



Jorge González Aguilera
Alan Mario Zuffo
(Organizadores)

A Preservação do Meio Ambiente e o Desenvolvimento Sustentável

Jorge González Aguilera

Alan Mario Zuffo

(Organizadores)

A Preservação do Meio Ambiente e o Desenvolvimento Sustentável

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora
Copyright © Atena Editora
Copyright do Texto © 2019 Os Autores
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora
Editora Executiva: Prof^a Dr^a Antonella Carvalho de Oliveira
Diagramação: Karine de Lima
Edição de Arte: Lorena Prestes
Revisão: Os Autores

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Prof^a Dr^a Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof^a Dr^a Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof^a Dr^a Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof^a Dr^a Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof^a Dr^a Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof^a Dr^a Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof.^a Dr.^a Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof.ª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista
Prof.ª Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof.ª Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
P933	A preservação do meio ambiente e o desenvolvimento sustentável [recurso eletrônico] / Organizadores Jorge González Aguilera, Alan Mario Zuffo. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019. – (A Preservação do Meio Ambiente e o Desenvolvimento Sustentável; v. 1) Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-536-5 DOI 10.22533/at.ed.365191408 1. Educação ambiental. 2. Desenvolvimento sustentável. 3. Meio ambiente - Preservação. I. Aguilera, Jorge González. II. Zuffo, Alan Mario. III. Série. CDD 363.7
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A obra “A Preservação do Meio Ambiente e o Desenvolvimento Sustentável” no seu primeiro capítulo aborda uma publicação da Atena Editora, e apresenta, em seus 25 capítulos, trabalhos relacionados com preservação do meio ambiente e o desenvolvimento sustentável.

Este volume dedicado à preservação do meio ambiente e o desenvolvimento sustentável, traz uma variedade de artigos que mostram a evolução que tem acontecido em diferentes regiões do Brasil ao serem aplicadas diferentes tecnologias que vem sendo aplicadas e implantadas para fazer um melhor uso dos recursos naturais existentes no país, e como isso tem impactado a vários setores produtivos e de pesquisas. São abordados temas relacionados com a produção de conhecimento na área de agronomia, robótica, química do solo, computação, geoprocessamento de dados, educação ambiental, manejo da água, entre outros temas. Estas aplicações e tecnologias visam contribuir no aumento do conhecimento gerado por instituições públicas e privadas no país.

Aos autores dos diversos capítulos, pela dedicação e esforços sem limites, que viabilizaram esta obra que retrata os recentes avanços científicos e tecnológicos na Preservação do Meio Ambiente e o Desenvolvimento Sustentável, os agradecimentos dos Organizadores e da Atena Editora.

Por fim, esperamos que este livro possa colaborar e instigar mais estudantes e pesquisadores na constante busca de novas tecnologias para a área do meio ambiente e o desenvolvimento sustentável, assim, contribuir na procura de novas pesquisas e tecnologias que possam solucionar os problemas que enfrentamos no dia a dia.

Jorge González Aguilera
Alan Mario Zuffo

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
AJUSTE DE MODELOS HIPSOMÉTRICOS PARA AZADIRACHTA INDICA A. JUSS EM RESPOSTA AO MÉTODO DE CULTIVO NO NORDESTE BRASILEIRO	
Luan Henrique Barbosa de Araújo José Antônio Aleixo da Silva Gualter Guenther Costa da Silva Rinaldo Luiz Caraciolo Ferreira José Wesley Lima Silva Camila Costa da Nóbrega Ermelinda Maria Mota Oliveira	
DOI 10.22533/at.ed.3651914081	
CAPÍTULO 2	12
ALTERNATIVAS SUSTENTÁVEIS PARA RECUPERAÇÃO DE VOÇOROCAS NO MUNICÍPIO DE COMODORO – MT	
Jucilene Ferreira Barros Costa Valcir Rogério Pinto Elaine Maria Loureiro Cláudia Lúcia Pinto	
DOI 10.22533/at.ed.3651914082	
CAPÍTULO 3	25
AMBIENTALISMO, SUSTENTABILIDADE DENTRO DOS PENSAMENTOS DE AZIZ AB`SABER E JEAN PAUL METZGER, DIANTE DO NOVO CÓDIGO FLORESTAL (12651/2012), COM A AVALIAÇÃO E IMPORTÂNCIA DO C.A.R (CADASTRO AMBIENTAL RURAL)	
Giuliano Mikael Tonelo Pincerato Marcio Túlio	
DOI 10.22533/at.ed.3651914083	
CAPÍTULO 4	38
ANÁLISE EXPLORATÓRIA E DESCRITIVA DAS DIMENSÕES DA ECOINOVAÇÃO: ESTUDO EM HABITATS DE INOVAÇÃO DO SUDOESTE DO PARANÁ	
Jaqueline de Moura Stephanye Thyanne da Silva Andriele de Prá Carvalho Paula Regina Zarelli	
DOI 10.22533/at.ed.3651914084	
CAPÍTULO 5	44
APLICAÇÃO DA ROBÓTICA NA MONITORAÇÃO AMBIENTAL	
Alejandro Rafael Garcia Ramirez Jefferson Garcia de Oliveira Tiago Dal Ross Fernandes	
DOI 10.22533/at.ed.3651914085	

CAPÍTULO 6 58

ARRANJO PRODUTIVO LEITEIRO COMO FORMA DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E PRESERVAÇÃO AMBIENTAL DE UMA REGIÃO DO INTERIOR DO CEARÁ

Erica Nobre Nogueira
Daniel Paiva Mendes
Sérgio Horta Mattos
Valter De Souza Pinho
Danielle Rabelo Costa

DOI 10.22533/at.ed.3651914086

CAPÍTULO 7 68

AVALIAÇÃO DA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA POLUÍDA POR AZUL DE METILENO COM CASCAS DE BANANA DE ESPÉCIES VARIADAS

Rayssa Duarte Costa
Jéssica Caroline da Silva
Cintya Aparecida Christofolletti

DOI 10.22533/at.ed.3651914087

CAPÍTULO 8 76

BIOCOMBUSTÍVEIS: RELEVÂNCIA PARA O MEIO AMBIENTE

Eduarda Pereira de Oliveira
Lucíola Lucena de Sousa

DOI 10.22533/at.ed.3651914088

CAPÍTULO 9 80

BIOMARCADORES PARA O MONITORAMENTO AMBIENTAL DE ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

Lígia Maria Salvo
José Roberto Machado Cunha da Silva
Divinomar Severino
Magda Regina Santiago
Helena Cristina Silva de Assis

DOI 10.22533/at.ed.3651914089

CAPÍTULO 10 92

BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL E DESENVOLVIMENTO AGRÍCOLA SUSTENTÁVEL

Bruno Vinicius Daquila
Helio Conte

DOI 10.22533/at.ed.36519140810

CAPÍTULO 11 106

DESAFIOS DA CONSOLIDAÇÃO TERRITORIAL EM UNIDADE DE CONSERVAÇÃO NA AMAZÔNIA: UMA EXPERIÊNCIA DE DEMARCAÇÃO E GEORREFERENCIAMENTO NA RESERVA EXTRATIVISTA DO CAZUMBÁ-IRACEMA

Carla Michelle Lessa
Márcio Costa
Patrícia da Silva
Tiago Juruá Damo Ranzi
Aldeci Cerqueira Maia
Fabiana de Oliveira Hessel

DOI 10.22533/at.ed.36519140811

CAPÍTULO 12 116

DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E ECONOMIA CIRCULAR: CONTRIBUIÇÃO PARA A GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM UM CENTRO URBANO

Anny Kariny Feitosa
Júlia Elisabete Barden
Odorico Konrad
Manuel Arlindo Amador de Matos

DOI 10.22533/at.ed.36519140812

CAPÍTULO 13 124

DISSEMINAÇÃO DE HORTAS ORGÂNICAS E ALIMENTAÇÃO CONSCIENTE

Franciele Mara Lucca Zanardo Bohm
Paulo Alfredo Feitoza Bohm
Guilherme de Moura Fadel
Sarah Borsato Silva
Sofia Alvim

DOI 10.22533/at.ed.36519140813

CAPÍTULO 14 133

FLOCULAÇÃO DE LODO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA POR FLOCULADORES TUBULARES HELICOIDAIS

Manoel Maraschin
Keila Fernanda Soares Hedlund
Andressa Paolla Hubner da Silva
Elvis Carissimi

DOI 10.22533/at.ed.36519140814

CAPÍTULO 15 143

GEOTECNOLOGIA APLICADA À PERÍCIA AMBIENTAL: ESTUDO DE CASO DA BACIA DO RIO CAPIM

Gustavo Francesco de Moraes Dias
Fernanda da Silva de Andrade Moreira
Tássia Toyoi Gomes Takashima-Oliveira
Dryelle de Nazaré Oliveira do Nascimento
Diego Raniere Nunes Lima
Renato Araújo da Costa
Giovani Rezende Barbosa Ferreira

DOI 10.22533/at.ed.36519140815

CAPÍTULO 16 152

IMPLANTAÇÃO DAS MEDIDAS DE ENCERRAMENTO DOS LIXÕES DO ESTADO DO ACRE – CIDADES SANEADAS

Vângela Maria Lima do Nascimento
Patrícia de Amorim Rêgo
Marcelo Ferreira de Freitas
Jakeline Bezerra Pinheiro

DOI 10.22533/at.ed.36519140816

CAPÍTULO 17	165
LOGÍSTICA REVERSA E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL DOS PNEUS INSERVÍVEIS NO BRASIL	
Camila Simonetti	
Anderson Leffa Bauer	
Fernanda Pacheco	
Bernardo Fonseca Tutikian	
DOI 10.22533/at.ed.36519140817	
CAPÍTULO 18	177
MAPEAMENTO DE BIÓTOPOS APLICADO À CONSERVAÇÃO - PLANEJAMENTO AMBIENTAL COM RASTREABILIDADE CARTOGRÁFICA	
Markus Weber	
Leonardo Cardoso Ivo	
Allan Christian Brandt	
DOI 10.22533/at.ed.36519140818	
CAPÍTULO 19	190
O AGRO QUE NÃO É “POP”: A VERDADE SILENCIADA	
Tatiane Rezende Silva	
Carlos Vitor de Alencar Carvalho	
Viviane dos Santos Coelho	
Ronaldo Figueiró	
DOI 10.22533/at.ed.36519140819	
CAPÍTULO 20	199
O USO DO MÉTODO DE INTERCEPTO DE LINHA PARA O MONITORAMENTO DA RECUPERAÇÃO DO ECOSSISTEMA DE DUNAS DO PARQUE ESTADUAL DE ITAÚNAS	
Schirley Costalonga	
Scheylla Tonon Nunes	
Frederico Pereira Pinto	
DOI 10.22533/at.ed.36519140820	
CAPÍTULO 21	207
PAISAGISMO ECOSSISTÊMICO: DESIGN DE ESTRUTURAS VERDES	
Gustavo D’Amaral Pereira Granja Russo	
Dalva Sofia Schuch	
DOI 10.22533/at.ed.36519140821	
CAPÍTULO 22	215
PRODUÇÃO DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO E DE METANO	
Aglaer Nasia Cabral Leocádio	
Nayla Xiomara Lozada Garcia	
Lucidio Cristovão Fardelone	
Daniela da Silva Damaceno	
José Roberto Nunhez	
DOI 10.22533/at.ed.36519140822	

CAPÍTULO 23	239
SÍNTESE DE HDL DE MAGNÉSIO PARA RECUPERAÇÃO DO CAROTENOIDE DO ÓLEO DE PALMA	
Iris Caroline dos Santos Rodrigues	
Marcos Enê Chaves de Oliveira	
Jhonatas Rodrigues Barbosa	
DOI 10.22533/at.ed.36519140823	
CAPÍTULO 24	249
USLE COMO FERRAMENTA PARA PLANEJAMENTO DE USO DO SOLO: ESTUDO DE CASO BACIA CACHOEIRA CINCO VEADOS, RS	
Elenice Broetto Weiler	
Jussara Cabral Cruz	
José Miguel Reichert	
Fernanda Dias dos Santos	
Bruno Campos Mantovanelli	
Roberta Aparecida Fantinel	
Marilia Ferreira Tamiosso	
Edner Baumhardt	
DOI 10.22533/at.ed.36519140824	
CAPÍTULO 25	263
AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DA BIORREMEDIAÇÃO EM TERMOS DE REMOÇÃO DA ECOTOXICIDADE ASSOCIADA AO SEDIMENTO SEMA	
Odete Gonçalves	
Paulo Fernando de Almeida	
Cristina Maria A. L. T. M. H. Quintella	
Ana Maria Álvares Tavares da Mata	
DOI 10.22533/at.ed.36519140825	
SOBRE OS ORGANIZADORES	281
ÍNDICE REMISSIVO	282

PRODUÇÃO DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO E DE METANO

Aglaer Nasia Cabral Leocádio

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp,
DEPRO
Campinas – São Paulo

Nayla Xiomara Lozada Garcia

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp,
DEPRO
Campinas – São Paulo

Lucidio Cristovão Fardelone

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp,
DEPRO
Campinas – São Paulo

Daniela da Silva Damaceno

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp,
DEPRO
Campinas – São Paulo

José Roberto Nunhez

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp,
DEPRO
Campinas – São Paulo

* Os autores Aglaer Nasia Cabral Leocádio, Nayla Xiomara Lozada Garcia, Lucidio Cristovão Fardelone e Daniela da Silva Damaceno contribuíram igualmente para este trabalho.

