se transforme para estrutura ortorrômbica.

A uma pressão de até 10 MPa, tipicamente, somente uma molécula hóspede é acomodada no interior de cada gaiola de hidrato. No entanto, as medidas de difração e cálculos teóricos demonstram que em pressões muito elevadas, as estruturas de hidratos podem consistir em gaiolas de água que contêm mais do que uma molécula hóspede. Os estudos realizados por Chazallon e Kuhs (2002) revelam que existe ocupação dupla da gaiola grande do hidrato sII.

As condições de pressão e temperatura também influenciarão no Efeito de Memória, havendo um consenso quanto à existência de uma estrutura residual na fase aquosa resultante da dissociação de hidratos. Essas estruturas podem permanecer na fase aquosa mesmo após várias horas da dissociação dos hidratos.

Makogon (1974) apresentou dados para embasar seu conceito de que na dissociação, os hidratos não se desfazem completamente, mas deixam uma estrutura parcial que permite uma formação mais rápida em um próximo decréscimo

de temperatura ou aumento de pressão. Chen (1980), através de dinâmica molecular, confirmou as sugestões dadas por Makogon de que algumas estruturas remanescentes poderiam manter-se estáveis a temperaturas de até 315 K.

Lederhos (1996; *apud* Sloan 2007) quantificou a existência de uma estrutura residual na água proveniente da dissociação de hidratos. Com os experimentos, foi possível verificar que o tempo de “viagem da bolha”, ou seja, o tempo que a bolha demora até percorrer a coluna d’água no experimento, sempre era mais longo após a dissociação, sendo esse fato explicado pelo aumento da viscosidade da água devido ao maior ordenamento das moléculas.

### 3.5. Equilíbrio de Fases para Avaliação da Formação dos HG.

O equilíbrio de fases pode ser estudado avaliando os diferentes diagramas de fases para sistemas contendo água e hidrocarbonetos. Esses diagramas permitem compreender os pontos de referência para o desenvolvimento das técnicas de predição das condições de equilíbrio.

De forma geral, o diagrama de fases para um sistema água + hidrocarboneto apresenta-se como mostrado na Figura 3.9. As nomenclaturas utilizadas são G para gelo, H para hidrato,  $HC_{(v)}$  para hidrocarboneto na forma de vapor,  $A_{(l)}$  para água líquida e  $HC_{(l)}$  para hidrocarboneto líquido.

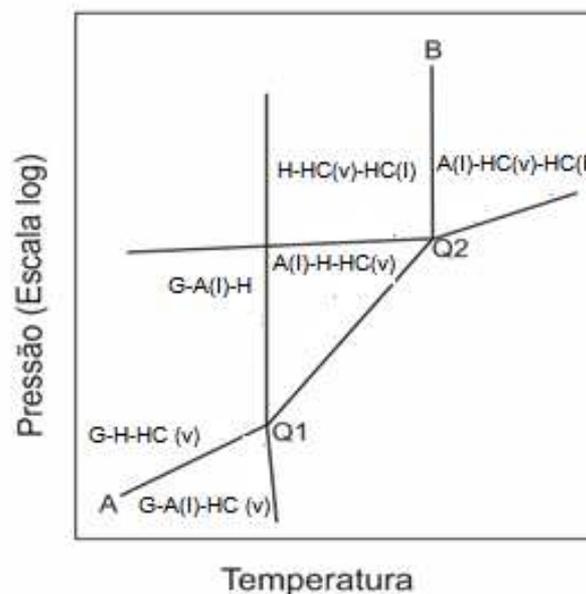


Figura 3.9 Diagrama de fases para um sistema contendo água e hidrocarboneto. Fonte: Sloan (2007).

Os pontos  $Q_1$  e  $Q_2$ , presentes no diagrama representam que há quatro fases coexistindo. O ponto  $Q_1$  é definido pelo cruzamento da curva  $G-H-HC(v)$  (gelo-hidrato-hidrocarboneto vapor) com a temperatura de fusão da água, e o ponto  $Q_2$  é definido pelo cruzamento da linha  $A(l)-H-HC(v)$  (água líquida - hidrato-hidrocarboneto vapor) com a pressão de vapor do hidrocarboneto. Esses dois pontos marcam as mudanças de inclinação da curva de equilíbrio da fase hidrato, portanto, são pontos de extrema importância na caracterização do diagrama. Para sistemas contendo água e gás metano não se verifica a existência do ponto  $Q_2$ , devido à elevada pressão de vapor do metano.

Quando misturas de gases reagem com água em um reator do tipo descontínuo, o componente com a maior força de condução deve cristalizar mais rapidamente do que o outro componente. Assim, espera-se que durante a formação dos hidratos de gás sejam alterados tanto na composição da molécula hospedeira, como na estrutura do cristal (Moridis e cols., 2012).

De particular interesse são as pressões e temperaturas das linhas trifásicas  $A(l)-H-HC(v)$  (água líquida – hidrato - hidrocarboneto vapor) e  $G-H-HC(v)$  (gelo-hidrato-hidrocarboneto vapor) no diagrama para um sistema  $H_2O-CH_4$ , que delinea os limites para formação/dissociação do hidrato. A relação entre a pressão de equilíbrio dos hidratos  $P_e$  e a correspondente temperatura de equilíbrio dos hidratos  $T_e$  podem ser obtidas a partir da equação de regressão de Kamath (1984), como mostra a Equação 3.1 abaixo:

$$P = \exp (e_1 - e_2/T) \quad \text{Equação (3.1)}$$

Onde  $P$  é a pressão,  $T$  é a temperatura em K,  $e_1$  e  $e_2$  são constantes.

$$e_1 = \begin{cases} 38.980 \\ 17.717 \end{cases} \quad e_2 = \begin{cases} -8533.80 \\ -1886.79 \end{cases} \quad \text{para } \begin{cases} 0^\circ\text{C} > T_c \geq 25^\circ\text{C} \\ -25^\circ\text{C} \geq T_c > 0^\circ\text{C} \end{cases}$$

A Figura 3.10 traz um diagrama de fases para um sistema ( $H_2O-CH_4$ ).

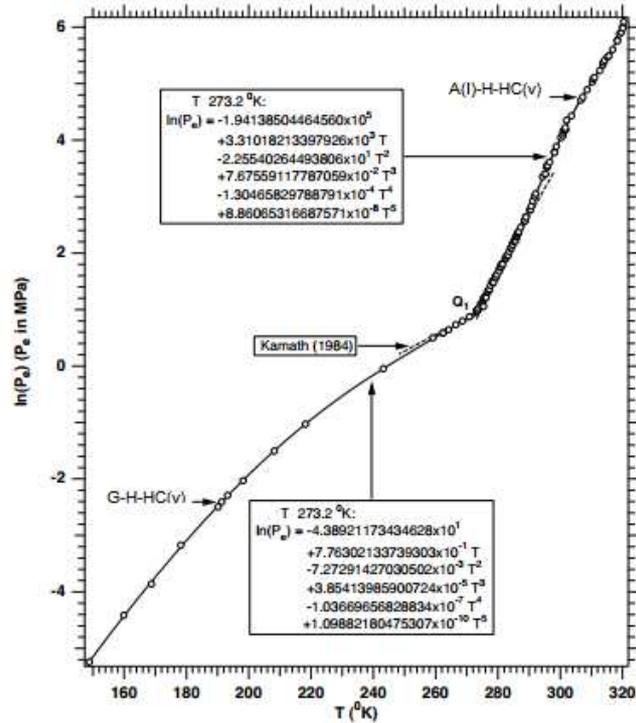


Figura 3.10 Relação da pressão de equilíbrio  $P_e$  e temperatura  $T_e$  do hidrato de metano. Fonte: Moridis (2003) *apud* Moridis (2012).

As condições de estabilidade do hidrato de metano numa coluna de argila rica em nanofóssil foram investigadas usando um vaso que suporta alta pressão e temperatura controlável. A Figura 3.11 mostra o processo de dissociação de um hidrato de metano puro na água. Pode-se perceber que a trajetória de dissociação do hidrato é consistente com a linha de equilíbrio traçado a partir dos dados coletados por Sloan (2007). Quando a temperatura aumenta rapidamente num curto espaço de tempo, nota-se, uma mudança na pressão. A resposta atrasada da pressão foi consequência da taxa de dissociação relativamente baixa do hidrato. Só depois de certo tempo a pressão retorna à curva de equilíbrio (Lu e Matsumoto, 2002).

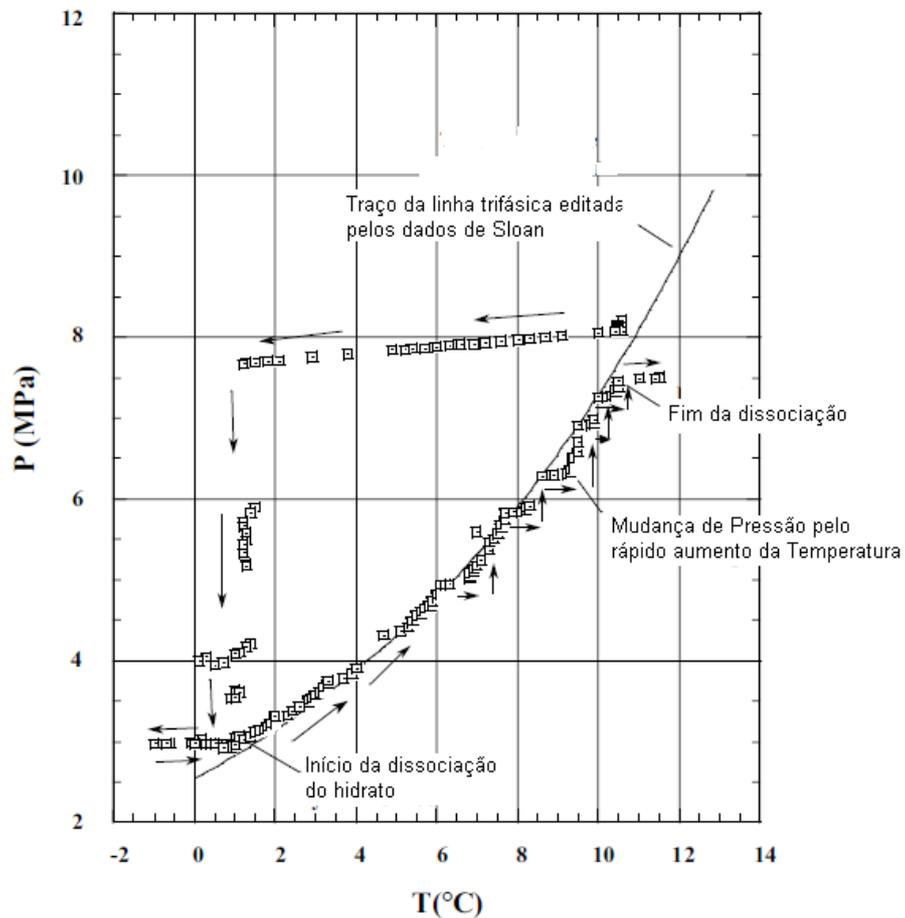


Figura 3.11 Condições de Pressão e Temperatura para a dissociação do hidrato de metano em um sistema água-metano gás puro-hidrato. Fonte Le e Matsumoto (2002).

Os dados de temperatura e pressão do início e do final da dissociação do hidrato de  $\text{CH}_4$  podem ser utilizados apenas para determinar a sua condição de estabilidade (Lu e Matsumoto, 2002).

### 3.6. Metodologias de Síntese de HG

Com a intenção de prever o equilíbrio de fases para o hidrato de metano, Yang e cols. (2001) realizaram a síntese do hidrato de metano, além de efetuar medidas de solubilidade do metano no intervalo de pressão (P) de 2 a 20 MPa e no intervalo de temperatura (T) de 273 - 285 K. Para a formação do hidrato foi inserida água dentro da célula e, em seguida, foi introduzido o gás metano. Esfriou-se o

sistema para cerca de 3 - 4 K abaixo da temperatura de formação de hidrato. As medidas dos equilíbrios trifásicos basearam-se no método de pressão isotérmica.

O sistema foi mantido cerca de 8 h. Após a confirmação de que a P não se alteraria mais e que todas as três fases estivessem presentes por inspeção visual, a condição era tomada como a condição de equilíbrio. Foi utilizado metano com 99,99% de pureza do produto para a experiência.

Todos os experimentos foram realizados no equipamento mostrado na Figura 3.12, que é composto de duas células de alta pressão. Foram instalados agitador, transdutor de densidade e a temperatura foi medida no interior da célula. Para melhorar a mistura um circuito de circulação foi instalado. As células e o circuito de circulação foram imersos em um banho de temperatura controlado. Os números indicados na Figura 3.12 tem como legenda os seguintes itens: (1) célula de equilíbrio; (2) célula de volume variável; (3) células de expansão; (4) válvula de amostragem; (5) loop de amostragem; (6) bomba dosadora de precisão; (7) bomba de metano; (8) banho de água; (9) gerador de pressão; (10) transdutor de densidade; (11) agitador magnético; (12) bomba de vácuo.

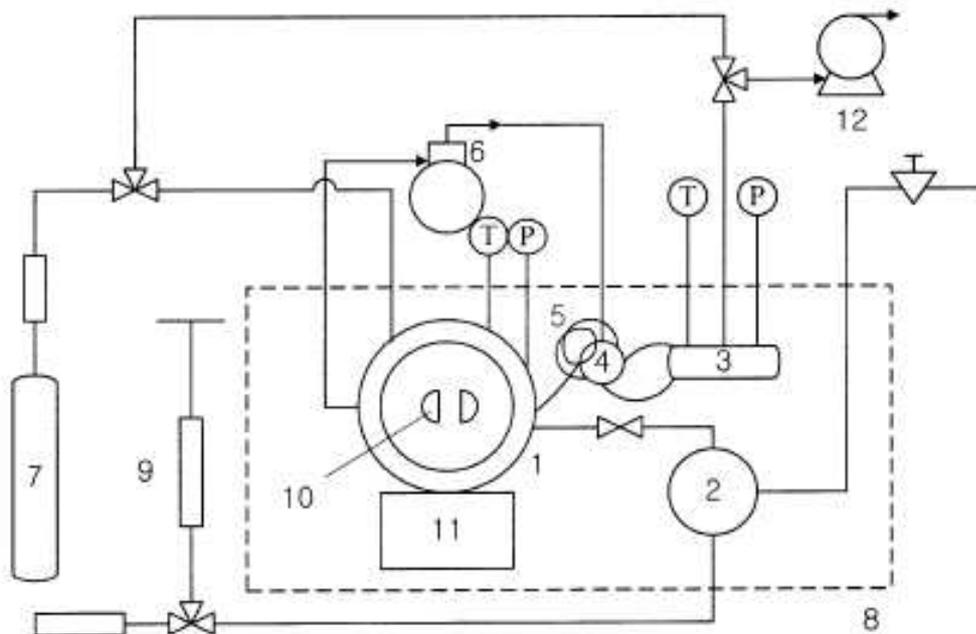


Figura 3.12 Aparato experimental. Fonte: Yang e cols. (2001).

Nos trabalhos de Stern (2000), os hidratos são sintetizados a partir do gelo que foi formado pelo crescimento de cristais de água triplamente destilada, após o

gelo foi triturado, moído e peneirado até atingir um de tamanho de grão de 180-250  $\mu\text{m}$ . O reservatório era carregado com gás  $\text{CH}_4$  pressurizado a 35 MPa e arrefecido a 250 K.

Estudou-se os efeitos dos tamanhos das partículas em nível de saturação de hidratos em sedimentos, para isso valeu-se de grãos de sílica com diferentes tamanhos, os resultados obtidos neste experimento indicam que o tamanho das partículas não desempenham um papel importante para afetar o nível de saturação do hidrato em sedimentos. O efeito do tamanho das partículas observadas está provisoriamente explicado pela disponibilidade de água para a formação de hidratos em sedimentos (Lu e cols., 2011).

Os testes foram realizados utilizando solução saturada de NaCl 3,5% em peso, areia de sílica com pureza de 99%, e o gás metano. Para examinar o efeito do tamanho de partícula, uma série de pós de sílica foram testados (variação dos tamanhos de partículas encontravam-se na faixa de 1000  $\mu\text{m}$  até 20  $\mu\text{m}$ ), com o intuito de avaliar o grau de conversão da água para hidrato. O metano foi injetado para dentro do vaso até a uma pressão de 12 MPa, então o vaso foi colocado num recipiente que mantinha a temperatura em 3  $^{\circ}\text{C}$ . A reação entre água intersticial e o gás metano foi considerada quase completa quando a pressão do reservatório não se alterou durante cerca de uma semana. Geralmente a demora para alcançar a reação completa era de um mês. Após recuperação da amostra, elas foram armazenadas em vasos contendo nitrogênio líquido para não dissociarem facilmente (Lu e cols., 2011).

Lekva e Bishnoi (1997) realizaram a síntese de hidrato de metano inserindo na célula aproximadamente 297,5 g de água. A pressão no reator foi mantida constante através de uma válvula reguladora entre o reator e o cilindro de fornecimento pressurizado. Introduziu-se na célula uma atmosfera de  $\text{N}_2$  e deixou-se arrefecer. Logo após, iniciou-se a injeção de metano.

O ensaio é iniciado pela ativação do agitador, a uma taxa constante de 400 rotações  $\text{min}^{-1}$ . Durante o experimento, as diferentes pressões e temperaturas do reator foram registradas continuamente em intervalos de 15 s. A Tabela 3.1 apresenta as condições de temperatura e pressão usadas neste experimento.

Tabela 3.1 Temperaturas e pressões utilizadas.

Temp (K)	Pressão de formação HG (MPa)	Temp. (K)	Pressão de formação HG (MPa)
274,29	25,32	285,67	87,89
274,19	24,81	285,37	70,58
274,29	25,15	285,65	27,98
274,28	17,65	285,67	23,31
274,38	28,06	279,38	46,30
274,40	5,67	283,37	70,46
274,48	10,05	283,37	45,99
274,48	15,05	283,37	27,99
285,68	90,82	283,37	17,65

Em um trabalho recente de Li e cols. (2012), investigou-se as propriedades mecânicas do hidrato de metano para prever como seria a estabilidade em uma extração de poço. Neste estudo, uma série de ensaios de compressão foram realizados em misturas de hidrato de metano e gelo formado com vários teores de metano, o aparato utilizado pode ser observado na Figura 3.13.

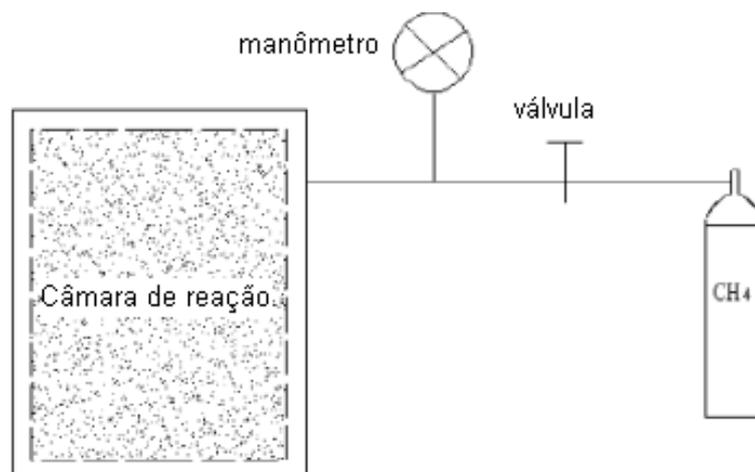


Figura 3.13 Câmara de reação de alta pressão. Fonte: Li e cols. (2012)

Neste experimento, o hidrato de metano foi formado pela mistura de pó de gelo de tamanho 250  $\mu\text{m}$  e gás metano em uma câmara de reação de alta pressão (Figura 3.10). Primeiramente, o gelo foi formado congelando água destilada a uma temperatura negativa de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O gelo em pó foi fabricado usando triturador de gelo e peneirado numa malha 60 mesh sob uma temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, o pó de gelo foi colocado na câmara de reação de alta pressão, a qual foi refrigerada e mantida a uma temperatura de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, o gás metano foi injetado na câmara através de uma conexão mangueira de alta pressão até atingir 10 MPa

manteve-se esta pressão durante 24 h. Foi observada uma queda na pressão quando o gelo e o gás metano já haviam reagido totalmente.

As condições de estabilidade para os hidrato de metano numa coluna rica em argila nanofóssil foram investigadas utilizando um recipiente sob alta pressão e baixas temperaturas. Análises cuidadosas do processo de reação confirmaram a formação do hidrato de metano nos sedimentos. Os resultados mostram que a estabilidade do hidrato de metano, a uma dada pressão na coluna de sedimento é deslocada para temperatura mais baixa, de 0,4 °C e 1,5 °C em relação aos da água do mar e água pura, respectivamente (Lu e Matsumoto, 2001).

Um recipiente de pressão, com capacidade de 1 litro, rodeado por um banho de temperatura, foi utilizado juntamente com uma coluna preenchida de sedimento. A pressão da câmara foi medida com um transdutor de pressão, a pressão era medida com precisão de (~ 0,01 MPa) e a temperatura  $\pm 0,1$  °C, o vaso de pressão possui três janelas de vidro para inspeção visual (Lu e Matsumoto, 2001).

A coluna com seis centímetros diâmetro e 10 cm de comprimento de argila (proveniente de um furo que captou a argila de 414,4 m abaixo do fundo do mar) foi preenchida. Foi introduzido gás metano no vaso, a temperatura do líquido de arrefecimento em circulação foi mantida a aproximadamente 12 °C. A temperatura do líquido de arrefecimento reduzida e mantida a 0,5 °C. A temperatura no recipiente de pressão foi de cerca de 0,2 °C a 0,5 °C mais ele vada do que a do líquido de arrefecimento, devido a troca de ao calor com o ar. Com base no resultado das análises do material formado, o método pode ser utilizado para investigar a estabilidade dos hidratos de gás em sedimentos naturais (Lu e Matsumoto, 2001).

A Figura 3.14 apresenta uma representação do aparato experimental utilizado no experimento de Lu e Matsumoto, 2001. Utilizado para investigar as condições de estabilidade dos hidratos de metano em sedimentos.

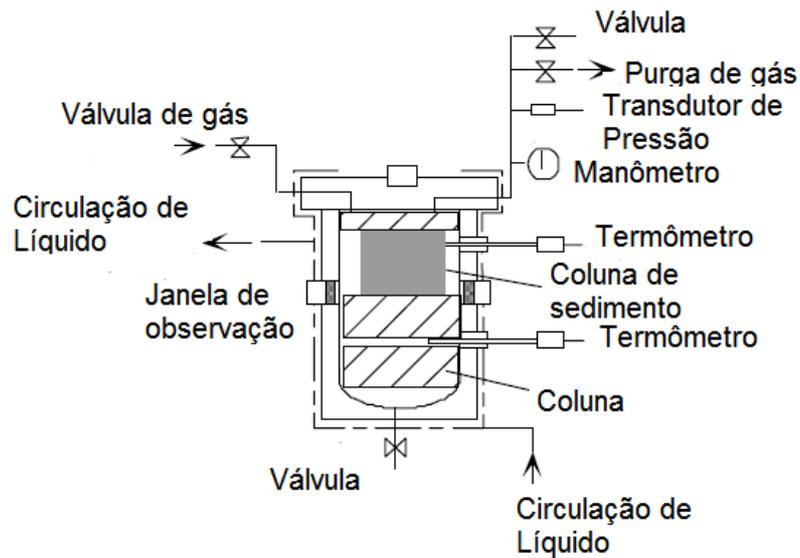


Figura 3.14 Esquema do vaso de pressão. Fonte: Lu e Matsumoto (2001).

