UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

ALEXANDRE GUILHERME SILVA TAVARES

AVALIAÇÃO DO PERFIL ESTRUTURA-ATIVIDADE DE INIBIÇÃO EM COPOLÍMEROS À BASE DE POLI(N-ISOPROPRILMETACRILAMIDA) NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS

Rio de Janeiro

2017

ALEXANDRE GUILHERME SILVA TAVARES

AVALIAÇÃO DO PERFIL ESTRUTURA-ATIVIDADE DE INIBIÇÃO EM COPOLÍMEROS À BASE DE POLI(N-ISOPROPRILMETACRILAMIDA) NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção de grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Elizabete Fernandes Lucas Coorientadora: Kelly Cristine da Silveira

Rio de Janeiro 2017

CIP - Catalogação na Publicação

T231a	Tavares, Alexandre Guilherme Silva AVALIAÇÃO DO PERFIL ESTRUTURA-ATIVIDADE DE INIBIÇÃO EM COPOLÍMEROS À BASE DE POLI(N ISOPROPRILMETACRILAMIDA) NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS / Alexandre Guilherme Silva Tavares Rio de Janeiro, 2017. 109 f.			
	Orientador: Elizabete Fernandes Lucas. Coorientador: Kelly Cristine da Silveira. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.			
	 Hidratos de gás. 2. Inibidores cinéticos poliméricos. 3. Reologia interfacial. 4. Estudos estatísticos. I. Lucas, Elizabete Fernandes, orient. II. Silveira, Kelly Cristine da, coorient. III. Título. 			

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ALEXANDRE GUILHERME SILVA TAVARES

AVALIAÇÃO DO PERFIL ESTRUTURA-ATIVIDADE DE INIBIÇÃO EM COPOLÍMEROS À BASE DE POLI(N-ISOPROPRILMETACRILAMIDA) NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção de grau de Mestre em Ciências, em Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em 02 de agosto de 2017

ά.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora Profa. Dra. Elizabete Fernandes Lucas IMA/UFRJ

Kelle Ciristico da filmere

Coorientadora Dra. Kelly Cristine da Silveira IPRJ/UERJ

Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel IQ/UFRJ

ELP

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

EQ/UFRJ

Prof. Dr. Fernando Gomes de Souza Junior

IMA/UFRJ

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais e irmão pela dedicação e suporte durante todo o processo de minha vida. A minha mais fiel amiga e noiva, com quem, sem sua ajuda e apoio eu não estaria concluindo mais uma fase da minha vida. Na sequência agradeço ao meu avô, tios e primos pelos pensamentos positivos de que meus sonhos fossem realizados.

Agradeço as minhas orientadoras Elizabete Lucas e Kelly, pelo suporte técnico, confiança, paciência e disponibilidade. E também as pessoas que me ajudaram nas muitas dificuldades que encontrei durante meus experimentos.

Agradeço aos meus colegas de turma do IMA, pelos grupos de estudo e pelas conversas de corredor/laboratório.

RESUMO

Clatratos, ou hidratos, de gás têm sido amplamente estudados por empresas de petróleo e gás visando a garantia de escoamento nos dutos. Basicamente, dois processos podem ser empregados para prevenir a formação dos hidratos de gás durante a produção de petróleo: uso de grandes quantidades de solventes, do tipo metanol, e uso de pequenas quantidades de polímero. Apesar de atrativo em termos que toxicidade e volume, os polímeros disponíveis comercialmente ainda apresentam uma "janela" de segurança para a formação do hidrato bem mais limitada que o uso de solventes. Deste modo, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no sentido de entender a relação estrutura-desempenho e buscar moléculas mais eficientes para esse processo. Para o estudo do processo de inibição cinética de hidratos e das estruturas poliméricas empregadas na inibição, em especial, à base de poliacrilamida, é fundamental o entendimento sobre o ponto de névoa, um fator limitante na atividade de inibição. Esta Dissertação visa obter e caracterizar uma família de polímeros com potencial de inibição de hidratos de gás. Primeiramente foi obtido um polímero à base de poli(N-isoproprilmetacrilamida-coácido acrílico) (PNIPMAM-co-AA), que foi posteriormente modificado com grupamentos terc-butilamina (TBA) e ciclopentilamina (CPA). A eficiência dos produtos foi avaliada por meio da técnica de High-Throughput (HTP). Ensaios reológicos também foram explorados, especialmente, por não requisitarem o uso de pressão ou condições extremas de análise. Além disso, foram empregados planejamentos experimentais para a otimização do ponto de névoa das amostras sintetizadas e de seus perfis de estrutura-desempenho no processo de inibição cinética de hidratos de gás. Os polímeros modificados exibiram um expressivo aumento no poder de inibição de formação de hidratos de gás com o uso de algumas das amostras de polímero, quando comparado a uma condição sem a presença de polímeros. Amostras modificadas exibiram um aumento do ponto de névoa, em relação ao polímero base, de 30 °C para 80 °C, entretanto, essa variação não regeu o desempenho do polímero. A presença do grupamento cíclico é fundamental para o bom desempenho do polímero, e a presença do grupo alifático na mesma molécula, apesar de favorecer o aumento do ponto de névoa, interferiu negativamente em seu desempenho.

Palavras-chave: hidratos de gás, inibidores cinéticos poliméricos, reologia interfacial, estudos estatísticos.

ABSTRACT

Clathrates, or hydrates, of gas have been widely studied by oil and gas companies aiming to guarantee the flow in the ducts, as these structures can cause clogging in the production routes. Basically, two processes can be employed to prevent the formation of gas hydrates during the production of petroleum: use of large quantities of solvents, methanol type, and use of small amounts of polymer. Although attractive in terms of both toxicity and volume, commercially available polymers still exhibit a safety "window" of hydrate formation much more limited than solvent use. In this way, several works have been developed in order to understand the structure-performance relationship and to search for more efficient molecules for this process. In order to study the kinetic inhibition process of hydrates and the polymeric structures used in inhibition, especially the polyacrylamide base, the understanding of the fog point is fundamental, a limiting factor in inhibition activity. This dissertation aims to obtain and characterize a Family of polymers with potential for inhibition of gas hydrates. A polymer based on poly(N-isoproprilmethacrilacrylamide-co-acrylic acid) was first obtained, which was subsequently modified with terc-butylamine (TBA) and cyclopentylamine (CPA) groups. The efficiency of the products was evaluated through the technique of High-Throughput (HTP). Rheological tests were also explored, especially because they did not require the use of pressure or extreme conditions of analysis. In addition, experimental designs were used for the optimization of the fog point of the synthesized samples and their structureperformance profiles in the process of kinetic inhibition of gas hydrates. Modified polymers exhibited an expressive increase in the power of inhibition of gas hydrate formation with the use of some of the polymer samples when compared to a condition without the presence of polymers. Modified samples exhibited an increase of the cloud point, relative to the base polymer, from 30 ° C to 80 ° C, however, this variation did not govern the performance of the polymer. The presence of the cyclic grouping is fundamental for the good performance of the polymer, and the presence of the aliphatic group in the same molecule, in spite of favoring the increase of the fog point, interfered negatively in its performance.

Keywords: gas hydrates, polymeric kinect inhibitors, interfacial rheology, statistical studies.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Tipos de faces encontradas nas estruturas de hidratos	.18
Figura 2: Representação das estruturas do hidrato	.19
Figura 3: Pressão de formação de hidratos em função do logaritmo da razão	de
tamanho molécula/cavidade ótima	.21
Figura 4: Diagrama de fase do hidrato	.22
Figura 5: Ilustração da aglomeração das gotas de hidratos	.23
Figura 6: Esquema conceitual do efeito <i>plugging</i>	.24
Figura 7: Esquema da nucleação do hidrato, dividida nas etapas A, B, C e D	.27
Figura 8: Estrutura química da poli(N-vinilpirrolidona) (PVP)	.28
Figura 9: Estrutura química do (a) Graffix VC-773 e (b) poli(vinilcaprolactar	na)
PVCap	.29
Figura 10: Estrutura química do poli(vinilcaprolactama-co-N-metil-N-vinilacetami	da)
(PVCap-co-VIMA)	.30
Figura 11: Aparato experimental para autoclave de formação de hidratos	.31
Figura 12: Curva típica de um teste de formação de hidratos, a 2500 rpm	.31
Figura 13: Estruturas químicas do (a) poli(acrilopirrolidona) (polyAP)	(b)
poli(dietilacriloamida) (polyDA) (c) poli(isopropilacrilamida) (polyIP)	.33
Figura 14: Comparação entre (a) LCST e (b) Ponto de névoa, para PNIPAM linea	ır e
cíclico	.34
Figura 15: Teste de desempenho dos KHI's sintetizados	.37
Figura 16: Sistema reacional utilizado para a síntese do PNIPMAM-co-AA	.41
Figura 17: Sistema reacional representativo da reação de modificação do políme	ero
base	.42
Figura 18: Foto GPC	.45
Figura 19: composição do polímero	.46
Figura 20: Representação do modelo de planejamento experimental fatorial	.49
Figura 21: Ilustração de uma superfície de resposta com 3 níveis (a esquerda) e	ə 7
níveis (a direita)	.50
Figura 22: Esquema do aparato utilizado para medição do ponto de névoa	.51
Figura 23: Esquema utilizado para o teste de HTP	.53
Figura 24: Esquema de distribuição dos pontos utilizados no método de B	ox-
Behnken	.54
Figura 25: Foto anel de Du-Nouy utilizado	.56

Figura 26: Foto reômetro MARS II utilizado para os testes
Figura 27: Foto da geometria em latão e os isolantes térmicos utilizados57
Figura 28: Variação da temperatura durante o teste de desempenho de reologia
interfacial57
Figura 29: Reação de polimerização do PNIPMAM-co-AA58
Figura 30: Foto do sistema reacional para a polimerização do PNIPMAM-co-AA59
Figura 31: Sistema de purificação (à esquerda) e turbidade aparente no não solvente
(à direita)60
Figura 32: Espectro RMN ¹ H do PNIPMAM-co-AA,20 horas de reação, sem
purificação61
Figura 33: Espectro de RMN'H do PNIPMAM-co-AA:(1) 20 horas de reação, sem
purificação (2) 12 horas, com purificação62
Figura 34: Ilustração das amostras de (a) reação com 60% p/p de solvente e (b)
reação com 80% p/p de solvente63
Figura 35: Esquema da modificação pós sintética empregada para o PNIPMAM-co-
AA65
Figura 36: GPC do polímero com 1% de iniciador67
Figura 37: Espectro RMN ¹³ C do polímero precursor PNIPMAM-co-AA69
Figura 38: Espectro RMN ¹ H do polímero base PNIPMAM-co-AA70
Figura 39: Espectro RMN ¹ H do polímero CPA 5%71
Figura 40: Espectro RMN ¹ H do polímero CPA 39%71
Figura 41: Espectro RMN ¹ H do polímero TBA 5%72
Figura 42: Espectro RMN ¹ H do polímero TBA 39%72
Figura 43: Espectro RMN ¹ H do polímero P 10:1073
Figura 44: Espectro de FTIR do polímero precursor74
Figura 45: Aparato experimental para obtenção de ponto de névoa
Figura 46: Valores de ponto de névoa para os polímeros modificados com TBA77
Figura 47: Valores de ponto de névoa para os polímeros modificados com CPA78
Figura 48: Superfície resposta do ponto de névoa quando analisado em função do
percentual de modificação de TBA e CPA79
Figura 49: Resultado do teste de ponto de névoa utilizando polímeros com
modificação corrigida81
Figura 50: Esquematização das prateleiras no sistema HTP82
Figura 51 Teste de HTP com 3ºC, tempo de 24 horas e solução de 0,5%83