RESUMO: Os hidratos de gás são sólidos formados por estruturas cristalinas, que podem se formar quando há água em contato com gases a baixas temperaturas e altas pressões. Diversos estudos apontam que os hidratos

de gás têm se mostrado como uma grande alternativa para o transporte e armazenamento de gás. Neste trabalho de revisão de literatura abordamos a formação e produção de hidratos de dióxido de carbono e de metano, formas de caracterização físico-químicas dos hidratos e a modelagem termodinâmica.

PALAVRAS-CHAVE: Hidratos de gás, síntese, caracterização, modelagem termodinâmica.

ABSTRACT: Gas hydrates are solids formed by crystalline, that can form when there is water in contact with gases at low temperatures and high pressures. Several studies point out that gas hydrates have proved to be a great alternative for the transport and storage of gas. In this work of literature review we approach the formation and production of hydrates of carbon dioxide and methane, forms of physical-chemical characterization and thermodynamic modeling.

KEYWORDS: Carbon dioxide hydrate, methane hydrate, energy.

1 | INTRODUÇÃO

O aumento das preocupações com os efeitos das mudanças climáticas nos últimos anos tem elevado o número de pesquisas em desenvolvimento que visam à mitigação de tais impactos ambientais negativos. Um dos principais focos de pesquisa nesta área é a

busca de soluções para diminuir as emissões dos gases do efeito estufa na atmosfera, principalmente dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄).

As novas tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS - *carbon capture and storage*) estão sendo aplicadas para tratar gases provenientes de centrais elétricas, poços de gás e plantas industriais. Os gases capturados podem ser armazenados em reservatórios geológicos de forma permanente. No caso específico do CO₂, este consegue ser injetado em rochas sedimentárias, de reservatórios de óleo e gás que se encontram ativos ou esgotados, aquíferos profundos, camadas de sal, camadas de carvão, arenitos profundos entre outros (RAZA *et al.*, 2019; HORII e OHMURA, 2018).

O aumento da descoberta de reservas de gás natural no mundo tem posicionado este recurso como uma fonte de energia próspera e limpa. O gás natural é armazenado e transportado de forma convencional, utilizando métodos como gás natural comprimido, gás natural liquefeito (LNG - *liquified natural gas*), e gás solidificado (VELUSWAMY *et al.*, 2018).

No entanto, estes métodos convencionais resultam em um custo elevado de infraestrutura e manutenção, além de ter altos níveis de periculosidade. Portanto, há necessidade de novas formas de transporte e armazenamento de gás natural que permitam o desenvolvimento de um processo de forma segura e viável economicamente.

Uma das alternativas para captura e armazenamento de gases causadores do efeito estufa é a produção de hidratos de gás. Estes compostos são amplamente utilizados em áreas como o armazenamento e transporte de gás natural, separação de CO₂, separação de CH₄ (FAN *et al.*, 2016, di PROFIO *et al.*, 2017).

Assim, separar gases como o CO₂ e CH₄ tem alentado investigadores para desenvolver novas pesquisas relacionadas com este processo (RICAURTE *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2017cyclopentane (CP; de OLIVEIRA *et al.*, 2018tetrahydrofuran (THF; YIN *et al.*, 2018energy, and environmental aspects. In this review, we present a systematic review of literature on the kinetic models describing the behaviour of gas hydrate growth. We reviewed a total of 27 classical and state-of-the-art models with their variations. These models were categorized into groups according to their controlling mechanism postulated (heat transfer, mass transfer, or intrinsic kinetic reaction; KUMAR *et al.*, 2019 (a); KUMAR *et al.*, 2019 (b); HORII e OHMURA, 2018; WANG *et al.*, 2018; MOLOKITINA *et al.*, 2019that is the difference between the equilibrium solubility of gas in liquid and the amount of gas dissolved in the liquid (mole concentration).

Na separação de gases como o CO₂ tem sido empregado métodos convencionais, como absorção e separação por membranas. Estes métodos apresentam algumas desvantagens, no caso dos absorventes a toxicidade e corrosão, e no caso das membranas o alto custo de manutenção. Com tudo, a formação de hidratos de gás visando a separação de CO₂ e CH₄ tem sido amplamente desenvolvida nos últimos anos, mostrando a viabilidade do processo (FAN *et al.*, 2016).

Desta maneira, os hidratos de metano veem ganhando cada vez mais importância

como fonte de energia e estima-se que o volume do mercado global de hidratos de metano deva crescer de 17,8 mil m³ em 2018 para 80,2 mil m³ até 2023, a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 35,1% para o período de 2018-2023 (BCC RESEARCH, 2018). Assim, são necessárias novas tecnologia para que possam permitir uma maior escala de comercialização em um futuro próximo.

Uma outra área de aplicação de tecnologias de hidratos de gás é a dessalinização da água (LV *et al.*, 2019, YOSSEF *et al.*, 2014; SANGWAI *et al.*, 2013). Esta área também vem sendo desenvolvida, devido aos problemas de desabastecimento de água, ao incremento na população e pela expansão de atividades industriais. Assim, encontrar novas formas para o tratamento de águas salobra e do mar é de fundamental importância.

Normalmente as plantas convencionais de tratamento de águas utilizam destilação *flash* em vários estágios e osmose reversa, as quais demandam grandes áreas para equipamentos e perdas consideráveis de água no processo de dessalinização. Consequentemente, é necessário aprimorar essas tecnologias já existentes e também implementar novas tecnologias que permitam desenvolver processos mais eficientes a menores custos (PARK *et al.*, 2011; KANG *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2018; FAKHARIAN *et al.*, 2017; CHOI *et al.*, 2019).

Este trabalho apresenta uma revisão sobre as principais características dos hidratos de gás, estruturas cristalinas formadas, formas de produção, entre outros. O comportamento de formação de hidratos depende em grande medida das condições de equilíbrio termodinâmico e do sistema em que o hidrato é formado. Logo, neste trabalho também são apresentados os principais promotores utilizados na produção de hidratos, suas vantagens, desvantagens, a estabilidade dos hidratos e a modelagem termodinâmica.

2 | ESTRUTURA DOS HIDRATOS DE GÁS

A história dos hidratos de gás data desde o século XIX quando Sir Humphery, um químico inglês, descobriu a formação de hidrato de cloro. Mais tarde, no século XX a indústria do petróleo detectou a presença de hidratos de gás em tubulações que ocasionava incrustações e entupimentos nas linhas de gás (CARROL, 2009; SLOAN e KOH, 2008).

Os hidratos de gás são estruturas cristalinas, não estequiométricas formadas por dois componentes: água e gás. A formação destes compostos ocorre em altas pressões e baixas temperaturas. As pontes de hidrogênio formadas pelas moléculas de oxigênio e hidrogênio na água permitem que esta forme um reticulo cristalino que atua como uma cavidade para um hospedeiro. O gás (hóspede) utilizado na formação dos hidratos é armazenado nas cavidades formadas na água. As moléculas de gás entram na estrutura cristalina e interagem com as moléculas de água por médio das forças de Van der Waals. Gases típicos como metano, etano, propano e dióxido de

carbono são usados na formação de hidratos (VELUSWAMY *et al.*, 2018).

Os hidratos de gás apresentam três estruturas cristalinas comuns: sI, sII, e sH, as quais são apresentadas na Figura 1.

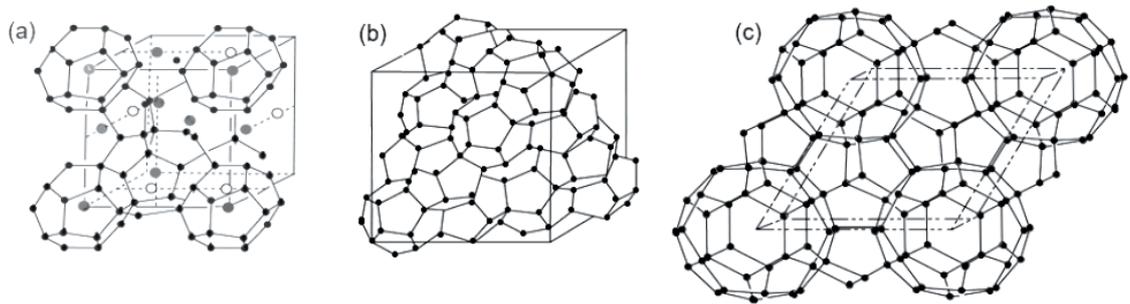


Figura 1 - Estruturas cristalinas formadas nos hidratos de gás (adaptado de SLOAN e KOH, 2008): (a) Estrutura sI (b) Estrutura sII (c) Estrutura sH (adaptado de SLOAN e KOH, 2008).

A formação de cada estrutura depende do tipo de gás armazenado. A estrutura sI (Figura 1a) armazena gases com moléculas de diâmetros entre 4,2 e 6 Å, como o metano, etano, dióxido de carbono e sulfato de hidrogênio. Moléculas com diâmetros menores que 4,2 Å, como moléculas de nitrogênio ou de hidrogênio, são armazenadas em estruturas sII (Figura 1b). A estrutura sH armazena moléculas de diâmetros entre 6 e 7 Å, como propano ou isobutano, assim como gases entre 7 e 9 Å como o isopentano ou neohexano, quando combinadas com moléculas menores como o metano, sulfato de hidrogênio ou nitrogênio (CARROL, 2009; SLOAN e KOH, 2008).

A estrutura comum do hidrato de gás é formada por 85% de água na molécula básica. As pontes de hidrogênio nas moléculas de água apresentam 5 formas poliédricas que compõem as estruturas sI, sII e sH. A nomenclatura destes poliedros foi atribuída por Jeffrey em 1984. Cada poliedro é nomeado como $n_i m_i n_i m_i$. Onde, $n_i n_i$ é o número de bordas no tipo de face “i”, e $m_i m_i$ é o número de faces com $n_i n_i$ bordas.

A Figura 2 apresenta os tipos de poliedros que podem ser encontrados nos hidratos de gás. O dodecaedro pentagonal (Figura 2a) está composto por 12 lados e essa cavidade é chamada de 5^{12} , correspondente a 12 faces pentagonais ($n_i = 5, m_i = 12$ $n_i = 5, m_i = 12$) com igual comprimento de arestas e ângulos.