Hidrato de metano foi sintetizado, partindo de gelo em pó e gás metano. A formação de hidrato ocorreu na interface água/gelo líquido emergente sobre a superfície dos grãos de gelo a reação foi alcançada pelo aquecimento do sistema acima do ponto de fusão do gelo até 290 K, a uma pressão de 25-30 MPa, durante cerca de 8 h. O aparato experimental utilizado para esta formação de hidratos é mostrado na Figura 3.15 (Stern e cols, 1998).

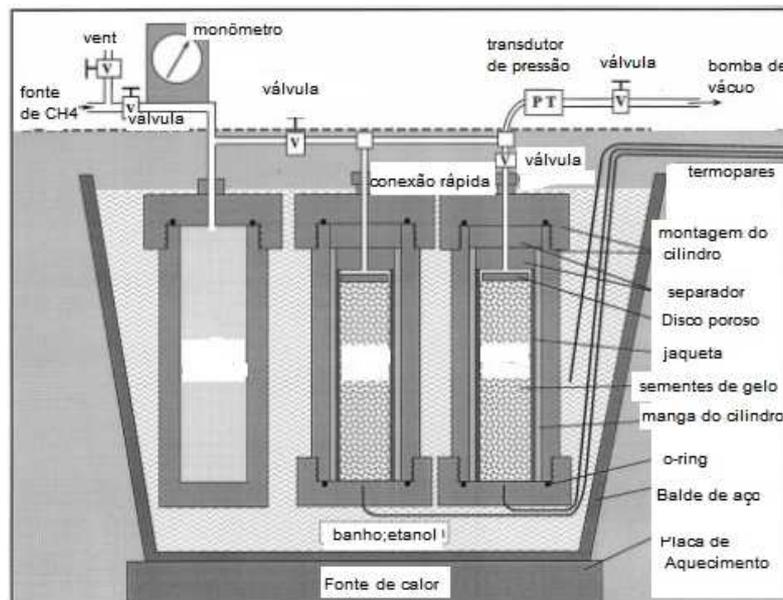


Figura 3.15 Aparelho para a síntese de amostras de hidrato de metano a partir do gás CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O gelo. Fonte: Stern e cols. (2008).

O conjunto está alojado em um freezer a 250 K, e consiste de três recipientes de aço imersos em um banho de álcool etílico. Um vaso armazena um reservatório de gás  $\text{CH}_4$  pressurizado a 35 MPa e 250 K, e os outros contêm moldes da amostra com gelo semente. Válvulas de duas vias permitem o isolamento de qualquer componente do conjunto, e uma bomba de vácuo ligada às câmaras de amostra permite a evacuação do sistema. As câmaras de amostra são aquecidas por um prato quente situado sob o banho de álcool e controlado remotamente por um autotransformador. A temperatura é monitorada por termopares, e a pressão é medida pelo transdutor, como mostrado na Figura 3.15 (Stern e cols., 1998).

Na formação artificial de hidratos de gás proposta por Semenov e cols. (2011) foram aplicados métodos que aumentavam a superfícies de contato entre o gás e a água. O intervalo de temperatura foi de 268- 279 K e pressão de 5 MPa. O aparato experimental utilizado é apresentado na Figura 3.16.



Figura 3.16 Em 1 uma câmara de aço a alta pressão, em 2 incubadora refrigerada. Fonte: Semenov e cols. (2011).

Neste experimento foi obtido hidrato de gás com saturação maior que 80%. Verificou-se que quando a formação do HG partia da solução de sulfonol o processo se iniciava na temperatura de 279 K, enquanto a formação de hidratos de água destilada começa a uma temperatura mais baixa de 276 K (Semenov e cols., 2011).

A utilização de solução sulfonol promove o aumento da saturação dos hidratos em 35% e reduz o tempo de síntese de 16 para 13 dias. O uso da superfície de metal adicional dentro da câmara provoca um aumento considerável na saturação hidrato de 7% para 81%. Assim a combinação destes métodos de trabalho permite reduzir o tempo de formação artificial do hidrato de metano pela metade, devido a

uma diminuição no período de indução e pode-se obter hidratos com saturação de até 86% (Semenov e cols., 2011).

### 3.7. Metodologias de Análise de difração de raios-X (DRX) para HG

Shu e cols. (2010) revisaram a estabilidade da estrutura do hidrato de metano. Amostras com estrutura do tipo I, II e H foram formadas em reator de bigorna de diamante e analisadas *in situ*. Isto foi feito através de uma série de ciclos de resfriamento e monitorando as morfologias das amostras com o uso de um microscópio óptico até que apenas um único cristal fosse formado.

Com o aumento de pressão o hidrato de metano SI se transforma em SII a 120 MPa, em seguida, para a fase SH a 600 MPa. O hidrato de metano SII foi encontrado coexistindo com a estrutura SI até 500 MPa e com a fase SH até 600 MPa. A estrutura SH pura revelou ser estável entre 600 e 900 MPa (Shu e cols., 2010).

A energia dispersiva de difração de raios-X foi utilizada para estudar os cristais individuais. A célula de diamante foi montada sobre um goniômetro com rotação, que permite a diferenciação dos ângulos. Foram aplicadas duas varreduras: a primeira, com a finalidade de encontrar vários picos de difração para a determinação da matriz de orientação e a segunda fazer varreduras tridimensionais perto dos picos candidatos para fazer um refinamento. Abaixo de 120 MPa, hidrato de metano cristaliza na estrutura I (SI), que tem uma composição ideal de 5,75 moléculas de água para cada molécula de metano (Shu e cols., 2010).

É difícil medir pequenos incrementos de pressão para pressões abaixo de 0,12 GPa, os parâmetros de rede e as medições de volume diminuem à medida que a pressão aumenta. Para o hidrato de metano SII, padrões de cristais individuais foram coletadas em 14 pressões diferentes, que variam de 0,12 GPa para 0,63 GPa (Shu e cols., 2010). A Figura 3.17 apresenta a difração do metano e do gelo em diferentes pressões.

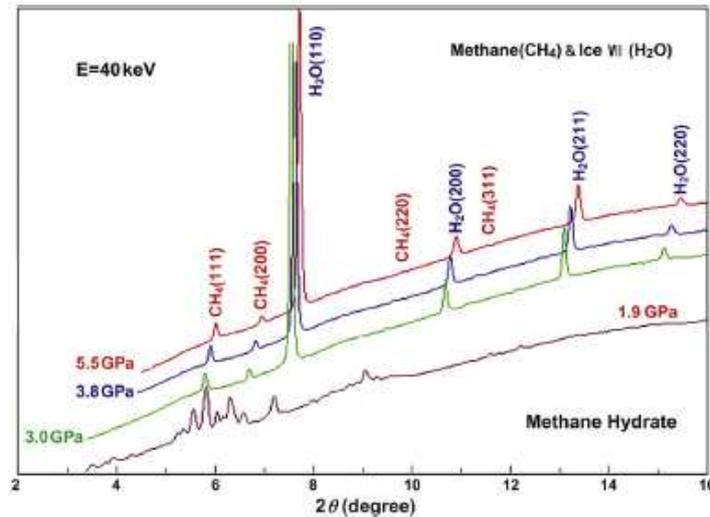


Figura 3.17 Perfis de difração de raios-X para pó de metano e pó de gelo decompostos do hidrato de metano acima de 3 GPa, medido com energia de raios-X de 40 keV Fonte: Shu e cols. (2011).

Procedimentos de energia dispersiva de difração de raios-X (EDXD) de cristal único foram realizados em ambas estruturas SI e SII com pressões de até 630 MPa, quando foram parcialmente convertidas para uma nova fase hexagonal de alta pressão com estrutura H (sH) (Shu e cols., 2010).

Guggenheim e Koster Van Groos (2003) averiguaram a formação de hidrato de metano com argila. Foi sintetizado hidrato de metano intercalado com montmorilonita. O limite superior de estabilidade da pressão é semelhante ao do hidrato de metano, mas a temperatura pode ser  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C} - 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  menor. A estabilidade em baixas temperaturas do "intercalado" está em  $-11,5 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  e na pressão de 40 bar, na qual o metano e a água são expelidos da região entre as camadas de silicato.

Os hidratos de metano não se dissociam a estas baixas temperaturas. A câmara permite pressões até 100 bar e temperaturas de  $-50$  até  $200^{\circ}\text{C}$  e está equipado com janelas para inspeção visual. A câmara foi montada sobre um difratômetro de raios-X Siemens, modelo D-5000. As condições de operação foram de 45 kV e 25 mA, usando radiação de Cu e um monocromador de grafite (Guggenheim e Koster Van Groos, 2003).

Foram obtidos difratogramas de raios-X do sistema montmorilonita-hidrato e estes são apresentados na Figura 3.18.

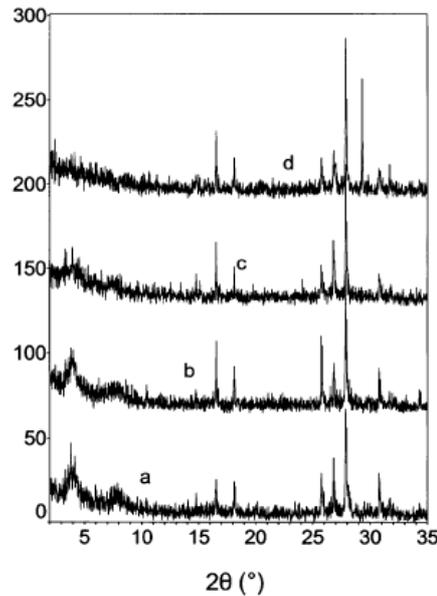


Figura 3.18 Quatro sínteses de a até d em diferentes temperaturas a (0,8 °C), b (1,6 °C), c (1,75 °C) e d (1,85 °C). Fonte: Guggenheim e Koster Von Groos (2003).

Houve um desaparecimento da formação da estrutura da montmorilonita com o aumento da temperatura na pressão de 32,9 bar. Nota-se uma diminuição dos picos  $2\theta$  entre  $4^\circ$  e  $8^\circ$  e o seu completo desaparecimento em d (maior temperatura). Picos bastante representativos na proximidade de  $17^\circ$  e entre  $25^\circ$  -  $35^\circ$  representam hidrato de metano (Guggenheim e Koster Van Groos, 2003).

Foram observados através das análises de difração de pó de raios-X perfis de uma amostra de HG, em condição de temperatura de 120 K com fluxo de refrigeração de gás  $N_2$  seco. O aparelho de difração de raios-X utilizado foi um Rigaku com radiação  $Cu K\alpha$  (45 kV, 200 mA). A célula capilar de vidro de quartzo (2,0 mm de diâmetro, 0,01 milímetros de espessura, 20 mm de comprimento) foi utilizada para medições de DRX. Os perfis foram adquiridos utilizando passo de  $0,01^\circ$  e velocidade de varredura de 4,0 graus/min. O hidrato de metano foi peneirado para atingir o tamanho de partícula desejado e analisado, obtendo dois difratogramas a seguir, apresentados na Figura 3.19 (Kida e cols., 2014). No difratograma superior tem-se: (a) grãos finos peneirados menor do que 0,6 milímetros e (b) grãos grossos peneirado por malha maior que 0,6mm das amostras de hidrato de metano sintetizados.

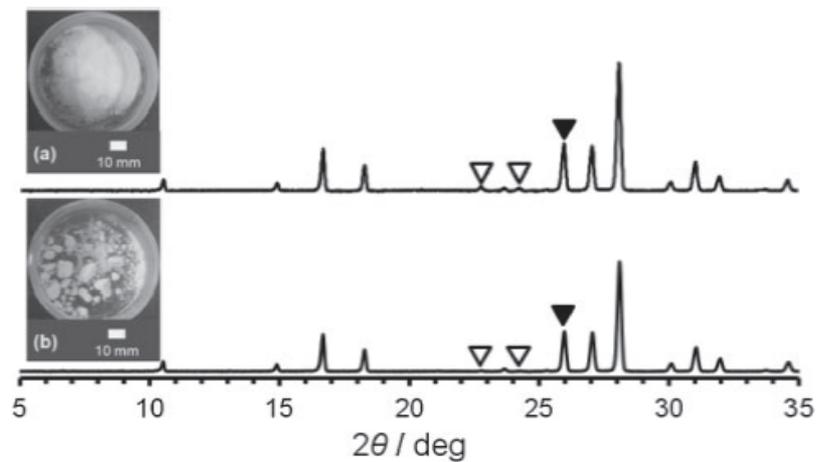


Figura 3.19 Padrão de pó de difração de raios-X. Fonte: Kida e cols. (2014).

Nos difratogramas apresentados na Figura 3.19, os picos não marcados são picos de difração do hidrato de metano, com uma estrutura cristalográfica do tipo I. Os triângulos abertos sobre alguns picos mostram as posições dos picos de difração do gelo hexagonal (ih). O triângulo preenchido apresenta a posição dos picos de difração do gelo hexagonal e hidrato de metano (Kida e cols., 2014).

Utilizou-se difração de raios-X e ensaios de calorimetria para investigar os processos de dissociação do hidrato de metano sintetizado com esferas de vidro. Hidrato de metano formado com grânulos de vidro grosso, dissociados rapidamente a 150-200 K, nesta temperatura hidrato de metano dissocia à pressão atmosférica (Hachikubo e cols., 2011).

Observou-se que o hidrato de metano formado com esferas de vidro de menores tamanhos (alguns microns) mostraram alta estabilidade até um pouco abaixo do ponto de fusão do gelo, mesmo que esta temperatura esteja bem fora da zona de estabilidade do hidrato. Os resultados experimentais sugerem que o HG existente naturalmente dentro dos poros de partículas, tais como: lama em baixas temperaturas seria significativamente mais estável do que o esperado termodinamicamente (Hachikubo e cols., 2011).

Amostras de hidrato de metano (sl) formados com esferas de vidro de diferentes tamanhos foram analisadas, com varredura  $2\theta$  por 5 min. Vários picos de difração foram atribuídos ao gelo, pelo fato de que o HG se dissociou e ocorreu a liberação do gás nele contido. Verificou-se que o HG formado com as esferas de vidro fino sobreviveu até aproximadamente 250 K, enquanto que o hidrato formado com esferas de vidro grosseiro se dissociou a 190 K (Hachikubo e cols., 2011).

Nos difratogramas apresentados na Figura 3.20, a temperatura aumenta no sentido de cima para baixo, como indicado pelos valores no lado esquerdo dos quadros (123, 173, 223 e 273 K). Os traços na parte inferior dos quadros são os pontos onde devem aparecer os picos referentes a estrutura I dos hidratos de metano e os traços mais abaixo representam os locais onde devem aparecer os picos referentes a estrutura de gelo ih (hexagonal). São apresentados três perfis de difratogramas, os quais representam: (a) HG formado com esferas de vidro bem pequenas, (b) com esferas de até 10 $\mu\text{m}$  e no (c) esferas de vidro maiores.

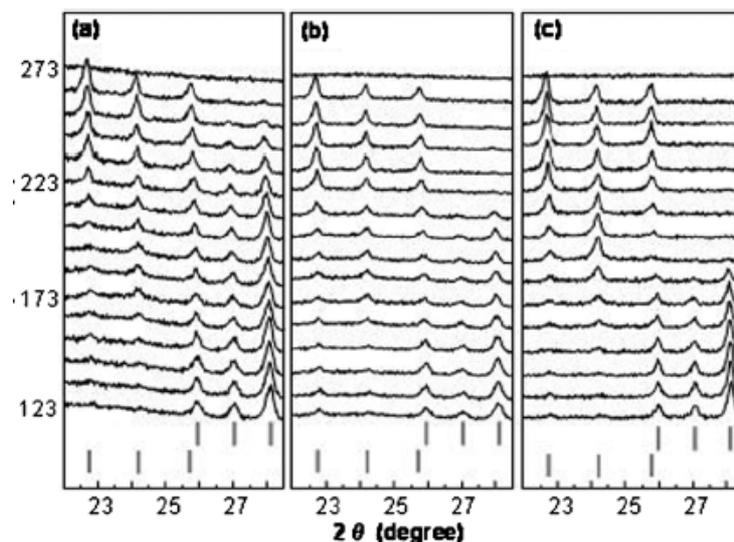


Figura 3.20 Perfis de difração de raios-X do processo de dissociação para amostras de HG. Fonte: Hachikubo e cols. (2011).

O processo de dissociação observado pela rampa de temperatura é semelhante ao que ocorre no processo de dissociação para hidrato de metano puro (pó fino de HG). O importante a ressaltar é que as taxas de dissociação para hidratos de metano coexistindo com as esferas de vidro fino (tamanho submicron) foram muito menores do que o de hidrato de metano puro (Hachikubo e cols., 2011).

Os difratogramas de raios-X de pó foram realizados com varredura  $2\theta/\theta$ , utilizando comprimento de onda de 1,541 Å, com passo de 0,02° de 22-28° até 52° por 5 min. O modelo do equipamento utilizado para análise dos hidratos foi um Rigaku Ultima III, com 40 kV e 40 mA. Foram feitos vários difratogramas, apresentados na Figura 3.21, observando-se que houve um aumento na temperatura no sentido de baixo para cima. Os traços na parte inferior do quadro são referentes aos pontos onde devem constar picos de hidrato de metano com estrutura

I e os traços mais abaixo do quadro são referentes as posições dos picos do gelo Ih (hexagonal) (Haschikubo e cols., 2010).

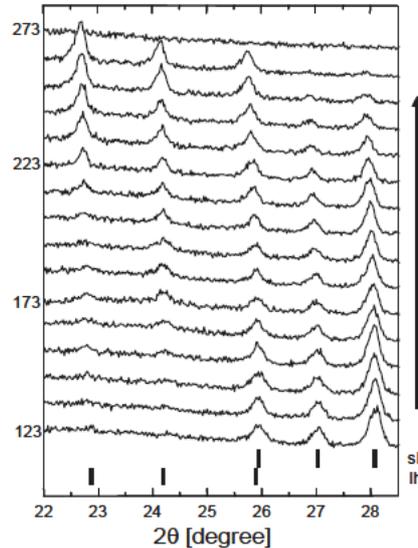


Figura 3.21 Perfis de difratogramas de raios-X do processo de dissociação do hidrato de metano.

Fonte Haschikubo e cols. (2010).

Este estudo sugere que com o aumento da temperatura os picos referentes ao hidrato de metano vão se tornando menos intensos, pelo fato de que ocorre a dissociação do HG e há um aumento nos picos referentes ao gelo Ih (Haschikubo e cols., 2010).

Foi desenvolvida uma nova célula de alta pressão e com baixa temperatura para observações e análise in situ de hidratos de gás pelo método de pó de difração de raios-X. A configuração experimental permite investigar a formação de hidratos e dissociação, bem como processos de transformação entre diferentes estruturas cristalinas do hidrato com aumento da pressão. A célula de alta pressão possui um fluxo contínuo de gás e pode trabalhar com gás misto. Podendo ser utilizada num intervalo de pressão entre 0,1 e 4,0 MPa, e num intervalo de temperatura entre 248 e 298 K (Luzi e cols., 2010).

A célula foi projetada para o uso combinado com um microdifratômetro da Bruker modelo AXS D8 Discover com Cu-K $\alpha$ , radiação gerada a 40 kV e 40 mA. O difratômetro tem feixe ótico paralelo (espelho Goebel) para aperfeiçoar a intensidade do feixe, o que permite a análise do pó com uma superfície não plana. Além disso, instalou-se um monocapilar que limita o raio de um diâmetro de 300 mm. Em

consequência, áreas pequenas da amostra podem ser investigadas. A detecção é realizada com Gadds (Sistema de Difração - Detecção de Área Geral), que inclui detector de área de HI - STAR. Dentro de 1 min., as linhas de difração entre  $5^\circ$  e  $37^\circ$   $2\theta$  puderam ser coletadas simultaneamente em um único quadro do detector. A Figura 3.22 mostra uma foto do esquema criado para a análise de difração de raios-X *in-situ* (Luzi e cols., 2010).

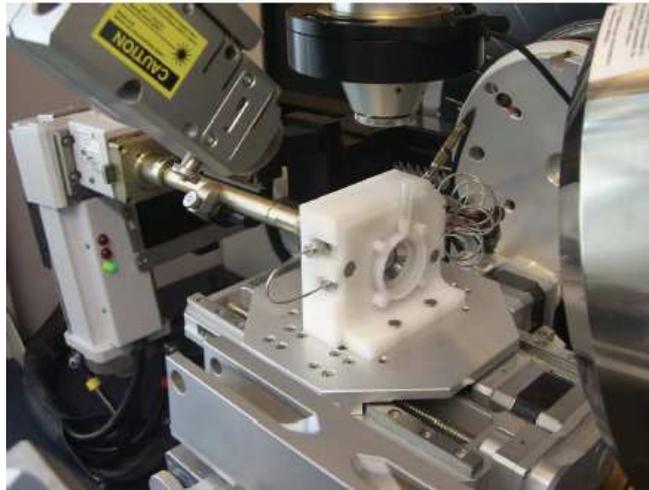


Figura 3.22 Fotografia da célula de pressão montado no difratômetro de raios-X. Fonte: Luzi e cols., (2010).

Foi realizado um experimento utilizando um fluxo misto de gás (metano e butano) e obtido o difratograma apresentado na Figura 3.23.

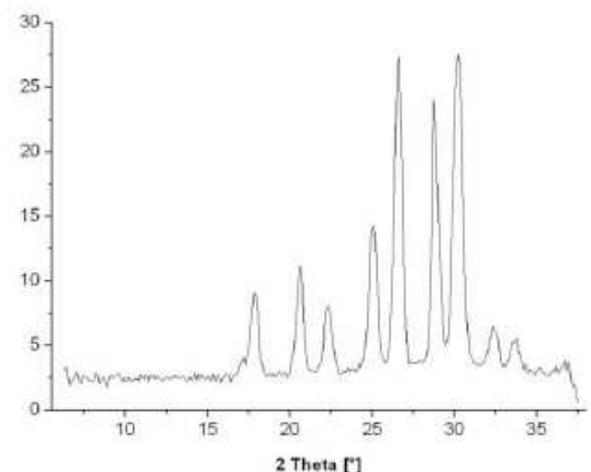


Figura 3.23 Imagem  $2\theta$  versus intensidade para um hidrato sII sintetizado a partir de metano e isobutano. Fonte: Luzi e cols. (2010).

O sistema foi pressurizado a 1,06 MPa e temperatura entre 257 a 267 K, até a fase gelo ser completamente convertida em hidrato. A reflexão mais significativa para o hidrato sII localiza-se aproximadamente em  $30,5^\circ$  e  $2\theta$ . Esta reflexão foi escolhida porque não se sobrepõem com reflexões da fase gelo. Foram necessárias 8h para uma conversão quase completa de gelo Ih em hidrato de estrutura II formados por  $\text{CH}_4 + i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (Luzi e cols., 2010).

Caracterizaram-se por difração de pó de raios-X amostras de hidratos de gás naturais, provenientes de quatro áreas *offshore* da Índia (Kerala-Konkan, Krishna-Godavari, Mahanadi e Andman). As análises de difração foram efetuadas num equipamento da Bruker equipado com uma câmara de amostras de baixas temperaturas, na qual a temperatura do suporte da amostra podia ser ajustada alterando a taxa de fluxo de nitrogênio líquido. Os experimentos foram realizados numa temperatura de 153 K e intervalo  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $50^\circ$  (Kumar e cols., 2008).