Figura 54: Teste de HTP com solução aquosa do polímero base, sendo a azul na concentração de 0,5% e a verde na concentração de 0,1%, frascos sem etiqueta são de soluções de água sem a presença de polímero......85 Figura 55: Experimento HTP com amostras de solução aquosa sem adição de Figura 56: Teste HTP com amostras de 0,1% de concentração, com percentuais de modificação 5% de TBA e 15% de CPA (5:15) e amostra com 10:10......88 Figura 57: Teste HTP com amostras de 0,05% de concentração, com percentuais de modificação 10:10 e amostra com 5:10......88 Figura 58: Teste HTP com amostras de 0,5% de concentração, com percentuais de 30% de modificação de CPA......89 Figura 59: Teste HTP com amostras de 0,5% de concentração, com percentuais de 30% e 39% de modificação de CPA......89 Figura 60: Foto da geometria Z20 utilizada nos testes de reologia rotacional.91 Figura 61: Teste 1 do reômetro, acessório Z20, velocidade 10 rpm, com duas rampas de temperatura......91 Figura 62: Teste 3 do reômetro, acessório Z20, velocidade de 200 rpm, com uma rampa de temperatura e 20 horas a 4 °C.93 Figura 63: Esquema de reologia interfacial com copo de vidro e camisa de acrílico.94 Figura 64: Gráfico da variação de temperatura ao longo do tempo no teste reológico Figura 65: Teste de indução do hidrato com solução branca, água e ciclopentano ..98 Figura 67: Teste reológico com 0,01% do polímero CPA 5%, a 2 °C......99 Figura 68: Teste reológico com 0,01% do polímero CPA 5%, a 2 °C......100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperatura de névoa dos LDHI34
Tabela 2: Amostras utilizadas para estudado da influência da taticidade sobre o
desempenho na inibição cinética de formação de hidratos
Tabela 3: Resultados do teste de autoclave, em alta pressão com 5000 rpm35
Tabela 4: Amostras utilizadas para verificação do ponto de névoa (T _{cl}) em água
deionizada e em água salgada36
Tabela 5: Valores utilizados para a modificação de 1 g de polímero base, utilizando a
terc-butilamina como amina modificadora43
Tabela 6: Valores utilizados para a modificação de 1 g de polímero base, utilizando a
ciclopentilamina como amina modificadora43
Tabela 7: Valores utilizados para a modificação de 1 g de polímero base, utilizando a
terc-butilamina e a ciclopentilamina como aminas modificadoras43
Tabela 8: Pontos utilizados no planejamento experimental da triagem
Tabela 9: Distribuição de pontos para o método de Box-Behnken
Tabela 10: Valores de percentual de modificação para cada polímero74
Tabela 11: Valores corrigidos dos níveis utilizados no planejamento experimental80
Tabela 12: Tabela ANOVA do teste de ponto de névoa variando o percentual de TBA
e CPA80
Tabela 13: Tabela ANOVA para o teste de HTP86

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVO	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1.	Estruturas e formação de hidrato	17
3.2.	Aspectos termodinâmicos	24
3.2.1.	Controle de variáveis de processo	24
3.2.2.	Remoção de compostos	25
3.2.3.	Agentes inibidores	25
3.3.	Aspectos cinéticos	26
3.3.1.	Formação cinética de hidratos	26
3.3.2.	Agentes de Inibição Cinética (KHI)	27
3.3.3.	Testes de desempenho	30
3.3.3.1	. Por determinação das temperaturas de formação do hidrato	30
3.3.3.2	. Por determinação reológica	32
3.3.4.	Determinação do Ponto de névoa	33
3.3.5.	Influência da conformação	34
3.3.6.	Influência da taticidade	35
3.3.7.	Influência de grupos hidrofílicos de monômeros	36
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1.	Materiais	38
4.2.	Metodologia	39
4.2.1.	Reação de síntese do copolímero PNIPMAM-co-AA (copolímero base)	39
4.2.2.	Modificação pós-sintética do copolímero base	41
4.2.3.	Caracterização dos polímeros	44
4.2.3.1	. Ressonância magnética nuclear (RMN)	44
4.2.3.2	. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	44

4.2.3.3.	.2.3.3. Determinação da composição do copolímero 45			
4.2.3.4.	1.2.3.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 48			
4.2.4.	Planejamento experimental para otimização do ponto de névoa	48		
4.2.5.	Metodologia de alta produtividade para triagem de inibidores cinéticos	de		
hidrato	(High-Throughput – HTP – Testing of KHI)	51		
4.2.6.	Planejamento experimental para otimização do desempenho via HTP	53		
4.2.7.	Metodologia de análise reologia interfacial para determinação	do		
desemp	penho do KHI	55		
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58		
5.1.	Síntese do copolímero precursor (polímero base)	58		
5.1.1.	Influência da concentração de solvente	63		
5.1.2.	Influência da concentração de iniciador	64		
5.2.	Modificação pós-sintética 6			
5.3.	Caracterização dos polímeros sintetizados 6			
5.3.1.	Cromatografia de permeação em gel (GPC) 6			
5.3.2.	Ressonância magnética nuclear (RMN) 68			
5.3.3.	Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 73			
5.3.4.	Titulação	74		
5.4.	Otimização do <i>cloud point</i> 7			
5.5.	Triagem dos inibidores, método HTP 82			
5.6.	Desenvolvimento do método de reologia interfacial 90			
5.6.1.	. Testes de desempenho utilizando a metodologia otimizada da reologia 9			
6.	CONCLUSÃO	100		
7.	SUGESTÕES	101		
	REFERÊNCIAS	103		

1. INTRODUÇÃO

Os hidratos são estruturas cristalinas, não estequiométricas, formadas por água e um hidrocarboneto apolar (BOUILLOT; HERRI, 2015). Existem três grandes campos de estudo de hidratos.

- (i) O primeiro é direcionado para garantia de escoamento na indústria de óleo & gás, área com ampla atenção de centros de pesquisa desde 1930 quando foram encontrados hidratos em tubulações de gasoduto (causando entupimento da tubulação) (STEED;ATWOOD, 2009). A formação de hidratos em tubulações submarinas e gasoduto é um grande problema para as empresas petrolíferas, que buscam alternativas para diminuir os custos com inibidores cinéticos de baixa dosagem, à base de polímeros (ENGLISH, 2015; SLOAN;KOH, 2008; JENSEN; THOSEM; VON SOLMS, 2008).
- (ii) O segundo campo contempla os Hidratos de Gás Natural (NGH, em inglês), onde o foco é o emprego do hidrato como fonte energética. O NGH é um recurso energético com grande potencial de exploração, tendo sido identificado que o teor de carbono no NGH é quase o dobro do em combustíveis fósseis tradicionais. Os NGH são encontrado encontrados em zonas de sedimentos marinhos e em camadas permafrost. O processo de formação de hidratos de gás pode se dar de forma biogênica ou termogênica. A biogênica consiste na ação de bactérias que geram o metano através do seu metabolismo e tem como característica um alto grau de pureza de metano ($C_1/C_{2+} > 100$). Já a via termogênica é oriunda da decomposição de matéria orgânica, sendo encontrada nos fósseis, e os hidratos provenientes desse processo possuem composição mais larga, havendo etano e propano ($C_1/C_{2+} < 100$) (KIRSCHKE et. al, 2013; SEOL; LEE, 2013). O grande desafio é o desenvolvimento de métodos exploração para а segura е economicamente viável do NGH.

(iii) O terceiro campo é baseado na estabilização de hidratos para transporte de gás, dessalinização de água, separação de gases, armazenamento, entre outros (BABAKHANI;ALAMDARI, 2015; GANJI *et al.*, 2013). O transporte de gás, em forma de hidrato, pode ser útil em longas distâncias e no seu armazenamento, pois o espaço ocupado pelo hidrato é 150-170 vezes menor do que o espaço ocupado pelo gás sem que esteja enclausurado no hidrato (CHONG et. al, 2016). A utilização de hidratos para transporte e armazenamento de gás é muito mais segura, por ter uma menor reatividade e requerer menores pressões. O principal objetivo deste grupo é o desenvolvimento de tecnologias capazes de estabilizar o hidrato e acelerar seu processo de formação. As pesquisas mais recentes têm utilizado celulose (polímero natural) como agente estabilizante (MOHAMMAD-TAHERI, 2017).

O processo de formação de hidratos em dutos acarreta uma redução do fluxo de escoamento do fluido, sendo hoje um dos grandes empecilios para a produção de petróleo e gás. Deste modo, os centros de pesquisas estão motivados a estudar métodos de inibição, prevenção e remediação de hidratos para garantir o escoamento, tanto na produção quanto no transporte de petróleo e gás. Os hidratos podem aderir à parede dos dutos, ou podem ainda ser lançados como projéteis, ocasionando vazamentos e acidentes operacionais (OLIVEIRA; CASTRO; SILVA, 2008; RIBEIRO;LAGE, 2008; ZERPA *et al.* 2013).

Os componentes do gás natural (metano, etano, propano, butano, nitrogênio, dióxido de carbono e óxido sulfídrico) são suscetíveis à formação de hidratos, gases como o argônio (3,5 Å) e etilciclohexano (9 Å), entre outros compostos apolares, também podem formar estruturas do tipo hidrato (SLOAN, 2011). As moléculas aprisionadas não fazem ligações químicas com as moléculas de água. Condições operacionais de formação dos hidratos variam de acordo com a molécula hóspede e com a estrutura cristalina formada. Esse estudo pode ser realizado através de envelopes de fases (gráficos de pressão *versus* temperatura) onde são determinadas as condições de temperatura e pressão em que há a formação de hidratos.

A prevenção de hidratos se dá pela variação das propriedades termodinâmicas da mistura. Com a adição de inibidores termodinâmicos (TI), como metanol, etanol ou

glicol, também denominados como anticongelantes, alteram-se as condições de formação de hidratos. Dado que a concentração de inibidores termodinâmicos necessária é relativamente alta, os inibidores de baixa dosagem (LDHI) foram desenvolvidos. Os LDHI's atuam alterando as condições cinéticas de formação, crescimento e aglomeração dos hidratos (KELLAND; REYES; TROVIK, 2013). Entretanto, o envelope de formação de hidratos não é alterado com o uso dos LDHI's e, por isso, ainda oferece certo risco para utilização em campos de petróleo. Como consequência, diversos estudos ainda vêm sendo desenvolvidos no sentido de melhor entender a ação dessa classe de inibidores e de obter moléculas mais eficientes.

2. OBJETIVO

Este estudo tem como objetivo geral a síntese e modificação de um polímero que possa ser viável economicamente, com bom desempenho na inibição cinética de hidratos e, ainda, tenha um ponto de névoa que permita sua utilização em todas as etapas de exploração e produção de petróleo e gás.

Os objetivos específicos contemplam a síntese de um polímero à base de poliacrilamida substituída; a utilização de planejamento experimental para a triagem dos candidatos a inibidores; a identificação de uma relação entre os grupos hidrossolúveis modificados (perfil estrutura-atividade) e o desenvolvimento de um método para o estudo da formação de hidratos de ciclopentano em reologia interfacial.

Para alcançar esses objetivos, as etapas realizadas neste trabalho foram as seguintes:

- Síntese um polímero precursor com os monômeros: poli(Npropilmetacrilamida) (NIPMAM) e ácido acrílico (AA).
- Adaptação da técnica de modificação pós-sintética (Da Silveira *et al.,* 2015) a um novo polímero precursor, empregando diferentes aminas, de forma individual ou combinada.
- Caracterização dos polímeros sintetizados e modificados com técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC), ressonância magnética nuclear

de hidrogênio (RMN¹H), ressonância magnética nuclear de carbono (RMN¹³C) e análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

- Aplicação de planejamento experimental para a otimização do ponto de névoa dos polímeros.
- Realização de testes de HTP para avaliação da eficiência dos polímeros sintetizados.
- Aplicação de planejamento experimental visando uma triagem de desempenho de cada polímero na inibição de formação de hidrato.
- Desenvolvimento de uma metodologia para formação de hidratos de ciclopentano, utilizando reologia interfacial.
- Avaliação da relação entre estrutura e atividade dos polímeros sintetizados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico, serão abordados os princípios, características e condições para a formação do hidrato; a evolução do estudo dos inibidores cinéticos e as principais influências que a composição e conformação podem ter no processo de inibição. Ainda, as metodologias principais para a avaliação de desempenho de um inibidor polimérico.