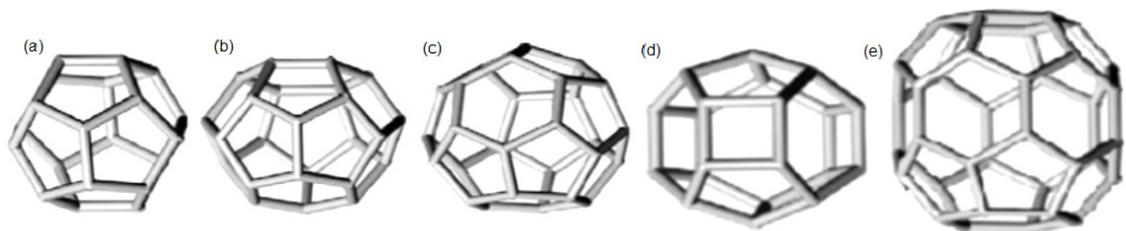


Figura 2 - Cavidades formadas nas estruturas cristalinas dos hidratos de gás (adaptado de SLOAN e KOH, 2008): (a) dodecaedro pentagonal (5^{12}), (b) Tetradecaedro ($5^{12}6^2$), (c) Hexadecaedro ($5^{12}6^4$), (d) dodecaedro irregular ($4^3 5^6 6^3$), e (e) Icosaedro ($5^{12}6^8$).

O tetradecaedro é chamado como estrutura $5^{12}6^2$ a qual apresenta 12 faces

pentagonais e 2 faces hexagonais (Figura 2b). A estrutura hexadecaedra (Figura 2c) é nomeada como $5^{12}6^4$, composta por 16 lados, dos quais 12 faces são pentagonais e 4 faces são hexagonais. O dodecaedro irregular (Figura 2d), estrutura conhecida como $4^35^66^3$ é composta por 3 faces quadradas, 6 faces pentagonais e 3 faces hexagonais.

A maior estrutura poliédrica formada nos hidratos de gás é o icosaedro, conhecida também como estrutura $5^{12}6^8$ (Figura 2e). Este arranjo tem 12 faces pentagonais e 8 faces hexagonais, das 8 faces hexagonais, 6 faces fazem parte de uma faixa ao redor da estrutura e 2 faces são a coroa e o pé da cavidade (CARROL, 2009; SLOAN e KOH, 2008).

As principais diferenças entre as estruturas presentes nos hidratos de gás são apresentadas na Tabela 1.

Estrutura cristalina do hidrato de gás	sI		sII		sH		
	Pequena	Grande	Pequena	Grande	Pequena	Média	Grande
Descrição	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Número de cavidades por célula unitária	2	6	16	8	3	2	1
Raio médio da cavidade (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	4,06	5,71
Número de coordenação	20	24	20	28	20	20	36
Número de moléculas de água por célula unitária	46		136		34		
Tipo de cristal	Cúbico		Cúbico		Hexagonal		

Tabela 1 - Diferenças entre as estruturas formadas nos hidratos de gás (SLOAN e KOH, 2008).

A estrutura sI forma duas cavidades 5^{12} (menor) e seis cavidades $5^{12}6^4$ (maior) em uma única célula. As duas cavidades pequenas e as seis cavidades maiores são formadas por 46 moléculas de água. Na estrutura sII estão presentes as cavidades 5^{12} e $5^{12}6^4$. Cavidades 5^{12} (pequeno), $4^35^66^3$ (média) e $5^{12}6^8$ (maior) podem estar presentes na estrutura sH (SLOAN e KOH, 2008).

2.1 Formação dos hidratos de gás

O processo de formação de hidratos considera dois fatores importantes: 1) condições termodinâmicas, e 2) cinética de formação: nucleação e crescimento dos hidratos. A transferência de massa e calor são partes importantes da etapa de nucleação e crescimento dos hidratos. Nesta etapa ocorre o maior consumo de gás, isto é, ocorre

a dissolução do gás na água. A dissolução de gás na água é um processo exotérmico, o qual libera calor, e este calor liberado no processo afeta a produção de hidratos.

2.2 Estabilidade dos hidratos de gás

A fase hidrato, todos os componentes coexistem em condições de equilíbrio. A pressão e temperatura de estabilidade são definidas no diagrama de fases destes compostos. A curva de equilíbrio dos hidratos aparece em condições termodinâmicas nas quais os hidratos começam se formar. Estas condições permitem delimitar a zona de equilíbrio para os hidratos, as fases presentes no sistema e as condições de dissociação.

Os diagramas de equilíbrio de fases podem ser construídos a partir de dados experimentais ou a partir de modelos preditivos. Existem vários modelos termodinâmicos propostos na literatura que tem como intuito determinar as condições de equilíbrio para a formação dos hidratos (SLOAN e KOH, 2008; SFAXI *et al.*, 2012; KANG e LEE, 2000; ZARENEZHAD *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2016; IDRESS, *et al.*, 2018).

O software CSMGem que foi desenvolvido por Ballard (2002) utiliza a minimização de energia de Gibbs (GEM) para cálculo *flash* de sistemas envolvendo hidratos e para a construção de diagramas de fases. A Figura 3 foi construída utilizando o CSMGem e apresenta as regiões do diagrama de fases dos hidratos de CO_2 . Este diagrama exibe as fases encontradas e os produtos formados em condições de temperaturas e pressões específicas.

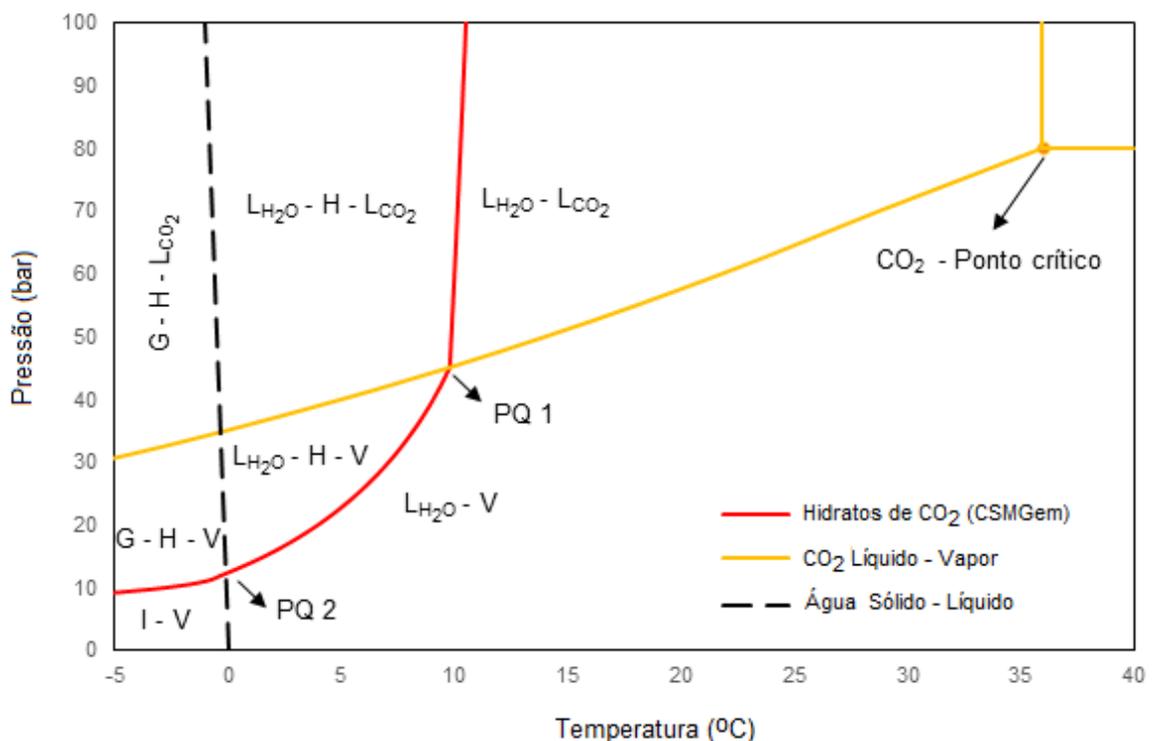


Figura 3 - Diagrama de fases dos hidratos de CO_2 .

A área de formação dos hidratos é delimitada pela linha vermelha, a qual envolve

a fase hidrato, água líquida (L_{H_2O})(L_{H_2O}), CO_2 líquido(L_{CO_2})(L_{CO_2}), hidrato (H), vapor (V), e gelo (G). A linha amarela representa o equilíbrio líquido-vapor do CO_2 e a linha preta o equilíbrio sólido-líquido da água.

Os hidratos de CO_2 em um sistema de água pura são formados em uma faixa de pressão entre 9 e 100 bar e temperatura entre $-5\text{ }^\circ\text{C}$ e $12\text{ }^\circ\text{C}$. No diagrama é possível observar os pontos quádruplos PQ1 e PQ2, onde coexistem as fases água-hidrato-vapor de CO_2 - CO_2 líquido e gelo-água-hidrato-vapor de CO_2 , respectivamente.

2.3 Modelagem termodinâmica para sistemas envolvendo hidratos

O critério de equilíbrio de fases aplicado para sistemas envolvendo gás de hidratos é uma condição fundamental que se refere à equivalência de temperatura, pressão e potencial químico em todas as fases, e a minimização da energia livre de Gibbs.

O potencial químico da fase hidrato pode ser calculado em duas etapas. Primeira etapa é a formação do hidrato hipotético no retículo cristalino vazio a partir da água pura. Em seguida, a segunda etapa é o processo de preenchimento do retículo com as moléculas de gás (Carrol, 2003), exemplificado conforme a figura 4.

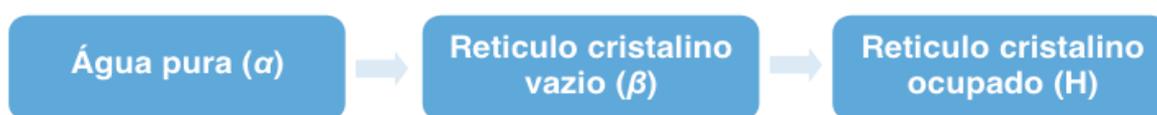


Figura 4 - Etapas de processo de formação de hidratos.

A mudança do potencial químico (μ) pode ser calculada conforme a Eq. 1.

$$\mu^H - \mu^\alpha = (\mu^H - \mu^\beta) + (\mu^\beta - \mu^\alpha) \quad (1)$$

O primeiro termo depois da igualdade representa a estabilização do hidrato na rede cristalina e é calculada pelo modelo proposto por van der Waals e Platteeuw (1959). Já o segundo termo representa a mudança de fase da água pura e pode ser calculada por modelos termodinâmicos clássicos (CARROL, 2003).

O modelo de van der Waals e Platteeuw (vdWP) foi desenvolvido para prever o equilíbrio de fases de hidratos. Este modelo, adota uma abordagem de termodinâmica estatística, e foi construído usando uma analogia com a isoterma de Langmuir, que tem múltiplos locais de adsorção para várias espécies de outros hidratos (Khan, 2015). O modelo de vdWP foi derivado das seguintes suposições (CHEN e GUO, 1996; VAN DER WAALS e PLATTEEUW, 1959):

1. Cada cavidade contém no máximo uma molécula hóspede.
2. A função de partição de gás ideal é aplicável às moléculas hóspedes.
3. A interação entre as moléculas hóspedes e as moléculas de água pode ser descrita por um par de funções potenciais, e a cavidade pode ser tratada como

perfeitamente esférica.

4. As interações das moléculas hóspede-hóspede podem ser negligenciadas.

5. Não há interação entre as moléculas hóspedes em diferentes cavidades, e as moléculas hóspedes interagem apenas com as moléculas de água vizinhas mais próximas.

6. A contribuição da energia livre das moléculas de água é independente dos modos de ocupação das moléculas hóspedes dissolvidas.