A Figura 3.24 mostra um perfil de uma das amostras de hidratos de gás coletadas na área *offshore* da Índia (amostra HYD87). Observa-se nessa amostra, além dos picos referentes a HG a presença de algumas reflexões gelo Ih.

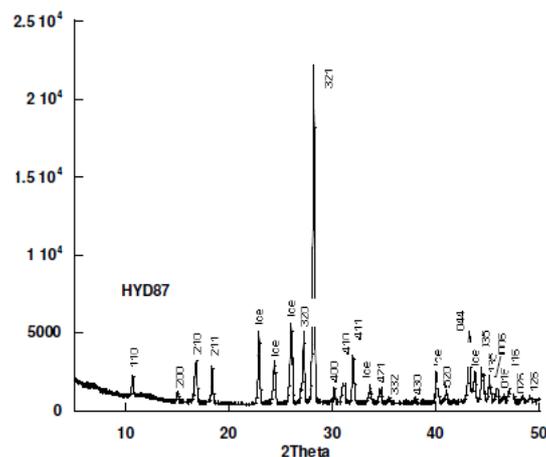


Figura 3.24 Perfil da amostra de hidrato de gás da Índia *offshore* (HYD87). Fonte: Kumar e cols. (2008).

A Figura 3.25 apresenta o perfil de outra amostra de hidrato de gás coletada na Índia (amostra HYD100). Observa-se a presença de algumas reflexões gelo Ih, além das reflexões do HG. Esta é uma amostra hidrato de gás concentrado a partir de areias médias.

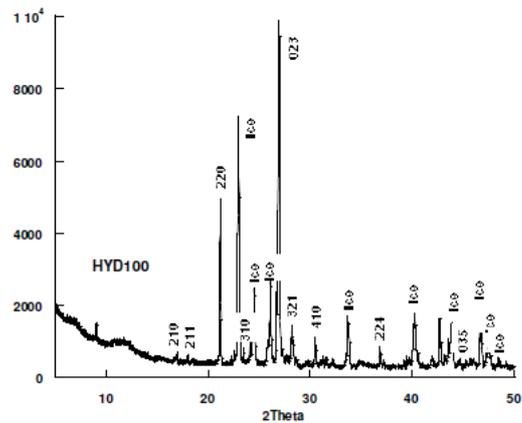


Figura 3.25 Perfil da amostra de hidrato de gás da Índia *offshore* (HYD100). Fonte: Kumar e cols. (2008).

A Figura 3.26 apresenta o perfil de difração de hidratos de gás (amostra HYD111).

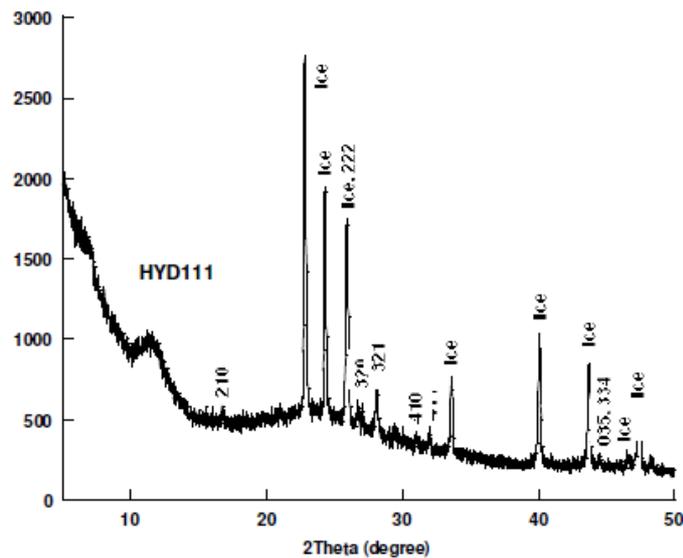


Figura 3.26 Difratoograma do pó de hidrato de gás HYD 111. Fonte: Kumar e cols. (2008).

Abaixo serão apresentados perfis de difratogramas de raios-X de outros locais, também situadas em região *offshore* da Índia, Figura 3.27. a) Perfis de difração de raios- X de pó de hidrato de gás recuperado de NGHP 1-10 (parte 2); b) Perfis de DRX de hidratos de gás recuperado a partir do site NGHP 1-10 (parte 2).

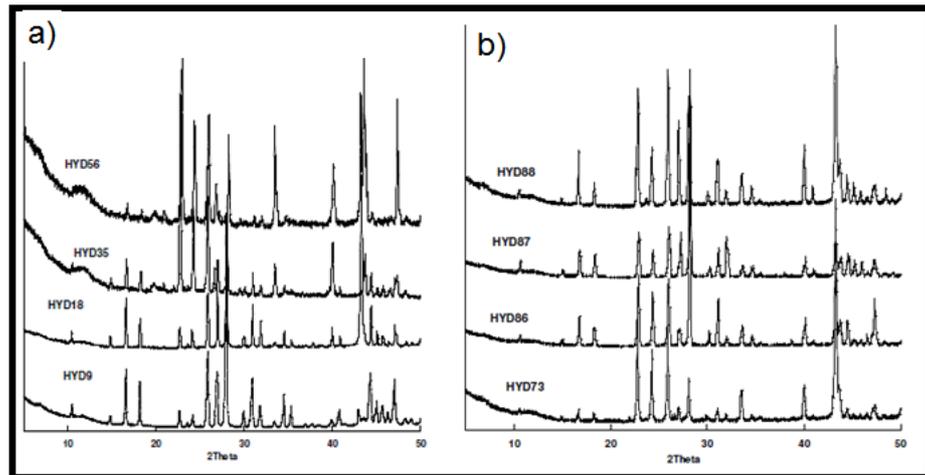


Figura 3.27 Perfis de Difração de raios- X. Fonte: Kumar e cols. (2008).

A partir das análises realizadas, os resultados obtidos revelam que as estruturas dos hidratos de gás nas amostras estudadas são todos SI, com metano como gás dominante (Kumar e cols., 2008).

Para a síntese de hidrato de gás foi utilizada uma mistura de gás para a síntese de hidrato de gás, sendo composta por 90,07% de metano, 6,93% de etano e 3,00% de propano. Água destilada e posteriormente deionizada foi utilizada para a formação do hidrato. Dodecil sulfato de sódio, com pureza certificada de 99,5% foi adicionado na água numa concentração de 500 ppm (500 mg/kg), para o preparo da solução aquosa utilizada na formação de hidratos; este foi usado apenas para promover a formação de hidratos, assim, encurtando o período para a formação de cada amostra (Kondo e cols., 2014).

A amostra foi levada para análise de pó de raios-X, exposta a radiação  $\text{Cu K}\alpha$  gerada por um sistema de difração de um aparelho Rigaku modelo Ultima III, com alinhamento óptico de feixe paralelo. Cada medição foi realizada no modo de varredura de  $\theta/2\theta$  com uma largura de passo de  $0,02^\circ$  numa temperatura de 123 K (Kondo e cols., 2014).

A Figura 3.28 apresenta o difratograma obtido na análise de difração de raios-X para a amostra do hidrato sintetizado a partir da mistura de metano, etano e propano. Os sinais de mais (+) denotam as intensidades observadas, enquanto a linha sólida sobre os sinais de mais representa as intensidades calculadas, a partir do melhor ajuste do refinamento pelo modelo Rietveld. A curva inferior mostra o desvio entre as intensidades observadas e calculadas. Na parte inferior do

difratograma, são mostradas as marcas de escala em três linhas que representam as posições dos picos para o hidrato sl, hidrato sII e o gelo (Ih), respectivamente (Kondo e cols., 2014).

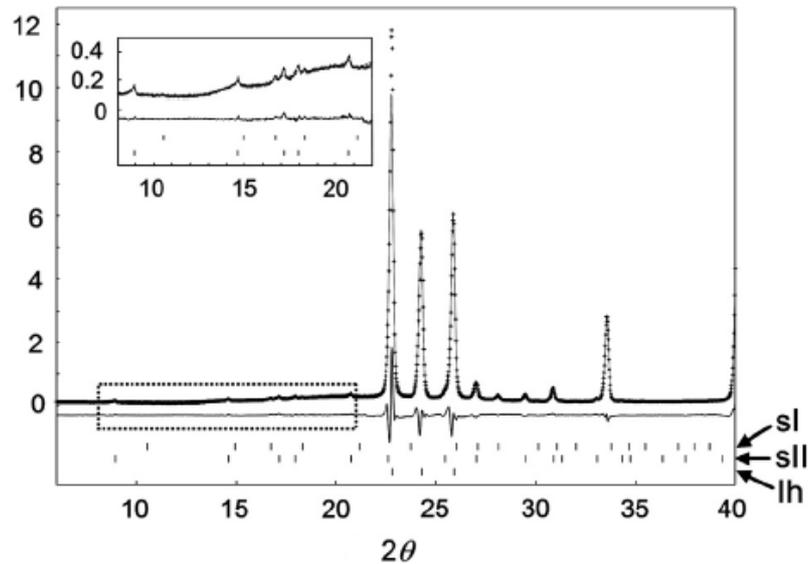


Figura 3.28 Difratograma do perfil do hidrato de metano, etano e propano. Fonte: Kondo e cols. (2014).

Foram realizadas medidas de DRX utilizando radiação Síncrotron no equipamento da marca Spring em amostras de hidratos. Empregou-se raios-X monocromático com comprimento de onda de 0,04163 nm a 0,06198 nm e o tamanho do feixe foi de 60  $\mu\text{M}$  obtido através da limitação do colimador. Os picos foram obtidos com o software Fityk (Tanaka e cols., 2013).

As amostras analisadas foram sintetizadas por dois métodos: método de interface gelo/gás e método de carregamento. No método de interface gelo/gás, o pó utilizado foi de gelo partindo de água deuterada. As condições de síntese foram 272 K e 12-13 MPa. A síntese foi mantida por 9 dias, a fim de assegurar que a reação estivesse completa, a pressão do gás foi mantida constante durante a síntese. No método de carregamento de gás, a célula foi preenchida com água deuterada, e a bolha de ar foi substituída por fluido de metano supercrítico em 0,15 GPa. A proporção de fluido de metano e água foi de aproximadamente 3:7 com base na inspeção visual do volume aparente das duas fases a baixa pressão. Após a formação do hidrato, o excesso de água estava presente na forma de gelo VII ou VIII (Tanaka e cols., 2013).

Na Figura 3.29 serão mostrados difratogramas para os hidratos de metano sintetizados em diferentes pressões e temperaturas de 300 e de 100 K. Os círculos sobre os picos indicam: em vermelho (fase em alta pressão), azul (gelo VII - 300 K) e verde (gelo VIII -100 K).

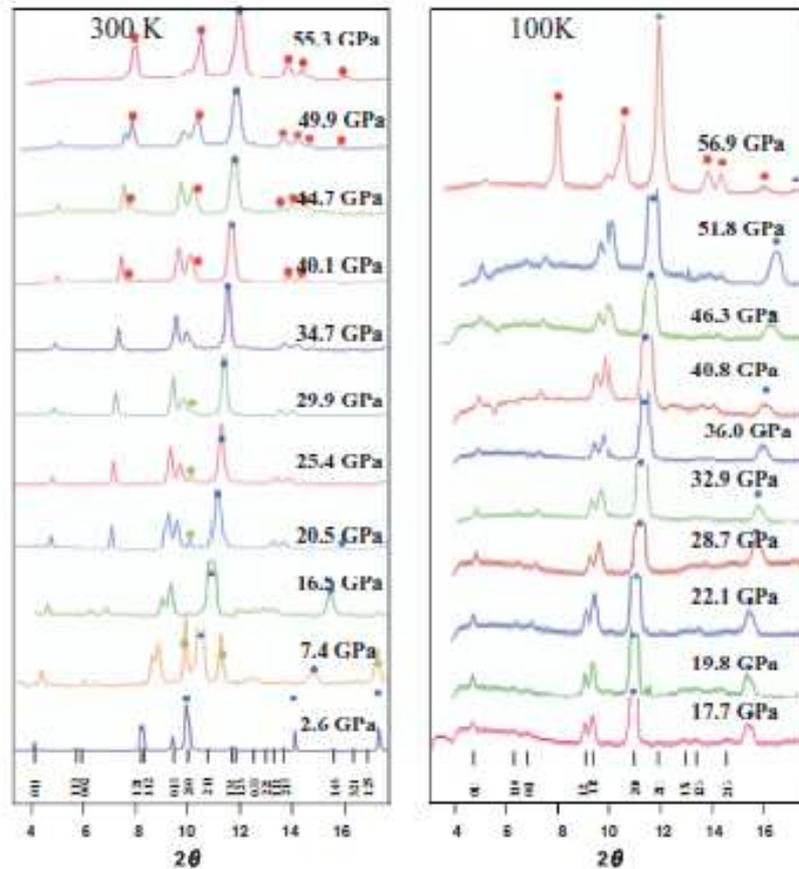


Figura 3.29 Perfis de difratogramas obtidos nos experimentos. Fonte: Tanaka e cols. (2013).

Nos estudos de Tanaka e cols. (2013), pode-se observar que de 15 a 20 GPa não foi verificada nenhuma mudança nas difrações, os materiais de partida preparados a partir da interface gelo em pó/gás formam estrutura sI, com o aumento da pressão se transforma em sH e por fim forma uma formação do hidrato de metano deuterado. Ocorre a transformação do gelo VIII ao gelo VII com o aumento da temperatura.

### 3.8. Metodologias de Análise de Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa de Razão Isotópica para HG.

O fracionamento isotópico do metano, presente no hidrato de gás tem sido relatada pelos pesquisadores. O valor do  $\delta^{13}\text{C}$  dos hidratos de gás fornece informações a respeito da origem do gás, bem como, se ocorreu a formação do hidrato. Na literatura, têm-se mais resultados abordando o fracionamento do  $\delta\text{D}$  e  $\delta\text{O}$ , pois, a diferença entre o gás e a fase hidrato é mais significativa, por exemplo, no deutério, podendo chegar a  $8,6 \pm 09 \text{ ‰}$  (Hachikubo e cols., 2008). Embora, a diferença para o  $\delta\text{D}$  e par o  $\delta\text{O}$  seja numericamente maior, ocorre também uma diferença no  $\delta^{13}\text{C}$ .

Foram observados hidratos de gás de estrutura I e II nos mesmos núcleos de sedimentos de um vulcão de lama no Kukuy Canyon, Lake Baikal. O hidrato de gás sII continha cerca de 13-15% de etano, enquanto o hidrato de gás sI continha cerca de 1-5% de etano colocado sob o hidrato de gás sII. Medições de composição isotópica do gás de dissociação de ambos os tipos de hidratos de gás e gás dissolvido na água intersticial. Descobriu-se que  $\delta\text{D}$  do etano do hidrato de gás sI apresentou -196 a -211 ‰ e era maior do que o do hidrato sII, que apresentava valores entre -215 a -220 ‰. O  $\delta^{13}\text{C}$  do metano e do etano no hidrato de gás contiveram vários ‰ menor do que aqueles em água intersticial (Hachikubo e cols., 2008).

Os resultados do trabalho de Haschikubo e cols. (2008) sugerem que o gás presente na água dos poros (atual) não era o mesmo da fonte dos hidratos de gás de ambas as estruturas. Os dados isotópicos também fornecem informações úteis como a "estrutura dupla" dos hidratos de gás formados (Hachikubo e cols., 2008).

O  $\delta^{13}\text{C}$  significa uma assinatura isotópica, ou seja, é uma medida da proporção de isótopos estáveis de  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  sendo indicado em partes por mil (‰). A definição de partes por mil se dá pela Equação 3.2 apresentada abaixo.

$$\delta^{13}\text{C} \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{amostra}}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{padrão}}} - 1 \right) \times 100 \text{ ‰}$$

Equação (3.2)

Onde o padrão é uma referência estabelecida, como a água oceânica, o  $\delta^{13}\text{C}$  varia com o tempo como uma função de produtividade, enterro de carbono orgânico e tipo de vegetação (Panchuk, 2008). A composição isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) é determinada por espectrometria de massa de razão isotópica (IRMS) e nas amostras provenientes de matéria orgânica, analisa-se o  $\text{CO}_2$  total convertido por combustão. A razão isotópica do carbono ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) é bastante útil na quantificação do carbono de diferentes espécies sedimentares, permitindo-se determinar qual a origem do carbono em determinada amostra (Queiroz e cols., 2009).

Fracionamento isotópico durante a formação de hidrato de gás foi observado no trabalho de Maekawa (2004) por medição do oxigênio e composições isotópicas de hidrogênio nas soluções de amostra antes e depois a formação de hidratos de gás. O fracionamento isotópico foi maior quanto maiores as quantidades de hidratos de gás e um aumento da concentração de NaCl na solução.

Nos sedimentos do fundo do mar que contêm hidratos de gás natural, os isótopos de oxigênio e de hidrogênio apresentam-se pesados "enriquecidos" na água dos poros e estão associados com a redução da concentração de sais dissolvidos visto que a cristalização de hidratos exclui os íons do sal da estrutura cristalina (Hesse e Harrison, 1981; Matsumoto, 2000).

Matsumoto e Borowski (2000) pesquisaram os sedimentos da região de Blake Ridge e chegaram a conclusão que com base nas anomalias isotópicas no fracionamento observado na zona de hidrato de gás, os hidratos ocupavam 6% a 12% do volume do espaço dentro dos poros no sedimento da região.

Foram avaliados os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de águas intersticiais e verificou-se uma tendência de ocorrer uma diminuição de 0,3 ‰ para -0,5 ‰ com a profundidade de até 200 m abaixo do fundo do mar. Em seguida, esse valor varia de forma positiva para  $\Delta = 0,2 \text{ ‰} - 0,5 \text{ ‰}$  na zona de hidrato de gás (200 - 450 m abaixo do fundo do mar), e, finalmente, aumenta a partir 700 m abaixo do fundo do mar para de - 0,4 ‰ a - 0,2 ‰ (Matsumoto e Borowski, 2000).

Desvios positivos do  $\delta^{18}\text{O}$  na zona de hidrato de gás são provavelmente causados pela dissociação dos hidratos de gás originalmente contido em núcleos de sedimentos. Os hidratos gasosos recuperados na região de Blake Ridge são enriquecidos em  $^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  variando entre 2,7 ‰ e 3,5 ‰ (Matsumoto e Borowski, 2000).

As composições isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  e de  $\delta\text{D}$  foram medidas usando um aparelho de isótopos DELTA PLUS XP; Thermo Finnigan). As análises das razões isotópicas para amostras do Lago Baikal foram realizadas e confirmam a coexistência e de hidratos de estrutura I e de estrutura II, sugerindo fontes de gás de origem microbiana e termogênica naquela região (Kida e cols., 2006).

Ambos  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$  liberados a partir das amostras de hidratos revelaram valores quase constantes para as sete amostras analisadas ( $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CH}_4$  entre -55,0 e -58,3‰,  $\delta\text{D}$  do  $\text{CH}_4$  entre -295 e -305 ‰. O  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{C}_2\text{H}_6$  entre -24,9 e -26,9‰, e  $\delta\text{D}$  do  $\text{C}_2\text{H}_6$  entre -217 e -241 ‰). Este estudo sugere que o metano foi gerado pelo resultado de um tipo de fermentação. O etano, por outro lado, é aparentemente de origem termogênica, tal como indicado pelo seu maior valor em  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Kida e cols., 2006).

Medições isotópicas de gás e água, obtidos a partir de um hidrato de gás do local 570, Leg 84 foram relatadas no trabalho Brooks e cols. O hidrato de Estrutura I era composto por uma estrutura sólida de moléculas de água que encapsulavam moléculas de metano e pequenas quantidades de etano e dióxido de carbono. Valores isotópicos de carbono para o hidrato foram de -41‰ a -44‰ para o metano, -27‰ para o etano, e -2,9 ‰ para o dióxido de carbono (Brooks e cols., 1983).

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  sugerem que o hidrato coletado e analisado seja provindo de uma fonte biogênica. Uma fonte termogênica foi desconsiderada porque há índices elevados de C1/C2 e porque os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  nessas seções foram mais positivo isotopicamente, sugerindo que o metano era formado biogenicamente por redução de  $\text{CO}_2$ . A salinidade da água apresentou valores de 2,6 ‰ para o  $\delta\text{D H}_2\text{O}$  e valores de +1 e +2,2 ‰ para o  $\delta^{18}\text{O}$  da  $\text{H}_2\text{O}$  (Brooks e cols., 1983).

### 3.9. Metodologias de Análise de Espectroscopia Raman.

Na espectroscopia Raman quando as moléculas de metano ou etano são encapsuladas nas cavidades de um hidrato as frequências de vibração são ligeiramente deslocadas. Estas mudanças variam para os diferentes tamanhos de cavidade, diferenciando-as.

Embora seja claro que há diferenças nos desvios Raman para metano nas gaiolas pequenas e grandes entre as estruturas SI e SII, a característica mais

evidente para distinguir as estruturas é a relação entre as intensidades de pico. Nos hidratos de estrutura sl, o pico para a gaiola grande  $5^{12}6^2$  (existem 6 por célula unitária) é consideravelmente maior em intensidade do que o pico da gaiola pequena  $5^{12}$  (existem 2 por célula unitária). Nos hidratos de estrutura sII, a situação se inverte: o maior pico é referente ao metano presente nas gaiolas pequenas, enquanto que picos menores corresponderão as gaiolas grandes, pois existem maiores quantidades de gaiolas pequenas  $5^{12}$  (16 por célula unitária) do que gaiolas grandes  $5^{12}6^4$  (8 por célula unitária) (Subramanian e cols., 2000).

A Espectrometria Raman é uma técnica bastante utilizada para caracterização de hidratos de gás, na Figura 3.30 são apresentados espectros para amostras de hidratos de gás nas estruturas I e II. Espectros de hidratos formados a partir de gases (metano + etano) evidenciando as pequenas diferenças de deslocamentos Raman pelas moléculas aprisionadas nos hidratos sl e sII

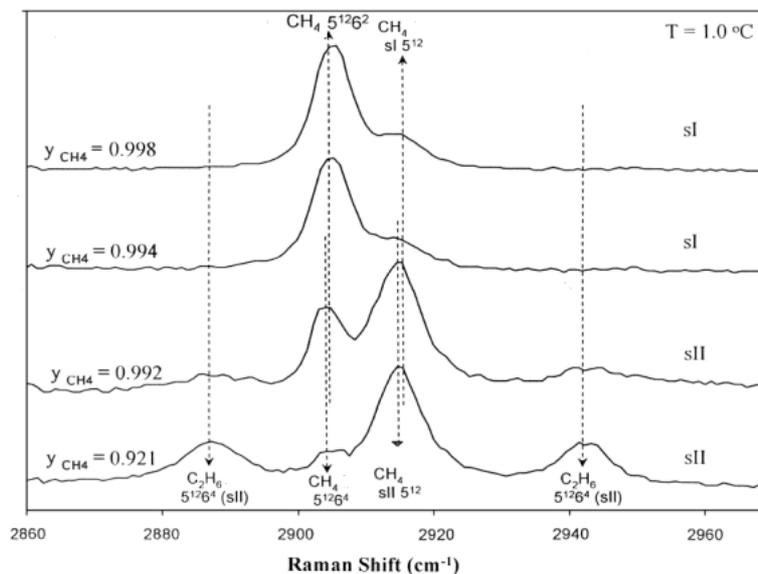


Figura 3.30 Espectros Raman na região de formação de hidratos. Fonte: Subramanian e cols. (2000).

