

## ESTUDO PRELIMINAR TEÓRICO-EXPERIMENTAL DO PROCESSO DIFUSIVO NA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE CICLOPENTANO A PARTIR DE GELO EM PÓ

### *PRELIMINARY THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE DIFFUSIVE PROCESS OF CYCLOPENTANE HYDRATES FORMATION FROM ICE POWDER*

Ivan Ramos Ferreira Filho<sup>1</sup>  
Yuri Tolêdo de Barros<sup>2</sup>  
Matheus Ribeiro Barreira<sup>3</sup>  
Catharina Höhn Bucsky<sup>4</sup>  
Kelly Cristine da Silveira<sup>5</sup>  
Antônio José da Silva Neto<sup>6</sup>

**Resumo:** Hidratos de gás são compostos cristalinos formados por moléculas de água, capazes de aprisionar pequenas moléculas apolares, como o metano, o gás carbônico e o ciclopentano. Esses cristais têm sido amplamente investigados pela indústria e meio acadêmico, recebendo destaque, mais recentemente, como uma nova tecnologia com aplicações diversas, especialmente, no setor energético. A tecnologia de hidratos, como um novo método, introduz o desafio de otimizar o conteúdo de gás, mantendo a estabilidade em condições brandas, seguras e econômicas. A partir de uma investigação teórico-experimental, o processo difusivo envolvido na formação do hidrato de ciclopentano, a partir de gelo em pó esférico, é caracterizado computacionalmente. Buscando um melhor entendimento da cinética do processo de formação, que ainda hoje permanece pouco compreendida, este estudo apresenta o desenvolvimento de um novo protocolo experimental, especialmente idealizado para o modelo computacional empregado na investigação do processo de formação de hidrato de ciclopentano. Os resultados preliminares são promissores. O protocolo experimental desenvolvido é eficiente, apesar de simples e de baixo custo, mostrando-se em total concordância com a geometria do problema computacional em avaliação. A aplicação dos dados experimentais do hidrato de ciclopentano

---

<sup>1</sup> Graduando, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, ivan.rff@hotmail.com

<sup>2</sup> Graduando, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, yuribarro95@gmail.com

<sup>3</sup> Graduando, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, mth.barreira@gmail.com

<sup>4</sup> Graduanda, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, cathybucsky@me.com

<sup>5</sup> Doutora, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, Pós-doutoranda, kelly.dasilveira@yahoo.com.br

<sup>6</sup> Doutor, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, ajsneto@iprj.uerj.br

ao modelo, inicialmente desenvolvido apenas para o hidrato de metano, mostra-se adequado dentro dos parâmetros abordados para este estudo.

**Palavras-chave:** Hidratos de Gás. Processo difusivo. Modelo Computacional.

**Abstract:** Gas hydrates are crystalline compounds formed by water molecules, capable of trapping small nonpolar molecules, such as methane, carbon dioxide and cyclopentane. These crystals have been widely investigated by industry and academia, most recently being highlighted as a new technology with diverse applications, especially in the energy sector. Gas hydrate technology, as a new method, introduces the challenge of optimizing gas content while maintaining stability under mild, safe and economical conditions. From a theoretical-experimental investigation, the diffusive process involved in the formation of cyclopentane hydrate, from spherical ice powder, is characterized computationally. This study presents the development of a new experimental protocol, specially designed for the computational model used in the investigation of the cyclopentane hydrate formation process. Preliminary results are promising. The experimental protocol developed is efficient, although simple and low cost, showing in total agreement with the geometry of the computational problem under evaluation. The application of the experimental data of cyclopentane hydrate to the model, initially developed only for methane hydrate, is adequate within the parameters approached for this study.

**Keywords:** Gas hydrates. Diffusive Process. Computational Model.

# 1 INTRODUÇÃO

Hidratos de gás são sólidos brancos, cristalinos, não estequiométricos, formados por compostos apolares pequenos e água. Com aparência similar ao gelo, as moléculas de gás são aprisionadas nas cavidades da estrutura cristalina, que é formada apenas pela água através das ligações de hidrogênio intermoleculares (CARROLL, 2009; SLOAN E KOH, 2007). O composto apolar, que normalmente é uma molécula de gás, como metano por exemplo, é enclausurado na estrutura cristalina e a estabiliza através de interações de van der Waals. Gases típicos formadores de hidratos são metano, etano, propano, *iso*-butano, *n*-butano, nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico. Além disso, argônio (3,5 Å) e etilciclohexano (9 Å), bem como outros componentes apolares de tamanhos próximos aos dessas moléculas podem formar estruturas do tipo hidrato, como é o caso do tetrahidrofurano (THF) e ciclopentano (SLOAN, 2011).