Dessa forma, o modelo calcula a diferença de potencial químico da água na fase hidrato e da estrutura hipotética não ocupada, o qual é calculado em função da fração de cavidades ocupadas, conforme a Eq. 2 (PARRISH e PRAUSNITZ, 1972).

$$\Delta\mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj}) \quad (2)$$

Sendo, $\Delta\mu_w^H$ a diferença do potencial química da água na fase hidrato (H) e na estrutura hipotética de hidrato não ocupada, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases, v_m é a razão de cavidades do tipo m por moléculas de água, θ_{mj} é a fração de cavidades do tipo m ocupadas por moléculas do tipo j . θ_{mj} é calculada pela Eq. 3.

$$\theta_{mj} = C_{mj} f_j / (1 + \sum_j C_{mj} f_j) \quad (3)$$

Sendo, C_{mj} a constante de Langmuir, f_j é a fugacidade do componente gasoso j e pode ser calculada conforme Eq. 4, que é calculada pelo coeficiente da fugacidade (ϕ_j), fração molar da fase gasosa (y_j) e a pressão total do sistema (P).

$$f_j = \phi_j y_j P \quad (4)$$

A constante de Langmuir pondera a interação do gás e da água na cavidade da estrutura. E é mensurada pelo método de Lennard-Jones e Devonshire (Eq. 5).

$$C(T) = 4\pi/\kappa T \int_0^\infty \exp[-w(r)/\kappa T] r^2 dr \quad (5)$$

Sendo, κ a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, $w(r)$ o potencial da cavidade em função da coordenada radial (r) da cavidade. O potencial que melhor descreve essa interação para a fase hidratos é o potencial de Kihara (MCKOY e SINANOGLU, 1963) (Eqs.6-7).

$$w(r) = 2 z \varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{12} r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^6 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (6)$$

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R} \right)^{-N} \right] \quad (7)$$

Sendo, α , σ e δ são os parâmetros de Kihara, z é a quantidade de moléculas de água na cavidade m , ε é o parâmetro de energia e N é 4, 5, 10 e 11 conforme a Eq. 6.

A diferença do potencial químico da água na estrutura do hidrato vazio em relação a sua forma pura (líquida ou gelo) ($\Delta\mu_w^{L/G}$) pode ser expressa a partir da Eq. 8 (HOLTER *et al.*, 1980).

$$\frac{\Delta\mu_w^{L/G}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^{L/G}(P_0, T_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta h_w^{L/G}}{RT^2} \right)_P dT + \int_{P_0}^P \left(\frac{\Delta v_w^{L/G}}{RT} \right)_T dP \quad (8)$$

Sendo, $\Delta v_w^{L/G}$ é a diferença entre volume molar do retículo cristalino hipotético e a água líquida (ou gelo) pura, $\Delta h_w^{L/G}$ é a diferença entre a entalpia molar do retículo cristalino hipotético e a água líquida (ou gelo) pura e é descrita pela Eq. 9. C_p é a capacidade calorífica e é representada pela Eq. 10 (HOLTER *et al.*, 1980).

$$\Delta h_w^{L/G} = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (9)$$

$$\Delta C_p = -37,32 + 0,179(T - T_0) \quad (10)$$

Em todas as equações o índice zero (0) representa o ponto triplo da água.

2.4 Produção de hidratos de gás

Os hidratos de gás são obtidos a partir da mistura de água e gás em condições de alta pressão e baixa temperatura. Para que a formação do produto exista é necessário um ambiente supersaturado do gás que está sendo utilizado. Portanto, a quantidade de gás injetado deve ser maior que a capacidade de dissolução de gás da água (SLOAN e KOH, 2008).

A formação e produção de hidratos de gás é realizada em células de alta pressão com agitador magnético ou mecânico (RICAURTE *et al.*, 2013; RICAURTE *et al.*, 2014; KAKATI *et al.*, 2016; JOSEPH *et al.*, 2017), reatores com agitador magnético ou mecânico (MECH *et al.*, 2016; HORII e OHMURA, 2018; SHI e LIANG, 2018) e sistemas de reatores sem agitação (MOLOKITINA *et al.*, 2019).

O tempo de produção dos hidratos de gás nestes sistemas podem levar de vários minutos a horas e depende de vários fatores, como o tempo de agitação, sistema de

agitação, tempo de injeção do gás, tipo de promotores, tempo de injeção de promotores, troca de calor no processo, entre outros. Esses sistemas convencionais de produção de hidratos de gás apresentam áreas pequenas de transferência de calor, portanto, o tempo de formação de hidratos por causa do calor liberado é alto.

Na literatura estão descritos vários trabalhos com o objetivo de compreender o processo de formação e a estabilidade dos hidratos de gás. A seguir alguns processos de produção em nível laboratorial são descritos sucintamente.

Lírio (2012) realizou a síntese de hidratos de dióxido de carbono obtendo medidas cinéticas e de comportamento de fases. O processo de formação dos hidratos ocorre na célula de equilíbrio de fases. Esta célula foi acoplada a um sistema de sensores de pressão e temperatura e uma válvula de alimentação para líquidos com engate rápido para execução de vácuo, alimentação de gás e a descarga ao final da produção, Figura 5.

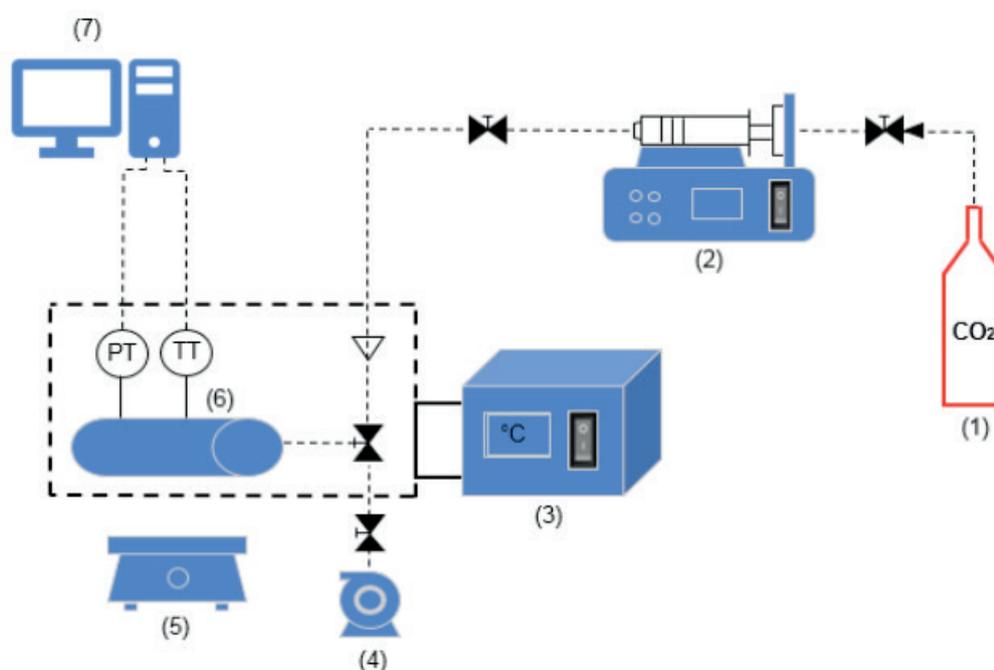


Figura 5 - Fluxograma simplificado do sistema de produção de hidratos de gás (adaptado de LIRIO, 2012): (1) cilindro de gás; (2) bomba com embolo de alta pressão; (3) banho termostático; (4) bomba de vácuo; (5) placa de agitação magnética; (6) célula de equilíbrio de fases; (7) painel de controle; PT - transdutor de pressão; T - sensor de temperatura.

As variáveis medidas durante os experimentos, no interior da célula de equilíbrio, foram de temperatura e pressão. A metodologia de obtenção destes dados foi uma adaptação do método *T-Cycle*, ou seja, o sistema sofre perturbações na temperatura durante o processo de formação. Esse método permite a medida do período de indução, taxa de formação e capacidade de gás armazenada. As medidas de solubilidade do dióxido de carbono foram realizadas em intervalos de pressão de 2 a 5 MPa e no intervalo de temperatura de 274,1 a 293,1 K.

Inicialmente a célula é carregada com 10 cm³ de solução aquosa, conectada ao

um banho termostático e a válvulas, nos quais se faz vácuo. Após a estabilização da temperatura inicial desejada, a bomba é pressurizada e com a estabilização inicia-se a injeção do gás na condição de pressão e temperatura desejada.

Nota-se, então, uma leve queda de pressão devido a solubilização do gás na fase líquida. Para que ocorra a formação de hidrato, a temperatura do sistema é diminuída (0,1 °C/min). A queda de pressão nesta etapa é devido a solubilidade do gás na fase líquida, quanto a contração do gás devido ao resfriamento. Após este ciclo, observa-se a queda mais abrupta da pressão, que corresponde ao início da formação de hidrato, seguido da apresentação de maior valor de taxa de formação, a qual decresce até que a quantidade máxima de gás capturado é alcançada.

Com a formação completa, inicia-se o procedimento reverso, no qual a temperatura é elevada gradualmente, favorecendo o processo de dissociação do hidrato e conseqüentemente o aumento da pressão no sistema, isso ocorre até que retorne à condição inicial do método.

No trabalho de da Silva (2014) para síntese de hidratos de metano foi realizada através de uma planta piloto, constituído por dois reatores encamisados (1L e 10L) do tipo tanque contínuo com agitação. O intervalo de temperatura utilizado foi de -0,8 a -3 °C e a pressão de 13 a 15,1 Mpa, Figura 6.

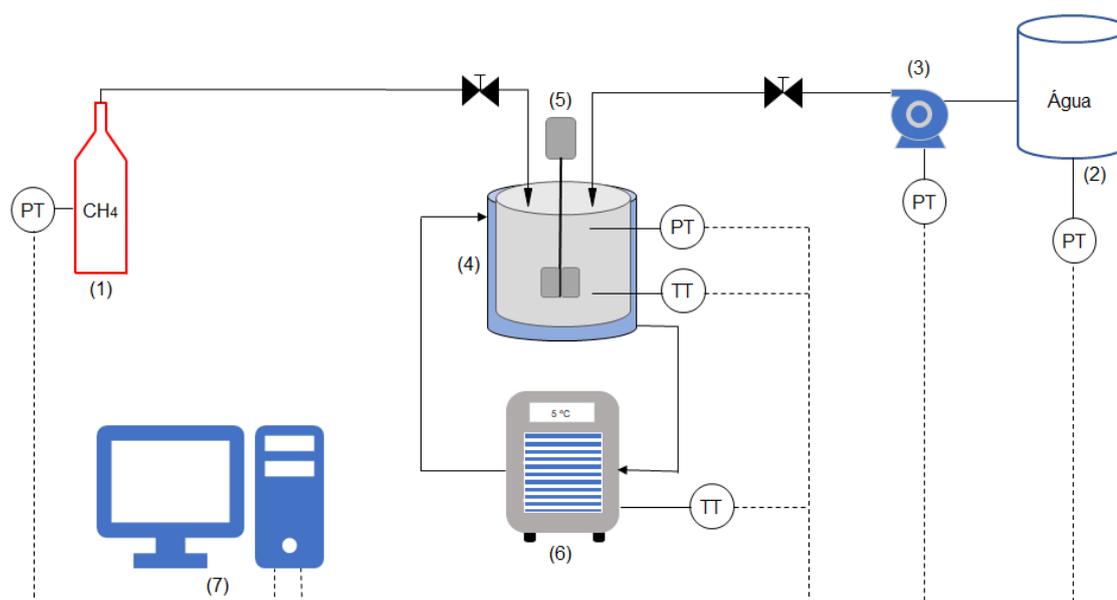


Figura 6 - Fluxograma simplificado do sistema experimental para síntese de hidratos de gás (adaptado de SILVA, 2014): (1) cilindro de gás de metano; (2) reservatório de água; (3) bomba; (4) reator encamisado (1L ou 10L); (5) agitador; (6) chiller; (7) painel de controle; PT - transdutor de pressão; T - sensor de temperatura.