Espectros Raman de hidrato são apresentados nas três estruturas mais conhecidas (I (sl), II (sII), e H (sH)) nos seguintes sistemas:  $\text{CH}_4$  (sl),  $\text{CO}_2$  (sl),  $\text{C}_3\text{H}_8$  (sII),  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  (sl),  $\text{CD}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  (sII),  $\text{CH}_4 + \text{N}_2$  (sl),  $\text{CH}_4 + \text{THF-}d_8$  (sII), e  $\text{CH}_4 + \text{C}_7\text{D}_{14}$  (SH). A frequência das bandas para o  $\text{CH}_4$  nas estruturas I, II, e H diferem estatisticamente, de modo que a espectroscopia de Raman é uma boa ferramenta para identificar a estrutura do cristal de hidrato. A Figura 3.31 traz o espectro Raman do  $\text{CH}_4$  na fase vapor  $\text{CH}_4$  (33,6 bar) e  $\text{CH}_4$  incorporado no hidrato. Note-se que a

banda de CH<sub>4</sub> para o hidratado é dividido em dois picos, indicando incorporação de CH<sub>4</sub> em ambas as cavidades do hidrato sl (Sum e cols., 1997).

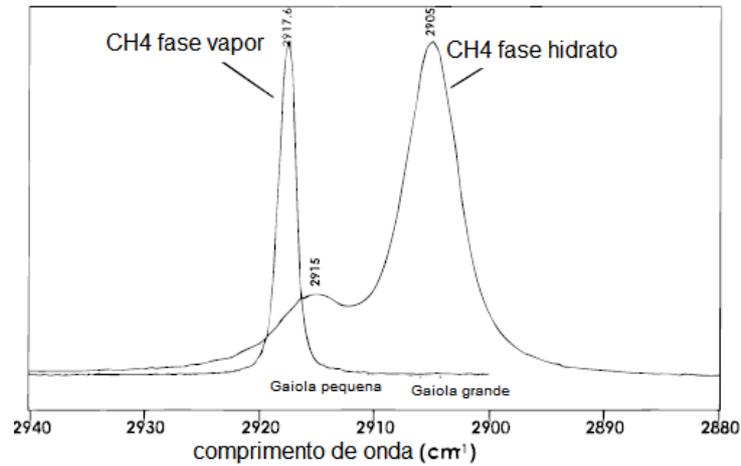


Figura 3.31 Espectro Raman para o hidrato de CH<sub>4</sub>. Fonte: Sum e cols. (1997).

A Figura 3.32 apresenta o espectro Raman para o CO<sub>2</sub>, estando presente na fase vapor de CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na fase hidrato. Verifica-se a ampliação das faixas de CO<sub>2</sub> na fase de hidrato. É possível observar também que a falta de divisão das bandas sugere que o CO<sub>2</sub> está presente apenas na cavidade grande do hidrato sl.

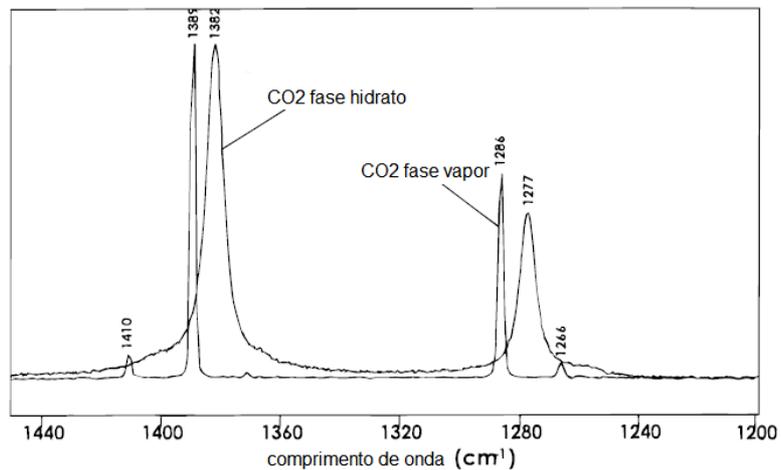


Figura 3.32 Espectro Raman para o hidrato de CO<sub>2</sub>. Fonte: Sum e cols. (1997).

O espectro Raman da Figura 3.33 é referente ao propano presentes nas fases hidrato e vapor. O propano só ocupa a cavidade grande do hidrato sl e, portanto, esta banda não é dividida.

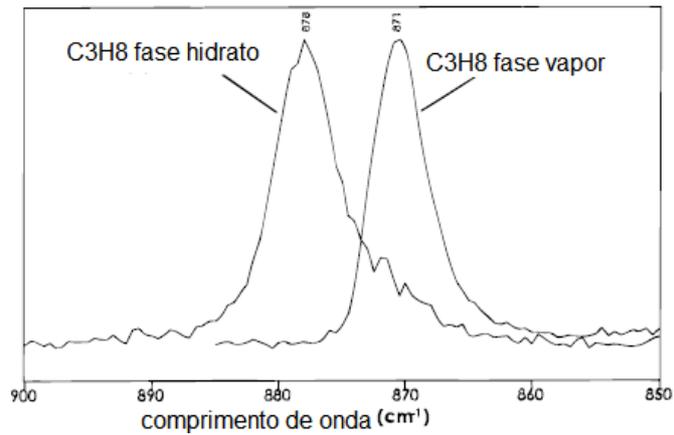


Figura 3.33 Espectro Raman para o hidrato de  $C_3H_8$ . Fonte: Sum e cols. (1997).

Nos espectros Raman da Figura 3.34, pode-se observar duas bandas para o  $CH_4$  na fase hidrato. Um fator importante desta figura é a mudança na posição de pico de  $CH_4$  nas pequenas cavidades dos hidratos sI, sII, e sH e nas grandes cavidades dos hidratos sI e sII.

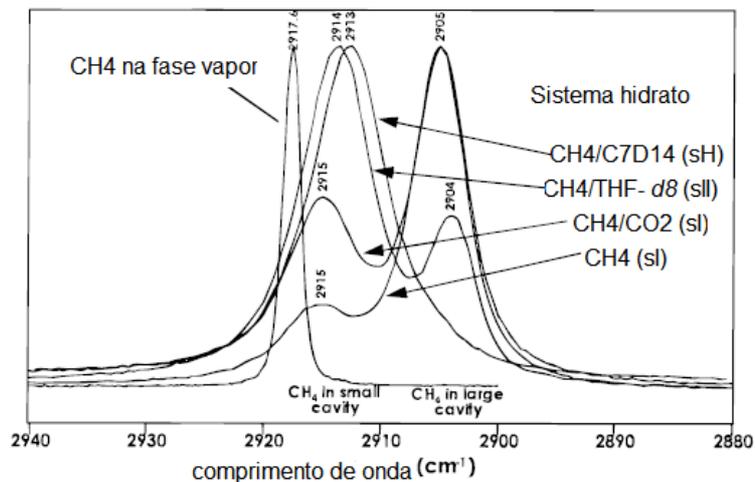


Figura 3.34 Comparativo de Espectrometria Raman do hidrato de  $CH_4$ . Fonte: Sum e cols. (1997).

O espectro Raman da Figura 3.35 é para o  $CD_4$  vapor e incorporado ao hidrato duplo de  $CD_4 + C_3H_8$ . A forma do pico assimétrico de  $CD_4$  no estado de hidrato sugere que uma pequena quantidade de  $CD_4$  foi incorporado na cavidade grande do hidrato sII ( $CD_4 + C_3H_8$ ).

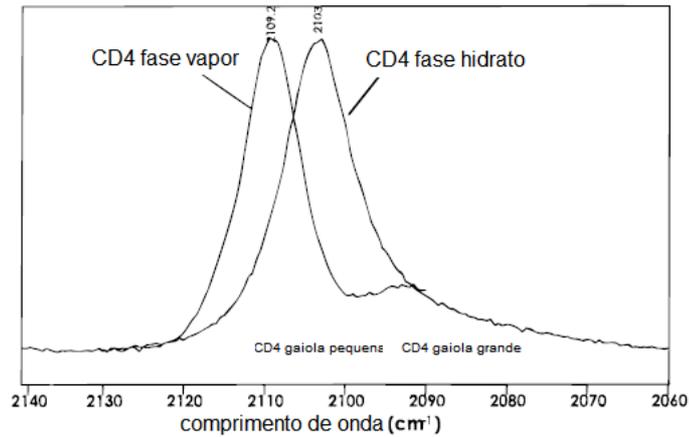


Figura 3.35 Perfis de Espectros Raman na fase hidrato e vapor para o CD<sub>4</sub>. Fonte: Sum e cols. (1997).

A Figura 3.36 mostra os espectros Raman para o CH<sub>4</sub> no hidrato de CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub> na fase vapor. As sobreposição das bandas de CH<sub>4</sub> indicam apenas hidrato SI, apesar de que a previsão para hidrato SII estável é de muita estabilidade.

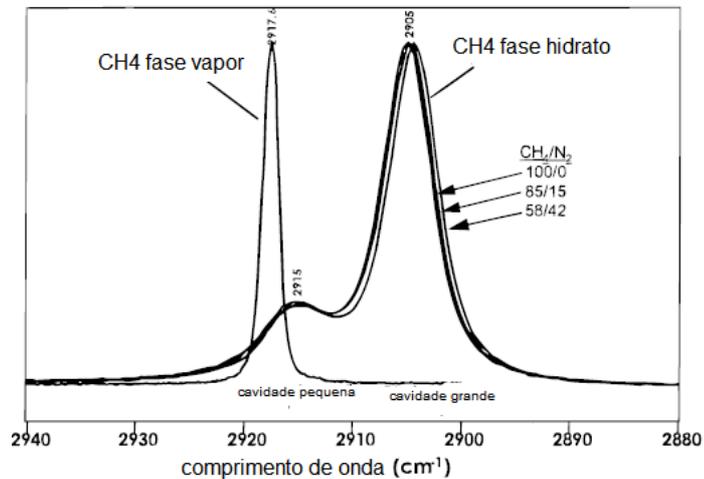


Figura 3.36 Perfis de Espectros Raman para o hidrato de CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>. Fonte: Sum e cols. (1997).

Os espectros de Raman para o vapor de CH<sub>4</sub> e para o CH<sub>4</sub> incorporado no hidrato de CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 3.7. As diferenças relativas nas intensidades das bandas para as grandes e pequenas cavidades foram usada para estimar a composição dos hidratos.

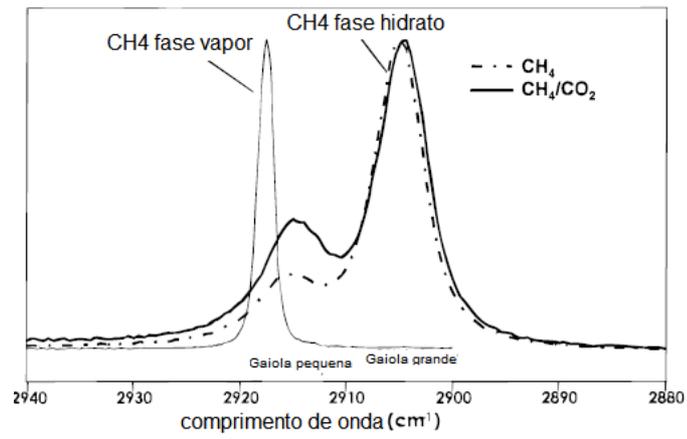


Figura 3.37 Diferenças nos picos de CH<sub>4</sub> na fase vapor e no hidrato de CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>. Fonte: Sum e cols. (1997).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais, procedimentos, equipamentos e as técnicas de caracterização que foram utilizadas. Este trabalho foi realizado no Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

Este trabalho busca adequar a síntese para chegar próximo às condições naturais que permitem a formação de hidratos, baixas temperaturas e pressão de até 20 MPa. A estabilidade dos hidratos de gás está relacionada com pressões elevadas e baixas temperaturas, de modo que qualquer mudança nestes dois parâmetros pode aumentar ou diminuir a sua estabilidade (Archer, 2007).

### 4.1. Síntese de Hidratos de Gás

#### 4.1.1. Aparato experimental

A Planta Piloto de Hidratos de Gás consiste num equipamento customizado pela empresa espanhola PID Eng & Tech, a qual, baseada nas ideias dos pesquisadores do CEPAC montaram o equipamento. O sistema é constituído por dois reatores de Hastelloy<sup>®</sup> C-276 do tipo reator de tanque contínuo com agitação (*Continuous Stirred Tank Reactor* - CSTR), com capacidade de 1L e 10L respectivamente. O intervalo de temperatura é de -20 °C até 200 °C e a pressão máxima de operação atinge até 20 MPa.

A Planta Piloto é constituída de:

- 6 Válvulas controladoras de fluxo;
- 2 Reatores (1 e 10L) de Hastelloy<sup>®</sup> (composto de liga metálica altamente resistente a corrosão). Cada reator possui duas janelas, uma em cada

lado, permitindo acompanhar o crescimento dos hidratos; os reatores são envolvidos por uma camisa de refrigeração conectada ao Chiller.

- Reservatórios de  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$  para controlar a pressão do sistema;
- 4 Bombas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para injetar o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$  na forma líquida;
- 2 pHmetros da marca *Corr Instruments*<sup>®</sup> controlados por um sistema da Jumo DTrans<sup>®</sup>;
- Sistemas de agitação *Magno Drivers*<sup>®</sup>;
- 1 Chiller da marca Lauda que possibilita variar a temperatura de  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , com o intuito de manter a temperatura desejada;
- 1 Compressor Schulz com fluxo de 2000 L/min, com o objetivo de controlar os boosters.
- Boosters, compressores que possuem a função de elevar a pressão da rede de baixa pressão até alta pressão.

O sistema permite o fluxo com seis diferentes componentes (metano, etano, propano, dióxido de carbono, amônia e nitrogênio). Destes seis componentes, quatro são líquidos na pressão de vapor (amônia, etano, propano e dióxido de carbono), por esta razão estes compostos são dosados como líquidos utilizando bombas de HPLC, devidamente refrigeradas para esta finalidade. Nitrogênio e metano são dosados como gás, por meio de dois controladores de fluxo de massa (MFC). A linha de nitrogênio é independente dos outros cinco gases, permitindo pressurizar o reator com este gás inerte possibilitando que ocorra a reação com menor gasto do gás reativo.

As quatro bombas de HPLC (GILSON 307) possuem um fluxo máximo de 5 mL/min para o  $\text{CO}_2$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$  e um fluxo máximo de 10 mL/min para  $\text{NH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ , considerando que a bomba de amônia é especial (PTFE/Graphite Seal).

O misturador é constituído de um cilindro (de aço SS316) no qual os cinco reagentes ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{CO}_2$ ) podem ser misturados antes da entrada no reator. Cada linha possui uma válvula de retenção, localizada antes do misturador que impede o refluxo de qualquer um dos componentes. Ao sair do misturador, os

compostos são dirigidos para um coletor que permite a seleção de um dos dois reatores. O manômetro após a saída do misturador permite o controle da pressão de saída da mistura gasosa.

Os gases ( $N_2$  e  $CH_4$ ) são dosados pelos controladores de fluxo de massa. O gás pressurizado é controlado por dois boosters um para metano e outro para nitrogênio e armazenado em dois vasos de 2,5 L que se encontram na parte de trás da planta piloto e auxiliam na redução da pulsação dos boosters.

O sistema possui dois pHmetros, um para cada reator da marca *Corr Instruments* controlados por um sistema da *Jumo DTrans*; O sistema de agitação atinge até 1300 rpm.

A planta piloto para formação/dissociação de hidratos é controlada por uma unidade de comando principal e duas unidades independentes direcionadas para cada reator. O controle de pressão é centralizado na unidade de comando principal, bem como os alarmes, os alarmes têm como finalidade indicar quando um dos parâmetros fixados não se mantém, tal como a temperatura e a pressão. Assim, a temperatura e a agitação de cada reator são definidas nas suas próprias unidades de controle. Os controladores são configuráveis com alarmes e fornecem comunicação digital com o computador, pelo software *Process@* desenvolvido pela *PID Eng & Tech*, permitindo a aquisição de todas as variáveis envolvidas durante o processo experimental.

A configuração experimental utilizada para testar todas as experiências de nucleação e de crescimento deste trabalho é mostrada na Figura 4.1. 1- Reator R02 (capacidade 1L); 2- Reator R01 (capacidade 10L); 3- Chiller (resfriador); 4- Painel de controle Geral; 5- Misturador; 6- Bomba de HPLC para injeção de propano no misturador; 7- Bomba de HPLC para injeção de dióxido de carbono no misturador; 8- Bomba de HPLC para injeção de amônia no misturador; 9- Bomba de HPLC para injeção de etano no misturador; 10- Booster para o metano; 11- Booster para o nitrogênio; 12- Painel R02 controle de temperatura e agitação; 13- Painel R01 controle de temperatura e agitação; 14 e 15 válvulas controladoras de fluxo.

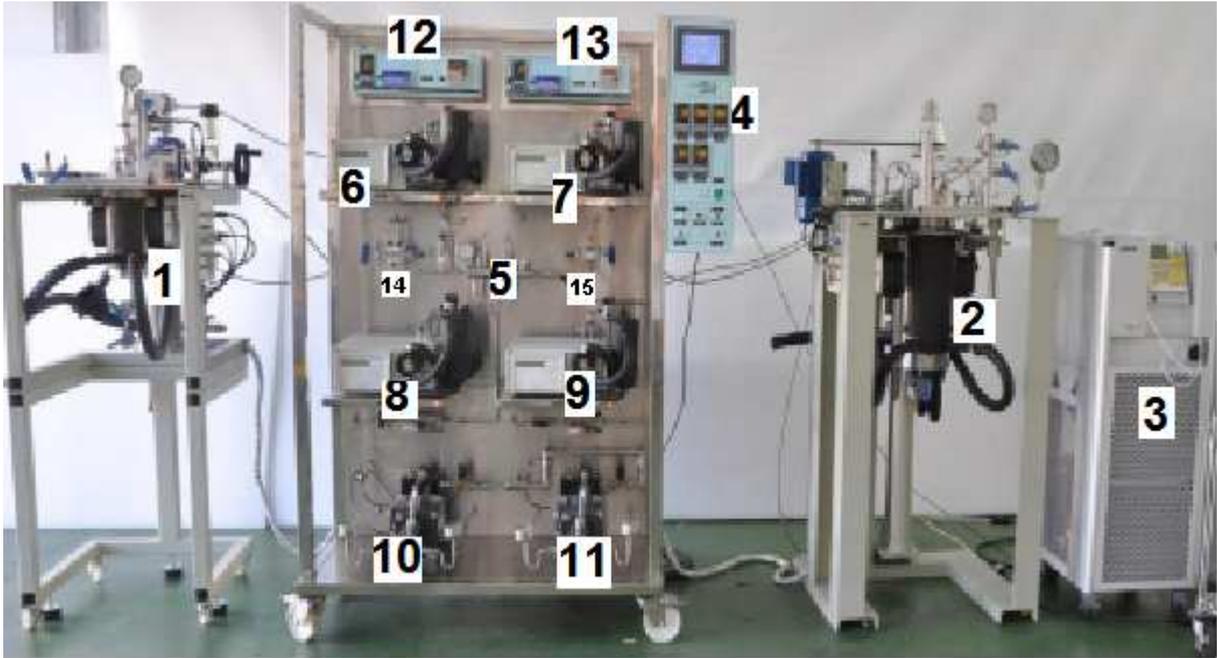


Figura 4.1 Planta Piloto para a síntese de hidratos de gás.

#### 4.1.2. Síntese de hidratos de gás

Os procedimentos de síntese aqui descritos são altamente dependentes dos aspectos que influenciam a nucleação e crescimento dos hidratos, tais como: o volume de água, a disponibilidade de gás, as condições de elevadas de pressão e baixas temperaturas.

Antes de dar início aos experimentos, ligava-se o chiller com 1h de antecedência e eram realizados testes de vazamento nos reatores e nas linhas do metano e na linha que liga a saída do misturador até ao reator. Era feito o preenchimento dos vasos reservatórios (localizados na parte de trás da Planta Piloto) de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{N}_2$ , pela injeção de gás provindo de um cilindro de abastecimento. Após os testes de vazamento, o reator era carregado com uma quantidade de água até aproximadamente a metade das janelas de quartzo que permitisse a observação pelas janelas, quando ocorresse a formação do HG. Para o reator de 1L utilizava-se 350 mL de água/ou solução salina e para o reator de 10L utilizava 6L de água/ou solução salina. Após o preenchimento com água, o reator era então fechado.

O  $\text{CH}_4$  foi adicionado ao sistema em fase gasosa, a uma taxa de aproximadamente 200 mL/min, primeiramente era realizado o enchimento do

reservatório de  $\text{CH}_4$ . Após, dava-se início a injeção de  $\text{CH}_4$  no reator, pela abertura da válvula que conecta a linha do booster ao misturador. Na saída do misturador selecionava-se qual reator ocorreria à síntese e era aberta a válvula para um dos reatores com a pressão desejada.

Após a estabilização da pressão, o controle de temperatura foi realizado. O reator foi envolto por uma jaqueta térmica que auxiliava no controle da temperatura. Para manter a temperatura no valor desejado mantinha-se o chiller com temperatura, pelo menos  $5^\circ\text{C}$  inferior ao valor setado no controle de temperatura do reator.

Foram realizados 15 experimentos de síntese. O processo de injeção de gás  $\text{CH}_4$  se deu a temperatura ambiente e somente depois foi realizado o resfriamento do reator, do experimento 1 ao 12, conforme a Figura 4.2.

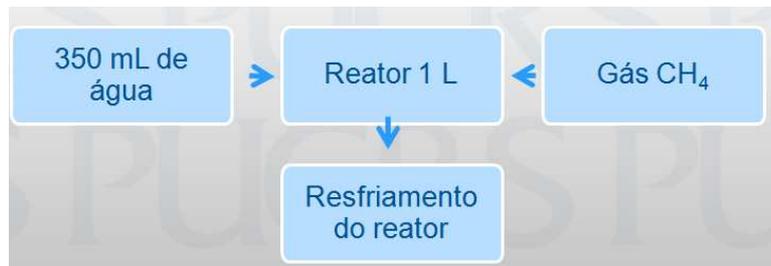


Figura 4.2 Fluxograma da síntese de hidrato de metano realizada no R02 (capacidade 1L).

Quanto aos 3 últimos experimentos (13, 14 e 15) a injeção de gás se deu a temperatura de  $2^\circ\text{C}$  e após injetar o gás, a temperatura foi diminuída até que se observasse pela janela a formação do hidrato. Abaixo, pode-se verificar o esquema de síntese de hidratos que ocorreram no reator 1, com capacidade de 10L (Figura 4.3).



Figura 4.3 Fluxograma da síntese de hidrato de metano realizada no R01 (capacidade 10L).

O procedimento para a formação de hidratos realizou-se com reações de síntese em diferentes durações que variaram de 12 h até 400 h, conforme pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Experimentos com CH<sub>4</sub>.

Experimentos	Experimentos com CH <sub>4</sub>	Composição	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)
Experimento 1	24h	Milli Q	14,3	-2
Experimento 2	24h	Milli Q	14,8	-1
Experimento 3	12h	Milli Q	13,3	-0,8
Experimento 4	48h	Milli Q	14,4	-1,5
Experimento 5	48h	Milli Q	13,8	-1
Experimento 6	24h	Solução Salina	13,8	-1
Experimento 7	72h	Solução Salina	12,6	-1,8
Experimento 8	24h	Milli Q	13,1	-1,5
Experimento 9	72h	Solução Salina	15,1	-3
Experimento 10	24h	Solução Salina	14,7	-1
Experimento 11	24h	Milli Q	14,5	-1
Experimento 12	68h	Solução Salina	14,0	-1
Experimento 13	48h	Milli Q	13,1	-1,3
Experimento 14	120h	Milli Q	13,0	-3
Experimento 15	360h	Milli Q	13,0	-3

Para aqueles experimentos que foram realizados com solução salina, o Quadro 4.1 mostra os reagentes utilizados na preparação da solução salina sintética. A composição da mesma baseou-se em dados da literatura (Millero, 2006), entretanto, utilizou-se apenas os componentes que se apresentavam em maior concentração, como pode ser observado no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 Reagentes utilizados na preparação da solução salina sintética.