3.1. Estruturas e formação de hidrato

Os primeiros hidratos foram observados, em 1811, pelo cientista Humphry Davy, quando soluções de gás cloro foram resfriadas levando à formação de uma estrutura cristalina similar ao gelo. Em 1934, Hammerschmidt foi o primeiro a reportar os hidratos como causa de obstrução de linhas de gás e óleo (PERRIN; MUSA; STEED, 2013).

As estruturas de hidratos mais comuns existentes são: estrutura 1 (sl), estrutura 2 (sll) e estrutura H (sH), sendo que as duas primeiras têm forma cúbica e a última possui forma hexagonal. A estrutura formada depende fortemente do tipo de molécula aprisionada. Normalmente, cada cavidade comporta apenas uma molécula, contudo em altas pressões mais de uma molécula pode ser aprisionada em uma mesma cavidade (STEED;ATWOOD, 2009). Um quarto tipo de estrutura foi

reportado quando o hidrato é formado em presença de dimetiléter, tendo forma trigonal e sendo denominada de estrutura T (sT). Também foi reportado um complexo híbrido, alternando estruturas sI e sH (PERRIN; MUSA; STEED, 2013).

As cavidades dos hidratos são estabilizadas pelas forças de repulsão entre as moléculas de água e a espécie hóspede, acarretando uma expansão da cavidade. O colapso da estrutura só acontece quando uma cavidade não consegue encapsular uma molécula (SLOAN, 2011).

As cavidades são formadas pelas ligações de hidrogênio entre as moléculas de água, as quais produzem primeiramente arranjos distintos para gerar uma face da cavidade. Os tipos de face encontrados em hidratos estão mostrados na Figura 1 (STEED; ATWOOD, 2009).

Figura 1: Tipos de faces encontradas nas estruturas de hidratos



Fonte: STEED; ATWOOD, 2009

A associação dessas faces leva à formação das cavidades, como mostrado na Figura 2. É comum o uso da forma A^B para descrever a cavidade dos hidratos, sendo A o número representativo de moléculas de água interligadas em uma face e B representando o número de faces.

A partir das cavidades são geradas as estruturas cristalinas do hidrato, as primeiras estudadas foram as estruturas sI e sII, a partir de difratogramas de cristais de hidrato, por Vonstackelberg (1949). A estrutura sH só foi descoberta e caracterizada, em 1987, pelo cientista Ripmeester utilizando ressonância magnética nuclear (NMR) e difração de raio-X (XRD).

Essas estruturas estão dispostas na Figura 2, apresentando a formação (5¹²) comum a todas as estruturas. A partir do cristal comum a todos, formam-se as demais

estruturas: quando essa formação é ligada pelos vértices têm-se a estrutura sl; já quando essa formação é ligada através de suas faces obtém-se a estrutura sll. Esses diferentes tipos de formação conferem diferentes tamanhos de cavidade entre as estruturas (SLOAN; KOH, 2008).



Figura 2: Representação das estruturas do hidrato

Fonte: adaptado de STEED; ATWOOD, 2009

Um hidrato de estrutura sI contém 46 moléculas de água em sua célula unitária, sendo constituída de duas cavidades 5¹² e seis cavidades 5¹²6² (estrutura tetradecaédrica). Uma cavidade 5¹²6² é formada por 12 faces pentagonais (5 moléculas de água) e mais 2 faces hexagonais (6 moléculas de água). Já uma estrutura sII possui a célula unitária com 136 moléculas de água, sendo formada por dezesseis cavidades 5¹² e oito 5¹²6⁴ (formando uma estrutura hexadecaédrica). A estrutura sH possui as maiores cavidades podendo conter hóspedes de maior massa molar; no entanto, não são encontradas na natureza (SLOAN; KOH, 2008).

Cavidades do tipo 5¹² possuem diâmetro livre de 5,1 Å e comumente aprisiona o metano (4,33 Å), já uma cavidade do tipo 5¹²6² possui diâmetro livre de 5,86 Å e a cavidade do tipo 5¹²6⁴ tem diâmetro de 6,66 Å. Com isso, as estruturas sI e sII só conseguem hospedar moléculas de metano, etano, propano e iso-butano (SLOAN, 2011).

Para um melhor entendimento das estruturas aqui tratadas, pode-se analisar as conclusões de SLOAN (2011) para a determinação das estruturas do hidrato:

a) O tamanho dos hóspedes determina a estrutura cristalina

Um hóspede ideal é aquele com tamanho entre 86-98% do tamanho da cavidade, porque tamanhos menores do que 80% da cavidade não proporcionam estabilidade da molécula dentro da estrutura. O tamanho da maior molécula presente é determinante para a estrutura a ser formada; por exemplo, a presença de propano e/ou *iso*-butano (ambos só conseguem ser hospedados pela cavidade 5¹²6⁴) já é determinante para a formação de hidratos com estrutura do tipo sII.

b) A energia do hidrato deve ser menor do que o gás comprimido

Quando todas as cavidades do hidrato estão preenchidas há uma aproximação das moléculas hóspedes, em relação a sua condição em temperatura de 273 K e pressão de 1 atm e essa aproximação apresenta uma densidade de energia igual a de um gás comprimido. No entanto essa concentração, no hidrato, apresenta uma densidade de energia equivalente a 42% de um metano liquefeito.

c) A razão entre o tamanho da molécula hóspede e o tamanho da cavidade interfere na temperatura e pressão de formação do hidrato

A Figura 3 mostra que a razão entre o tamanho da molécula de gás e o tamanho da cavidade ótima afeta na pressão (para uma temperatura constante) de formação do hidrato. Para uma razão 0,86 (metano na cavidade 5^{12}) tem-se uma alta pressão de formação enquanto para uma razão de 0,98 (iso-butano na cavidade $5^{12}6^4$) tem-se uma pressão muito menor, que pode ser relacionada à estabilidade entre a molécula e a cavidade. Para o metano, sua cavidade ótima é a 5^{12} (estrutura sI), já para o etano sua cavidade ótima é a $5^{12}6^2$ (estrutura sI), enquanto que para o propano e butano a cavidade ótima é a $5^{12}6^4$ (estrutura sII).

Figura 3: Pressão de formação de hidratos em função do logaritmo da razão de tamanho molécula/cavidade ótima



Fonte: SLOAN, 2011

d) Formação de interface água/gás

Em condições normais, hidrocarbonetos e água têm baixa miscibilidade: 10⁴ moléculas de água dissolvem 8 moléculas de gás metano e 10³ moléculas de gás metano dissolvem 1 molécula de vapor d'água. Já em hidratos, podemos encontrar frações molares de 15% de hidrocarbonetos (quando todas as cavidades estão preenchidas). Dada essa condição, o hidrato irá formar uma interface entre o hidrocarboneto e a água. Quando se tem um meio predominantemente oleoso, os hidratos ficam na interface da emulsão de água em óleo.

Com isso, observa-se que a estrutura a ser formada dependerá da molécula hóspede e que a formação de hidratos ocorre, fundamentalmente, na interface entre a molécula hóspede e a molécula hospedeira.

Para ocorrer a formação de hidratos, é necessário que ocorram processos físicoquímicos na presença de moléculas hóspedes, água, agentes auxiliadores de formação de hidratos, além de condições de temperatura e pressão adequados. Se não há uma boa transferência de massa entre a interface água/hóspede, consequentemente, não há uma saturação de moléculas hóspedes na água, existe uma instabilidade do hidrato que, ao se formar, é decomposto. Logo, a solubilidade do hidrocarboneto mostra-se um fator de formação de hidrato e tem implicação na velocidade dessa formação: quanto maior for a solubilidade, maior será a quantidade de moléculas de hidrocarbonetos dispersas na água, aumentando a probabilidade de uma estrutura cristalina capturar uma dessas moléculas antes de se fechar (GUPTA et. al., 2008). Em uma emulsão de água em óleo, meio predominantemente oleoso, a solubilidade também é fundamental, para que as moléculas de água presentes consigam ter contato com as moléculas de hidrocarbonetos, iniciando a formação do hidrato. Conforme há o crescimento da estrutura do hidrato, como já mencionado anteriormente, há um deslocamento dos hidratos para a interface (podendo ser totalmente recoberta). Para a continuação do crescimento do hidrato é necessário que as moléculas hóspedes ou a água penetrem pelo hidrato para manter o contato entre elas (TAYLOR, 2007). Como as condições do fluido afetam as interações intermoleculares e, por conseguinte, alteram a solubilidade do hidrocarboneto, variações de temperatura e pressão modificam a velocidade de formação do hidrato (LACHANCE; SLOAN; KOH, 2008; GUPTA et. al., 2008).

O envelope de fases (diagrama de pressão-temperatura) pode ser utilizado para determinação da faixa suscetível à formação de hidratos. A Figura 4 apresenta um diagrama onde se podem estimar pontos de pressão e temperatura nos quais ocorre a formação de hidratos.



Figura 4: Diagrama de fase do hidrato

Fonte: adaptado de PICKERING et al., 2001

Na Figura 4 são observadas três regiões: a branca (1), onde não há formação de hidrato porque as temperaturas e pressões são insuficientes para sua estabilidade; a região azul (2), onde há condições termodinâmicas para a formação do hidrato, mas podem ocorrer falhas na nucleação e uma cinética de formação lenta, o que acarreta em uma instabilidade cinética dos mesmos; a região amarela (3), onde as condições de temperatura e pressão são termodinamicamente favoráveis, ocorrendo a formação de hidratos estáveis.

Outro fator preponderante para a formação de hidratos é a estabilidade da emulsão, pois influencia na fase de aglomeração, onde uma emulsão mais estável favorece a nucleação. Após a formação das "gotas de hidrato", dependendo da solubilidade entre as fases e dos agentes surfactantes, pode ocorrer uma interação entre elas, podendo ser fraca ou forte. A interação forte, ou uma fraca interface, gera uma aglomeração das gotas; enquanto fracas interações, ou forte interface, acabam inibindo a aglomeração das gotas de hidrato (LACHANCE; SLOAN; KOH, 2008). Esse fenômeno pode ser ilustrado pela Figura 5.



Figura 5: Ilustração da aglomeração das gotas de hidratos

Fonte: adaptada de LACHANCE; SLOAN; KOH, 2008

Quando a aglomeração de hidratos obstrui uma seção de tubo, dá-se o nome de efeito tamponamento (do inglês, *plugging*). Para que isso ocorra, deve-se ter uma condição termodinamicamente e cineticamente favorável à formação, ao crescimento e à aglomeração do hidrato. Um esquema conceitual desse fenômeno é apresentado na Figura 6.



Figura 6: Esquema conceitual do efeito plugging

Fonte: BOXALL, 2009

A proximidade das condições de operação com a zona de dissociação do hidrato, gera uma intensa força de interação entre as partículas e uma atração capilar entre as superfícies. Quando se tem uma formação e dissolução do hidrato, pode acarretar na coalescência das gotas de hidratos que estão dispersas no óleo, essa nova fase pode se combinar com o gás presente e formar aglomerados (TAYLOR *et al.*, 2007; GREAVES, 2007).

As formas de interferir na formação de hidratos são dadas por agentes termodinâmicos e/ou por agentes cinéticos, sendo os polímeros atuantes na modificação da cinética de formação dos hidratos.

3.2. Aspectos termodinâmicos

Técnicas para a modificação das propriedades termodinâmicas são muito utilizadas para a prevenção da formação de hidratos, pois elas são feitas para impedir que haja a formação dos hidratos. Com isso, não acontece o efeito tamponamento dos dutos de exploração e transporte de óleo e gás.

3.2.1. Controle de variáveis de processo

Para se conseguir inibir a formação de hidratos, deve alterar as variáveis de tal forma que as condições de operação do sistema estejam fora da região da formação do hidrato no envelope de fases, garantindo a não formação deste. A pressão e a temperatura são as variáveis que se pode controlar para tal finalidade.

A pressão deve ser mantida baixa, pois altas pressões favorecem a formação de hidratos. Na prática não é possível diminuir a pressão de operação, pois as pressões requeridas para o transporte dos fluídos ultrapassam a pressão de formação dos hidratos na temperatura ambiente. Em alguns casos, é feita uma parada na produção ou no transporte para a despressurização do sistema e, deste modo, remover os hidratos.