Após o preenchimento do reator com água/ou solução salina (350 mL para o reator de 1L e 6L para o de 10 L, respectivamente), o reator foi fechado e injetado 200 mL/min de CH₄ (g). Com a estabilização da pressão e da temperatura, a produção dos hidratos era iniciada e o processo foi mantido por até 400h, em seguida o reator era despressurizado e o hidrato de metano armazenado sob refrigeração.

Um trabalho muito importante foi o desenvolvido por Li *et al.* (2012), que estudou

as propriedades mecânicas do hidrato de metano e analisou a sua estabilidade. A produção de hidrato ocorre através da mistura de pó de gelo de tamanho de $250 \mu\text{m}$ e gás metano em uma câmara de reação de alta pressão à temperatura de $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 10 MPa , por 24 horas, Figura 7. Durante o processo foi observado uma queda de pressão devido a reação entre o pó de gelo e o gás metano, correspondendo a formação do hidrato de metano.

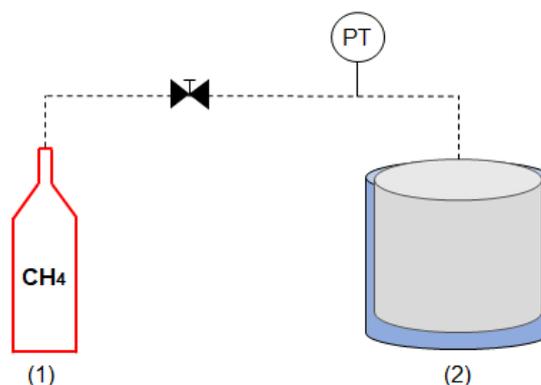


Figura 7 - Esquema simplificado de produção de hidrato em câmara de alta pressão (adaptado de Li *et al.*, 2012): (1) câmara de reação encamisada; (2) cilindro de CH₄; PT - transdutor de pressão.

Outro processo de formação de hidrato de gás foi o desenvolvido por Semenov *et al.*, (2011), que utilizou reatores pressurizados (5 MPa) e mantidos sob baixa temperatura ($279\text{-}268 \text{ K}$), Figura 8, utilizando água destilada ou uma solução de sulfonol.

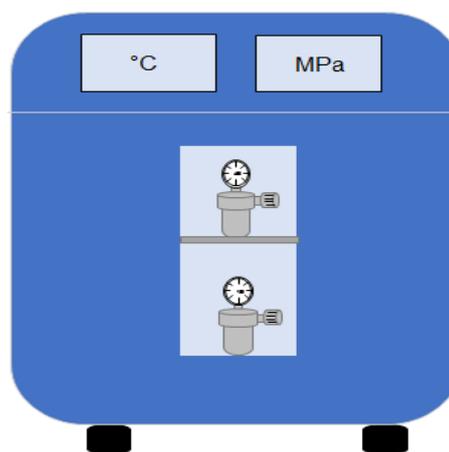


Figura 8 - Câmara refrigerada com reatores para produção de hidratos de gás (adaptado de SEMENOV *et al.*, 2011).

Quando utilizado a solução de sulfonol, foi observado a formação de hidrato à temperatura de 279 K , um aumento de saturação (35%) e um menor tempo de formação, 13 dias, do que quando utilizado água destilada (276 K , 16 dias).

Zhou *et al.* (2019) utilizaram um sistema similar ao Silva (2014), Figura 9, para produção de hidratos de CO₂ em uma solução aquosa contendo nanopartículas de

grafite e BTBA (brometo de tetra-n-butil amônio). A pressão inicial foi de 4,5 MPa e a temperatura de 258,15 a 268,15 K. A presença de nanopartículas de grafite na concentração de 0,08% reduz significativamente as condições de formação dos hidratos, apresentando maior taxa de formação e uma redução de tempo de indução em até 16,6%.

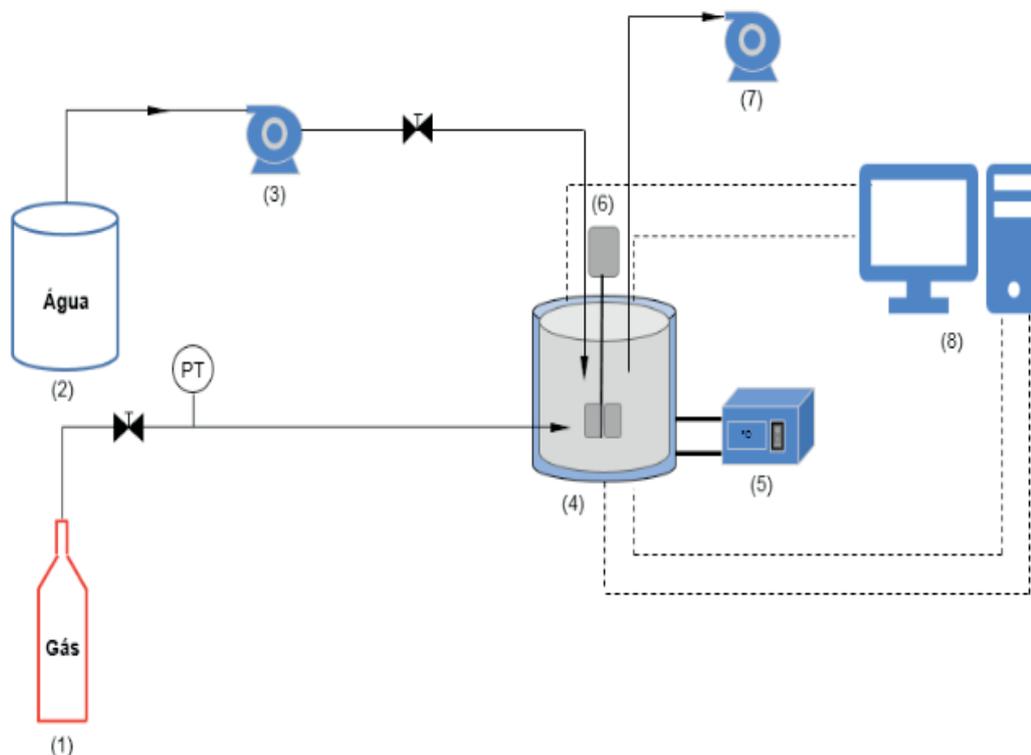


Figura 9 - Fluxograma simplificado do sistema de produção de hidratos de CO_2 (adaptado de ZHOU *et al.*, 2019): (1) cilindro de gás; (2) tanque de água; (3) bomba centrífuga; (4) reator com jaqueta térmica; (5) sistema de refrigeração; (6) agitador (7); bomba de sucção; (8) computador; PT - transdutor de pressão.

Um outro método de produção de hidratos foram os trabalhos realizados pelo grupo de Svartass com um sistema de produção de hidratos de metano, conforme a Figura 10 (ABAY, 2011; ABAY e SVARTAAS, 2011, 2010; ABAY *et al.*, 2011). Nestes trabalhos a concentração de metano foi variada para se observar a nucleação de hidratos de gás multicomponente, o efeito do resfriamento, a taxa, composição e o efeito da composição do gás no crescimento do hidrato na estrutura sII.

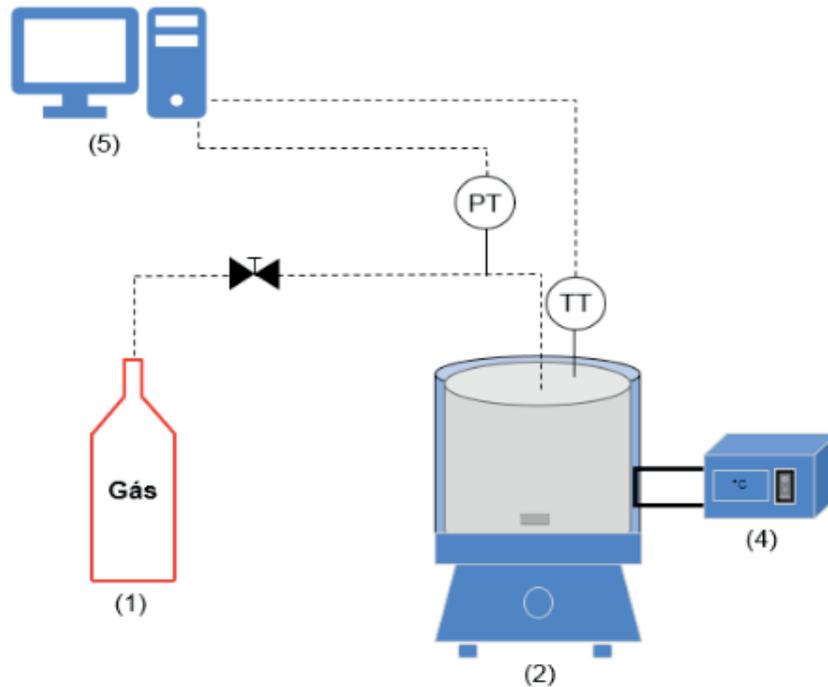


Figura 10 - Fluxograma simplificado do sistema de produção de hidratos de CH_4 (ABAY, 2011): (1) cilindro de gás; (2) agitador magnético; (3) sistema de refrigeração; (4) computador; PT - transdutor de pressão; TT - sensor de temperatura.

Diferente dos sistemas experimentais mencionados anteriormente, um novo processo de produção de hidratos de gás foi utilizado por Klymenko e Koltun (2016), com equipamento Hytra de tecnologia *hydrate flow loop* que reproduz condições hidrodinâmicas reais em gasodutos (KLYMENKO e KOLTUN, 2016; LORENZO e SACHEZ, 2012).

Esta metodologia difere-se das tecnologias de recirculação de fluxo, principalmente pela redução no tempo de produção (20-40 minutos) e maior valor na fração de volume de gás (>90%), Figura 11.

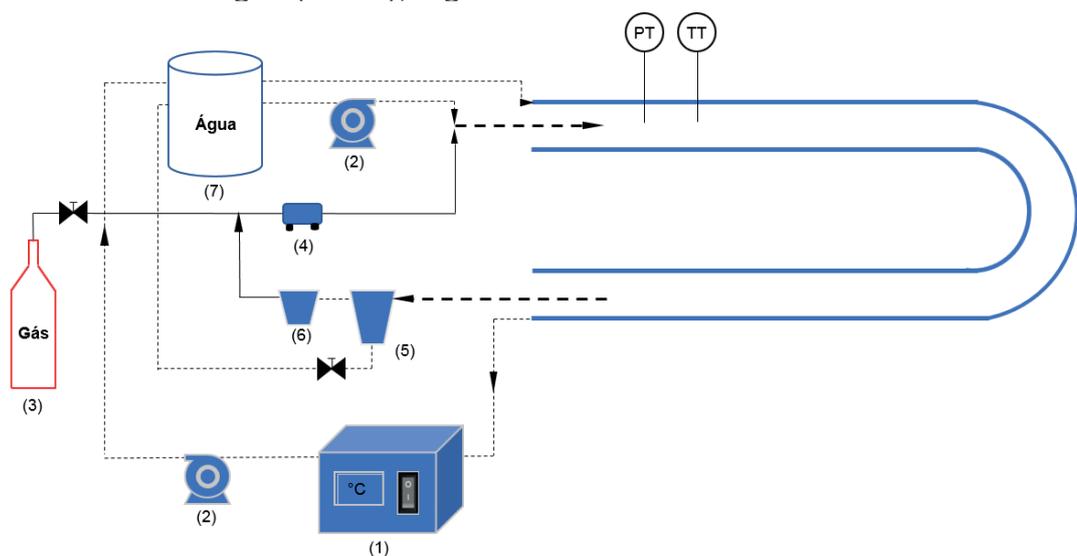


Figura 11 - Fluxograma simplificado do sistema Hytra Loop (KLYMENKO e KOLTUN; 2016; LORENZO e SACHEZ, 2012): (1) sistema de refrigeração; (2) bombas; (3) cilindro de gás; (4) compressor; (5) separador; (6) ciclone separador; (7) tanque de água; PT - transdutor de pressão; T - sensor de temperatura.