Reagente	Marca	Especificação
NaCl	Fmaia	99,5%
KCl	Merk	99,5%
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merk	99%
NaHCO <sub>3</sub>	Vetek	99,7%
CaSO <sub>4</sub>	Synth	98%
MgSO <sub>4</sub>	Synth	98%

Durante a formação dos hidratos, era possível fazer inspeção visual através das janelas e verificar se já havia sido dado início o processo de crescimento dos cristais. A Figura 4.4, traz imagens das janelas dos reatores, nas quais, pode-se perceber a formação dos hidratos.



Figura 4.4 Fotografias das janelas dos reatores durante a síntese de hidratos de metano.

Após ter sido sintetizado o HG, o reator era despressurizado e aberto rapidamente. Na Figura 4.5 pode-se observar o reator ainda fechado e o mesmo após ter sido aberto com HG preso na haste de agitação no interior do reator.

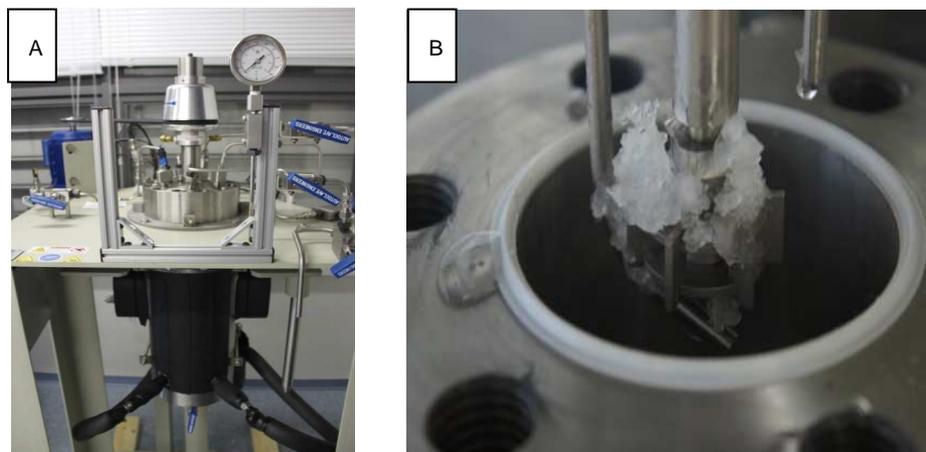


Figura 4.5 A) Reator de Hastelloy<sup>®</sup>, recoberto com material para ajuda no controle de temperatura. B) Reator aberto, sendo possível fazer a retirada do hidrato de metano formado.

Retira-se o HG do interior do reator e este é embalado em papel alumínio, depois é colocado dentro de um saco de pano devidamente identificado e por fim o hidrato é guardado dentro do recipiente com  $N_2$  líquido. A Figura 4.6 mostra o

Hidrato sendo embalado com papel alumínio e o preenchimento do recipiente onde ele fica armazenado com  $N_2$  líquido.

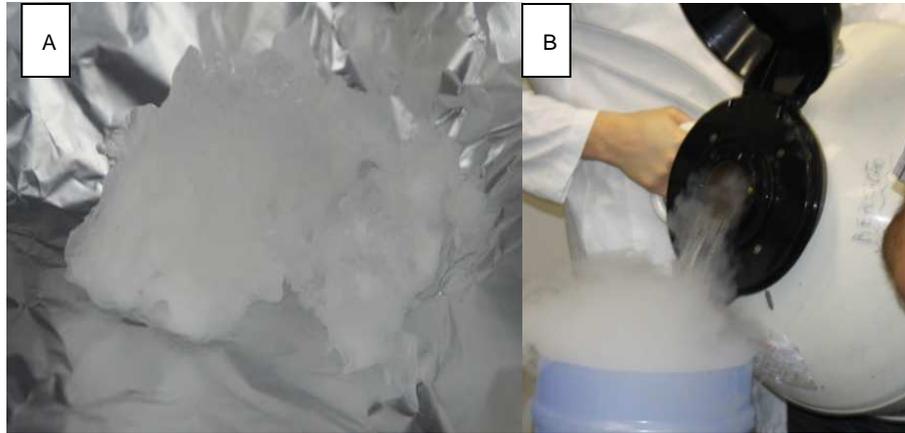


Figura 4.6 A) hidrato de metano sendo guardado envolto em papel alumínio; B) preenchimento do recipiente com nitrogênio líquido.

Posteriormente ao preparo e armazenamento dos HG, era feita a preparação da amostra para a caracterização através do difratômetro de raios-X, amostras para análise em Cromatografia a gás e Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de massa de razão isotópica que serão detalhadas a seguir.

## 4.2. Caracterização dos Hidratos de Gás

### 4.2.1. Difractometria de raios-X

Apesar de existirem vários métodos que podem revelar estruturas de hidratos de gás, o método utilizado neste trabalho para a detecção estrutural foi o de cristalografia de raios-X ou difração de raios-X. A difração de raios-X será usada para verificar a ocorrência da estrutura SI presente nos hidratos formados a partir de metano. Os sinais identificados serão comparados aos padrões disponíveis gerados a partir de análises da literatura.

As análises foram realizadas em difratômetro Bruker D8 Advance, com tubo de cobre e operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura do 2Theta de 5° a 55°, passo de 0,015 e tempo de conta gem de 0,3 s. Para evitar a

dissociação dos hidratos, câmara de resfriamento Anton Paar, que alcança  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , foi acoplada ao difratômetro para realizar as análises e trabalhou em  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para identificação e interpretação dos difratogramas foi utilizado o software EVA 1.2, com banco de dados ICDD 2010. A definição de cada fase mineral, como constituinte principal, ou traço, foi obtida pela comparação das intensidades das suas reflexões.

Por intermédio das informações que podem ser obtidas através da cristalografia dos cristais, é possível identificar a estrutura do hidrato formado. As amostras de hidratos de gás foram analisadas através no equipamento D8 Advanced – Bruker, como pode ser visto na Figura 4.7.



Figura 4.7 Difratômetro de raios-X D8 advanced.

A análise por difratometria de raios-X (DRX) de materiais cristalinos é realizada pelo método do pó (*powder diffraction*) (Kondo e cols., 2014), na qual, a amostra de hidrato de gás precisa ser macerada e depois inserida no porta amostras. Os hidratos de gás são instáveis em condições de temperatura e pressão ambiente, para evitar sua dissociação durante a maceração, todos os materiais utilizados (gral, pistilo, espátula) são previamente imersos em  $\text{N}_2$  líquido para seu resfriamento (Figura 4.8A). A amostra de hidrato de metano é colocada no gral resfriado, rapidamente macerada e depositada, com o auxílio de uma espátula, no porta-amostra resfriado do difratômetro de raios-X (Figura 4.8B).

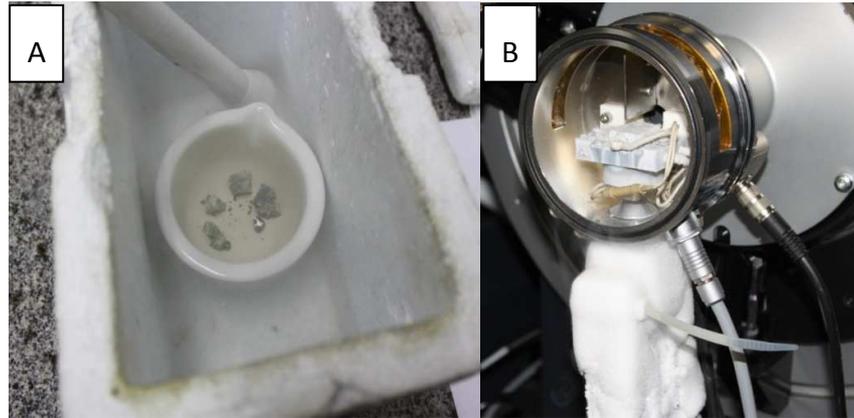


Figura 4.8 A) Hidratos de gás prontos para serem macerados em ambiente resfriado, gral e pistilo imersos em  $N_2$  líquido. B) Porta-amostra em câmara fria acoplada ao difratômetro.

#### 4.2.2. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi utilizada para comprovar a presença do gás. Esta técnica de caracterização não determina a estrutura do hidrato de gás, porém, é uma técnica que comprova a existência de gás metano no material analisado. Após ter formado o hidrato, este passará pela análise em um cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2014 Gas Chromatograph, como pode ser observado na Figura 4.9 para validar o gás presente na amostra.



Figura 4.9 Cromatógrafo à Gás CG Shimadzu 2014.

A análise foi realizada através de injeções de padrões conhecidos e certificados com diferentes concentrações, gerando uma curva de calibração para a quantificação de uma amostra com concentração desconhecida. O tempo de

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

Para efetuar a análise no cromatógrafo, o hidrato de gás é coletado do reator e armazenado em vial de vidro devidamente lacrado e com o passar do tempo é exposto a condição de temperatura ambiente para começar a dissociar-se. O gás que permanece no “*head space*” é então analisado no CG. A Figura 4.10, exemplifica como ocorre a técnica de “*head space*”.

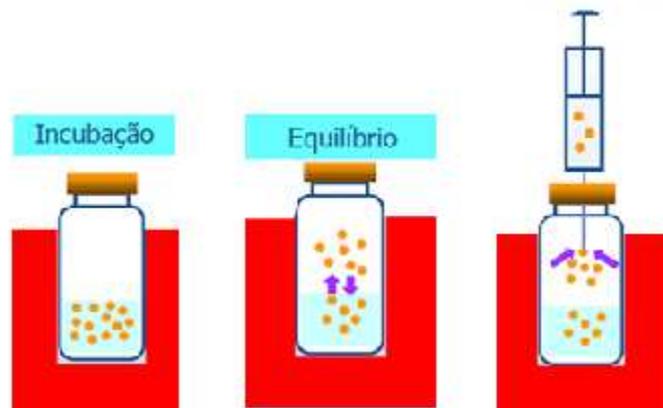


Figura 4.10 Esquema da técnica de “*head space*”.

#### 4.2.1. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa de razão isotópica (GC-IR-MS)

Esta técnica pode ser utilizada para identificar as razões relativas de carbono 13 e carbono 12 de uma dada substância, é uma análise qualitativa que infere a formação do hidrato, pela modificação isotópica do carbono presente na molécula do metano. A primeira etapa desta técnica analítica é a separação dos componentes através de uma coluna cromatográfica. Em seguida, os compostos passam por um reator de combustão, onde os produtos gasosos são  $\text{CO}_2$  e água. A água é removida e o  $\text{CO}_2$  é direcionado para o detector. A quantidade de  $\text{CO}_2$  contendo Carbono 13 (peso molecular total de 45) pode ser comparada com a quantidade de  $\text{CO}_2$  que contém o mais comum de Carbono 12 (peso molecular total de 44).

Depois de formado o hidrato ele foi armazenado em vial de vidro e devidamente vedado com tampa de borracha e lacrado com metal. O hidrato contido no interior do vial foi mantido o em temperatura ambiente para ocorrer a dissociação do gás, o gás dissociado permanecerá no “head space” e por fim analisado no GC-IR-MS, ilustrado na Figura 4.11.



Figura 4.11 GC-IR-MS para análise de fracionamento isotópico.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Resultados de Difractometria de Raios-X

Na realização da difração de raios-X foi possível observar os picos de estruturas de gelo Ih e hidratos de metano estrutura tipo sl, em todas as amostras analisadas. Os difratogramas para algumas amostras serão apresentados a seguir e os demais difratogramas estarão inseridos nos anexos.

Os padrões dos picos referentes à estrutura de metano sl estão apresentados em vermelho e os padrões dos picos referentes a estrutura de gelo ih, estão representados em azul para todos os difratogramas que serão expostos neste trabalho, o difratograma obtido está expresso em preto.

No difratograma do experimento 1 apresentado na Figura 5.1, apresenta picos de hidrato de metano e gelo Ih. As reflexões em  $2\theta$  26, 41, 44, 47, 51 e 52 (pdf 01-073-3499 CH<sub>4</sub> (8); H<sub>2</sub>O (46) methane hydrate) mostram-se bastante intensas e são referentes ao hidrato de metano. As reflexões referentes ao gelo ih, estão em  $2\theta$  22, 24, 33, 40, 43 (pdf 01-074-1871 H<sub>2</sub>O, ice ih). De acordo com o padrão do banco de dados do software EVA.



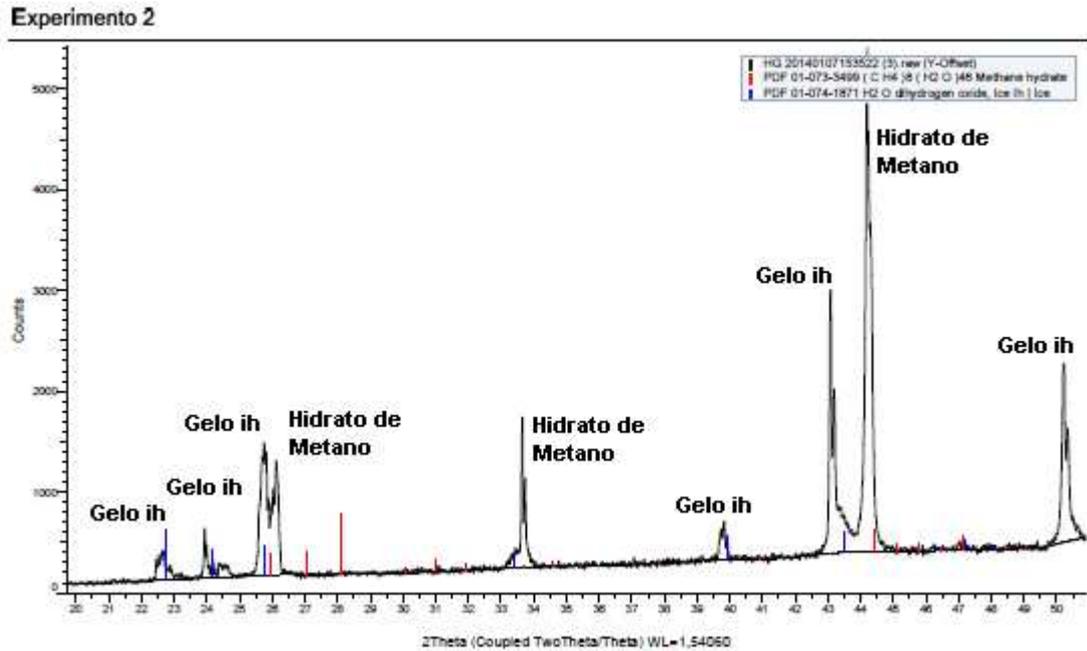


Figura 5.2. Perfil do difratograma de raios-X da amostra de hidratos de gás do Experimento 2.

No difratograma do experimento 6 apresentado na Figura 5.3, os picos em  $2\theta$  26, 44 e 52 são referentes ao hidrato de metano e estão com contagem bastante alta. As reflexões referentes ao gelo Ih, estão em  $2\theta$  22, 24, 33, 40, 43. De acordo com o padrão do banco de dados do software EVA.

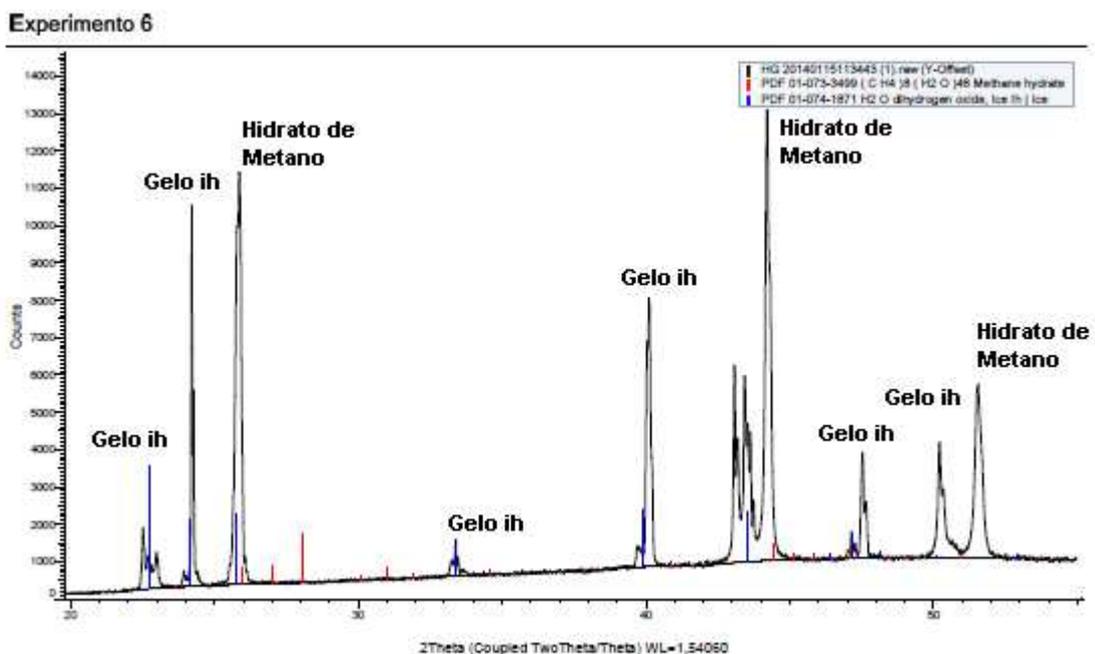


Figura 5.3 Perfil do difratograma de raios-X da amostra de hidratos de gás do Experimento 6.

No difratograma do experimento 8 apresentado na Figura 5.4, os picos do gelo mostram-se mais evidentes, localizados em  $2\theta$  22, 24, 33, 40 com contagem bastante alta. As reflexões referentes ao hidrato de metano estão presentes em reflexões com menor intensidade, estão em  $2\theta$  26, 31, 44 e 52. Muitas vezes não foi possível realizar a pulverização completa do hidrato, para a análise de DRX, interferindo na análise. Outro fato que interferiu nos resultados foi o tempo de maceração que necessitava ser o menor possível, pois, ocorreria à condensação da água presente no ambiente sobre a amostra, além da dissociação do hidrato.

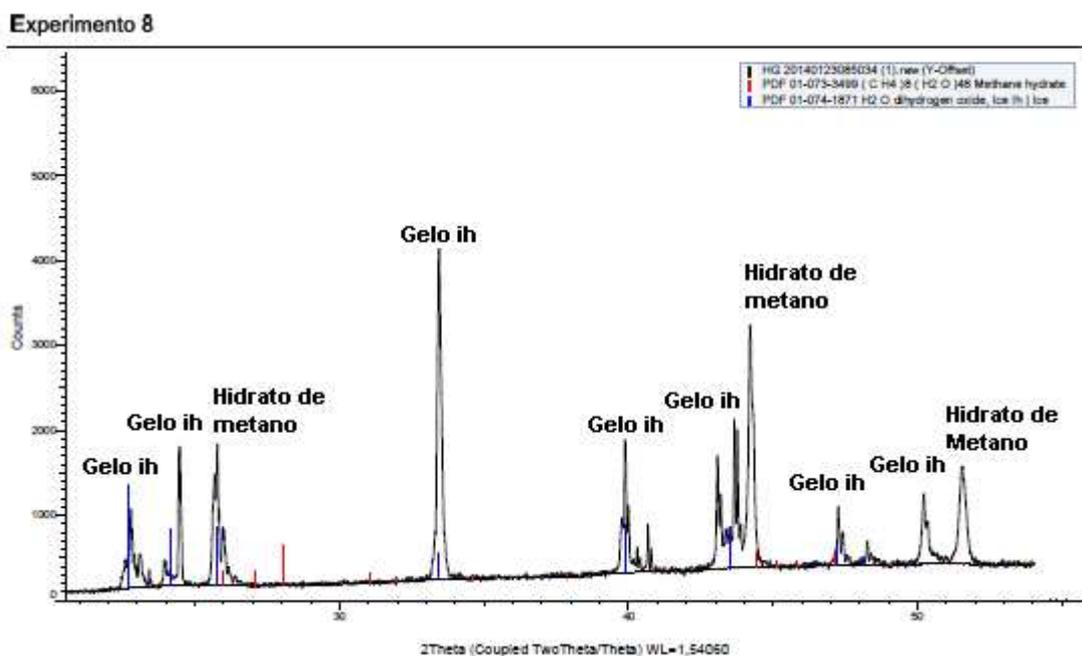


Figura 5.4 Perfil do difratograma de raios-X da amostra de hidratos de gás do Experimento 8.

O difratograma do Experimento 8, esta de acordo, com os dados da pesquisa de Haschikubo (2010) que sugere uma diminuição da intensidade dos picos de hidrato de metano com o aumento da temperatura, pelo fato de que ocorre a dissociação do HG e simultaneamente há um aumento nos picos referentes ao gelo Ih.

No difratograma do experimento 11 apresentado na Figura 5.5, apresenta picos de hidrato de metano e gelo Ih. As reflexões em  $2\theta$  26 (pico bastante intenso), 34, 44 (pdf 01-073-3499 CH<sub>4</sub> (8); H<sub>2</sub>O (46) methane hydrate) mostram-se bastante intensas e são referentes ao hidrato de metano. As reflexões referentes ao gelo Ih,

estão em  $2\theta$  22, 24, 33, 40, 43 (pdf 01-074-1871 H<sub>2</sub>O, ice ih). De acordo com o padrão do banco de dados do software EVA.

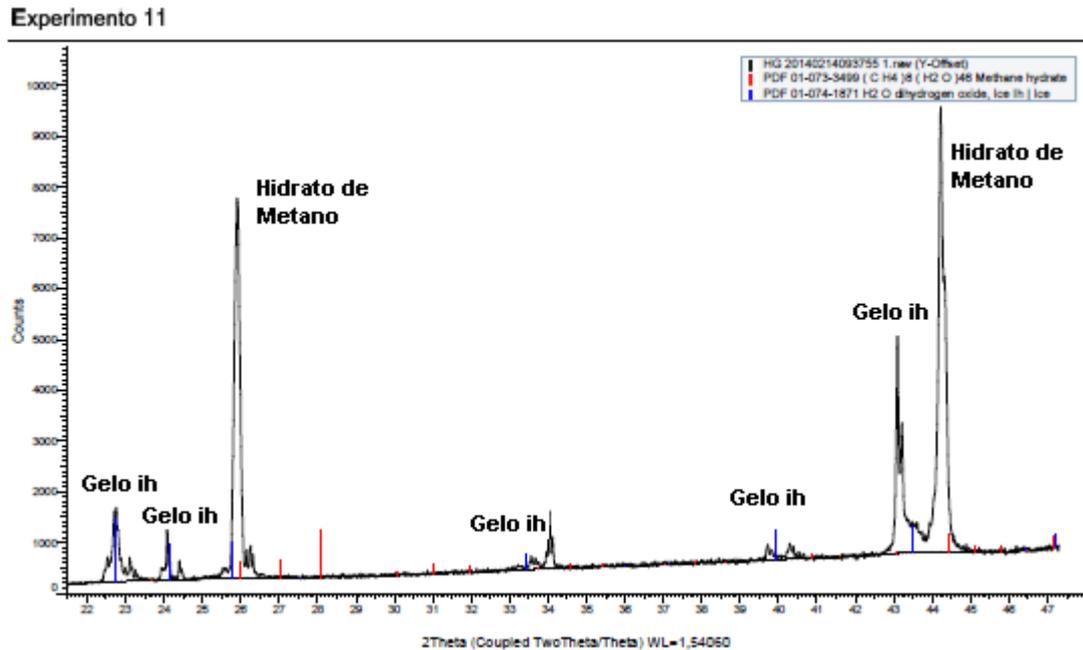


Figura 5.5 Perfil do difratograma de raios-X da amostra de hidratos de gás do Experimento 11.