Em laboratório, os hidratos podem ser observados em três estruturas cristalinas distintas: estrutura I (sI), estrutura II (sII) e estrutura H (sH). O tipo de hidrato que se forma depende, principalmente, do tamanho da molécula de gás aprisionada. Em geral, moléculas pequenas como o metano ou etano formam hidratos sI, moléculas maiores como propano ou *iso*-butano formam hidratos sII e moléculas maiores ainda, como *iso*-pentano, podem formar hidratos sH (BALLARD E SLOAN, 2000; SLOAN E KOH, 2007). Embora, individualmente, o metano e o etano formem hidratos de estrutura sI, medidas feitas por espectroscopia Raman e Ressonância Magnética Nuclear têm mostrado a estrutura sII para a mistura de metano e etano, propano e etano e, também, para a mistura de ciclopentano e metano (AL-OTAIBI *et al.*, 2011; SLOAN E KOH, 2007).

O chamado “bloco de construção básico” de cada uma dessas estruturas é o dodecaedro pentagonal, constituído de moléculas de água, o qual é um poliedro de 12 faces pentagonais ( $5^{12}$ ). As ligações de hidrogênio estabilizam a cavidade ou “gaiola” e as moléculas “hóspedes” estabilizam, via van der Waals, a estrutura cristalina, a ponto de evitar o seu colapso. A presença da molécula hóspede dentro de cada cavidade determina a estabilidade do hidrato, pois caso

não exista o gás hóspede, a estrutura cristalina de água se dissocia (SLOAN E KOH, 2007).

A formação do hidrato inclui diversos processos físico-químicos. Quando a espécie hóspede e a água líquida são parcialmente miscíveis, a formação do hidrato está limitada à interface e à interação entre as duas fases de fluidos. A taxa de formação dos hidratos na interface acaba sendo rápida e leva à formação de um filme (camada de hidrato). A partir desse momento, ocorre uma queda na taxa de formação, pois esse processo é dependente da transferência de calor e massa durante o crescimento dos cristais. Observou-se que a taxa de crescimento dessa camada é limitada, principalmente, pela transferência de massa entre a região de hidratos crescente e as fases dos fluidos (VLASOV, 2016; SLOAN E KOH, 2007). O transporte difusivo de massa, assim como o processo de difusão do calor de formação do hidrato para longe dessa interface são aceitos como possíveis “processos de controle” na formação do hidrato, enquanto o cristal está nas adjacências da área interfacial (PICKERING, 2001). Essa questão tem importância na determinação da força motriz para a formação de hidratos e como esta força atua em sistemas diferentes.

Assim, a finalidade deste estudo consiste em melhor entender a transferência de massa durante a fase de crescimento dos cristais, o que tem influência direta na cinética de formação do hidrato. Dessa forma, o fenômeno da difusão, durante o crescimento dos cristais, recebe destaque no presente trabalho. Para melhor abordar esse problema, foi desenvolvido um novo aparato experimental, com base em tecnologias de alto rendimento, o que promove uma avaliação mais rápida do sistema de interesse. Esse protocolo foi especialmente idealizado para alimentar o modelo computacional, aqui apresentado, com dados reais do processo de formação de hidrato de ciclopentano.

## **2 DESENVOLVIMENTO**

O presente trabalho é estruturado em atividades experimentais e de modelagem computacional. A etapa experimental consiste no desenvolvimento

de uma nova técnica, de baixo custo, para produção de gelo em pó com geometria esférica, com tamanho controlado. Ainda, é utilizado um novo aparato experimental que permite a análise de múltiplas amostras paralelamente. A abordagem teórica envolve o uso de modelagem computacional no estudo do fenômeno de difusão na fase de crescimento dos cristais de hidratos de ciclopentano a partir de gelo. Essa abordagem pode ser de grande contribuição no entendimento da cinética de formação de hidratos para diferentes sistemas, uma vez que, sem custo experimental adicional, é capaz de fornecer parâmetros do processo difusivo em questão.