Assim, a produção de hidratos de gás tem ganho grande destaque devido a sua alternativa para o transporte e armazenamento de gás natural e o desenvolvimento de novas tecnologias tanto de produção como separação são fundamentais no escalonamento industrial. (ESLAMIMANESH *et al.*, 2012).

2.5 Uso de promotores para a produção de hidratos de gás

Uma série de aditivos podem ser utilizados para produção de hidratos de gás e dentre estes estão principalmente o brometo de tetra-n-butilamônio (BTBA), dodecil sulfato de sódio (DSS), tetrahidrofurano (THF), aminoácidos e éteres cíclicos. A utilização destes aditivos é principalmente para a formação de hidratos de metano e de dióxido de carbono, devido a ambos formarem estruturas do tipo sl, salienta-se que esta estrutura normalmente é formada quando se usa água pura, em outras circunstâncias pode haver mudança do tipo de estrutura.

Abaixo foram descritos alguns processos de produção utilizando promotores, sendo apresentados suas vantagens e desvantagens.

Autores como Mainusch *et al.* (1997) estudaram a adição de acetona na produção de hidratos de metano. Foram determinadas as pressões de transição entre as fases hidrato-líquido-vapor e líquido-vapor entre 2,50-11,25 MPa, sendo observado temperatura mais elevadas durante a produção dos hidratos onde as concentrações de acetona como promotor foram <5% em relação a utilização de água pura. Quando utilizado maiores concentrações de acetona (>5%) ocorria o inverso, ou seja, as temperaturas eram menores, dificultando o processo.

Seo *et al.* (2001) utilizaram THF, óxido de propileno e 1,4-dioxano como promotores para sistemas trifásicos de metano-água-éteres cíclicos e nitrogênio-água-éteres cíclicos para a produção de hidratos de gás. Quando utilizado maiores concentrações de éter ocorre uma diminuição da pressão para a formação dos hidratos, sendo o THF o melhor promotor seguido de óxido de propileno e 1,4-dioxano.

Para a obtenção de hidratos de dióxido de carbono o THF normalmente é utilizado na concentração de 5%, o que permite a formação de hidratos a maiores temperaturas e menores pressões, sendo um promotor termodinâmico (SEO *et al.*, 2008; SABIL, 2009, SHIN *et al.*, 2009). Lee *et al.* (2010), reportam o efeito do THF no processo de produção hidrato de CO₂ e H₂ observando a diminuição da pressão de dissociação no equilíbrio com o aumento da concentração de THF, sendo que na concentração de 1mol% de THF, a pressão diminuiu de 11,0 para 1,87 MPa.

Link *et al.* (2003), trabalhou com a capacidade de armazenamento de hidratos de metano utilizando surfactantes, sendo o DSS o que possibilitou o melhor resultado, 97% do limite teórico para hidratos de estrutura sl. Já o trabalho de estudo cinético de formação de hidratos de metano de Lin *et al.* (2004) a quantidade de 650 ppm de DSS forneceu capacidade máxima de armazenamento, 170 volumes de gás por volume de sólido.

Assim, o DSS demonstrou capacidade de promover maior armazenamento, no entanto para hidratos de CO₂, não ocorre da mesma maneira (ZHANG e LEE, 2009; KANG e LEE, 2010). Entretanto, o DSS assim como o THF, promotores termodinâmico e cinético, respectivamente, acarretam problemas, pois não são ambientalmente corretos. Portanto, estes podem causar danos ecológicos.

Dependendo do gás e do sistema aquoso, o uso desses promotores, não permite a rápida formação de hidratos. Além disso, o seu uso promove a formação de espumas, dificultando assim o processo (BAVOH *et al.*, 2019).

Considerando o que foi apresentado, uma outra classe de promotores vem ganhando destaque nos últimos anos, os aminoácidos. Inicialmente estes foram considerados como inibidores na formação de hidratos de gás. As forças eletrostáticas de atração destes compostos orgânicos afetam a estrutura da água evitando a formação das ligações de hidrogênio durante a formação de hidratos (YAQUB *et al.*, 2018).

Os aminoácidos vêm sendo estudados como uma forma promissória de estimular a formação de hidratos de gás. Estes são biodegradáveis e não voláteis o que os situa como uma alternativa viável para a formação de hidratos de gás aplicada à tecnologia de captura, separação e armazenamento de carbono (BAVOH *et al.*, 2019; VELUSWAMY *et al.*, 2018).

O efeito dos aminoácidos na inibição ou estimulação da formação de hidratos de gás depende do tipo de cadeia lateral, da concentração e das suas propriedades físico-químicas (BAVOH *et al.*, 2019; VELUSWAMY *et al.*, 2017 e 2018).

Aminoácidos como a valina, cisteína e metionina são utilizados como promotores na formação de hidratos de CO₂ (PRASAD e KIRAN, 2018a) containing 0.5 wt% amino acids (L-valine, L-phenylalanine, L-cysteine, L-methionine and L-threonine. A formação de hidratos de CH₄, CO₂ e da mistura CO₂ + CH₄ é promovida por aminoácidos como metionina e fenilalanina (PRASAD e KIRAN, 2018b). Já a formação de hidratos de CH₄ também é estimulada por aminoácidos como triptofano, histidina, valina e arginina (VELUSWAMY *et al.*, 2017; BAVOH *et al.*, 2018a).

A presença destes aminoácidos, normalmente em baixas quantidades, entre 0,01 e 0,05 de fração molar, permite que o gás consumido no hidrato seja maior e o tempo de formação do hidrato seja menor, quando comparado com um sistema de água pura, tanto para sistemas agitados quanto para sistemas não agitados. Desta maneira, estes aminoácidos possuem grande importância e podem ser utilizados no desenvolvimento de sistemas de formação de hidratos de CO₂, CH₄ e misturas de gases.

Entretanto, considerando a dupla ação que podem chegar a desempenhar os aminoácidos, a glicina, alanina, prolina, serina, valina, treonina, asparagina e fenilalanina tem sido testados como inibidores termodinâmicos e cinéticos na formação de hidratos de CH₄ (MADDAH *et al.*, 2018; the methane hydrate growth kinetics is investigated by molecular dynamics simulation (MD BAVOH *et al.*, 2018 (b); LONG *et al.*, 2018).

Assim, estes outros aminoácidos que atuam como inibidores termodinâmicos, fazendo com que a formação de hidratos ocorra em temperaturas menores e pressões

mais altas, também possuem grande importância para a indústria petrolífera e podem ser utilizados para diminuir ou anular a formação de incrustações em tubulações e equipamentos provocadas por hidratos (BAVOH *et al.*, 2019).

2.6 Caracterização dos hidratos de gás

Para a caracterização dos hidratos de gás são utilizadas técnicas instrumentais de análise para a determinação da composição e estrutura e suas propriedades físico-químicas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009). Na tabela 2 estão descritas as principais análises que normalmente são realizadas para os hidratos de CO₂ e CH₄.

Método analítico	Sigla	Finalidade	Hidratos de CO ₂	Hidratos de CH ₄
Calorímetro Diferencial Exploratório	DSC	Determinar parâmetros de cristalinidade, de ponto de fusão e intervalo de fusão, de pureza, temperatura de ebulição, decomposição e transição vítrea.	LEE et al., 2015 (a) e 2013 (a); NASHED et al., 2014; LEE et al., 2013	LEE, et al., 2015(a) e 2013 (a); LEE et al., 2013; GIAVARINI et al., 2006
Espectro de Raman	FT - Raman	Identificar os compostos químicos presentes na amostra.	CAI et al., 2018; CAI et al., 2017; CHEN et al., 2015; ZHOU et al., 2015	KUMAR et al., 2019 (a); KUMAR et al., 2019 (b); LV e LI, 2017; ZHOU et al., 2016; LEE et al., 2015 (a e b); QIN e KUHS, 2013
Difração de Raio - X	DRX	Fornecer resultados de cristalinidade, composição e polimorfismo da amostra.	DECICCIO et al., 2015; LINO et al., 2014	KUMAR et al., 2019 (a); KUMAR et al., 2019 (b) LEE et al., 2018; KONDO; COLS, 2014; LINO et al., 2014;
Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	GC - EM	Para determinação do teor dos gases presentes e a proporção de isótopos de carbono na amostra de hidratos.	BROOKS et al., 1983	HACHIKUBO et al., 2008
Espectroscopia por ressonância magnética nuclear	NMR	Determinar a estrutura de moléculas químicas.	YANG et al, 2017; ZHANG e LEE et al., 2009	YANG et al., 2017; LEE et al., 2015 (a e b) e 2013 (a); GUPTA et al., 2014

Tabela 2 - Métodos analíticos para a caracterização dos hidratos de CO₂ e CH₄

Todas estas técnicas analíticas trazem informações importantes das propriedades físico-químicas, termodinâmicas, estrutura cristalina, teor de porcentagem de gás presente e confirmam a qualidade dos hidratos de gás obtidos.

3 | CONCLUSÕES

Nos últimos anos surgiram diversas metodologias para a produção de hidratos de gás, principalmente para hidratos de dióxido de carbono e de metano. Porém, ainda há muitos desafios, que estão direcionados nas condições termodinâmicas de formação dos hidratos, pois estes são obtidos em condições críticas de operação, altas pressões e baixas temperaturas.

Portanto, é importante buscar alternativas de promotores que permitam a

formação em condições próximas das condições mais brandas e forneçam altas taxas de produtividade.

Devido as condições de formação e de estabilidade dos hidratos, estes requerem equipamentos analíticos acoplados aos sistemas de produção para a sua caracterização, bem como o acompanhamento do processo produtivo.

4 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES/3296660 e ao apoio da Agência Nacional de Petróleo - ANP e a Petrogal Brasil S. A., associado ao investimento de recursos oriundos das cláusulas de PD&I.

REFERÊNCIAS

ABAY, H. K. Kinetics of gas hydrate nucleation and growth. University of Stavanger, Stavanger. PhD Thesis, 126 p., 2011.

ABAY, H. K; SVARTAAS, T. M. Multicomponent gas hydrate nucleation: the effect of the cooling rate and composition. *Energy & Fuels*, v. 25, p. 42-51, 2011.

ABAY, H. K; SVARTAAS, T. M; WEI, K. Effect of gas composition on sll hydrate growth kinetics. *Energy Fuels*, v. 25, p. 1335-1341, 2011.

ABAY, H. K.; SVARTAAS, T. M. Effects of ultralow concentration of methanol on methane hydrate formation. *Energy Fuels*. v. 24, p. 752-757, 2010.

BALLARD, A. L. A non-ideal hydrate solid solution model for a multi-phase equilibria program. Tese de Doutorado, Colorado School of Mines, 2002.

BAVOH, C. B.; LAL, B.; OSEI, H.; SABIL, K. M.; & MUKHTAR, H. A review on the role of amino acids in gas hydrate inhibition, CO₂ capture and sequestration, and natural gas storage. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, v. 64, p. 52-71, 2019.

BAVOH, C. B.; NASHED, O.; KHAN, M. S.; PARTOON, B.; LAL, B.; SHARIF, A. M. The impact of amino acids on methane hydrate phase boundary and formation kinetics. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 117, p. 48-53, 2018 (a).

BAVOH, C. B.; KHAN, M. S.; LAL, B.; BT ABDUL GHANIRI, N. I.; SABIL, K. M. New methane hydrate phase boundary data in the presence of aqueous amino acids. *Fluid Phase Equil.*, v. 478, p. 129-133, 2018 (b).