No experimento 11, bem como nos experimentos realizados por Kida e cols. (2014) a reflexão nos picos 26 e 34 são muito específicas de hidratos de estrutura I. E os picos de gelo são expressos nas posições 23, 24 e 43.

A impossibilidade de obter hidrato em pó, pode inferir no aparecimento de algumas somente picos referentes a algumas posições de reflexão dos planos cristalográficos, contudo estes são suficientes para reconhecer a presença de hidratos de gás nas amostras. Pois quando se trabalha apenas com água e gás metano, os picos que surgem, remetem apenas a esses dois materiais.

Ao macerar os hidratos para serem pulverizados e analisados no difratômetro, parte do gás é perdida. Inclui-se aí também o tempo para a maceração, pois mesmo imerso em nitrogênio líquido, se exposto às condições de pressão e temperatura ambientes por muito tempo, o hidrato é dissociado e o gás pode ser liberado evidenciando preferencialmente as posições de reflexão do gelo.

Por ser uma promissora fonte energética e com estudo detalhados recentes, o banco de dados e a bibliografia sobre sua estrutura cristalina são bastante escassos,

apresentando apenas duas referências no banco de dados, porém os dados da literatura são compatíveis com os resultados apresentados neste trabalho.

## 5.2. Resultados de Cromatografia à Gás

Nos resultados da cromatografia gasosa foi evidenciada a presença de  $\text{CH}_4$  em todos os experimentos analisados. Portanto, o material retirado do reator não era apenas gelo. Como pode ser observado nos cromatogramas de hidratos de gás abaixo (Figuras 5.6, 5.7 e 5.8), os demais cromatogramas estarão inseridos nos anexos.

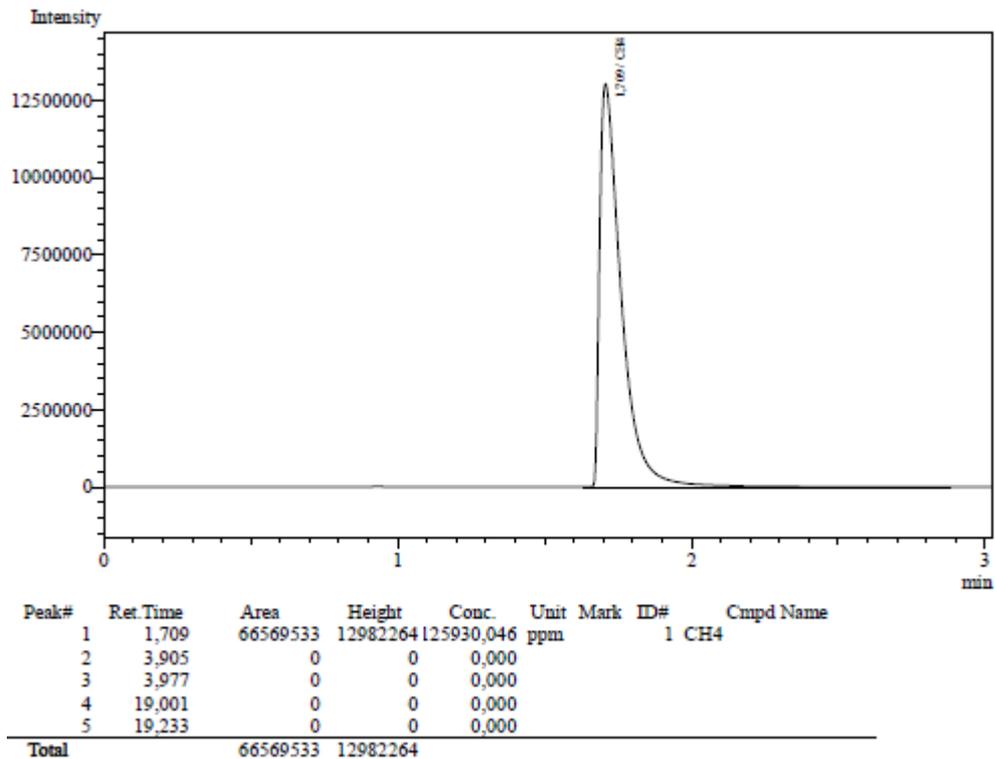


Figura 5.6 Perfil do cromatograma da amostra de HG do Experimento 1.

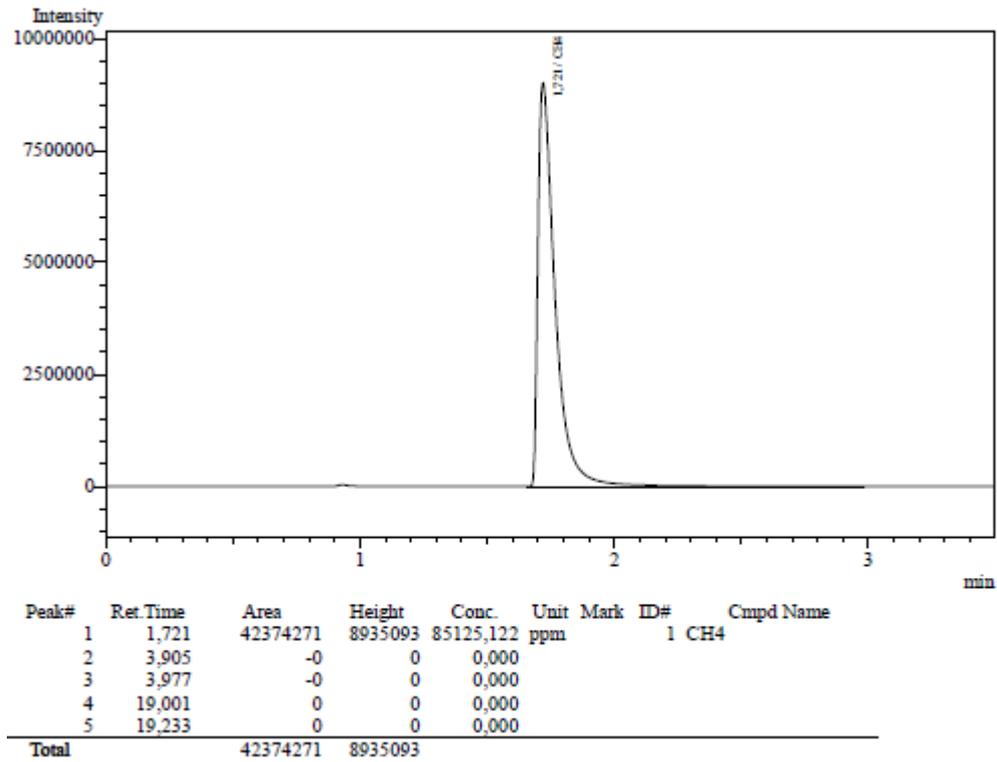


Figura 5.7 Perfil do cromatograma da amostra de HG do Experimento 10.

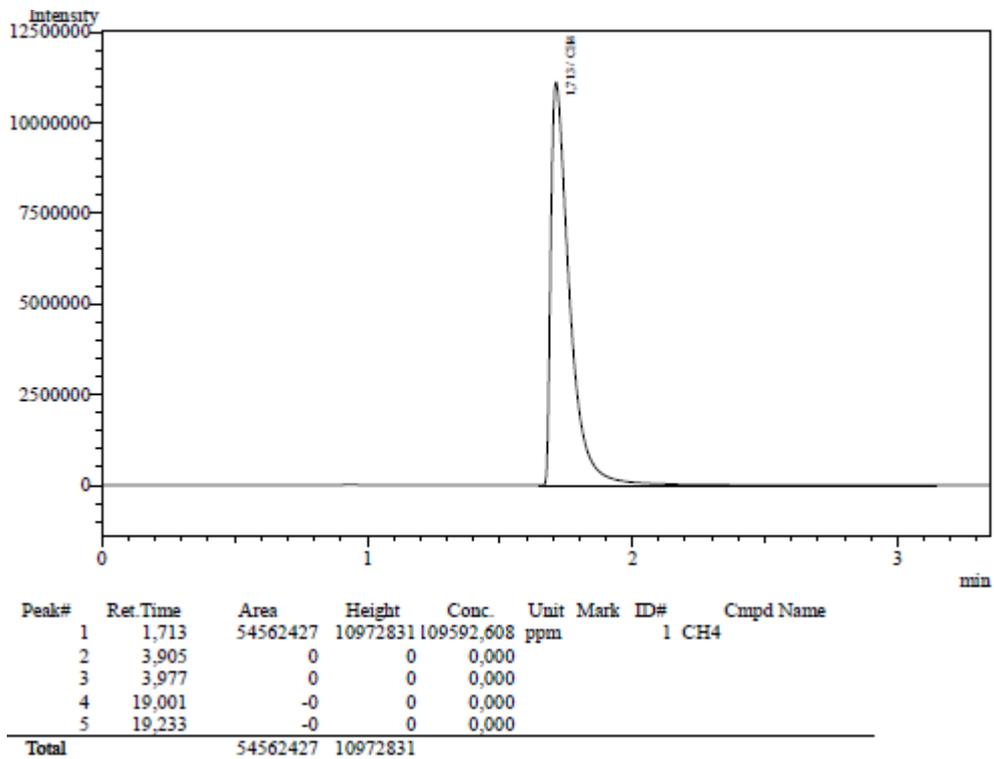


Figura 5.8 Perfil do cromatograma da amostra de HG do Experimento 11.

### 5.3. Resultados de análise em GC-IR-MS

Observou-se nas análises realizadas neste trabalho que ocorre fracionamento do  $\delta^{13}\text{C}$  durante o processo de formação do hidrato de metano, ou seja, um enriquecimento do isótopo da molécula de metano, como também observado no trabalho de Hachikiko e cols. (2007). A intenção deste trabalho é de provar a formação do hidrato e não a origem do gás formador.

A Figura 5.9 mostra o fracionamento isotópico ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de dois experimentos em relação ao padrão de metano, com uma pureza de 99,995% (Air liquid) o qual apresenta valor de  $\delta^{13}\text{C}$   $-38,915 \pm 0,08$  ‰. Pode-se verificar que com a formação do hidrato, ocorreu o enriquecimento do  $\delta^{13}\text{C}$  para os dois experimentos realizados. Para o Experimento 11, o enriquecimento do  $\delta^{13}\text{C}$  foi de  $-38,5 \pm 0,20$  ‰ e para o experimento 15 o enriquecimento do  $\delta^{13}\text{C}$  foi de  $-38,10 \pm 0,18$  ‰.

O fracionamento do carbono presente na molécula do metano infere de forma qualitativa que ocorreu a formação do hidrato de gás. O valor para o fracionamento do  $\delta^{13}\text{C}$  é inferior ao fracionamento do oxigênio, elemento bastante investigado quando se trata de hidratos de gás, porém, ele existe e é uma prova irrefutável de mudança do valor isotópico.

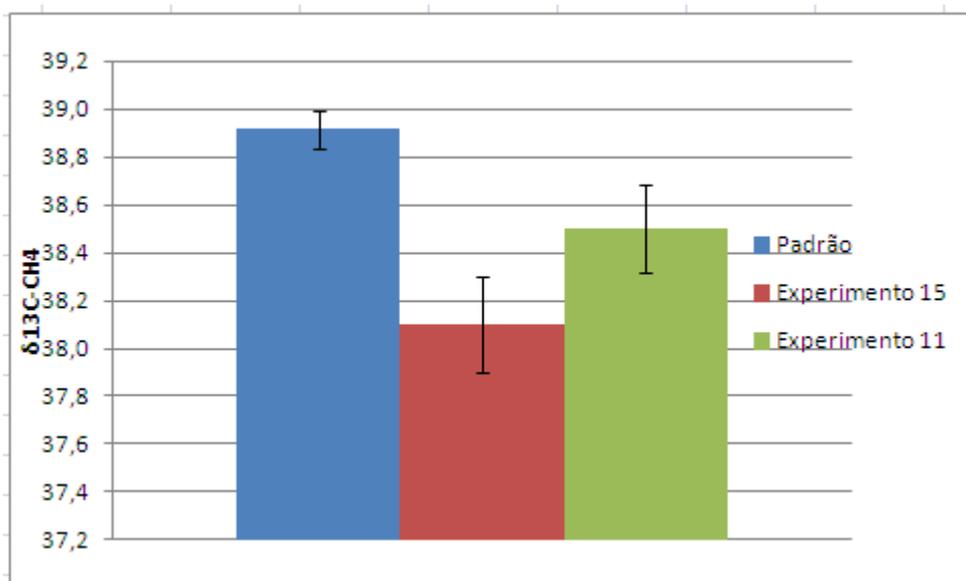


Figura 5.9 Fracionamento do  $\delta^{13}\text{C}$  durante o processo de formação do hidrato de metano.

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho foi capaz de simular as condições naturais da formação de hidratos de metano em um laboratório. A Planta Piloto para síntese de hidratos mostrou-se ser um aparato excelente para o processo de formação de HG. Conseguiu-se criar uma metodologia experimental para a formação de hidratos, sendo este o primeiro trabalho realizado no país em relação a síntese de hidratos na Planta piloto.

As técnicas de caracterização mostraram evidências irrefutáveis da formação do hidrato de metano. Obteve-se conversão da solução (formada por água de Milli-Q e gás metano ou solução salina e gás metano) para bloco de hidrato de gás. Confirmadas por meio dos difratogramas de raios-X, os quais, 100% apresentaram picos referentes à estrutura SI de hidratos, variando apenas a intensidade das reflexões, conforme o banco de dados e referências da literatura. Na análise de cromatografia a gás, pode-se obter mais um indicativo da formação de hidrato de gás, pois em cada amostra analisada, foi detectada a presença de metano.

Além disso, o estudo do fracionamento isotópico da molécula de metano provou que ocorreu uma modificação no  $\delta^{13}\text{C}$ . No hidrato formado, verificou-se o enriquecimento do isótopo da molécula de metano em relação ao padrão, confirmando a formação do hidrato, sendo esta uma evidência qualitativa da formação do hidrato de metano.

Em relação às condições de pressão e temperatura trabalhadas, não houve diferenciação nas soluções (Milli-Q e solução salina) e pode-se verificar que houve a formação de hidrato nas duas situações.

A disponibilidade de dados sobre a formação, possivelmente ajudará no desenvolvimento de um método para extrair o metano a partir deste vasto recurso.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar reações de síntese de hidratos com outros hidrocarbonetos, ocorrendo à formação a partir de um gás e de misturas gasosas;
- Realizar reações de síntese de hidratos trabalhando com argilominerais;
- Verificar por meio de análises de DRX, a diferença na estrutura do hidrato, dependendo do gás e das condições de temperatura e pressão utilizadas na formação;
- Verificar os efeitos da pressão, salinidade e taxa de formação no processo de fracionamento isotópico existente na formação de hidrato.
- Verificar o fracionamento isotópico de deutério em todas as reações de síntese.
- Verificar o fracionamento isotópico do oxigênio em todas as reações de síntese.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAY, H. **Kinetics of gas hydrate nucleation and growth**. 2011. 126p. Pós Doutorado. Faculdade de Ciências e Tecnologia Departamento de Engenharia de Petróleo, University of Stavanger, Noruega.

ARCHER, D. Methane hydrate stability and anthropogenic climate change. **Biogeosciences**, v. 4, p. 521-544, 2007.

BAPTISTA, J. M. M. **Análise da formação de Hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos**. Curitiba. 2007. Monografia do Projeto Final de Curso, UTFPR, Brasil.

BEAUCHAMP, B. Natural gas hydrates: myths facts and issues. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 336, p. 751-765, 2004.

BISHNOI P. R.; Natarajan V. Formation and decomposition of gas hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, p. 168-177, 1996.

BROOKS, J. M.; Jeffrey, A. W.; McDonald, T. J.; Pflaum, R. C.; Kvenvolden, K. A. Geochemistry of hydrate gas and water from site 570, Deep sea drilling project leg 84. **Geochemistry of hydrate gas and water**. p. 699 – 703, 1983.

CHAPLIN, M. Diagrama de fases da água. Disponível em <http://www1.lsbu.ac.uk/water/phase.html>. Acesso em 27 de fevereiro, 2014.

CHAPMAN, W. L.; Walsh J. E. Recent variations of sea ice and air temperature in high latitudes. **Bull. Amer. Meteor. Soc.**, v. 74, p. 33-47, 1993.

CHAZALLON, B.; Kuhs, W. S. In situ structural properties of N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, and air clathrates by neutron diffraction. **J. Chem. Phys.**, v. 117, p. 308-320, 2002.

CHEN, T. S. **A Molecular Dynamics Study of the Stability of Small Renucleation Water Clusters**. Rolla. 1980. Tese de Doutorado, University Missouri-Rolla, Estados Unidos da América

CICERONE, R. J.; Oremaland, R. S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 2, p. 299-327, 1988.

CLENNELL, M. B. Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. **Brasilian Journal of Geophysics**, v. 18, p. 397-409, 2001.

COTTRELL, T. L. **The Strengths of Chemical Bonds**. Butterworths, London, 1958.

DEATON, W. M.; Frost, E. M. **Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipe Lines**. 1946. 101p. Monograph, *Bureau of Mines*, Estados Unidos da América.

ENGLEZOS, P.; Kalogerkis, N.; Dholabhai, P. D.; Bishnoi, P. R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. **Chemical Engineering Science**, v. 42, p. 2647-2658, 1987.

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

FORSDYKE, I. N. Flow Assurance in Multiphase Environments. In: **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, 1997, Houston.

Gama Gases. Disponível em:  
<[http://www.gamagases.com.br/propriedades\\_metano.htm](http://www.gamagases.com.br/propriedades_metano.htm)>. Acesso em: 06 de outubro 2014.

GUGGENHEIM, S.; Koster Von Groos, A. F. New gas-hydrate phase: Synthesis and stability of clay–methane hydrate intercalate. **Geological Society of America**, v. 31, p. 653-656, 2003.

GUNDMUNDSSON, J. S.; Parlaktura, M.; Khokhar, A. A. Storage of natural gas as frozen hydrate. In: **SPE 67<sup>th</sup> Annual Technical Conference & Exhibition**: 1992, Washington DC. SPE paper, 24924, 1992, p. 4-7.

GUO, G-J.; Cage adsorption hypothesis on hydrate nucleation mechanisms. In: **Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates**: 2011, Edinburgo.

HACHIKUBO, A.; Kosaka, T.; Kida, M.; Krylov, A.; Sakagami, H.; Minami, H.; Takahashi, N.; Shoji, H. Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases. **Geophysical Research Letters**, v. 34, p. 1-5, 2007.

HACHIKUBO, A.; Ozeki, T.; Kosaka, T.; Sakagami, H.; Minami, H.; Nunokawa, Y.; Takahashi, N.; Shoji, H.; Kida, M.; Krylov, A.; Khlystov, O.; Zenskaya, T.; Manakov, A.; Kalmychkov, G.; Poort, J. In: **Proceedings of the 6<sup>th</sup> international Conference on gas hydrates (ICGH 2008)**: 2008, Vancouver. Isotopic fractionation of guest gas at the formation of methane and ethane hydrates. (Anais ou Proceedings ou Resumos). Vancouver, British Columbia, Canada: julho 6-10, 2008.

HACHIKUBO, A.; Takeya, S.; Chuvilin, E.; Istomin, V. Calorimetric and Powder X-ray diffraction studies on dissociation of methane hydrate in porous media. **Physics and Chemistry of Ice 2010**, p.197-202, 2010,

HACHIKUBO, A.; Takeya, S.; Chuvilin, E.; Istomin, V. Preservation phenomena of methane hydrate in pore spaces. **Phys. Chem. Chem. Phys**, v. 13, p. 17449-17452, 2011.

HAQ, B. U. Gas hydrates: greenhouse nightmare? Energy panacea or pipe dream? **Geological Society of America**, v. 8, p. 1-6, 1998.

HARDAGE, B. A.; Roberts, H. H. Gas hydrate in the Gulf of Mexico: What and where is the seismic target? **The Leading Edge**, v. 25, p. 566-571, 2006.

HESSE, R. Harrison, W. E. Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 55, p. 453- 4621981.

HIRAI, H. H.; Uchihara, Y.; Fujuhisa, H.; Sakashita, M.; Katoh, E.; Aoki, K.; Nagashima, K.; Yamamoto, Y.; Yagi, T. High pressure structures of methane hydrate observed up to 8 GPa at room temperature. **J. Chem. Phys.**, v. 115, p. 7066-7070, 2001.

HYNDMAN, R. D.; Davis, E. E. A mechanism for the formation of methane hydrate and sea floor bottom-simulating reflectors by vertical fluid expulsion. **J. Geo. Res.**, v. 97, p. 7025-7048, 1992.

HYNDMAN, R. D.; Spence, G. D.; Chapman, R.; Riedel, M.; Edwards, R. N. In: **Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection, Geophysical Monographs**. Geophysical studies of marine gas hydrate in northern Cascadia. 2001, v. 124, p. 273-296.

KAMATH, V. A. **Study of heat transfer characteristics during dissociation of gas hydrate in porous media**. Pittsburgh. 1984. Ph.D. Dissertation, University of Pittsburgh, Estados Unidos da América.

KIDA, M.; Khlystov, O.; Zemskaya, T.; Takahashi, N.; Minami, H.; Sakagami, H.; Krylov, A.; Hachikubo, A.; Yamashita, S.; Shoji, H.; Poort, J.; Naudts, L. Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin. **Geophysical Research Letters**, v. 33, p. 1-4, 2006.

KIDA, M.; Watanabe, M.; Jin, Y.; Nagao, J. Pressurization effects on methane hydrate dissociation. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 53, 2014.

KONDO, W.; Ohtsuka, K.; Ohmura, R.; Takeya, S.; Mori, Y. H. Clathrate-hydrate formation from a hydrocarbon gas mixture: Compositional evolution of formed hydrate during an isobaric semi-batch hydrate-forming operation. **Applied Energy**, v. 113, p. 864-871, 2014.

KUMAR, P.; Das, H. C.; Anbazhagan, K.; Lu, H.; Ripmeester, J. Structural Characterization of natural gas hydrates in core samples from offshore india. **Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates**, 2008, Vancouver.

KVENVOLDEN K. A.; Ginsburg, G. D.; Soloviev, V. A. Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates. **Geo-Marine Letters**, v. 13, p. 32-40, 1993.

KVENVOLDEN, K. A. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. **Organic Geochemistry**, v. 23, p. 997-1008, 1995.

KVENVOLDEN, K. A. A primer on the geological occurrence of gas hydrate. **Geological Society of London**, v. 137, p. 9-30, 1998.

KVENVOLDEN, K. A. In: **Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Enviroments**. Natural gas hydrate: background and history of discovery. Holanda, 2000, v. 5, p. 9-16.