## 2.1 Protocolo Experimental

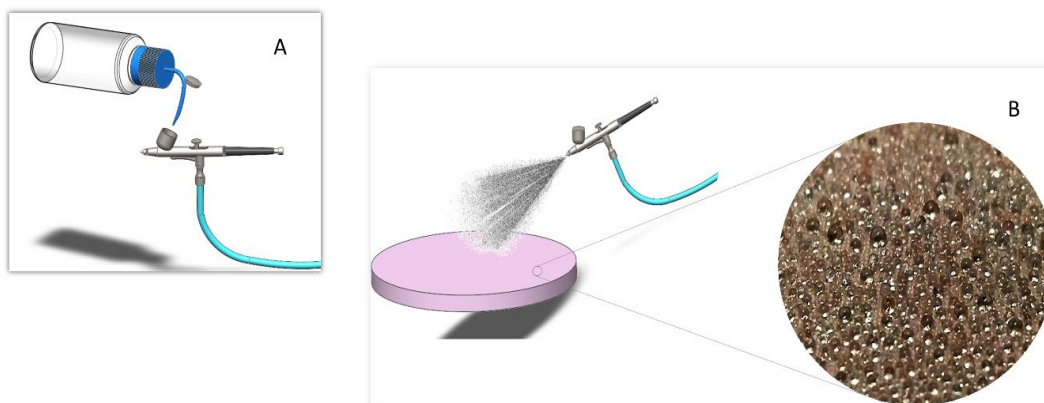
A etapa experimental envolve a utilização do novo aparato experimental (em processo de depósito de patente) desenvolvido no Laboratório Paulo Márcio de Mello de Ensaio Mecânicos e Metrologia (LEMec), do Instituto Politécnico da UERJ, permitindo o estudo do fenômeno de difusão durante a formação de hidratos de ciclopentano. Com base em tecnologias de alto rendimento (*High-Throughput Technologies* - HTT), a avaliação de diferentes sistemas é garantida com maior economia de tempo e material (MAEDA *et al.*, 2016; DA SILVEIRA *et al.*, 2017). A aplicação dessa tecnologia permite uma rápida aquisição de dados experimentais, onde múltiplas amostras podem ser avaliadas paralelamente, contribuindo para a otimização do cronograma experimental para este projeto.

O ciclopentano (*Cp*) é empregado como um modelo de hidrato alternativo. Essa molécula apolar forma um hidrato de estrutura sII, compatível, por exemplo, com os hidratos formados durante a produção de óleo e gás. A temperatura de equilíbrio do hidrato de ciclopentano é 280,85 K, mas a principal vantagem na sua formação advém da possibilidade de utilizar sistemas à pressão ambiente.

Para o estudo computacional, uma nova técnica, de baixo custo, foi desenvolvida para a produção de gelo em pó esférico, de tamanho controlado. O processo de produção do pó de gelo acontece através da utilização de um aerógrafo – com agulha de  $5 \times 10^{-3}$  m – ligado a um compressor que possibilita, ao haver a adição de água no aerógrafo, a formação de um *spray d'água* sobre

uma superfície de tecido preparada com impermeabilizante superhidrofóbico. Ao borrifar água na superfície, gotículas esféricas de água são formadas, como é apresentado na Figura 1. Assim, a superfície é levada para um processo de refrigeração (253,15 K) que solidifica a água em aproximadamente vinte minutos.

**Figura 1** - Representação do processo de formação de pó de gelo esférico desenvolvido para este estudo. A) Adição de água destilada ao aerógrafo. B) Após aplicação do *spray d'água* na superfície superhidrofóbica, as gotas esféricas de água são formadas.



**Fonte:** Os Autores (2018).

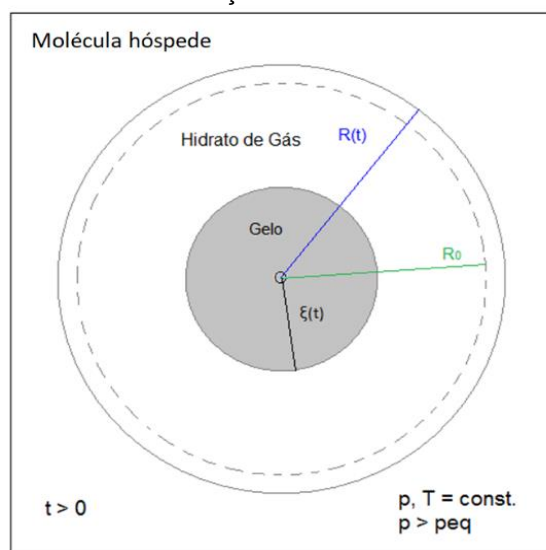
Após essa etapa, as gotículas solidificadas são retiradas da superfície e levadas para um processo de peneiração, em peneira de aço inox de 200 mesh, separando pó de gelo com tamanho médio de  $710 \times 10^{-6}$  m de diâmetro. Assim, o pó de gelo obtido é quantificado, empregando-se uma balança semi-analítica, e é utilizado no processo experimental de formação de hidrato de ciclopentano. A proporção molar empregada neste estudo é de 1:3 (ciclopentano:água).