No caso da temperatura, altos valores impedem a formação de hidratos, logo são utilizados sistemas de isolamento ou aquecimento. O isolamento é utilizado para manter uma temperatura, previamente elevada em decorrência de processos anteriores, e em caso onde há uma parada na produção é feita uma despressurização para garantir que as variáveis se encontrem fora do envelope de hidrato. Já no aquecimento, é quando não há geração de energia suficiente para manter o processo fora da região de formação no diagrama de fases do hidrato. É feito um aquecimento forçado para garantir que as temperaturas permaneçam acima da necessária. Contudo há a possibilidade de falhas no processo ou um descontrole no processo que acarretam na formação de aglomerados de hidratos, que ao se deslocarem para a interface hidrocarbonetos/água podem bater contra as paredes dos tubos gerando danos.

3.2.2. Remoção de compostos

Para a prevenção de formação de hidratos pela prática de remoção de compostos, é considerado a retirada de água e a separação das fases. Na primeira, entende-se como a melhor forma de prevenção, pois a água é a molécula formadora do hidrato e com a diminuição dessas moléculas os hidratos se tornariam instáveis. Porém essa técnica não é viável em produções e transportes de óleo e gás em oceanos e mares. Já a separação de fases é quando se tem a possibilidade de separar o gás do líquido ainda no fundo do mar e serem transportados em dutos distintos, porém ainda há a necessidade de se utilizar inibidores, pois a volatilidade do líquido faz com que o gás contenha moléculas de água que são capazes de formar hidrato.

3.2.3. Agentes inibidores

Os inibidores termodinâmicos têm a função de diminuir o potencial químico da fase água, com isso há uma maior resistência a mudança de fase, dificultando assim a formação de hidrato. Em geral, são sais inorgânicos, álcoois e glicóis.

Na prática, esses aditivos representam mais de 40%, em massa, da composição dos fluídos de perfuração utilizados, o que acaba sendo uma desvantagem, pois os sais podem adensar o fluido. Quando são utilizados álcoois há uma ótima função de inibição, dado que estes componentes funcionam como fluido anti congelante, garantindo uma faixa de sub-resfriamento. Mas quando eles representam grande parte do fluido de perfuração eles podem acarretar em precipitações de sais e incompatibilidade com alguns aditivos poliméricos.

3.3. Aspectos cinéticos

Abaixo serão apresentados os principais aspectos para o melhor entendimento do processo cinético de formação do hidrato.

3.3.1. Formação cinética de hidratos

A nucleação dos hidratos pode ocorrer de forma homogênea (HON) ou heterogênea (HEN), podendo a HEN ocorrer na interface solução/gás ou em uma superfície presente, enquanto a HON acontece dentro da solução. Também há a classificação de acordo com o tempo de nucleação, onde a nucleação instantânea (IN) se dá quando todos os cristais se formam no primeiro instante em que haja condições para sua formação, e a nucleação progressiva (PN), a qual é caracterizada pela formação contínua dos cristais durante todo o processo (KASHCHIEV; FIROOZABADI, 2003; ENGLEZOS *et al.*, 1987).

English (2015) apresentou um esquema (Figura 7) ilustrando as quatro etapas da nucleação, enclausuramento, crescimento do cristal e aglomeração dos cristais de hidrato.

Figura 7: Esquema da nucleação do hidrato, dividida nas etapas A, B, C e D



Fonte: ENGLISH, 2015

A primeira fase (A) corresponde à fase inicial, onde a pressão e temperatura se encontram dentro da região de formação de hidratos, porém não há gás presente para ser aprisionado. Na fase B, o gás é adsorvido na água e há o fechamento da estrutura com o aprisionamento do gás. Em seguida, na fase C, acontece a aglomeração desordenada das unidades formadas em B. Por último, na fase D, os aglomerados alcançam o tamanho crítico, no qual há o crescimento dos cristais (ENGLISH, 2015).

3.3.2. Agentes de Inibição Cinética (KHI)

Tendo em vista as altas dosagens de inibidores termodinâmicos, por serem difíceis de serem armazenados e por estes serem tóxicos, houve uma crescente busca por soluções alternativas para a prevenção de formação de hidratos na indústria de petróleo.

A principal alternativa reside no estudo sobre a cinética de formação dos hidratos e na síntese de compostos que retardam esse processo de formação, empregando uma dosagem menor que a requerida para os inibidores termodinâmicos. As moléculas com essas características, polímeros ou surfactantes, são classificados como inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHI). Os agentes de inibição cinética fazem parte desse grupo, onde agem na fase da nucleação e no crescimento dos hidratos. A premissa inicial de um KHI é o aumento do tempo de indução, tempo necessário para formação do primeiro cristal estável, e a redução da taxa de crescimento dos cristais. Os KHI's podem atuar interagindo com as moléculas de hidrato já formadas, impossibilitando o crescimento dos cristais, o que pode ser atribuído aos grupos hidrofílicos presentes nas moléculas de inibidores e

em impurezas presentes na solução ou os KHI's também podem distorcer a estrutura do hidrato, gerando uma demanda maior de energia necessária para formação dos cristais de hidratos (SEO; KANG, 2012).

A utilização de KHI's depende de dois fatores: o sub-resfriamento (do inglês, *subcooling*), que é quanto a temperatura de operação está abaixo da temperatura de formação (a uma determinada pressão); e tempo de residência do fluido na zona de formação de hidratos. Esses fatores influenciam na velocidade da nucleação, porque quanto maior o *subcooling* mais rápida será a formação do hidrato, logo os inibidores cinéticos não serão efetivos e quanto mais tempo a mistura passa dentro da zona de hidrato, maior a probabilidade de que a mesma alcance o volume crítico de estabilidade, tamanho máximo onde o hidrato permanece estável (representado pela fase D da Figura 7).

O ponto de partida para o desenvolvimento de KHI's sintéticos foram os estudos das proteínas encontradas em peixes de água profunda e/ou fria, pois as condições em que eles vivem se enquadram na zona de formação de hidrato, logo há uma proteína que inibe a formação de hidratos. Tais proteínas foram denominadas AFG (proteína anti congelante, em inglês). Os primeiros estudos de estruturas sintéticas foram no início dos anos 90, com o polímero poli(N-vinilpirrolidona) (PVP), e foram comparadas às AFG (OHNO, 2010). Foi observado que tais proteínas exibiam melhores desempenhos, pois aumentavam 0 tempo de indução e, consequentemente, retardavam o processo de nucleação.

Figura 8: Estrutura química da poli(N-vinilpirrolidona) (PVP)



Fonte: Elaborado pelo autor

A poli(N-vinilpirrolidona) (Figura 8) apresenta atrativos de baixa toxicidade, reduzindo riscos ambientais e de intoxicação no caso de rompimento dos dutos e vazamento, sendo observado um aumento do tempo de indução para hidratos de

tetrahidrofurano (THF), alcançando tempos maiores do que 24 horas (SLOAN, 1995). O PVP é um polímero que atua na nucleação e na aglomeração, pois o anel lactâmico possui uma alta estabilidade devido a sua alta polaridade e sua estrutura, praticamente, linear. Uma pesquisa realizada por Long (1994) associou o poder de inibição do PVP em função de sua massa molar, verificando que quanto maior a massa molar, maior sua capacidade de inibir a formação de hidratos. Isso se dá pelo aumento da interação entre o polímero e a superfície do cristal, impedindo que estes cristais cresçam (O'REILLY, 2011).

Após os primeiros estudos com PVP, também denominado KHI's de primeira geração, foram sintetizados KHI's à base de poli(vinil-caprolactama) (PVcap), copolímero de PVP e PVcap e o terpolímero comercialmente denominado Graffix VC-773 (PVP, PVcap e um grupamento alifático) (Figura 9). Essa nova série de inibidores, que apresenta uma possibilidade de reduzir ainda mais as temperaturas de formação de hidratos, foi conhecida como segunda geração de KHI's (PERRIN; MUSA; STEED, 2013).

Figura 9: Estrutura química do (a) Graffix VC-773 e (b) poli(vinilcaprolactama) PVCap



Fonte: Elaborado pelo autor

A solubilidade de anéis com grupamento apolares, presente nos inibidores cinéticos, em água, pode apresentar problemas para a atividade de inibição, impedindo que estes interajam com as superfícies dos cristais em crescimento, adotando uma configuração compactada. Estudos apontaram que a adição de grupos iônicos pode favorecer a dissociação do polímero na água, alterando a solubilidade do polímero em água, mas não interferindo em seu poder de inibição dos hidratos (SLOAN, 1999).

A utilização de sais de amônio quaternários em conjunto com o PVcap aumentam a eficiência do inibidor, a presença destes sais, com grupamentos de 5 carbonos, podem penetrar na cavidade da estrutura sII e dificultar a formação dos cristais. Tais sais de amônio quaternários podem realizar o papel de surfactantes e, consequentemente, retardar o processo de aglomeração do hidrato (PERRIN; MUSA; STEED, 2013).

A partir desse estudo, Colle, Oeifke e Kelland (1999) sintetizaram um copolímero de PVcap e N-metil-N-vinilacetamida (VIMA) (Figura 10) que apresentou uma boa sinergia entre os grupamentos, apresentando um *subcooling* de 14,7 °C. Tal KHI foi considerado um excelente inibidor e com baixíssimo impacto ambiental, porém a dificuldade de se obter o monômero VIMA fez com que este não fosse mais utilizado comercialmente.

Figura 10: Estrutura química do poli(vinilcaprolactama-co-N-metil-N-vinilacetamida) (PVCap-co-VIMA)



Fonte: Elaborado pelo autor

3.3.3. Testes de desempenho

Testes foram desenvolvidos para estabelecer um parâmetro para comparação entre os desempenhos de cada polímero.

3.3.3.1. Por determinação das temperaturas de formação do hidrato

Para testar a eficiência do KHI, pode ser realizado um procedimento em células de pressão, onde se adiciona uma mistura de água com o inibidor. É feita uma pressurização com o gás de interesse, colocando-se materiais inertes para criar

turbulência na célula (com uma rotação definida) e um resfriamento, a uma taxa de 1°C/h. O objetivo é analisar a temperatura onde se inicia a cristalização (T_o) e a temperatura onde a pressão tem a maior taxa de decaimento (T_a). A eficiência do KHI é medida pela diferença entre os valores de T_o e T_a, onde um maior gradiente entre as temperaturas indica uma menor velocidade de crescimento dos cristais. O esquema de um aparato experimental para a realização deste teste é representado na Figura 11, na qual os controles de temperatura e pressão são realizados dentro da célula. A Figura 12 mostra uma curva típica obtida a partir da utilização desse aparato experimental.

Figura 11: Aparato experimental para autoclave de formação de hidratos



Fonte: Adaptado de PERRIN; MUSA; STEED, 2013

Figura 12: Curva típica de um teste de formação de hidratos, a 2500 rpm



Fonte: adaptado de REYES et. al., 2014

Este teste é amplamente conhecido e utilizado no estudo de inibição cinética; porém, é um equipamento de alto custo e com uma aplicação muito específica. Suas principais vantagens são: a possibilidade de realizar várias análises em conjunto e a possibilidade de utilizar gás sintético e pressão que simulam as condições encontradas nos dutos de petróleo. Como desvantagens, destacam-se os seguintes pontos: é um equipamento com alto custo, requerer grandes quantidades de amostras para a realização de um teste (exemplo de volume ou faixa de volume) e seu sistema de agitação não é eficiente o suficiente para não haver aglomeração dos cristais de hidratos, com isso as medidas obtidas englobam os dados da formação dos cristais e da aglomeração do hidrato.

3.3.3.2. Por determinação reológica

Para diminuir o custo, a utilização de reômetro para determinação do tempo de indução e avaliação da temperatura para formação do hidrato têm sido utilizados por centros de pesquisa. O uso de ciclopentano como molécula hóspede também é uma escolha de viabilidade, pois é líquido e forma hidratos com estrutura sII, mais comum estrutura encontrada em dutos de petróleo. O teste pode ser realizado via nucleação homogênea ou heterogênea, onde o precursor heterogêneo é composto por cristais de gelo obtidos no resfriamento da água antes da adição da molécula hóspede (LEOPÉRCIO,2016; KARANJKAR, 2016).