BCC RESEARCH Methane hydrates: applications and global markets through 2023. BCC Research Report Review, 2019.

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.

CAI, J.; ZHANG, Y.; XU, C.-G.; XIA, Z.-M.; CHEN, Z.-Y.; LI, X.-S. Raman spectroscopic studies on carbon dioxide separation from fuel gas via clathrate hydrate in the presence of tetrahydrofuran. *Appl. Energy*, v. 214, p. 92-102, 2018.

- CAI, J.; XU, C.-G.; XIA, Z.-M.; ZHANG, Y.; LI, X.-S. Raman spectroscopic study on hydrate-based carbon dioxide separation from fuel gas in the presence of THF. *Energy Procedia*, v. 143, p. 540-546, 2017.
- CARROL, J. J. Introduction - Chapter 1. In *Natural gas hydrate*. 2nd Ed, Gulf Professional Publishing (GPP), p. 1-15, 2009.
- CARROLL, J. J. *Natural gas: a guide for engineers*. Gulf Professional Publishing, Estados Unidos, 340 p., 2009.
- CHEN, G.-J.; GUO, T.-M. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts. *Fluid Phase Equilib.*, v. 122, p. 43-65, 1996.
- CHOI, W.; LEE, Y.; MOK, J.; LEE, S.; LEE, J. D.; SEO, Y. Thermodynamic and kinetic influences of NaCl on HFC-125a hydrates and their significance in gas hydrate-based desalination. *Chem. Eng. J.*, v. 358, p. 598-605, 2019.
- da SILVA, V. S. Síntese e caracterização de hidratos de metano, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 107 p., 2014.
- DECICCIO, D. Ahn, S. T.; SEM, S.; Schunk, F.; PALMORE, G. T. R.; ROSE-PETRUCK, C. Electrochemical reduction of CO₂ with clathrate hydrate electrolytes and copper foam electrodes. *Electrochem. Comm.*, v. 52, p. 13-16, 2015.
- de OLIVEIRA, I. A.; SEGTOVICH, I. S. V.; BARRETO, A. G.; TAVARES, F. W. Accurate thermodynamic description of vapor-liquid and solid-liquid equilibria of THF, water and gas hydrates with a unique set of parameters. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 117, p. 60-67, 2018.
- di PROFIO, P.; CANALE, V.; D'ALESSANDRO, N.; GERMANI, R.; DI CRESCENZO, A.; FONTANA, A. Separation of CO₂ and CH₄ from biogas by formation of clathrate hydrates: Importance of the driving force and kinetic promoters. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, v. 5, p. 1990-1997, 2017.
- ESLAMIMANESH, A.; MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D.; NAIDOO, P.; RAMJUGERNATH, D. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 46, p. 62-71, 2012.
- FAKHARIAN, H.; GANJI, H.; NADERIFAR, A. Desalination of high salinity produced water using natural gas hydrate. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, v. 72, p. 157-162, 2017.
- FAN, S.; LONG, X.; LANG, X.; WANG, Y.; CHEN, J. CO₂ capture from CH₄/CO₂ mixture gas with tetra-n-butylammonium bromide semi-clathrate hydrate through a pressure recovery method. *Energy and Fuels*, v. 30, p. 8529-8534, 2016.
- GIAVARINI, C.; MACCIONI, F.; SANTARELLI, M. L. Modulated DSC for gas hydrates analysis. *J. Thermal Anal. Calorim.*, v. 84, 419-424, 2006.
- GUPTA, A.; DEC., S. F.; KOH, C. A.; SLOAN, E. D. NMR investigation of methane hydrate dissociation. *J. Phys. Chem.*, v. 111, p. 2341-2346, 2007.
- HACHIKUBO, A.; OZEKI, T.; KOSAKA, T.; SAKAGAMI, H.; MINAMI, H.; NUNOKAWA, Y.; TAKAHASHI, N.; SHOJI, H.; KIDA, M.; KRYLOV, A.; KHLYSTOV, O.; ZEMSKAYA, T.; MANAKOV, A.; KALMYCHKOV, G.; POORT, J. In: Proceedings of the 6th international Conference on gas hydrates (ICGH 2008): Vancouver. Isotopic fractionation of guest gas at the formation of methane and ethane hydrates. Vancouver, British Columbia, Canada: julho 6-10, 2008.
- HOLDER, G. D.; CORBIN, G.; PAPADOPOULOS, K. D. Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon, and krypton, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 79,

p. 282-286, 1980.

HORII, S.; OHMURA, R. Continuous separation of CO₂ from a H₂ + CO₂ gas mixture using clathrate hydrate. *Appl. Energy*, v. 225, p. 78-84, 2018.

IDRESS, M.; JASAMAI, M.; SYIMIR, M. Modelling on gas hydrate kinetics in presence of saline water in porous media. *Mater. Today: Proc.*, v. 5, p. 21682-21689, 2018.

JIN, Y.; KONNO, Y.; NAGAO, J. Growth of methane clathrate hydrates in porous media. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 2242-2247, 2012.

JOSEPH, J.; DANGAYACH, S.; SINGH, D. N.; KUMAR, P.; DEWRI, S. K.; TANDI, C.; SINGH, J. Investigation on excess gas method for synthesis of methane gas hydrates. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, v. 42, p. 203-215, 2017.

KANG, K. C.; LINGA, P.; PARK, K.; CHOI, S.-J.; LEE, J. D. Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Cl⁻, SO₄²⁻). *Desalination*, v. 353, p. 84-90, 2014.

KANG, S. P.; LEE, H. Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 4397-4400, 2000.

KAKATI, H.; MANDAL, A.; LAIK, S. Effect of SDS/THF on thermodynamic and kinetic properties of formation of hydrate from a mixture of gases (CH₄ + C₂H₆ + C₃H₈) for storing gas as hydrate. *J. Energy Chem.*, v. 25, p. 409-417, 2016.

KHAN, M. N. Phase equilibria modeling of inhibited gas hydrate systems including salts: applications in flow assurance, seawater desalination and gas separation. PhD Thesis, Colorado School of Mines, 317 p., 2015

KIM, S.; CHOI, S. D.; SEO, Y. CO₂ capture from flue gas using clathrate formation in the presence of thermodynamic promoters. *Energy*, v. 118, p. 950-956, 2017.

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. *Appl. Energy*, v. 113, p. 864-871, 2014.

KLYMENKO, V.; KOLTUN, P. Methane hydrates - Australian perspective. *Mining of Mineral Deposits*, v. 10, p. 11-18, 2016.

KUMAR, A.; VELUSWAMY, H. P.; KUMAR, R.; LINGA, P. Direct use of seawater for rapid methane storage via clathrate (sII) hydrates. *Appl. Energy*, v. 235, p. 21-30, 2019 (a).

KUMAR, A.; VELUSWAMY, H. P.; LINGA, P.; KUMAR, R. Molecular level investigations and stability analysis of mixed methane-tetrahydrofuran hydrates: Implications to energy storage. *Fuel*, v. 236, p. 1505-1511, 2019 (b).

Kumar, A.; Veluswamy, H. P.; Kumar, R.; Linga, P. Direct use of seawater for rapid methane storage via clathrate (sII) hydrates. *Applied Energy*, v. 235, p. 21-30, 2019 (c).

KUMAR, R.; ENGLEZOS, P.; MOUDRAKOVSKI, I.; RIPMEESTER, J. A. Structure and composition of CO₂/H₂ and CO₂/H₂/C₃H₈ hydrate in relation to simultaneous CO₂ capture and H₂ production. *AIChE J.*, v. 55, p. 1584-94, 2009.

LEE, J.; JIN, Y. K.; SEO, Y. Characterization of cyclopentane clathrates with gaseous guests for gas storage and separation. *Chem. Eng. J.*, v. 338, 572-578, 2018.

- LEE, Y.; KIM, Y.; LEE, J.; LEE, H.; SEO, Y. CH₄ recovery and CO₂ sequestration using flue gas in natural gas hydrates as revealed by a micro-differential scanning calorimeter. *Appl. Energy*, v. 150, p. 120-127, 2015 (a).
- LEE, Y.; KIM, Y.; SEO, Y. Enhanced CH₄ recovery induced via structural transformation in the CH₄/CO₂ replacement that occurs in sH hydrates. *Environ. Sci. Technol.*, v. 49, p. 8899-8906, 2015 (b).
- LEE, S.; PARK, S.; LEE, Y.; SEO, Y. Thermodynamic and ¹³C NMR spectroscopic verification of methane-carbon dioxide replacement in natural gas hydrates. *Chem. Eng. J.*, v. 225, p. 636-640, 2013 (a).
- LEE, S.; LEE, Y.; LEE, J.; LEE, H.; SEO, Y. Experimental verification of methane-carbon dioxide replacement in natural gas hydrates using a differential scanning calorimeter. *Environ. Sci. Technol.*, v. 47, 13184-13190, 2013 (b).
- LEE, H. J.; LEE, J. D.; LINGA, P.; ENGLEZOS, P.; KIM, Y. S.; LEE, M. S.; KIM, Y. D. Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide, *Energy*, v. 35, p. 2729-2733, 2010.
- LV, Q.; LI, X. Raman spectroscopic studies on microscopic mechanism of CP - CH₄ mixture hydrate. *Energy Procedia*, v. 142, p. 3264-3269, 2017.
- LINO, K.; TAKEYA, S.; OHMURA, R. Characterization of clathrate hydrates formed with CH₄ or CO₂ plus tetrahydropyran. *Fuel*, v. 122, p. 270-276, 2014.
- LIN, W.; CHEN, G-J.; SUN, C-Y.; GUO, X-Q.; WU, Z-K.; LIANG, M-Y.; CHEN, L-T.; YANG, L-Y. Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate, *Chem. Eng. Sci.*, v. 59, p. 4449-4455, 2004.
- LINK, D. D.; LADNER, E. P.; ELSEEN, H. A.; TAYLOR, C. E. Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates, *Fluid Phase Equil.*, v. 211, p. 1-10, 2003.
- LIRIO, C. F. S. Hidrato gasoso de dióxido de carbono: armazenamento, cinética e efeito de aditivos Tese de doutorado, COOPE - UFRJ, 130 p., 2012.
- LONG, Z.; ZHOU, X.; HE, Y.; LI, D.; Liang, D. Performance of mixture of ethylene glycol and glycine in inhibiting methane hydrate formation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, v. 56, p. 134-140, 2018.
- LORENZO, M. D.; SANCHEZ, G. Experimental study of the flow behaviour of a gas hydrate system in the hydra loop. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, p. 32, 2012.
- Lv, Q.; Li, X.; Li, G. Seawater Desalination by Hydrate Formation and Pellet Production Process. *Energy Procedia*, v. 158, p. 5144-5148, 2019.
- MA, Q. L.; QI, J. L.; CHEN, G. J.; SUN, C. Y. Modeling study on phase equilibria of semiclathrate hydrates of pure gases and gas mixtures in aqueous solutions of TBAB and TBAF. *Fluid Phase Equilib.*, v. 430, p. 178-187, 2016.
- MADDAH, M.; MADDAH, M.; PEYVANDI, K. (2018). Molecular dynamics simulation of methane hydrate formation in presence and absence of amino acid inhibitors. *J. Mol. Liq.*, v. 269, p. 721-732, 2018.
- MAINUSCH, S.; PETERS, C. J.; ARONS, J. S. Experimental determination and modeling of methane hydrates in mixtures of acetone and water, *J. Chem. Engin. Data*, v. 42, p. 948-950, 1997.
- MCKOY, V.; SINANOGLU, O. Theory of dissociation pressures of some gas hydrates, *J. Chem. Phys.*,

v. 38, 1963.

MECH, D.; GUPTA, P.; SANGWAI, J. S. Kinetics of methane hydrate formation in an aqueous solution of thermodynamic promoters (THF and TBAB) with and without kinetic promoter (SDS). *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, v. 35, p. 1519-1534, 2016.