Todas as amostras são rapidamente adicionadas ao porta amostras (estante) que é ajustado ao banho de água acoplado ao sistema de agitação do aparato. Esse conjunto é mantido em um refrigerador para controle da temperatura. Cada sistema foi avaliado seis vezes a partir de uma nova alíquota de pó de gelo esférico, previamente quantificada. Após o teste, as amostras são descartadas, não sendo reaproveitadas em outras avaliações. A temperatura do sistema foi estabilizada entre  $276,15$  e  $276,65 \pm 0,1$  K.

## 2.2 Modelo computacional

O processo de formação de hidratos de metano pode ser modelado pelo fenômeno de difusão de gás através da película ou camada de hidrato formada após a fase de nucleação. Aplicando a abordagem do núcleo de gelo encolhendo como uma única partícula, representado na Figura 2, a etapa de crescimento do cristal é dependente das características da estrutura macro porosa formada (película de hidrato). Devido à menor densidade dessa camada, em comparação com o gelo puro, a área interfacial é reduzida à medida que o cristal cresce. Assumindo que a formação de hidratos ocorra por meio de um mecanismo de difusão, um sistema de equações pode ser definido para descrever a sua cinética de formação. Para isso, este modelo deve levar em consideração a estrutura porosa do hidrato formado, obtendo o coeficiente de difusão efetiva.

**Figura 2** - Geometria do problema e representação esquemática da evolução temporal da formação de hidrato.



Fonte: Os Autores (2018).

A cinética de formação do hidrato de gás a partir do gelo, conforme estabelecido por Vlasov (2012; 2016), em que tomou-se uma aproximação quasi-estacionária, que permite a simplificação e solução analítica, e que levou à obtenção da equação diferencial dada pela Equação (1) que, por sua vez, descreve a evolução da reação por meio do crescimento da camada de hidrato

$R(t)$ , a partir de seu raio inicial  $R_0$ , em relação ao encolhimento do núcleo de gelo (esférico)  $\xi(t)$ .

A quantidade volumétrica final de hidrato formado  $\delta_{form}$  é relacionada pela Equação (2), levando em consideração as condições de equilíbrio para sua formação e as condições atuais do sistema observado, sendo considerados os seguintes parâmetros: a pressão do sistema,  $p$ , a temperatura,  $T$ , a constante universal dos gases,  $R$ , e o fator de compressibilidade,  $Z$  (VLASOV, 2016).

$$\frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{-k\omega^n D_{eff} \delta_{form}}{\chi(1-\varepsilon_h) [D_{eff} + k\omega^n \xi(t) (1 - \frac{\xi(t)}{R(t)})]}, \quad t \geq 0 \quad (1)$$

onde considera-se a densidade molar do hidrato de gás,  $\chi$ ; a taxa de formação de hidratos a partir do gelo,  $k$ ; a porosidade do hidrato,  $\varepsilon_h$ ; e a densidade molar do gelo,  $\omega$ ,

$$\delta_{form} = \frac{p}{ZRT} - \frac{p_{eq}}{Z_{eq}RT} \quad (2)$$

e a quantidade  $R(t)$  é dada pela Equação (3), onde as massas molares da água, hidrato e gás são representadas, respectivamente, por  $M_w$ ,  $M_h$  e  $M_g$ , sendo  $n$  o número de mols de água no sistema,

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{\omega M_w}{\chi M_h (1-\varepsilon_h)} \left(1 + \frac{M_g}{n M_w}\right) (R_0^3 - \xi^3(t)) + \xi^3(t)}, \quad t \geq 0 \quad (3)$$

A integração da Equação (1) com a condição inicial dada pela Equação (4) leva à equação transcendental (5),

$$\xi(t)|_{t=0} = R_0 \quad (4)$$

$$\frac{D_{eff}}{k\omega^n} (R_0 - \xi(t)) + \frac{1}{2\psi-2} \left( R_0^2 - [R_0^3 \psi - \xi^3(t) (\psi - 1)]^{\frac{2}{3}} \right) + \frac{1}{2} (R_0^2 - \xi^2(t)) = \frac{D_{eff} \delta_{form} t}{\chi (1-\varepsilon_h)} \quad (5)$$



onde

$$\psi = \frac{\omega M_w}{\chi M_h(1-\varepsilon_h)} \left( 1 + \frac{M_g}{n M_w} \right) \quad (6)$$

O parâmetro  $D_{eff}$ , chamado de coeficiente de difusão efetiva, pode ser determinado e estimado para diferentes sistemas experimentais, contribuindo para o entendimento da formação cinética dos cristais para diferentes composições de hidratos.