Dentre as principais vantagens deste método, destacam-se: a utilização de um aparelho de reômetro, reduzindo o custo associado ao teste, utiliza-se uma menor quantidade de material para a realização do teste e, como é feita medida na interface, não há influência do processo de aglomeração nos resultados. Como desvantagem, esse método apresenta uma alta sensibilidade a interferências externas (vento, poeira) e a impossibilidade de se utilizar o teste de reologia interfacial com pressão e/ou gás sintético.

As poliacrilamidas e polidialquilamidas começaram a ser estudadas como KHI's, tendo sido obtidos resultados positivos. A poliacrilopirrolidona (polyAP), polidietilacriloamida (polyDA) e poliisopropilacrilamida (polyIP) (Figura 13) são exemplos de inibidores que apresentaram um bom desempenho na inibição cinética de hidratos. Esse bom resultado pode ser explicado pelo estudo realizado pela

Exxon, onde a presença de um grupamento amida ligado a um grupo hidrofóbico aumenta o desempenho do KHI. Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) tem surgido como uma nova classe de KHI's por suas características biosustentáveis e por terem apresentado bons resultados como inibidores cinéticos, mas apresentam baixos pontos de névoa que dificultam sua utilização em sistemas que tenham etapas com temperaturas mais elevadas (KELLAND *et al.*, 2015;HALPERIN; KRÖGER; WINNIK, 2015; MADY; KELLAND, 2014; KELLAND, 2006).

Figura 13: Estruturas químicas do (a) poli(acrilopirrolidona) (polyAP) (b) poli(dietilacriloamida) (polyDA) (c) poli(isopropilacrilamida) (polyIP)



Fonte: Elaborado pelo autor

3.3.4. Determinação do Ponto de névoa

Para um inibidor, o ponto de névoa significa a temperatura na qual o inibidor permanece disperso na solução aquosa. A Tabela 1 mostra a variação da temperatura de névoa (T_{cl}) para algumas classes de inibidores, onde se pode observar que polímeros com maiores anéis resultam em um aumento na temperatura de névoa, que acarreta em um melhor desempenho do inibidor. Sendo a temperatura de névoa um dos parâmetros de análise para eficácia do polímero como inibidor da nucleação de hidratos, a temperatura de névoa deve ser alta para evitar que o polímero deposite sob altas temperaturas podendo causar bloqueios e a não proteção contra a formação de cristais.

Inibidor	Mn (g/mol)	T _{cl} (⁰C) em H₂O	T _{cl} (⁰C) em H₂O salgada
PVCap	1300	33	30
Graffix VC-713	4500	33	30
VP/VCap	4000	70	60
VIMA/VCap	2000	74	62
PolyAP	1200	60	53

Tabela 1: Temperatura de névoa dos LDHI

Fonte: Adaptado de PERRIN; MUSA; STEED, 2013

3.3.5. Influência da conformação

Xu, Ye e Liu (2007) em seu trabalho compararam as propriedades do PNIPAM linear e cíclico como agentes de inibição de hidratos. Foi observado que a presença de grupos terminais influencia na sensibilidade térmica da solução, alterando o ponto de névoa e a temperatura crítica de solução (LCST).

Pode-se observar na Figura 14 que o aumento da concentração diminui o ponto de névoa e a temperatura mínima de solubilidade, porém esse efeito é mais acentuado no PNIPAM cíclico, possivelmente em decorrência da ausência de grupos terminais que estabilizam termicamente a molécula.





Fonte: XU;YE;LIU, 2007

3.3.6. Influência da taticidade

Outro parâmetro que influencia o desempenho de polímeros à base de PNIPAM como KHI é a taticidade do polímero. Chua e colaboradores (2011) utilizaram PNIPAM e poli(N-isopropilmetacrilamida) (PNIPMAM), com massas molares similares, para avaliar tais parâmetros. A Tabela 2 apresenta as características de cada amostra utilizada no estudo. O PNIPMAM foi utilizado pelo autor para comparação, pois é um potencial inibidor na formação de hidratos.

Tabela 2: Amostras utilizadas para estudado da influência da taticidade sobre o desempenho na inibição cinética de formação de hidratos

Polímero	Sindiotaticidade	Massa molar, \overline{M}_n (g/mol)	PDI
PNIPAM (V50)	50	13264	1,55
PNIPAM (V70)	70	13263	1,35
PNIPMAM (IS 169)	47,3	9800	2,45
PNIPMAM (IS 162)	74,3	10700	2,39

Fonte: adaptado de CHUA et al., 2011

O equipamento utilizado para determinação do desempenho de cada amostra foi a autoclave, em alta pressão, com gás natural sintético, e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados do teste de autoclave, em alta pressão com 5000 rpm

Polímero	T₀ (ºC)	Ta (ºC)
Sem inibidor	8,4	8,3
Luvicap (EG)	2,9	2,6
Luvicap (55W)	5,6	4,8
PNIPAM (V50)	5,4	4,4
PNIPAM (V70)	4,2	3,4
PNIPMAM (IS 169)	6,9	3,9
PNIPMAM (IS 162)	6,2	3,4

Fonte: adaptado de CHUA et al., 2011

Pode-se observar que o aumento da sindiotaticidade diminui as temperaturas de início da formação dos cristais. Isso ocorre, pois os grupos pendentes encontram-se mais espaçados, causando uma maior perturbação na estrutura da água. A presença do grupamento metil, na cadeia principal do PNIPMAM, acarreta em uma

menor perturbação nas moléculas de água, porém o efeito do espaçamento entre os grupos pendentes também foi observado, logo se observa um início de formação de cristais em uma temperatura um pouco mais alta porém há um aumento no gradiente de temperatura (entre o início e final da formação de hidrato) indicando uma maior inibição do processo (CHUA *et al.*, 2011). O estudo da taticidade mostrou efeitos significativos; porém, quando avaliados de forma econômica, não apresentaram um grande ganho de desempenho para o custo de se controlar tal propriedade.

3.3.7. Influência de grupos hidrofílicos de monômeros

Tendo em vista os baixos pontos de névoa e LCST para as poliacrilamidas, Mady e Kelland (2014) propuseram modificações para aumentar essas propriedades e manter a eficiência do KHI. A copolimerização da N-isopropilacrilamida (NIPAM) com monômeros com grupamentos hidrofílicos têm sido utilizados comercialmente para aumentar o ponto de névoa. O comonômero utilizado por Kelland e Mady (2014) foi o dimetilhidrazinaacrilamida (DMHAM) onde o grupamento hidrazina possui um baixo custo, sendo atrativo comercialmente. Foi ainda averiguada a influência da massa molar dos KHI sintetizados sobre o ponto de névoa, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Amostras utilizadas para verificação d	do ponto de névoa (T _{cl}) em água deionizada e em água
ç	salqada

	0		
Polímero (razão molar de comonômeros %)	\overline{M}_n	T _{cl} (°C) em DI H2O	T _{cl} (°C) em 3,6% NaCl
PoliDMHAM-I (100)	900	>100	>100
PoliDMHAM-II (100)	1600	>100	>100
PoliDMHAM-III (100)	600	>100	>100
PNIPAM 6k (100)	6400	30	23
PNIPAM 7k (100)	7353	29	22
DMHAM/NIPAM (1:1)	2300	>100	83
DMHAM/NIPAM (1:2)	2600	58	45
DMHAM/NIPAM (2:1)	2900	>100	>100

Fonte: adaptado de MADY;KELLAND, 2014

Como esperado, copolímeros com DMHAM apresentaram altos valores de ponto de névoa por sua estrutura hidrofílica. O ponto de névoa foi testado em água salina para simular as condições do processo de extração de petróleo. Também é
esperado que o efeito de inibição não seja muito alterado em função da composição do copolímero devido à semelhança entre as estruturas do DMHAM e do NIPAM.

O teste de desempenho seguiu o padrão já descrito, sendo utilizado 2500 ppm de polímero, com agitação de 600 rpm, pressão de 75 bar e uma atmosfera com gás natural sintético (SNG).

A Figura 15 mostra que o copolímero DMHAM/NIPAM também tem um bom desempenho para a inibição de hidratos, onde a temperatura inicial (To) e o gradiente entre as temperaturas não sofreram alterações significativas, com a vantagem de um ponto de névoa elevado em relação ao polímero sem hidrazina (MADY;KELLAND, 2014).





Fonte: adaptado de MADY;KELLAND, 2014

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico apresenta a lista de materiais e equipamentos utilizados nesta Dissertação, bem como as metodologias empregadas.

A sequência de passos feita neste trabalho pode ser descrita conforme os itens a seguir:

- Síntese do copolímero PNIPMAM-co-AA;
- Modificação do copolímero pela técnica de modificação pós sintética;
- Caracterização dos polímeros modificados, bem como do polímero base para comparação;
- Otimização do percentual de modificação para aumento do ponto de névoa e do tempo de indução de formação de hidratos de ciclopentano (realizando testes à pressão ambiente).

4.1. Materiais

A seguir estão listados os principais produtos químicos usados nesta Dissertação. Todos reagentes utilizados neste trabalho foram usados como recebido, excetuando o ácido acrílico, que passou por processo de purificação.

- Ácido acrílico (AA), 99%, Lote DCBD5896V Procedência Vetec:
- Ácido clorídrico, 37%, Lote DCBC8001V Procedência Vetec;
- 2-2'Azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN), 98%, Lote SVBQ2941V Procedência Sigma Aldrich;
- Biftalato de potássio, 99,5%, Lote 0800351 Procedência Vetec:
- Ciclopentano, 98%, Lote S6848369 Procedência Merck;
- Ciclopentilamina (CPA), 98%, Lote C315062 Procedência Sigma Aldrich;
- 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC), Lote 024810I13M -Procedência Oak Chemical;
- Hidróxido de sódio PA, 99%, Lote 111347 Procedência B. Herzog;
- Isopropanol (IPA), 99,5%, Lote 1207549 Procedência Vetec;
- Metanol, 99,9%, Lote 1300882 Procedência Vetec;
- N-Hidroxisuccinimida (NHS), 97%, Lote Mkbx1364V Procedência Sigma Aldrich;
- N-Isopropilmetacrilamida (NIPMAM), 97%, Lote: 00710HRV Procedência Sigma Aldrich;
- Óxido de deutério (D₂O), 99,9%, Lote: SYBW8443V Procedência Sigma Aldrich;
- Tercbutilamina (TBA), 98%, Lote SHBD7974V Procedência Sigma Aldrich.

A seguir estão listados os principais equipamentos utilizados nesta Dissertação.

- Banho termostático Kacil BM-02. Procedência IPRJ/UERJ;
- Conjunto HTP desenvolvido pelo IPRJ/UERJ;
- Frontier FT-IR/FIR, série 98737, software CPU32 00.09.1072-09 para aquisição de dados. Procedência IMA/UFRJ;
- MARS II, da Rheoterm, a base e controle Peltier UTMC, banho termostático Thermo Scientific Pheonix II C40P, com software RheoWin;
- Placa de aquecimento IKA. Procedência IMA/UFEJ;
- UFLC Shimadzu CTO-20A, com colunas Phenogel 5 µm Linear(2) LC Cloumn 300 x 7,8 mm H16-075346, a injeção da amostra foi feita manualmente, unidade gaseificadora DGU-20^a, tendo sensor de índice de refração RID-20A e o *software* utilizado na calibração e nos cálculos de massa molar foi o.LC Real Solution v: 1.25.SP4. Procedência IMA/UFRJ;
- Varian Mercury VX300 e VX400 o software para aquisição dos dados foi o Venemar j.42 e o software de análise dos espectros foi o Mestrenova 11.04 (Mestrelab Spain). Procedência IMA/UFRJ.