MOLOKITINA, N. S.; NESTEROV, A. N.; PODENKO, L. S.; RESHETNIKOV, A. M. Carbon dioxide hydrate formation with SDS: Further insights into mechanism of gas hydrate growth in the presence of surfactant. *Fuel*, v. 235, p. 1400-1411, 2019.

NASHED, O.; SABIL, K. M.; ISMAIL, L.; JAAFAR, A. Hydrate equilibrium measurement of single CO₂ and CH₄ hydrates using micro DSC. *J. Appl.Sci.*, v. 14, p. 3364-3368, 2014.

PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, v. 11, p. 26-35, 1972.

PARK, K.; HONG, S. Y.; LEE, J. W.; KANG, K. C.; LEE, Y. C.; HA, M.-G.; LEE, J. D. A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, B³⁺). *Desalination*, v. 274, p. 91-96, 2011.

PRASAD, P. S. R.; KIRAN, B. S. Are the amino acids thermodynamic inhibitors or kinetic promoters for carbon dioxide hydrates? *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, v. 52, p. 461-466, 2018 (a).

PRASAD, P. S. R., & SAI KIRAN, B. Clathrate hydrates of greenhouse gases in the presence of natural amino acids: storage, transportation and separation applications. *Sci. Rep.*, v. 8, p. 1-10, 2018 (b).

QIN, J.; KUHS, W. F. Recovering CH₄ from clathrate hydrates with CO₂ + N₂ gas mixtures: quantitative Raman study. *Proc. Int. Conf. Gas Hydrates*. Beijing, 2014.

RAZA, A.; GHOLAMI, R.; REZAEI, R.; RASOULI, V.; RABIEI, M. Significant aspects of carbon capture and storage - A review. *petroleum*, v. 1, p. 1-6, 2018.

RICOURTE, M.; TORRÉ, J. P.; DIAZ, J.; DICHARRY, C. In situ injection of THF to trigger gas hydrate crystallization: Application to the evaluation of a kinetic hydrate promoter. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 92, p. 1674-1680, 2014.

RICOURTE, M.; DICHARRY, C.; BROSETA, D.; RENAUD, X.; TORRÉ, J. P. CO₂ removal from a CO₂-CH₄ gas mixture by clathrate hydrate formation using THF and SDS as water-soluble hydrate promoters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p. 899-910, 2013.

SABIL, K. M. Phase Behaviour, Thermodynamics and kinetics of clathrate hydrate systems of carbon dioxide in presence of tetrahydrofuran and electrolytes, *Ph.D. dissertation*, Technische Universiteit Delft, Delft, Holanda, 2009.

SANGWAI, J. S.; PATEL, R. S.; MEKALA, P.; MECH, D.; BUSCH, M. Desalination of sea water using gas hydrate technology - current status and future direction. Proceedings of hydro 2013 international, 4-6 dec 2013, iit madras, chennai, india.

SEO, Y.; KANG, S.-P.; LEE, S.; LEE, H. Experimental measurements of hydrate phase equilibria for carbon dioxide in the presence of THF, propylene oxide, and 1,4-dioxane, *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 2833-2837, 2008.

SEO, Y.-T.; KANG, S.-P.; LEE, H. Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone, *Fluid Phase Equil.*, v. 189, pp. 99-110, 2001.

- SFAXI, I. B. A.; BELANDRIA, V.; MOHAMMADI, A. H.; LUGO, R.; RICHON, D. Phase equilibria of CO₂ + N₂ and CO₂ + CH₄ clathrate hydrates: experimental measurements and thermodynamic modelling. *Chem. Engin. Sci.*, v. 84, p. 602-611, 2012.
- SHI, L.; LIANG, D. Kinetic study of CH₄ hydrate formation in the presence of tetrabutylphosphonium chloride (TBPC). *J. Mol. Liq.*, v. 271, p. 730-737, 2018.
- SHIN, H. J.; LEE, Y.-J.; IM., J.-H.; HAN, K. W.; LEE, J.-W.; LEE, Y.; LEE, J. D.; JANG, W.-Y.; Yoon, J.-H. Thermodynamic stability, spectroscopic identification and cage occupation of binary CO₂ clathrate hydrates, *Chem. Eng. Sci.*, v. 64, p. 5125-5130, 2009.
- SLOAN, E. D.; KOH, C. A. Clathrate hydrates of natural gases. Chemical Industries, 3Th Ed., CRC Press, 2008.
- VAN DER WAALS, J. H.; PLATTEEUW, J. C. Clathrate solutions, *Adv. Chem. phys.*, v. 2, p. 1-57, 1959.
- VELUSWAMY, H. P.; KUMAR, A.; SEO, Y.; LEE, J. D.; LINGA, P. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates. *Appl. Energy*, v. 216, p. 262-285, 2018.
- VELUSWAMY, H. P.; LEE, P. Y.; PREMASINGHE, K.; LINGA, P. Effect of biofriendly amino acids on the kinetics of methane hydrate formation and dissociation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 56, p. 6145-6154, 2017.
- YAQUB, S.; LAL, B.; PARTOON, B.; MELLON, N. B. Investigation of the task oriented dual function inhibitors in gas hydrate inhibition: A review. *Fluid Phase Equil.*, v. 477, p. 40-57, 2018.
- WANG, P.; LI, N.; SONG, Y.; ZHOU, H.; YANG, M. Hydrate-based CO₂ capture from flue gas in constant pressure process with the presence of THF. *Energy Procedia*, v. 142, p. 3939-3943, 2018.
- XU, C.; LI, X.; YAN, K.; RUAN, X.; CHEN, Z.; XIA, Z. Research progress in hydrate-based technologies and processes in China: A review. *Chin. J. Chem. Engin.*, 2018, in press, doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007.
- YANG, M.; CHONG, Z. R.; ZHENG, J.; SONG, Y.; LINGA, P. Advances in nuclear magnetic resonance (NMR) techniques for the investigation of clathrate hydrates. *Ren. Sust. Energy Rev.*, v. 74, p. 1346-1360, 2017.
- YIN, Z.; KHURANA, M.; TAN, H. K.; LINGA, P. A review of gas hydrate growth kinetic models. *Chem. Eng. J.*, v. 342, p. 9-29, 2018.
- YOSSEF, P. G.; AL-DADAH, R. K.; MAHMOUD, S. M. Comparative Analysis of Desalination Technologies. *Energy Procedia*, v. 61, p. 2604-2607, 2014.
- ZARENEZHAD, B.; MOTTAHEDIN, M.; VARAMINIAN, F. A new approach for determination of single component gas hydrate formation kinetics in the absence or presence of kinetic promoters. *Chem. Eng. Sci.*, v. 137, p. 447-457, 2015.
- ZHANG, J.; LEE, J. W. Equilibrium of cyclopentane + CO₂ and cyclopentane + H₂ hydrates, *J. Chem. Eng. Data*, v. 54, p. 659-661, 2009.
- ZHANG, J. S.; LO, C.; SOMASUNDARAN, P.; LEE, J. W. Competitive adsorption between SDS and carbonate on tetrahydrofuran hydrates, *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 341, p. 286-288, 2009.
- ZHOU, X.; LIN, F.; LIANG, D. Multiscale analysis on CH₄-CO₂ swapping phenomenon occurred in hydrates. *J. Phys. Chem. C*, v. 120, p. 25668-25677, 2016.

ZHOU, X.; LIANG, D.; LIANG, S.; YI, L.; LIN, F. Recovering CH₄ from natural gas hydrates with the injection of CO₂-N₂ gas mixtures. *Energy and Fuels*, v. 29, p. 1099-1106, 2015.

SOBRE OS ORGANIZADORES

Jorge González Aguilera: Engenheiro Agrônomo (Instituto Superior de Ciências Agrícolas de Bayamo (ISCA-B) hoje Universidad de Granma (UG)), Especialista em Biotecnologia pela Universidad de Oriente (UO), CUBA (2002), Mestre em Fitotecnia (UFV/2007) e Doutorado em Genética e Melhoramento (UFV/2011). Atualmente, é professor visitante na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) no Campus Chapadão do Sul. Têm experiência na área de melhoramento de plantas e aplicação de campos magnéticos na agricultura, com especialização em Biotecnologia Vegetal, atuando principalmente nos seguintes temas: pre-melhoramento, fitotecnia e cultivo de hortaliças, estudo de fontes de resistência para estres abiótico e biótico, marcadores moleculares, associação de características e adaptação e obtenção de vitroplantas. Tem experiência na multiplicação “on farm” de insumos biológicos (fungos em suporte sólido; Trichoderma, Beauveria e Metharrizum, assim como bactérias em suporte líquido) para o controle de doenças e insetos nas lavouras, principalmente de soja, milho e feijão. E-mail para contato: jorge.aguilera@ufms.br

Alan Mario Zuffo: Engenheiro Agrônomo (Universidade do Estado de Mato Grosso – UNEMAT/2010), Mestre em Agronomia – Produção Vegetal (Universidade Federal do Piauí – UFPI/2013), Doutor em Agronomia – Produção Vegetal (Universidade Federal de Lavras – UFLA/2016). Atualmente, é professor visitante na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS no Campus Chapadão do Sul. Tem experiência na área de Agronomia – Agricultura, com ênfase em fisiologia das plantas cultivadas e manejo da fertilidade do solo, atuando principalmente nas culturas de soja, milho, feijão, arroz, milheto, sorgo, plantas de cobertura e integração lavoura pecuária. E-mail para contato: alan_zuffo@hotmail.com

ÍNDICE REMISSIVO

A

Adsorção 75

Agricultura 11, 23, 92, 120, 147, 149, 157, 197, 213, 255, 257, 260, 261, 281

Agrotóxicos 131, 194, 196, 197, 198

Águas pluviais 15, 21, 156, 171, 207, 210, 211

Alimentos 132, 194

Ambiental 12, 23, 24, 25, 26, 27, 36, 37, 42, 56, 75, 76, 80, 83, 88, 89, 110, 122, 133, 142, 150, 156, 174, 175, 188, 189, 198, 213, 250, 260

B

Bacia Hidrográfica 250, 252, 254, 262

Bactérias 92

Biocombustível 76, 79

Biomarcadores de Contaminação Ambiental 89

Biomonitoramento 80

C

Caracterização 4, 17, 142, 151, 231

Combustível 76

D

Desenvolvimento 2, 5, 10, 36, 56, 67, 80, 106, 116, 117, 121, 122, 123, 142, 149, 161, 205, 261, 281, 282, 283

Design de Estruturas Verdes 9, 207

Dunas 199, 201

E

Empreendedorismo 38

Entomopatógenos 92

Erosão Hídrica 23, 250, 261

F

Fatores Socioambientais 12

I

Inovação 38, 43, 57, 143

Intercepto de Linha 199

L

Logística Reversa 116, 122

M

Meio Ambiente 2, 5, 10, 37, 56, 57, 76, 106, 123, 142, 152, 154, 157, 164, 170, 172, 173, 174, 176, 177, 180, 189, 197, 199, 206, 252, 261, 281, 282, 283

P

Paisagismo Ecosistêmico 207, 213

Planejamento Ambiental 189, 250

Poluição 44

Pragas 92

processo erosivo 15, 249, 258, 261

Processo erosivo 12

produtores 25, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 66, 67, 70, 126, 127

R

Recursos Hídricos 199, 261

Rio de Janeiro 23, 24, 36, 67, 79, 87, 93, 103, 122, 123, 131, 142, 150, 151, 175, 190, 191, 192, 193, 194, 196, 198, 248, 260, 262

Robótica 44, 57

Rstudio 52

S

Síntese 233, 244

Solos 12, 24, 248, 261

Sustentabilidade 38, 57, 79, 123, 176

U

Unidade de Conservação 7, 106, 107, 178, 183, 184, 185, 186, 188, 199, 200

V

Vigilância 196, 197, 198

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-536-5



9 788572 475365