A partir da Equação (5), o primeiro passo consiste na simplificação das equações por meio de novas variáveis auxiliares (A - F), conforme indicado nas Equações (7-15) a seguir. Após a simplificação e consequente manipulação matemática, a Equação (7) pôde ser obtida:

$$A(R_0 - \xi(t)) + B \left( R_0^2 - D - \xi^3(t)(\psi - 1) \right)^{\frac{2}{3}} + \frac{1}{2} (R_0^2 - \xi^2(t)) = C \quad (7)$$

Manipulando a Equação (7) e seguindo com a simplificação, é possível encontrar a Equação (8) e, então, a Equação (15):

$$2B \left( D - \xi^3(t)(\psi - 1) \right)^{\frac{2}{3}} + \xi^2(t) + 2A\xi(t) = R_0[2A + R_0(2B + 1)] - 2C \quad (8)$$

onde

$$A = \frac{D_{eff}}{k\omega^n} \quad (9)$$

$$B = \frac{1}{2\psi-2} \quad (10)$$

$$C = \frac{D_{eff}\delta_{form}t}{\chi(1-\varepsilon_h)} \quad (11)$$

$$D = R_0^3\psi \quad (12)$$

$$E = R_0[2A + R_0(2B + 1)] - 2C \quad (13)$$

$$d = \xi(t) \quad (14)$$

assim,

$$F(d) = 2B[D - d^3(\psi - 1)]^{\frac{2}{3}} + d^2 + 2Ad - E = 0 \quad (15)$$

Derivando a Equação (15), obtém-se a Equação (16) que permite a análise da formação do hidrato a partir de esferas de gelo:

$$F'(d) = 2 \left\{ A + d - \frac{2Bd^2(\psi-1)}{[D - d^3(\psi-1)]^{\frac{1}{3}}} \right\} \quad (16)$$

A partir das Equações (15) e (16), pode-se utilizar o método numérico de *Newton-Raphson* para encontrar as raízes da função determinada.

Tal método consiste na expansão em série de Taylor com truncamento na primeira derivada, conforme representado na Equação (17) e igualando a mesma a zero, pois o objetivo é encontrar as raízes da função, obtém-se a Equação (18):

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\Delta x + f''(x)\frac{\Delta x^2}{2} + f'''(x)\frac{\Delta x^3}{3} + \dots \quad (17)$$

$$x_{l+1} = x_l - \frac{f(x_l)}{f'(x_l)} \quad (18)$$

Ao utilizar o funcionamento iterativo, i.e.,  $l = 0, 1, 2, \dots$ , pode-se obter os valores de raio de gelo ( $\xi$ ) em cada instante de tempo especificado. Tais valores podem ser utilizados para a obtenção do grau de formação do hidrato de gás metano, com o uso da Equação (19):

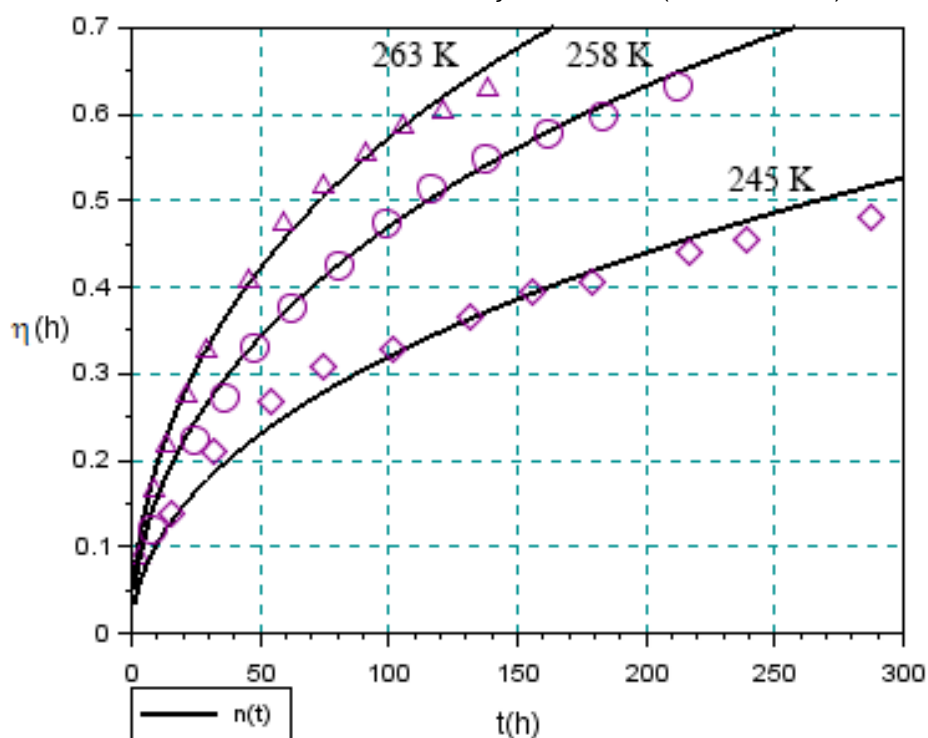
$$\eta(t) = 1 - \frac{\xi^3(t)}{R_0^3}, \quad t \geq 0 \quad (19)$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos dados fornecidos por Vlasov (2016) e Kuhs e colaboradores (2006) para os parâmetros necessários para a utilização da equação (5), foi possível a implementação do programa desenvolvido em *Scilab v6.0.1*, que permite o cálculo com o método de Newton-Raphson o valor de  $\xi(t)$  para um dado instante de tempo ( $t$ ) e, por fim, representar o comportamento da curva do grau de formação de hidrato  $\eta(t)$ .