KVENVOLDEN, K. A.; Lorenson, T. In: **Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Dynamics**. The global occurrence of natural gas hydrate, v. 124, p. 3-18, 2001.

LASHOF, D. A.; Ahuja, D. R. Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. **Nature**, v. 344, p. 529-531, 1990.

LEKVA, K.; Bishnoi, R. Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, p. 297-309, 1997.

LI, Y.; Song, Y.; Liu, W.; Yu, F. Experimental Research on the Mechanical Properties of Methane Hydrate-Ice Mixtures. **Energies**, v. 5, p. 181-192, 2012.

LONG, J., **Gas Hydrate Formation Mechanism and Its Kinetic Inhibition**. Colorado. 1994. Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Estados Unidos da América.

LU, H.; Kawasaki T.; Ukita, T.; Moudrakovski, I.; Fujii, T.; Noguchi, S.; Shimada, T.; Nakamizu, M.; Ripmeester, J.; Ratcliffe, C. Particle size effect on the saturation of methane hydrate in sediments e Constrained from experimental results. **Marine and Petroleum Geology**, v. 28, p. 1801-1805, 2011.

LU, H.; Matsumoto, R. Preliminary experimental results of the stable P-T conditions of methane hydrate in a nanofossil-rich claystone column. **Geochemical Journal**, v. 36, p. 21-30, 2002.

LUZI, M.; Girod. M.; Naumann, R.; Schicks, J. M.; Erzinger, J. A high-pressure cell for kinetic studies on gas hydrates by powder X-ray diffraction. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 81, p. 1-6, 2010.

MAEKAWA, T.; IMAI, N. In **Annals new york academy of sciences**. 2004, Nova Iorque. Hydrogen and Oxygen Isotope Fractionation in Water during Gas Hydrate Formation, 2004.

MAKOGON, Y. F. **Hydrates of natural gases**. PennWell books, Tulsa, Oklahoma, 1974 237p. (1981 em ingles).

MAKOGON, Y. F. **Hydrates of Hydrocarbons**. 1ª ed. PennWell books, Tulsa, 1997. 482p.

MAKOGON, Y. F, Holditch, S. A. and Makogon, T. Y. Natural gas hydrates – A potential energy source for the 21<sup>st</sup> century. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 56, p. 14-31, 2007.

MAKOGON, Y. F. Natural gas hydrate- A promising source of energy. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 2, p. 49-59, 2010.

MASLIN, M.; Owen, M.; Betts, R.; Day, S.; Jones, T. D., and Ridgwell, A. Gas hydrates: past and future geohazard? **Philosophical Transactions of the Royal Society**. v. 368, p. 2369-2393, 2010.

MATSUMOTO, R.; Borowski, W. S. Gas hydrate estimates from newly determined oxygen isotopic fractionation ( $\sigma_{gh-iv}$ ) and  $\delta^{18}O$  anomalies of the interstitial waters: leg 164, blake ridge. **Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results**, v. 64, p. 59-66, 2000.

MEI, D. H.; Liao, J.; Yang, J. T.; Guo, T. M. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane+nitrogen gas mixtures in the presence of aqueous electrolyte solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 4342-4347, 1996.

MILKOV, A. V. Sassen, R.; Novikova, I.; Mikhailov, E. Gas hydrate at minimum stability water depths in the Gulf of Mexico: significance to Geohazard assessment. **Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions**, v. 50, p. 217-224, 2000.

MILLERO, F. J. **Chemical Oceanography**. 3<sup>a</sup> ed. Taylor e Francis Group, 2006. 505p.

MORIDIS, G.J.; Kowalski, M. B.; Pruess, K. In: **User's Manual: a code for the simulation of system behavior hydrate- bearing geologic media**. Berkeley, 2012, p. 9-58.

MULLIN, J.W., **Crystallization**. Oxford, U.K. 3<sup>rd</sup> Edition, Butterworth-Heinmann, 1993.

PANCHUK, K. Sedimentary response to Paleocene-Eocene Thermal Maximum carbon release: A model-data comparison. **Geology**, v.36, p. 315–318, 2008.

QUEIROZ, E. C.; Duca C.; Venturini Filho, W. G.; Silva, E. T.; Nojimoto, T. Determinação da razão isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  em bebidas comerciais a base de laranja. **Cienc. agrotec.** vol. 33, p. 1085-1094, 2009.

RICE, D. D.; Claypool, G. E., Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 65, p. 5-25, 1981.

RIEDEL, M., Willoughby, E. C.; Chopra, S. **Geophysical Characterization of Gas Hydrate, Society of Exploration Geophysicists**, Oklahoma, U.S, 2010, 392p.

SAD, E. A. R.; Silveira, D. P. e Machado, M. A. P. Hidratos de gás Marinhos: A Mega Ocorrência da Bacia de Pelotas/Brasil. **5º Cong. Intern. Soc. Bras. Geofís.** 1997, v. 1.

SEMENOV, M. E.; Shitz, E. Yu.; Bondarev, E. A.; Rozhin, I. I.; Safronov, A. F. Methane hydrate synthesis under free convection conditions. In: **Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates**, 2011, Edinburgo.

SHU, J.; Chen, X.; Chou, I- M.; Yang, W.; Hemley R.; Mao, H-K. Structural stability of methane hydrate at high pressures. **Geoscience Frontiers**, v. 2, p. 93-100, 2011.

SLOAN, E. D. Gas hydrates: Review of physical/chemical properties. **Energy & Fuels**, v. 12, p. 191-196, 1998.

SLOAN, E. D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. **Nature**, v. 426, p. 353-362, 2003.

SLOAN, E. D.; Koh C. A. **Clathrate hydrates of natural gases**. 3ª ed., CRC Press 2007, p. 721.

SLOAN, E. D.; Koh, C. A.; Sum, A. K.; McMullen, M. D.; Shoup, G.; Ballard A. L.; Palermo, T. **Natural gas hydrate in flow assurance**. 1ª ed. Elsevier Inc, 2011, 213p.

STERN, L. A.; Kirby, S. H. Polycrystalline Methane Hydrate: Synthesis from Superheated Ice, and Low-Temperature Mechanical Properties. **Energy & Fuels**, v. 12, p. 201-211, 1998.

STERN, L. A.; Kirby, S. H.; Durham, W. B.; Circone, S.; Waite, K. W. F. In: **Natural Gas Hydrate, in Oceanic and Permafrost Environments**. Laboratory Synthesis of Pure Methane Hydrate Suitable for Measurement of Physical Properties and Decomposition Behavior. 2000, v. 5, p. 323-336.

SUBRAMANIAN, S.; Kini, R. A.; Dec, S. F.; Sloan, E. D. Evidence of Structure II Hydrate Formation from Methane + Ethane Mixtures. **Chem. Eng. Sci.**, v. 55, p. 1981-1999, 2000.

SUM, A. K.; Burruss, R. C.; Sloan, E. D. Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy. **J. Phys. Chem.**, v. 101, p. 7371-7377, 1997.

TANAKA ,T.; Hirai, H.; Matsuoka, T.; Ohishi, Y.; Yagi, T.; Ohtake, M.; Yamamoto, Y.; Nakano, S.; Irifune, T. Phase changes of filled ice Ih methane hydrate under low temperature and high pressure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, p. 1-9, 2013.

UDACHIN, K. A.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. Single crystal diffraction studies of structure I, II and H hydrates: structure, cage occupancy and composition. **Journal of Supramolecular Chemistry**, v. 2, p. 405-408, 2002.

USGS Science For A Changing World, 2012. Disponível em <http://soundwaves.usgs.gov/2012/06/> acessado em 19/11/2012.

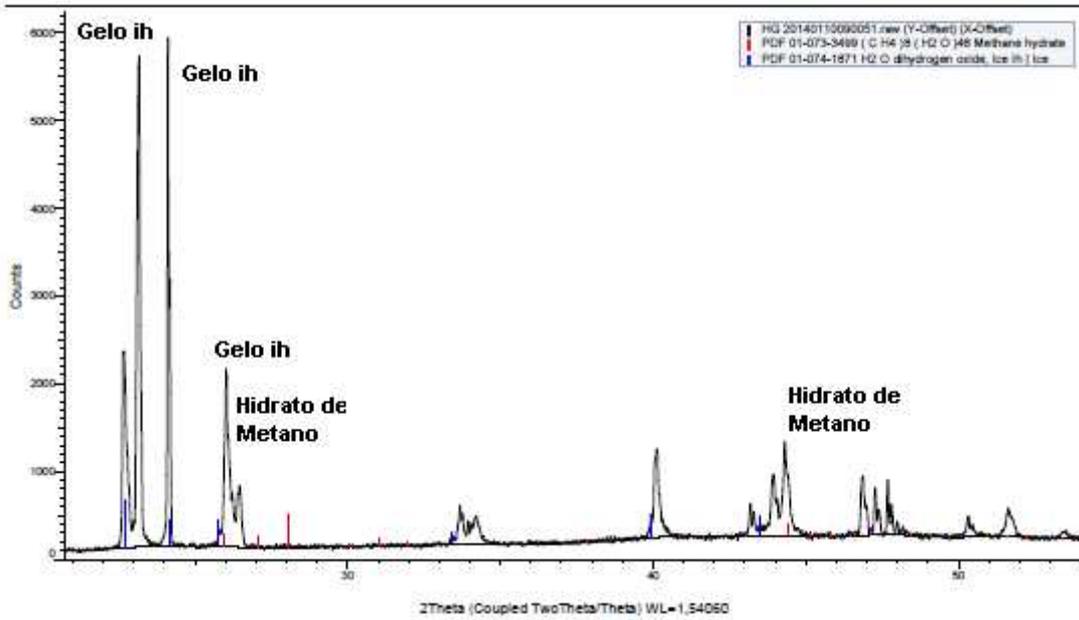
VAN DER WALLS, J. H.; Platteeuw, J. C. Clathrate hydrates. **Advances Chemical Physics**, v. 2, p. 1-57, 1959.

YANG, S. O.; Cho, S. H.; Lee, H.; Lee C. S. Measurement and prediction of phase equilibria for water + methane in hydrate forming conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, p. 53-63, 2001.