4.2. Metodologia

Polímeros à base de acrilamida têm sido estudados como alternativa para inibidores cinéticos de hidratos (KHI's). Porém eles apresentam uma baixa resistência a temperatura, cisalhamento ou força iônica e, consequentemente, apresentam uma queda no desempenho, com isso é necessário um estudo para modificação da estrutura do polímero a fim de aumentar a resistência à temperatura.

4.2.1. Reação de síntese do copolímero PNIPMAM-co-AA (copolímero base)

Para a síntese do copolímero base foram estabelecidas duas características, visando um estudo mais amplo das características de desempenho da classe de terpolímero sintetizada. As características foram: Massa molar na ordem de 20.000

g/gmol; composição do copolímero base de, aproximadamente, 50% em mol de ácido acrílico (AA).

A síntese foi conduzida com N-Isopropilmetacrilamida (NIPMAM) (36,40 g, 0,286 mol) e Ácido acrílico (AA) (20,63 g, 0,286 mol), que foram dissolvidos em Isopropanol (IPA) (no total foi utilizado 500 ml) (Figura 16). Para tal, o AA foi purificado em coluna de sílica gel, retirando possíveis inibidores presente no produto. Em um balão de 1L com duas bocas, balão onde foi realizado a reação, foram adicionadas as soluções de monômeros e 2-2'Azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN) (1,71 g, 3 % (m/m)) que teve o papel de iniciador da reação de polimerização. Foi feita uma purga com N₂ de, aproximadamente, 30 minutos para a retirada de oxigênio presente no sistema. Um banho de óleo foi utilizado para manter a temperatura do meio reacional em 60°C durante 24 horas e com uma agitação magnética de 400 rpm.

Para a utilização do AIBN, foi necessário um processo de recristalização do mesmo que consiste em secar o solvente (tolueno) presente no frasco, em seguida este foi ressolubilizado em metanol à uma temperatura de 35 °C e deixou-se o metanol evaporar até a formação dos cristais de AIBN, que foram separados e secos para o uso.

Ao final da reação, foi desligado o sistema de aquecimento e resfriado o sistema para uma temperatura de 40°C até a completa evaporação do solvente. Na sequência, foi feita uma ressolubilização em água para posterior liofilização. O rendimento desta reação foi de 81,2% (46,34 g de produto final).

Figura 16: Sistema reacional utilizado para a síntese do PNIPMAM-co-AA



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.2. Modificação pós-sintética do copolímero base

Atualmente existem duas rotas de síntese para obtenção de copolímeros à base de Poliacrilamida (PAM): a copolimerização por radical livre e a modificação de um polímero pré-sintetizado. A copolimerização por radical livre apresenta dificuldades como baixa conversão, incorporação desigual dos grupos de interesse e a inibição da reação pela ação do oxigênio. Já a modificação pós-síntese, com o uso de carbodiimida, apresenta diversas vantagens, como por exemplo: podem ser usados polímeros comerciais; tem-se um maior controle da incorporação dos grupamentos hidrofóbicos; é possível analisar a inserção de diversos grupos hidrofóbicos para o melhor rendimento. A utilização de acoplamento por carbodiimida foi escolhida como processo de ativação polimérica para minimizar problemas de tolerância a impurezas, etapas de purificação mais simples, não utilizar solventes tóxicos e abrandar as condições de síntese (DA SILVEIRA *et al.*,2015;DA SILVEIRA *et al.*,2016; MAEDA *et al.*,2017).

Do copolímero base foram retiradas alíquotas de 1 g para cada modificação e cada qual foi solubilizada em 10 ml de água destilada. Ao meio reacional foi adicionado, com agitação magnética constante, o 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) dissolvido em água, após o que notou-se uma turvação do sistema. Após 5 minutos em que o sistema começou a turvar, foi adicionada uma solução aquosa de

N-Hidroxisuccinimida (NHS), formando completos ativos para a modificação. Em seguida, foi adicionada, com auxílio de uma seringa, a amina de interesse. As proporções de AA, EDC, NHS e amina devem ser equimolares. Todas as concentrações dos produtos adicionados são apresentadas nas Tabelas 5, 6 e 7. Um esquema ilustrativo do sistema pode ser visto na Figura 17.

Figura 17: Sistema reacional representativo da reação de modificação do polímero base





Foram feitas modificações para avaliação de cada amina separada e para a combinação das duas (denominado grupo P). Foi escolhido a *terc*-butilamina (TBA) e ciclopentilamina (CPA), pois uma apresenta um caráter alifático que auxiliará no aumento do *cloud point* e a outra apresenta um caráter cíclico que deformará as faces da cavidade 5¹² retardando o processo de formação do hidrato. Os terpolímeros resultantes da modificação foram liofilizados.

Reagentes	Percentual de modificação (% mol)							
modificadores	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	39%
EDC (g)	0,0755	0,1510	0,2266	0,3021	0,3776	0,4531	0,5287	0,5891
NHS (g)	0,0453	0,0907	0,1360	0,1814	0,2267	0,2720	0,3174	0,3537
TBA (μL)	26,8	53,6	80,4	107,2	134,0	160,9	187,7	209,1

Tabela 5: Valores utilizados para a modificação de 1 g de polímero base, utilizando a *terc*-butilamina como amina modificadora.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6: Valores utilizados para a modificação de 1 g de polímero base, utilizando a ciclopentilamina como amina modificadora.

Reagentes	Percentual de modificação (% mol)								
modificadores	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	39%	
EDC (g)	0,0755	0,1510	0,2266	0,3021	0,3776	0,4531	0,5287	0,5891	
NHS (g)	0,0453	0,0907	0,1360	0,1814	0,2267	0,2720	0,3174	0,3537	
CPA (µL)	26,1	52,2	78,2	104,3	130,4	156,5	182,5	203,4	

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 7: Valores utilizados para a modificação de 1 g de polímero base, utilizando a *terc*-butilamina e a ciclopentilamina como aminas modificadoras.

Pagantas	Percentual de modificação de cada amina (TBA% : CPA%)									
modificadores	5% :	10% :	5%:	10% :	15% :	5%:	15% :	10% :	15% :	
mounicadores	5%	5%	10%	10%	5%	15%	10%	15%	15%	
EDC (g)	0,1841	0,2762	0,2762	0,3683	0,3683	0,3683	0,4603	0,4603	0,5524	
NHS (g)	0,1105	0,1658	0,1658	0,2211	0,2211	0,2211	0,2764	0,2764	0,3316	
TBA (μL)	32,7	65,4	32,7	65,4	98,0	32,7	98,0	65,4	98,0	
CPA (µL)	35,1	35,1	70,1	70,1	35,1	105,2	70,1	105,2	105,2	

Fonte: Elaborado pelo autor

O ataque do EDC se dá na carboxila do AA formando um intermediário acilisoureia, que é substituído pelo grupamento éster quando é adicionado o NHS e saída de um grupamento isoureia. Grupamento éster esse que é dito como sítio ativo para a substituição pela amina primária (PARK *et al.* 2017; DA SILVEIRA *et al.*, 2016). Essa reação pode ser representada conforme a Figura 18. Os nomes adotados para cada amostra de polímero modificado seguem a seguinte lógica: TBA-5% é o polímero base (PNIPMAM-co-AA) com 5% de modificação com a amina tercbutilamina (TBA) e P 10:5 o polímero com 10% de modificação de TBA e 5% de modificação de CPA, sendo mantida esta lógica para todas as amostras modificadas.

4.2.3. Caracterização dos polímeros

Para a caracterização dos polímeros sintetizados foram feitas análises de Ressonância magnética nuclear, Cromatografia de permeação em gel, titulação para determinação de composição e Espectroscopia de infravermelhor por transformada de Fourier.

4.2.3.1. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A partir de análise nos equipamentos Varian Mercury VX300 e VX400, foram obtidos os espectros de ressonância magnética de hidrogênio (RMN ¹H), tendo sido utilizado o óxido de deutério como solvente deuterado. Foi utilizada uma frequência SW de 5200 MHz, tempo de aquisição (AT) de 2,5 segundos, pulso PW de 90 ° (PW90), *delay* de 20 segundos, número de aquisições igual a 20 e a sonda utilizada foi a de 5 mm com gradiente universal, a uma temperatura de 40 °C. As condições de processamento utilizadas foram de exponencial igual a zero e número de Fourier de 64. O *software* para aquisição dos dados foi o Venemar j.42 e o *software* de análise dos espectros foi o Mestrenova 11.04 (Mestrelab Spain).

Para as análises de ressonância magnética de carbono (RMN ¹³C) foi utilizado o equipamento Varian Mercury VX400, tendo sido utilizado o óxido de deutério como solvente deuterado. Foi utilizada uma frequência SW de 18500 MHz, tempo de aquisição (AT) de 1 segundo, pulso PW de 90 ° (PW90), delay de 1 segundos, número de aquisições igual a 20, a sonda utilizada foi a de 5 mm com gradiente universal a uma temperatura de 40 °C e DM foi o full decomplish. As condições de processamento utilizada foi de exponencial igual a 4 e número de Fourier de 64. O software para aquisição dos dados foi o Venemar j.42 e o software de análise dos espectros foi o Mestrenova 11.04 (Mestrelab Spain).

4.2.3.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molar e a distribuição foram estimadas a partir de uma análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) (Figura 18) onde foi utilizado dimetilformamida (contendo uma concentração de 0,3% de triflúoracetato de sódio)

como fase móvel. A vazão utilizada foi de 1 ml/min a uma temperatura de 30 °C, o padrão utilizado foi o poli(estireno) (PS) com massas molares de 5000 a 500000 g/mol, obtendo uma curva de calibração que foi utilizada para determinação da massa molar das amostras analisadas. A concentração da solução foi de 0,1%, ou 10 mg/ml, e foi feita uma filtração em membrana de 0,45 µm. O equipamento utilizado foi o UFLC Shimadzu CTO-20A, com colunas Phenogel 5 µm Linear(2) LC Column 300 x 7,8 mm H16-075346, a injeção da amostra foi feita manualmente, unidade degaseificadora DGU-20^a, tendo sensor de índice de refração RID-20A e o *software* utilizado na calibração e nos cálculos de massa molar foi o.LC Real Solution v: 1.25.SP4.

Figura 18: Foto GPC



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.3.3. Determinação da composição do copolímero

Dado que cada monômero apresenta uma reatividade diferente, haverá uma divergência entre as proporções de monômeros no início da reação e ao final da

mesma. Portanto, faz-se necessário um método de análise para quantificação dessa composição final do copolímero.

Figura 19: composição do polímero



Fonte: Elaborado pelo autor

Da Silveira e colaboradores (2015) utilizaram um método de titulação para determinação da quantidade de carboxila presente no polímero. Tal método se faz através do ácido acrílico presente no polímero onde ele é neutralizado com uma base forte podendo ser associado a quantidade de base com a quantidade de ácido presente no polímero.

A titulação foi conduzida a partir da dissolução de 0,1g do poli(Nisopropilmetacrilamida-co-ácido acrílico) (PNIPMAM-co-AA) em água destilada sendo agitado por 24 horas, para uma melhor solubilização da amostra foi colocado um banho de gelo pois a temperatura ambiente estava próxima ao *cloud point* do polímero base. Então é adicionado fenolftaleína (0,5% p/V) à solução, as soluções para a titulação serão hidróxido de sódio, previamente padronizado com biftalato de potássio, (0,0992 M) e ácido clorídrico, previamente padronizado com a solução de hidróxido de sódio padronizada, (0,1002M). Inicialmente utiliza-se o hidróxido de sódio (NaOH) para neutralização do grupamento ácido encontrado no polímero, em seguida, é feita uma contra titulação com o ácido clorídrico (HCI) para neutralização de base residual presente na solução. Foram feitas 3 repetições para cada amostra analisada.