Na Figura 3 é apresentada a comparação dos valores experimentais obtidos por Vlasov (2016) para  $\eta(t)$  com relação a três valores de temperatura, 245, 258 e 263 K. Percebe-se que o método aplicado apresenta resultados satisfatórios em comparação aos dados experimentais.

**Figura 3** - Taxa de formação de hidrato de metano em função do tempo  $\eta(t)$  para as temperaturas 245K, 258K e 263K - Comparação dos dados experimentais de Vlasov (2016) com os dados calculados via solução numérica (linha contínua).



Fonte: Os Autores (2018).

Com base neste resultado, busca-se a verificação da validade do modelo para outro potencial hóspede da estrutura do hidrato, o ciclopentano ( $C_5H_{10}$ ). A

Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão. Paranaguá, PR, v.4, n.3, maio de 2019.

cinética de formação do hidrato, normalmente, é estudada a partir da teoria geral cinética química. Neste estudo, o desenvolvimento teórico utiliza como princípio uma reação cinética de primeira ordem, que considera a velocidade diretamente proporcional à quantidade de reagente no sistema. A taxa de conversão pode ser definida como a fração do reagente transformada em produto ( $X_A$ ), em um determinado tempo. A equação (20) é uma relação linear que permite determinar se um sistema segue uma cinética de primeira ordem. Assim, a partir de dados experimentais, o coeficiente linear da reta é a constante de velocidade da reação ( $k_{exp}$ ),

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-X_A} \right) = k_{exp} t \quad (20)$$

No caso do estudo para o ciclopentano, os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 1. Esses valores foram calculados para o hidrato de ciclopentano, a partir de conceitos e valores da literatura (SLOAN E KOH, 2007). Ainda, utilizando o protocolo experimental desenvolvido para este projeto, foram obtidos os dados experimentais apresentados na Tabela 2.

**Tabela 1** - Parâmetros calculados para o hidrato de ciclopentano.

Parâmetro [unidade]	Valor	Parâmetro [unidade]	Valor
$M_w$ [kg/mol]	0,018015	$T$ [K]	276,15
$M_h$ [kg/mol]	0,172245	$T_{eq}$ [K]	280,85
$M_g$ [kg/mol]	0,0701	$Z$	1,151673
$n$	5,67	$Z_{eq}$	1,135841
$p$ [Pa]	101325	$\varepsilon_h$	0,15
$R$ [J/(mol K)]	8,3144621	$\chi$ [mol/m <sup>3</sup> ]	7495,1
$R\theta$ [m]	$355 \times 10^{-6}$	$\omega$ [mol/m <sup>3</sup> ]	51000

Fonte: Os Autores (2018).

Por meio de quantificação mássica em espaços de tempo de 600 s, é possível determinar a massa de água empregada na formação do hidrato de ciclopentano, permitindo a obtenção do percentual de formação. Tais resultados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Valores experimentais de massa de água utilizada na formação do hidrato (g) e percentual de formação do hidrato de ciclopentano em diferentes tempos de análise.