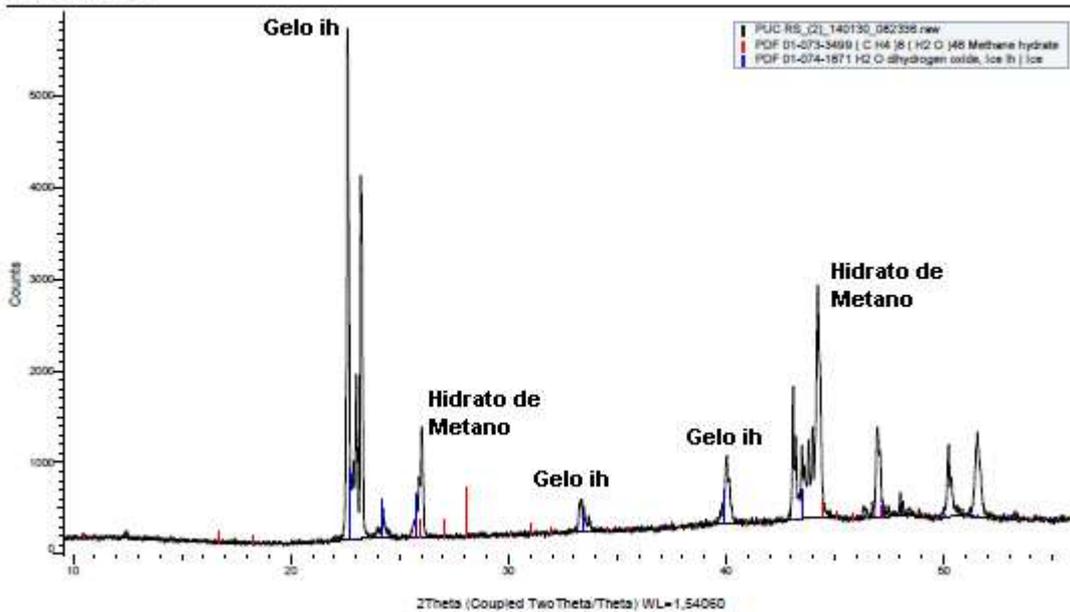
## ANEXOS

### Difratogramas dos experimentos

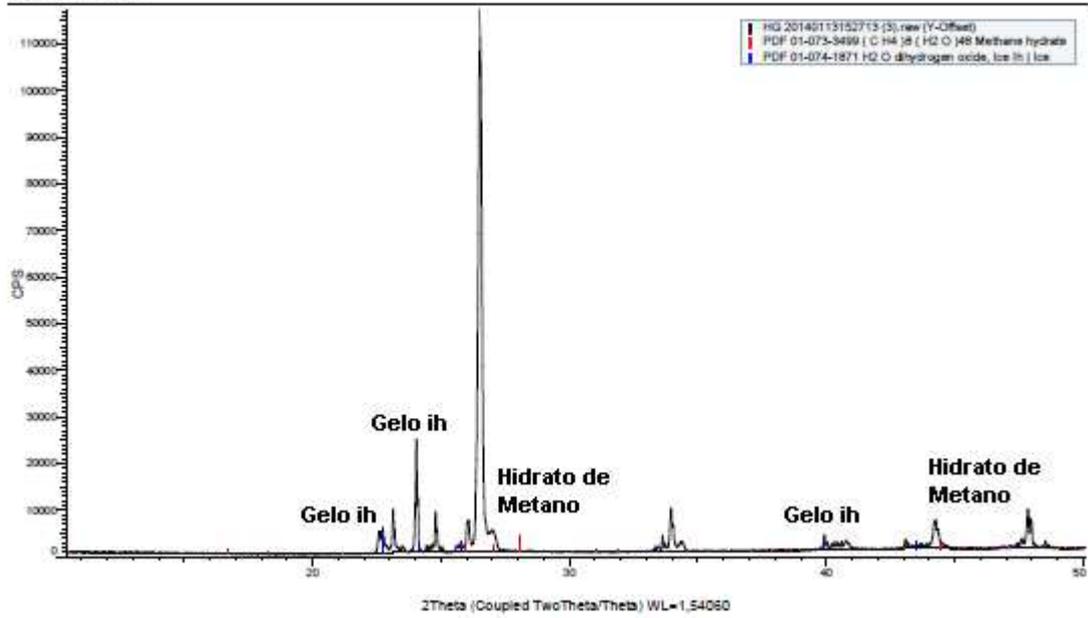
Experimento 3



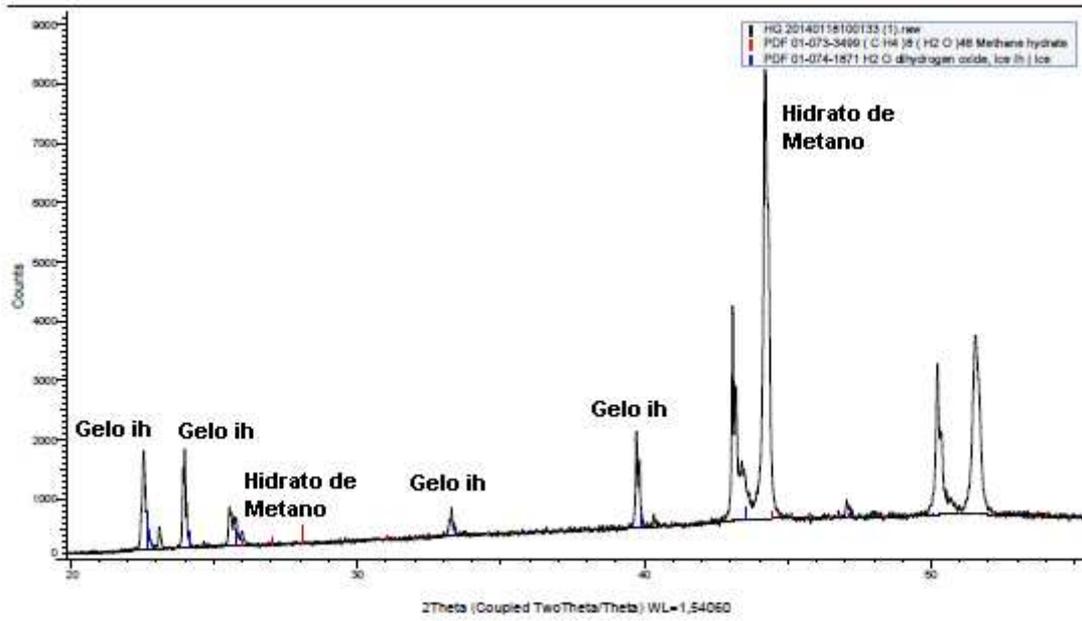
Experimento 4



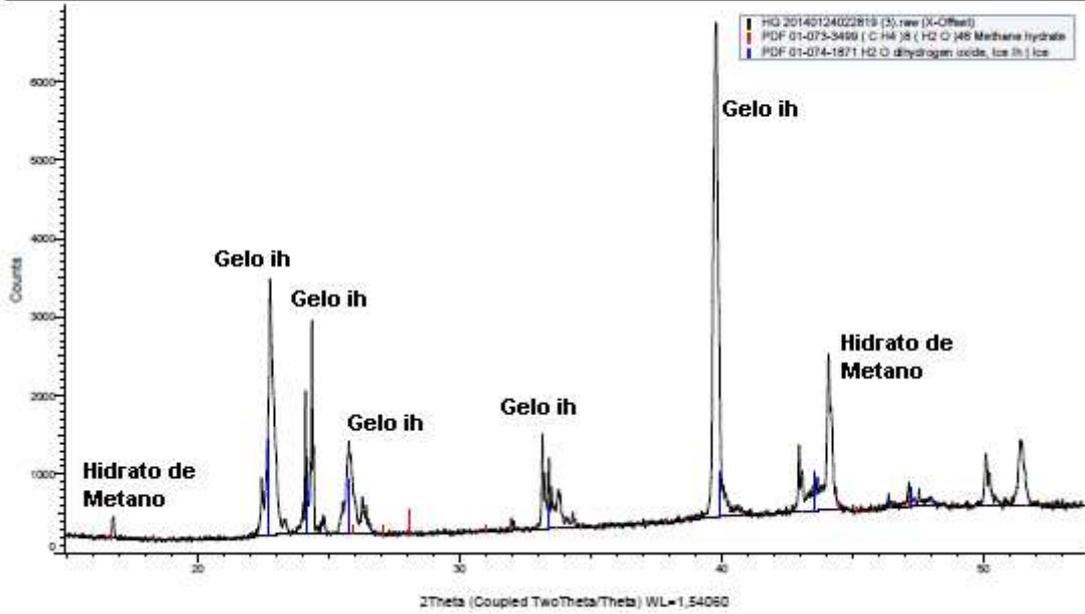
Experimento 5



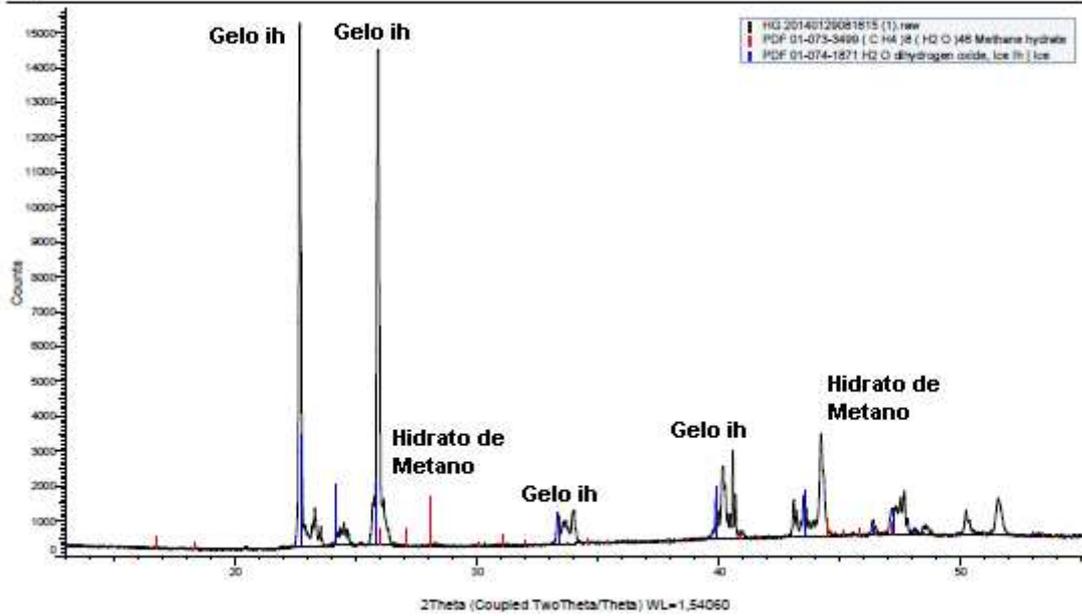
Experimento 7



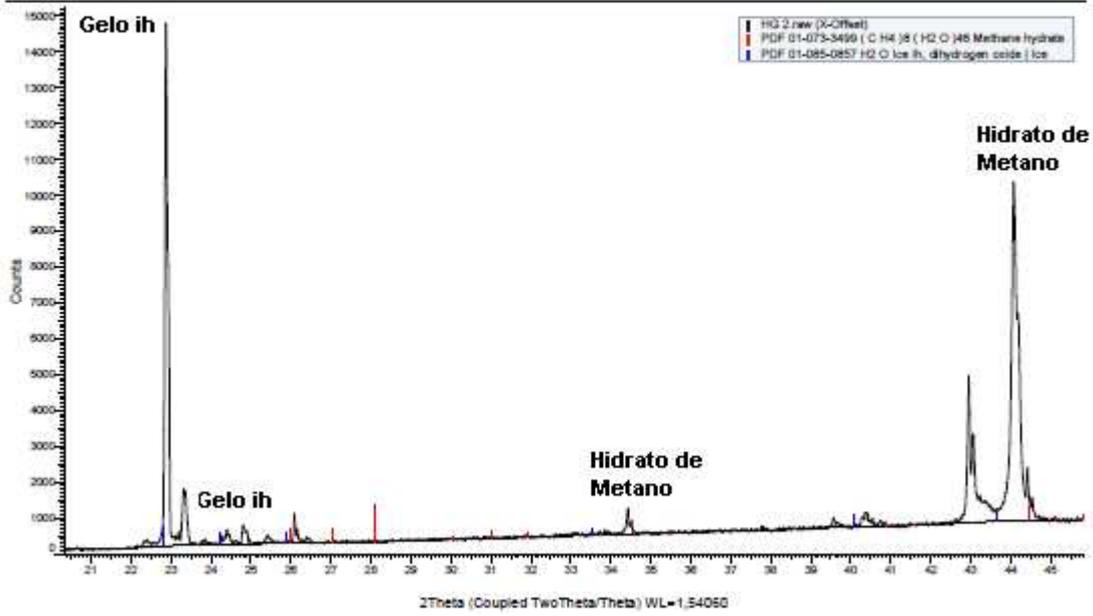
Experimento 9



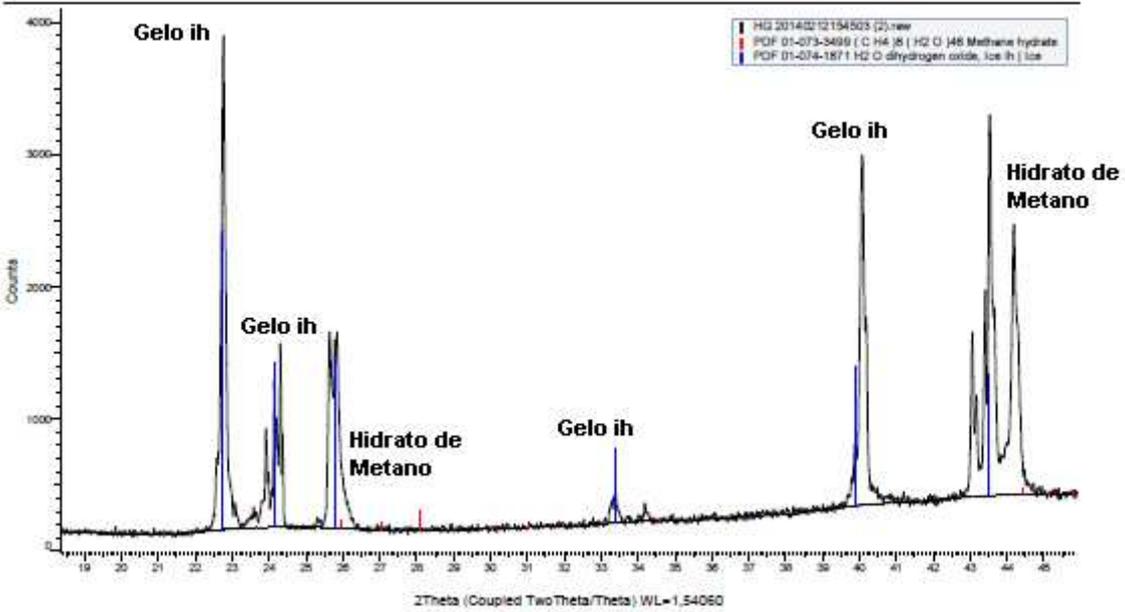
Experimento 10



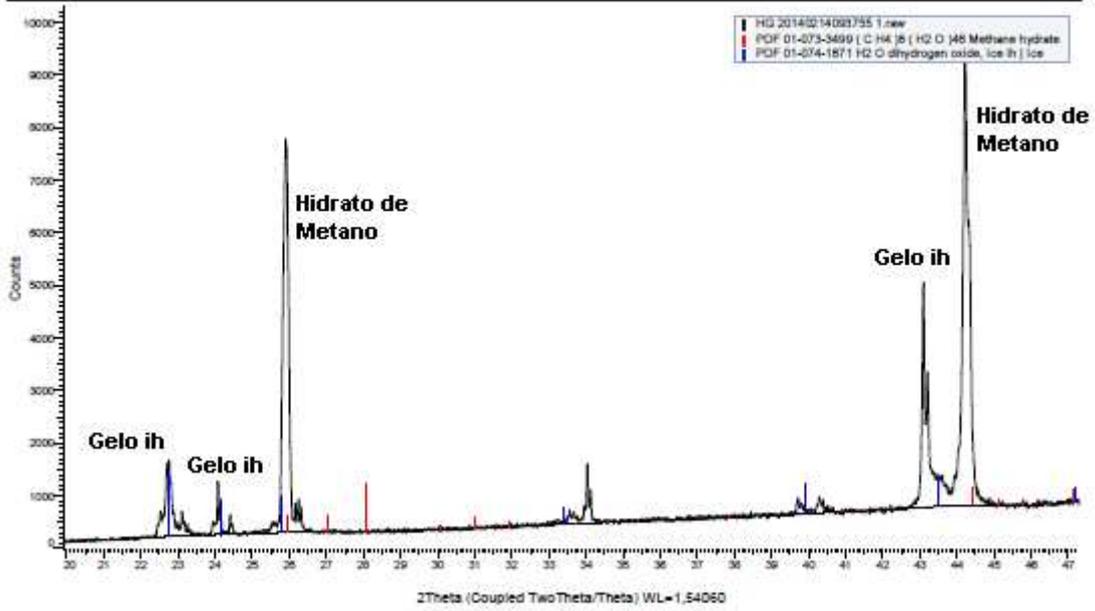
Experimento 12



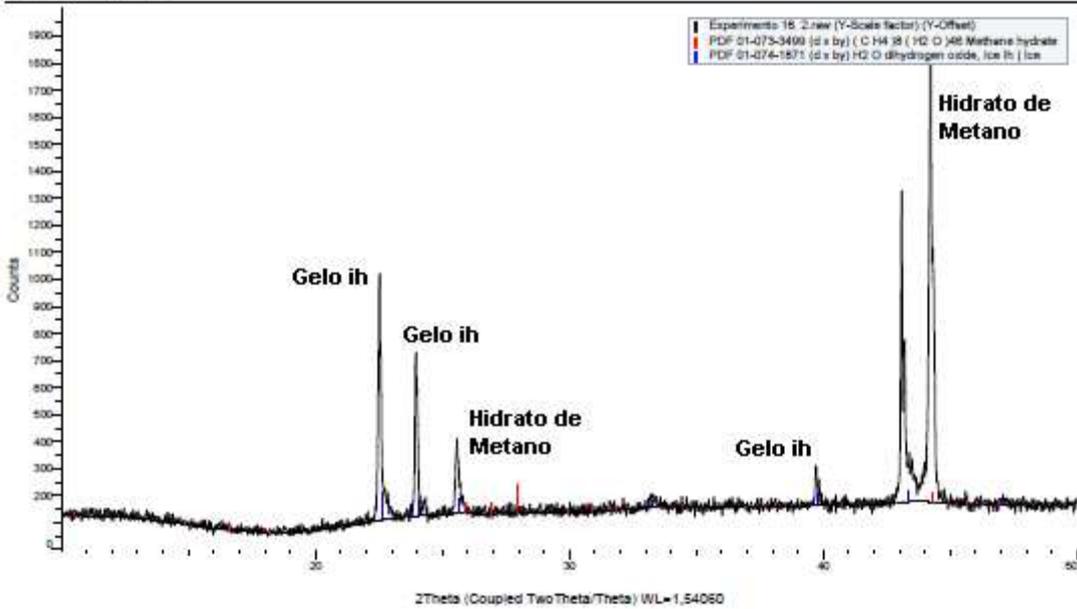
Experimento 14



Experimento 15

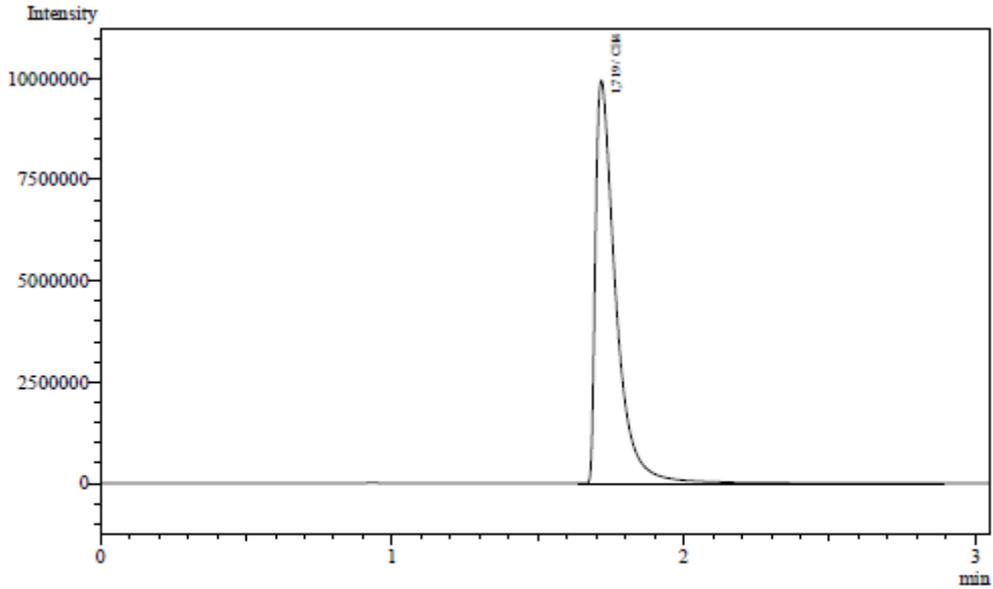


Experimento 16



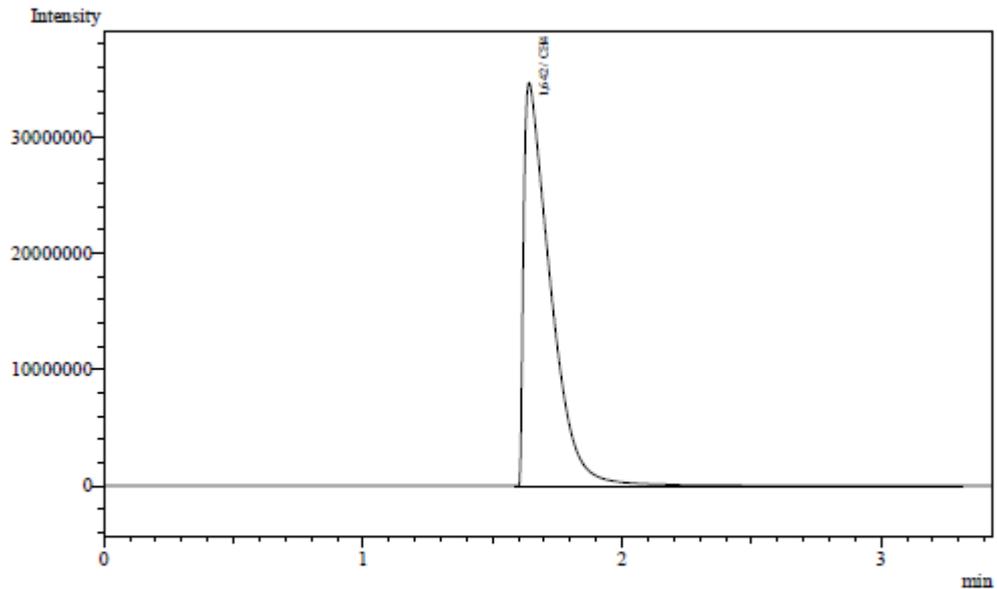
### Cromatograma dos Experimentos

#### Experimento 2



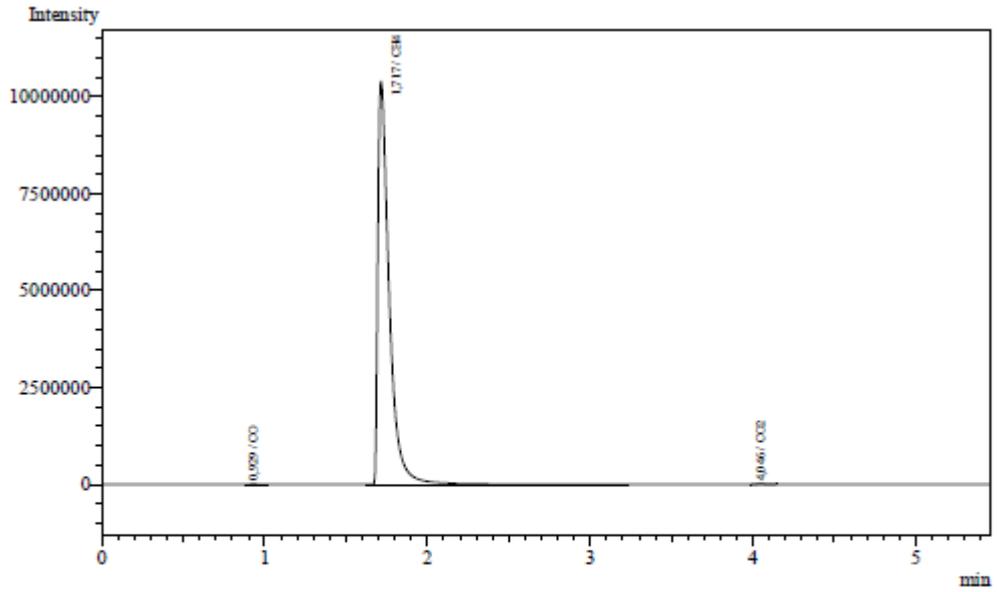
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1,719	47942669	9922652	90789,691	ppm		1	CH4
2	3,905	0	0	0,000				
3	3,977	0	0	0,000				
4	19,001	0	0	0,000				
5	19,233	-0	0	0,000				
<b>Total</b>		47942669	9922652					

#### Experimento 3



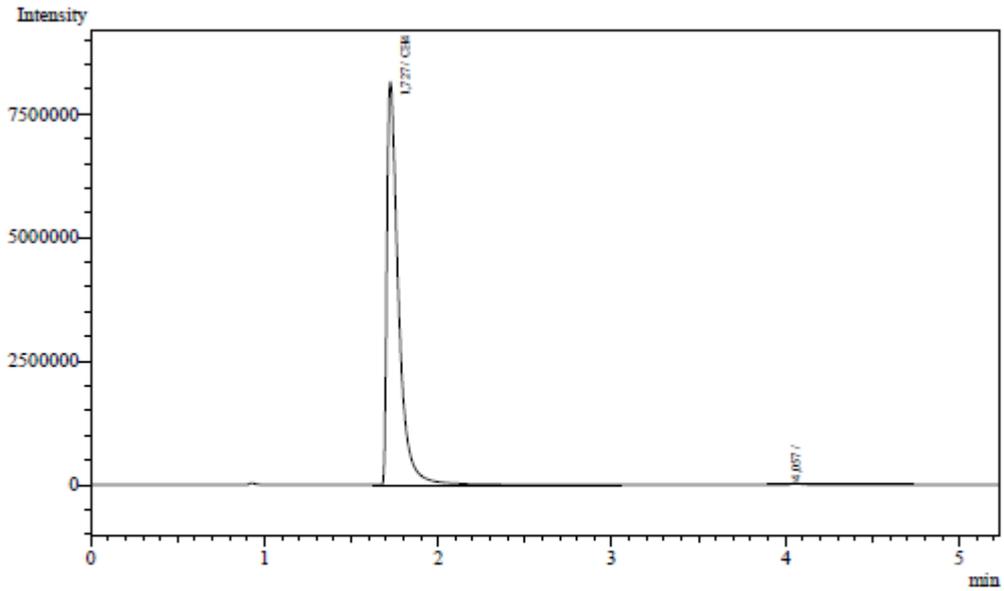
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1,642	247554699	34442899	467366,106	ppm		1	CH4
2	3,905	0	0	0,000				
3	3,977	0	0	0,000				
4	19,001	0	0	0,000				
5	19,233	0	0	0,000				
<b>Total</b>		247554699	34442899					

Experimento 4



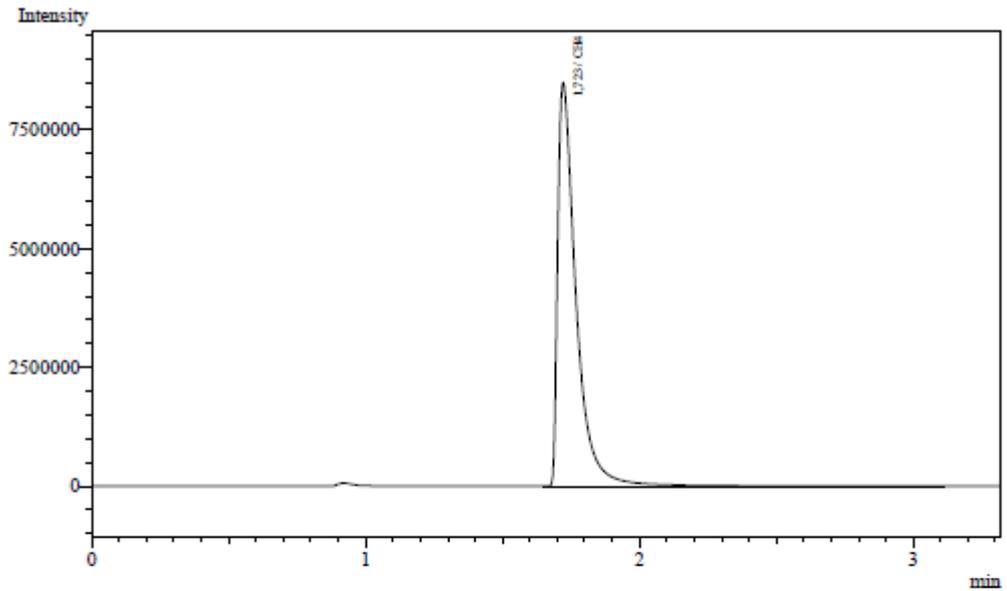
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	0,929	46644	18810	0,000	ppm		3	CO
2	1,717	50531371	10348206	95673,385	ppm		1	CH4
3	4,046	37933	11975	0,000	ppm		4	CO2
4	19,001	0	0	0,000				
5	19,233	0	0	0,000				
<b>Total</b>		50615948	10378991					

Experimento 6



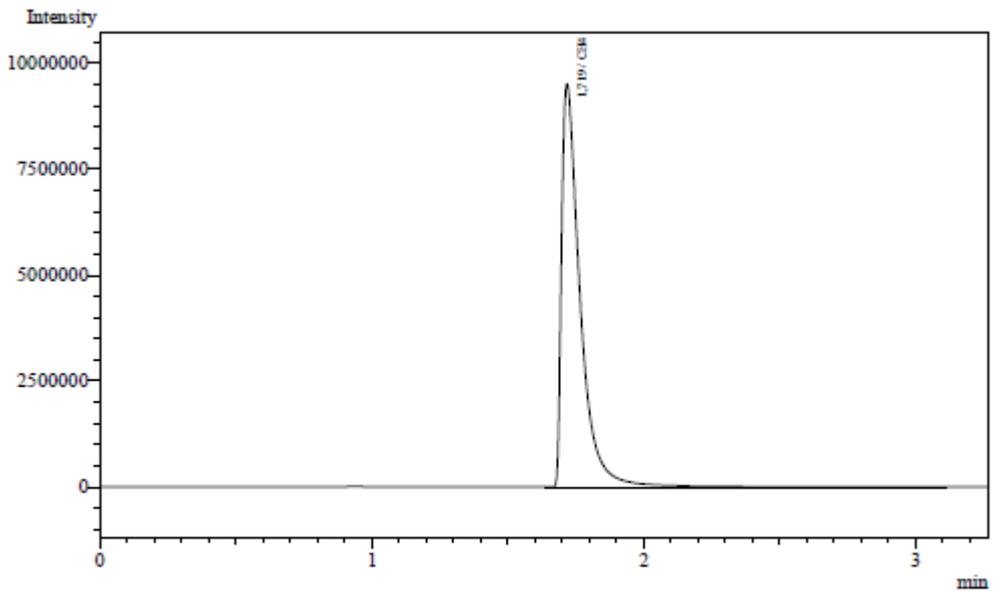
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1,727	37736958	8117027	74809,979	ppm		1	CH4
2	4,057	155857	36333	0,000				
3	19,001	-0	0	0,000				
4	19,233	0	0	0,000				
<b>Total</b>		37892815	8153360					

Experimento 9



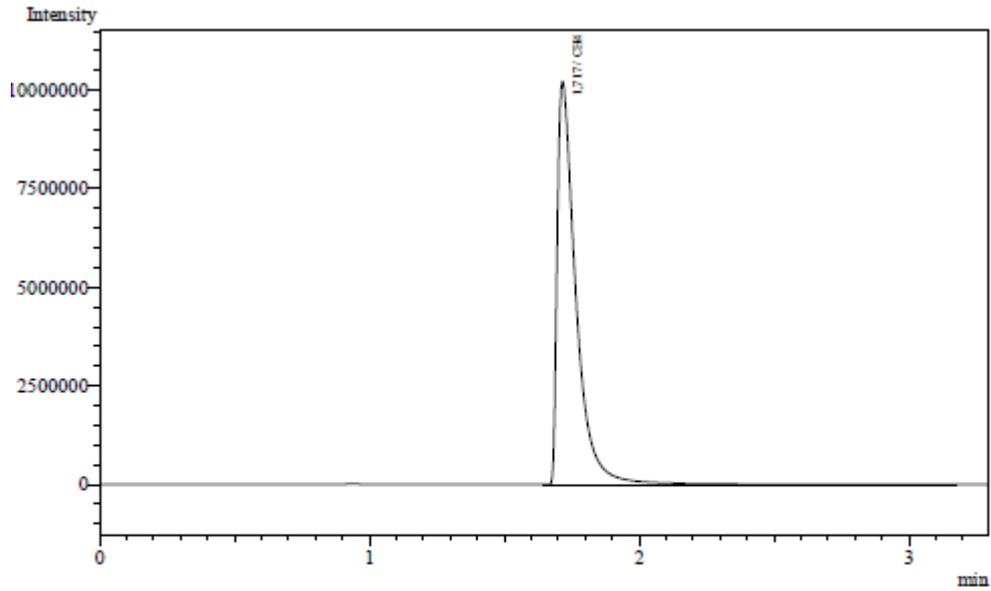
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1,723	39556034	8406264	79467,565	ppm		1	CH4
2	3,905	-0	0	0,000				
3	3,977	-0	0	0,000				
4	19,001	-0	0	0,000				
5	19,233	0	0	0,000				
<b>Total</b>		39556034	8406264					

Experimento 12



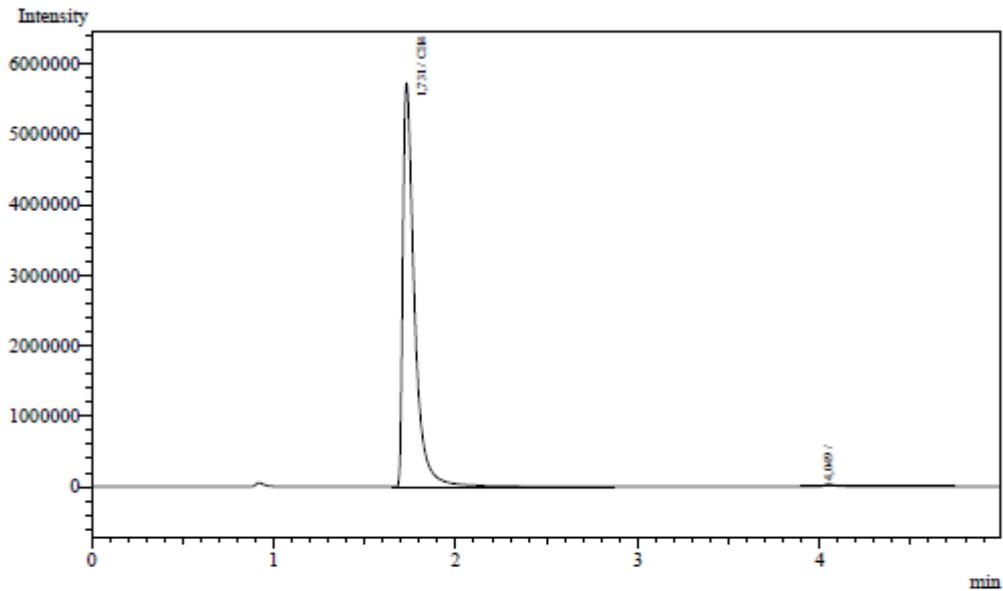
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1,719	45212186	9471157	90822,180	ppm		1	CH4
2	3,905	-0	0	0,000				
3	3,977	-0	0	0,000				
4	19,001	-0	0	0,000				
5	19,233	0	0	0,000				
<b>Total</b>		45212186	9471157					

Experimento 15



Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1,717	49337953	10186268	99104,578	ppm		1	CH4
2	3,905	0	0	0,000				
3	3,977	0	0	0,000				
4	19,001	0	0	0,000				
5	19,233	-0	0	0,000				
<b>Total</b>		49337953	10186268					

Experimento 16



Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1,731	25293991	5684948	50095,853	ppm		1	CH4
2	4,049	148373	35416	0,000				
3	19,000	-0	0	0,000				
4	19,233	-0	0	0,000				
<b>Total</b>		25442364	5720364					