Com isto é possível calcular o número de mols de NIPMAM presente no polímero através da equação 4.1:

$$n_{NIPMAM}. M M_{NIPMAM} + n_{AA}. M M_{AA} = m_p$$

$$4.1$$

Onde:

n_{NIPMAM}: número de mols de NIPMAM presente no polímero

MM_{NIPMAM}: massa molar do NIPMAM

n_{AA}: número de mols de AA presente no polímero

MMAA: massa molar do AA

mp: massa do polímero

Dado que o ácido e a base só reagem com o ácido acrílico na titulação, pode-se assumir que:

$$n_{AA} = \frac{(V_b.MM_b - V_a.MM_a)}{1000}$$
 4.2

Onde:

Vb: volume de base (NaOH) utilizada na titulação

MMb: massa molar do NaOH

Va: volume de ácido (HCI) utilizada na titulação

MMa: massa molar do HCI

Com isso é possível calcular o percentual molar do AA no polímero através da equação 4.3

$$\%AA = \frac{n_{AA}}{n_{AA} + n_{NIPMAM}} = \frac{\frac{(V_b \cdot MM_b - V_a \cdot MM_a)}{1000}}{\frac{(V_b \cdot MM_b - V_a \cdot MM_a)}{1000} + \left(\frac{m_p - \frac{(V_b \cdot MM_b - V_a \cdot MM_a)}{1000} \cdot MM_{AA}}{MM_{NIPMAM}}\right)}$$
4.3

Onde:

%AA: Percentual molar de AA no polímero

Também é possível o cálculo do percentual mássico do AA no polímero pela equação 4.4

$$\% \binom{p}{p} AA = \frac{\% AA.MM_{AA}}{\% AA.MM_{AA} + (1 - \% AA).MM_{NIPMAM}}$$

$$4.4$$

Onde:

%(p/p) AA: percentual mássico de AA no polímero

4.2.3.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) A espectroscopia de infravermelho foi realizada através de FTIR, onde inicialmente o material, em pó, é misturado com sal de KBr (proporção de 5% de polímero) e macerado em gral e pistilo de ágata. Foi utilizado uma prensa para o pastilhamento da amostra. Na análise foi utilizado um conjunto de 20 sequências e feita uma amostragem do ambiente para retirada dos picos referentes à condição ambiente. Foi utilizado o *software* CPU32 00.09.1072-09 para aquisição de dados; o equipamento utilizado foi um Frontier FT-IR/FIR série 98737.

4.2.4. Planejamento experimental para otimização do ponto de névoa Planejamento experimental é uma ferramenta amplamente utilizada para organizar e processar dados, de forma padronizada, a fim de obter informações pertinentes a um sistema (CALADO;MONTGOMERY, 2003).

Um dos pilares do planejamento experimental é a replicação de dados fornecendo um valor mais preciso da análise. Porém há um desvio padrão dos valores encontrados e, consequentemente, um erro associado a análise. Portanto se faz necessário um método de correção dos valores, com estimativa de confiabilidade do resultado, a determinação do "valor exato" da análise caso fossem conhecidos todos os pontos, ou seja, número de análises tendendo a infinito. Como isto é experimentalmente inviável, é necessária uma aproximação e como são feitas poucas repetições, a melhor correção para o erro segue a distribuição de Student.

$$Xv = \bar{X} \pm t.\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$
 4.5

Onde:

Xv: valor "verdadeiro" da amostra

 \overline{X} : média dos valores analisados

t: fator de correção de Student

σ: desvio padrão das análises

N: número de replicações

Esse fator de correção de Student é tabelado (MORETTIN; BUSSAB, 1999).

O planejamento experimental fatorial se dá quando é fixado um número "n" de variáveis a serem investigadas, há a necessidade de todas as variáveis serem independentes entre si, e também é feito "k" níveis ou quantidades de medições (equidistantes) dentro do intervalo proposto, o número de experimentos, portanto, se dá pela fórmula kⁿ. Em análises de superfícies de resposta, a utilização do fatorial pode ser representada como a observação de uma seção da superfície projetada pelo quadrilátero, uma ilustração disso pode ser visto na Figura 20 (DANISH *et al.*, 2017; SIVA KIRAN *et al.*, 2017).







O aumento do número de níveis utilizados dará uma melhor resolução da superfície resposta pretendida, pois a formação da superfície é feita pela interpolação dos pontos obtidos experimentalmente. A Figura 21 mostra uma representação deste fato onde é feita uma estimativa de uma superfície resposta com 3 níveis e outra com 7 níveis.



Figura 21: Ilustração de uma superfície de resposta com 3 níveis (a esquerda) e 7 níveis (a direita)

Fonte: Elaborado pelo autor

O tratamento dos dados obtidos foi feito com uma ferramenta de interpolação de valores, gerando o polinômio com os fatores de correlação entre as variáveis e os fatores de correção. Para a otimização do sistema será feito um planejamento experimental de 3² onde as variáveis serão: percentual de modificação da tercbutilamina (TBA) e percentual de modificação da ciclopentilamina (CPA), e os níveis serão: 5% (-1) , 10% (0) e 15% (+1). Todas as análises foram feitas em triplicata, reduzindo fator de aproximação (fator de Student).

Para o teste de ponto de névoa (cloud point), uma solução de 1% (m/V) é preparada e armazenada em frascos de vidro, transparentes, com o fundo colorido (azul). Um aparato para a análise múltipla e paralela foi adaptado no Instituto Politécnico, Campus Regional de Nova Friburgo da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). O sistema com todas as amostras é submerso em um banho de água com controle de temperatura (banho maria Kacil BM-02), onde é feito um aumento progressivo da temperatura tendo uma taxa de, aproximadamente, 1/3 °C/min, este tempo é dado para que a temperatura da amostra fique igual a temperatura determinada para o banho. Quando é alcançado o ponto de névoa (*cloud point*) no sistema, nota-se a turvação da solução, determinando-se, então a temperatura de ponto de névoa para o polímero estudado. A Figura 22 apresenta uma ilustração do aparato utilizado para a determinação do *cloud point*.





Figura 22: Esquema do aparato utilizado para medição do ponto de névoa

Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.5. Metodologia de alta produtividade para triagem de inibidores cinéticos de hidrato (*High-Throughput* – HTP – Testing of KHI)

A metodologia de triagem dos inibidores foi adaptada da técnica desenvolvida por Maeda e colaboradores (2016). A molécula hóspede utilizada foi o ciclopentano, pois ele forma hidrato de estrutura sII (a mesma encontrada em oleodutos e gasodutos), por ele estar em estado líquido na temperatura e pressão ambiente e porque o hidrato se forma a uma pressão ambiente e temperaturas próximo a 7 °C.

Foram preparadas soluções com concentrações variadas (0,5, 0,1 e 0,05 g/ml), com água destilada, mantendo a temperatura da solução controlada com auxílio de um banho de gelo. Após 24 horas solubilizando, 1 ml de cada amostra é congelado em um frasco de vidro transparente (vial), juntamente com uma barra magnética. Com a solução polimérica congelada, é adicionado 0,2 ml de ciclopentano (razão de água e ciclopentano 5:1), em uma câmara fria (-20 °C). Em seguida, as estantes contendo as amostras são colocadas no aparato experimental, desenvolvido no IPRJ/UERJ, que contém um banho de água e sistema de agitação magnética, que deve ser alocado em um refrigerador de temperatura controlada (2 °C). Todas as análises foram feitas em triplicata e na presença de amostras de referência (branco).

Para esta triagem foi feito um planejamento experimental com os pontos da Tabela 8, a fim de avaliar a influência de cada estrutura de amina utilizada, uma alifática e uma cíclica, e a influência da concentração no poder de inibição de hidrato. A temperatura utilizada foi de 2 °C, com intuito de garantir um *subcooling* capaz de

formar hidrato de maneira acelerada, porém sem a formação de gelo, as concentrações testadas foram de 0,5; 0,1 e 0,05 g/ml, e com os percentuais de modificação de 5, 10 e 15% (grupo P).

Amostra	% TBA	% CPA	[] (g/ml)
1	5	5	0,1
2	15	5	0,1
3	5	15	0,1
4	15	15	0,1
5	5	10	0,05
6	15	10	0,05
7	5	10	0,5
8	15	10	0,5
9	10	5	0,05
10	10	5	0,5
11	10	15	0,05
12	10	15	0,5
PC	10	10	0,1

Tabela 8: Pontos utilizados no planejamento experimental da triagem

Fonte: Elaborado pelo autor

Este procedimento utiliza a nucleação heterogênea, quando há um agente de nucleação que acelera o processo de formação do hidrato, sendo o gelo formado na fase inicial do experimento o agente nucleante. Conforme o gelo vai fundindo e há a presença de cristais de gelo na interface da fase líquida e da fase de ciclopentano, o hidrato começa a se formar. Foi fixado um tempo de 24 horas e avaliado conforme um critério de comparação entre as amostras, Figura 23 apresenta o equipamento utilizado para o teste.

Figura 23: Esquema utilizado para o teste de HTP



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.6. Planejamento experimental para otimização do desempenho via HTP

O planejamento Box-Behnken foi apresentado por Box e Behnken em 1960 (BOX;BEHNKEN, 1960), sendo um dos mais conhecidos em metodologia de superfícies de resposta (MSR). Esse tipo de planejamento é amplamente utilizado na química, principalmente, em química analítica, na otimização de processos envolvendo fatores experimentais, a fim de estabelecer as melhores condições para a análise.

Box-Behnken envolve planejamentos rotacionais onde cada variável apresenta 3 níveis, onde os pontos experimentais estão distribuídos de forma equidistantes do ponto central. Essa classe de planejamento foi gerada a partir de uma combinação entre planejamentos fatoriais fracionários de três níveis, e a distribuição espacial dos pontos experimentais, para um planejamento com três variáveis (BEZERRA *et al.*, 2008; DAS; MISHRA, 2017).

A Figura 24 e Tabela 9 demonstram a disposição, e os níveis, de cada ponto utilizado no método.





Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 9: Distribuição de pontos para o método de Box-Behnken

Amostra	X 1	X ₂	X 3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
PC	0	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor

As principais características desse modelo de planejamento experimental incluem:

1 - Necessidade um número de experimentos de acordo com a fórmula N = 2k (k-1)

+ PC, onde k representa o número de variáveis e PC o número de pontos centrais.

2 - Cada fator apresenta somente 3 níveis (-1, 0, +1) com distribuição equidistante entre cada nível.

3 – A não utilização das arestas evitando problemas de extremos operacionais.

Em comparação com um planejamento fatorial completo de 3 variáveis e 3 níveis, representando 27 experimentos, o Box-Behnken com apenas 13 experimentos demonstra ser mais econômico, uma vez que reduz o número de experimentos, mas ao mesmo tempo permanece eficiente por gerar menos coeficientes. A eficiência de um desenho experimental é avaliada pela razão entre o número de coeficientes gerados e pelo número de experimentos executados. Comparado a um planejamento Composto Central, um planejamento Box-Behnken com 3 variáveis gera 13 pontos experimentais e um total de 10 coeficientes, embora o Composto Central produza o mesmo número 11 de coeficientes, ele apresenta 15 pontos experimentais, o que reduz a eficiência relativa do sistema quando aplicada a razão coeficientes/número de experimentos (ASLAN; CEBECI, 2007; YANG *et al.*, 2017).

Um planejamento Box-Behnken será aplicado para obter a melhor relação estruturaatividade de série de polímeros no processo de otimização de estrutura polimérica para formação de hidratos estáveis. Será estudada a influência de três variáveis independentes no desempenho dos polímeros promotores: composição final de modificação por *terc*-butilamina (TBA) (mol%), composição final de modificação por ciclopentilamina (CPA) (mol%) e *subcooling* do sistema (controlado através da temperatura do sistema).

4.2.7. Metodologia de análise reologia interfacial para determinação do desempenho do KHI

Reologia é o estudo da deformação e fluxo de um material. Foi utilizado o ciclopentano pois ele é muito imiscível em água, logo o hidrato irá se formar somente na interface entre os líquidos. Com isso foi desenvolvida uma metodologia utilizando o anel de Du Nouy (Figura 25) para medir os comportamentos elásticos (G') e plásticos (G') da interface.