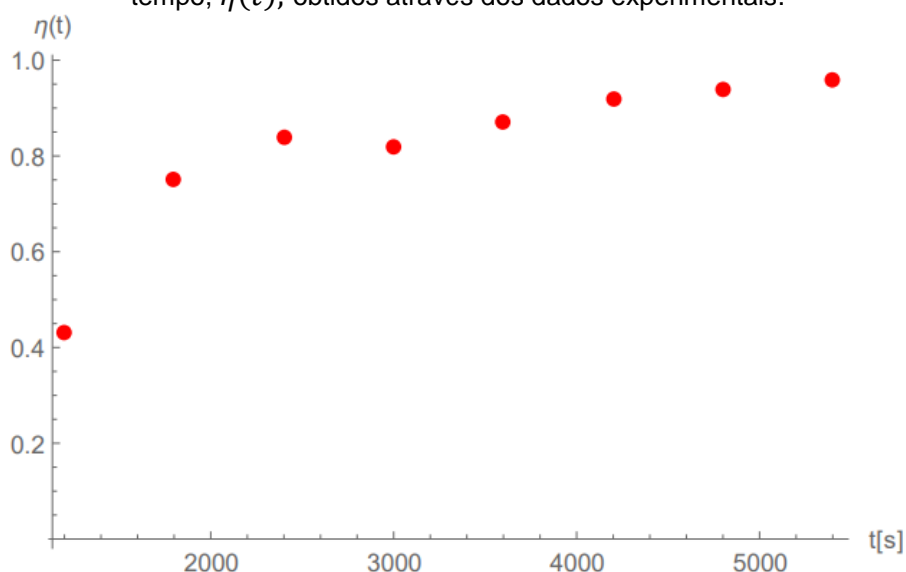
Tempo [s]	Percentual de Formação	Desvio Padrão	Massa média do hidrato formado [g]	Massa de água não utilizada na formação (C <sub>A</sub> ) [g]
1200	43%	5%	0,2931	0,3282
1800	75%	5%	0,5116	0,1477
2400	84%	8%	0,5662	0,0966
3000	83%	3%	0,5812	0,0988
3600	87%	9%	0,5869	0,0736
4200	92%	11%	0,6230	0,0446
4800	94%	4%	0,6603	0,0347
5400	96%	4%	0,6685	0,0253

Fonte: Os Autores (2018).

A partir da Tabela 2 e do emprego da Equação (20) para os dados experimentais, é possível obter a representação gráfica da Figura 4 e também determinar o valor de  $k_{exp}$  [ $s^{-1}$ ] que, em uma fase mais madura deste estudo, poderá auxiliar na obtenção da taxa de formação de hidrato na interface,  $k$ .

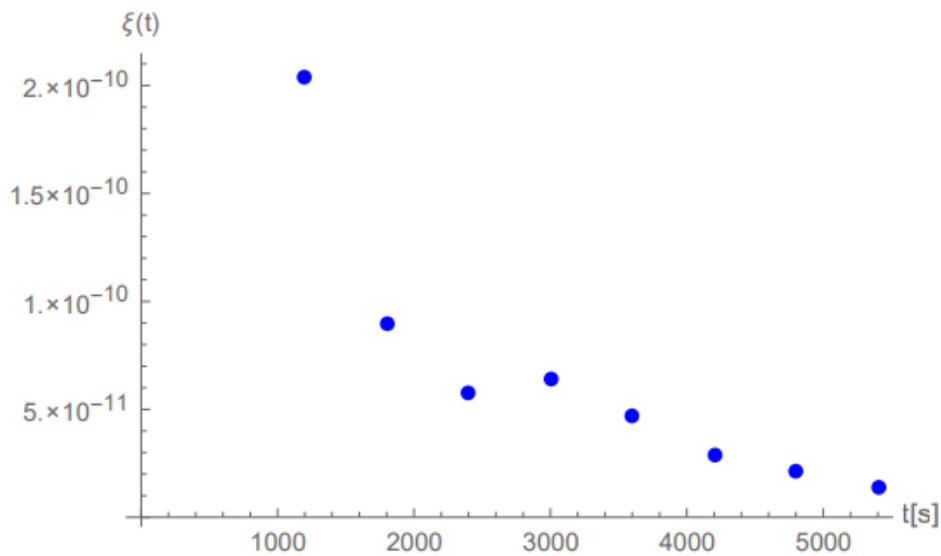
Os valores experimentais apresentados na Tabela 1, juntamente com os valores de grau de formação de hidrato de ciclopentano, apresentados percentualmente na Tabela 2, permitem por meio da equação (19) a obtenção dos valores de raio de gelo em cada instante. Tais valores, bem como os de grau de formação de hidrato de gás são apresentados nas Figuras 4 e 5.

**Figura 4** – Valores da variação de grau de formação de hidrato de ciclopentano em função do tempo,  $\eta(t)$ , obtidos através dos dados experimentais.



Fonte: Os Autores (2018).

**Figura 5** – Valores da variação do raio da esfera de gelo em função do tempo,  $\xi(t)$ , obtidos através dos dados experimentais.



Fonte: Os Autores (2018).

Nota-se a partir da Figura 5, que o raio de gelo diminui com o tempo, o que tem sentido físico, já que no processo analisado há a formação do hidrato, que tende a ocupar o espaço liberado pela diminuição desse raio, de acordo com o modelo proposto. Observa-se também que os tempos experimentais apresentados nas Figuras 4 e 5 são diferentes dos apresentados na Figura 3 o que acaba sendo um dos fatores que inviabiliza a comparação dos valores experimentais apresentados em Vlasov (2016) com os dados experimentais obtidos para o hidrato de ciclopentano. A abordagem com tempos até 5400 s é uma abordagem preliminar e que desconsidera a possibilidade de pó de gelo não consumido no interior do hidrato.

Em trabalhos futuros, tem-se o intuito de aumentar o tempo do experimento para verificar efetivamente essa variável, bem como, para uma melhor comparação com os dados da literatura. Além disso, as próximas etapas irão permitir a determinação de parâmetros tais como a taxa de formação de hidrato de gás ciclopentano na interface,  $k$  e o coeficiente de difusão efetivo,  $D_{eff}$  com o emprego de uma abordagem de problemas inversos (CÂMARA *et al.*, 2014).

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados preliminares apresentados neste estudo são promissores. O protocolo experimental desenvolvido é eficiente e mostra-se em concordância com a geometria do problema computacional em estudo. A aplicação dos dados experimentais do hidrato de ciclopentano ao modelo, inicialmente desenvolvido apenas para o hidrato de metano, mostra-se adequado dentro dos parâmetros estudados até o presente momento. Novos sistemas devem ser testados experimentalmente e avaliados computacionalmente. Ainda, experimentos com tempo de duração mais longos podem ajudar na determinação de outros parâmetros de interesse, no processo de formação do hidrato de ciclopentano. A abordagem de problemas inversos permitirá a determinação de parâmetros físico-químicos de interesse, a partir dos dados experimentais obtidos.

## REFERÊNCIAS

- AL-OTAIBI, F. *et al.* **Kinetics of structure II gas hydrate formation for propane and ethane using an in-situ particle size analyzer and a Raman spectrometer.** Chemical Engineering Science, 2011, 66, 11, 2468-2474. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250911001783>>. Acesso em: 11 jun. 2018.
- BALLARD, A. L.; SLOAN, E. D. **Structural transitions in methane+ethane gas hydrates — Part II: modeling beyond incipient conditions.** Chemical Engineering Science, 2000, 55, 23, 5773-5782, 12. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250900001639>>. Acesso em: 11 jun. 2018.
- CÂMARA, L. D. T.; LUGON JR., J. E SILVA NETO, A. J. **Modelagem Computacional de Fenômenos de Separação por Adsorção.** Editora Alternativa, 2014.
- CARROLL, J. **Natural Gas Hydrates.** Second Edition, 2009. Gulf Professional Publishing. 270.

DA SILVEIRA, K.C. *et al.* **High throughput synthesis and characterization of PNIPAM-based kinetic hydrate inhibitors.** Energy & Fuels, 2017, 188, 522–529. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116310377>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

KUHS W. F., STAYKOVA D. K., SALAMATIN A. N. **Formation of Methane Hydrate from Polydisperse Ice Powders.** Journal Physical Chemistry B, 2006, 110, 13283–13295. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp061060f>>. Acesso em: 18 jun. 2018.

MAEDA, N.; FONG, C.; SHENG, Q.; DA SILVEIRA, K. C.; TIAN, W.; SEEBER, A.; GANTHER, W.; KELLAND, M. A.; MADY, M.F.; WOOD, C. D. **High-Throughput Testing of Kinetic Hydrate Inhibitors.** Energy & Fuels, 2016, 30, 7, 5432–5438. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.6b00498>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

PICKERING, P. F. *et al.* **Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil and gas production.** IIR Conference, 2001. Aberdeen, Scotland.

SLOAN, E. D. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.** Boston: Gulf Professional Publishing, 2011, Chapter One - Introduction. In: (Ed.). 1-11.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases.** 3rd Revised edition Bosa Roca/US: Taylor & Francis Inc., 2007, 752.

VLASOV, V. A. **Phenomenological diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder.** Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2012, 46, 6, 576-582. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1134/S0040579512060243>>. Acesso em: 18 jun. 2018.

VLASOV, V. A. **Diffusion model of gas hydrate formation from ice.** Springer. Heat and Mass Transfer, 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00231-015-1575-6>>. Acesso em: 18 jun. 2018.

---

**Edição especial** - XXI ENMC (Encontro Nacional de Modelagem Computacional) e IX ECTM (Encontro de Ciência e Tecnologia dos Materiais)

**Enviado em:** 27 mar. 2019

**Aceito em:** 25 mai. 2019

**Editores responsáveis:** Bianca Neves Machado/ Mateus das Neves Gomes

Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão. Paranaguá, PR, v.4, n.3, maio de 2019.