Figura 25: Foto anel de Du-Nouy utilizado



Fonte: Elaborado pelo autor

O equipamento utilizado foi um MARS II (Figura 26), da Rheoterm, a base e controle de temperatura é feita pelo Peltier UTMC, tendo um banho termostático Thermo Scientific Pheonix II C40P, com software RheoWin. Para aumentar a troca de calor entre a superfície da base do reômetro e a amostra, foi utilizada uma geometria desenvolvida por Leopércio (2016) (Figura 27) onde é maximizada a troca de calor somente com a geometria, evitando dissipação de calor e, por consequência, gradiente entre a temperatura medida e a temperatura ajustada.

Figura 26: Foto reômetro MARS II utilizado para os testes



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 27: Foto da geometria em latão e os isolantes térmicos utilizados

Fonte: Elaborado pelo autor

O teste de formação foi adaptado para conseguir medir a formação de hidratos via nucleação heterogênea, que consiste em um resfriamento da amostra até -10 °C e mantida essa temperatura por 1800 segundos. Em seguida é aquecida a amostra até a temperatura de análise entre 2 e 4 °C, quando a amostra alcança a temperatura é feita a adição do ciclopentano, na razão 1:1 (solução aquosa – ciclopentano) e é mantida a temperatura durante 7200 segundos. A Figura 28 mostra o gráfico da variação da temperatura no teste.

Figura 28: Variação da temperatura durante o teste de desempenho de reologia interfacial



Fonte: Elaborado pelo autor

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram organizados e serão apresentados seguindo o procedimento experimental realizado. Iniciando com a reação de polimerização e ajustes dos parâmetros a fim de obter um polímero com as especificações desejadas; seguido com a modificação do polímero base, resultando em nova família de copolímeros à base de PNIPMAM e com a caracterização de todas as amostras estudadas. Na sequência, é apresentado o estudo de otimização do ponto de névoa utilizando as duas estruturas modificadoras (CPA e TBA); o planejamento e a triagem de inibidores pelo método HTP; finalizando com a otimização do método de reologia interfacial para os testes de desempenho dos inibidores sintetizados.

5.1. Síntese do copolímero precursor (polímero base)

A síntese do copolímero poli(N-Isopropilmetacrilamida-co-Ácido acrílico) (PNIPMAMco-AA) foi realizada com sucesso (rota da síntese é apresentada na Figura 29). Sendo realizada uma reação com quantidades equimolares dos comonômeros e o iniciador 2-2'Azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN) em meio orgânico, onde foi utilizado o álcool isopropílico (IPA). O aparato experimental está apresentado na Figura 30.

Figura 29: Reação de polimerização do PNIPMAM-co-AA



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 30: Foto do sistema reacional para a polimerização do PNIPMAM-co-AA



Fonte: Elaborado pelo autor

Inicialmente foi proposto que se fizesse uma purificação do produto final por extração líquido-líquido, utilizando água ($\delta = 47,9$ MPa^{1/2}), como solvente, e o acetato de etila ($\delta = 18,6$ MPa^{1/2}), como não-solvente (SILVEIRA,2016; KELLAND,2015; HANSEN, 2007). As diferentes estruturas entre os copolímeros utilizados tornaram tal par de solventes ineficiente para realizar esta purificação, uma vez que a metila que foi adicionada ao monômero (em relação ao poli(N-Isopropilacrilamida-co-Ácido acrílico) PNIPAM-co-AA utilizado pelos autores anteriormente) causa uma maior força dispersiva, alterando os parâmetros de solubilidade de Hansen do PNIPMAM-co-AA. A Figura 31, mostra o sistema utilizado na purificação do polímero.



Figura 31: Sistema de purificação (à esquerda) e turbidade aparente no não solvente (à direita)

Fonte: Elaborado pelo autor

Pode ser observado uma alta turbidade no acetato de metila indicando que parte do polímero se encontra disperso no meio, isso faz com que o cálculo do rendimento da reação apresente valor mais baixo do que o real. Com isso foi necessário buscar um novo par de solventes para a purificação do PNIPMAM-co-AA. Uma análise de RMN¹H foi realizada com intuito de identificar se a turbidez obtida no acetato de metila era decorrente de uma reação incompleta e, por consequência, corresponderia a uma grande quantidade de monômeros. A Figura 32 apresenta o espectro obtido onde se pode observar que os picos dos monômeros apresentam baixa intensidade, indicando uma alta conversão.



Figura 32: Espectro RMN¹H do PNIPMAM-co-AA,20 horas de reação, sem purificação

Fonte: Elaborado pelo autor

Foram testados pares de solventes (disponíveis no laboratório) para a purificação, porém não houve um resultado satisfatório. Na Figura 33 é apresentado um espectro onde foi realizada a purificação utilizando o par de solvente água/acetato de metila e a reação de polimerização, sem purificação, com tempo de 20 horas. Pode-se observar que os picos associados aos monômeros apresentam diferença percentual menor do que 2% entre as amostras.

Figura 33: Espectro de RMN'H do PNIPMAM-co-AA:(1) 20 horas de reação, sem purificação (2) 12 horas, com purificação.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para a síntese do copolímero foram testados alguns parâmetros para adequação aos parâmetros pré-estabelecidos:

- ✓ Massa molar (M_w) na ordem de 20.000 g/mol; e
- ✓ Composição do copolímero base de, aproximadamente, 50% em mol de AA

A massa molar numérica média ideal para aumento do desempenho está relacionada com a estrutura molecular do polímero, sendo que polímeros como PVCap apresentaram melhores atividades inibitórias com baixas massas molares. Já polímeros como o PVPip se mostraram melhores em faixas de massas molares mais elevadas (SILVEIRA, 2016). A faixa de 20.000 g/mol é um valor de referência pois não houve estudo de otimização da massa molar para inibidores cinéticos (KHI) a base de PNIPMAM. A composição de 50% de ácido acrílico (AA) no copolímero base foi estipulado como parâmetro para se conseguir estudar melhor o efeito das estruturas de cada monômero e de cada grupamento amida modificado futuramente.

5.1.1. Influência da concentração de solvente

Para o cálculo da quantidade de solvente, foi levado em consideração o parâmetro esperado de massa molar e por ser uma polimerização em solução também é levado em consideração a auto aceleração do sistema.

Inicialmente a quantidade de solvente utilizada foi baixa, com intuito de diminuir a quantidade de solvente presente ao final da reação. Com isso a etapa de secagem deste solvente seria menor, bem como uma baixa quantidade de solvente implica em um menor custo associado à produção do polímero.

A Figura 34 mostra o polímero com 60% de solvente, e 2% p/p do iniciador AIBN, onde é possível observar que houve um aumento da massa molar acima do esperado, visto pela alta viscosidade apresentada. Um dos possíveis fatores foi a alta concentração do sistema, fazendo com que tenha ocorrido auto aceleração. Em seguida, foi feita uma nova polimerização com 80% de solvente, e 2,5% p/p de iniciador, já foi possível observar uma menor viscosidade no produto final quando comparado à primeira polimerização.

Figura 34: Ilustração das amostras de (a) reação com 60% p/p de solvente e (b) reação com 80% p/p de solvente



Fonte: Elaborado pelo autor

A diminuição na viscosidade se deu pela maior mobilidade das cadeias presentes na amostra contendo 80% p/p de solvente, onde há uma menor interação entre os radicais livres das cadeias e os monômeros dispersos no meio. O incremento de energia liberada na reação também é melhor dissipado no sistema mais diluído, não havendo uma variação na cinética da polimerização em decorrência de uma maior força motriz associada à uma maior temperatura do sistema.

5.1.2. Influência da concentração de iniciador

A concentração de iniciador também foi um parâmetro estudado, pois atua diretamente no valor de massa molar do polímero formado. Foram testadas concentrações de AIBIN desde 1% p/p até 3% p/p. Com auxílio do GPC foram determinados os valores de massa molar (relativos ao poliestireno) dessas amostras, sendo a massa molar do polímero com 1% de AIBN de 37000 g/mol e o de 3% de, aproximadamente, 25000 g/mol.

Foi possível observar que o aumento da concentração de AIBN diminui o valor de massa molar, pois implica na presença de maior quantidade radicais livres para iniciar novas cadeias. Também pode haver uma maior quantidade de terminação por agrupamento fazendo com que a velocidade de consumo de monômeros não se altere, quando comparadas entre si.

5.2. Modificação pós-sintética

O método de modificação pós-sintética apresentou bons resultados, quando foi testado um baixo percentual de modificação, para a inserção de grupos hidrofílicos na cadeia do polímero precursor. Foram utilizadas duas aminas primárias para as modificações, uma cíclica (ciclopentilamina) e uma alifática (*terc*-butilamina), resultando em copolímeros hidrossolúveis modificados solúveis em água (HMWSP). Com os deslocamentos nos espectros de RMN ¹H, com o aparecimento do pico de TBA (1,24 ppm) e a distorção dos picos causado pelo CPA (0,8 a 1,2 ppm) concluise que a modificação dos grupamentos foi realizado com sucesso.

A reação de modificação se dá quando o 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) reage com o grupamento carboxílico formando um intermediário O-

acilisoureia, que é instável. Quando é adicionado o N-Hidroxisuccinimida (NHS) há uma reação com o terminal acilisoureia, formando um novo intermediário éster-NHS, porém estável, restando uma isoureia. Este novo intermediário está pronto para a incorporação da amina primária, onde é incorporado na carbonila (formando um grupamento amida) e eliminando o NHS, o esquema reacional pode ser observado na Figura 35. Após a modificação o polímero modificado foi congelado e liofilizado, sem prévia purificação

Figura 35: Esquema da modificação pós sintética empregada para o PNIPMAM-co-AA.



Fonte: Elaborado pelo autor

Após o processo de síntese do poli(N-isoproprilmetacrilamida-co-ácido acrílico) (PNIPMAM-co-AA), foi feito a liofilização do produto final sem a retirada total do solvente orgânico (álcool isopropílico – IPA), pois a bomba utilizada no liofilizador foi dimensionada para suportar a liofilização de solventes orgânicos. Porém, notou-se a presença do solvente orgânico, devido ao cheiro característico. Foi realizada, então, a secagem em estufa à vácuo (40 °C) para a remoção do solvente. Contudo, quando foi iniciada a etapa de modificação polimérica, o sistema apresentou uma leve turvação logo ao adicionar-se o EDC à solução, seguida de precipitação de um gel branco. Estudos prévios mostram que a formação de gel (transparente) pode ser observado durante o processo de ativação do polímero e formação do intermediário acilisoureia, mas a adição de NHS, na etapa posterior, provoca a dissolução desse gel ao formar um intermediário mais estável (DA SILVEIRA *et al.*, 2016). Como o EDC é uma carbodiimida e reage com um grupo funcional hidroxila, a presença do solvente IPA, que apresenta uma hidroxila, poderia estar reagindo com o EDC

formando esse precipitado branco e dificultando o processo de modificação polimérica.

Dessa forma, uma nova solubilização do polímero em água foi realizada para que o solvente orgânico presente fique disperso no meio e quando fosse feito uma nova liofilização o IPA seria carreado juntamente com a água. Com esta etapa o polímero não mais apresentou a coloração amarelada observada anteriormente, também foi percebido uma redução no odor do mesmo. Após esse procedimento, foi feita uma nova reação de modificação e o polímero base não apresentou mais a turvação depois da adição do EDC, confirmando que a presença do solvente orgânico estava interferindo no processo de modificação.

Todavia, quando foram feitas as modificações com maiores percentuais, foi possível observar que o gel formado, proveniente do intermediário acilisoureia, apresentou uma viscosidade ainda maior. A formação de gel se dá pela diferença entre partes hidrofóbicas e hidrofílicas em uma molécula, com isso as partes hidrofílicas se aproximam por afinidade e tal interação gera um aumento na viscosidade da solução. Esse efeito foi observado por Da Silveira (2016), porém a diferença de hidrofilicidade e hidrofobicidade não se mostrou tão alta quanto a estudada neste trabalho, pois a presença do grupamento metila na cadeia principal aumenta o caráter hidrofóbico do mônomero NIPMAM. Além disso, o aumento dos níveis de modificação geram um maior número de interações hidrofílicas/hidrofílicas e hidrofóbicas/hidrofóbicas, consequentemente aumentando o efeito gel. Na etapa seguinte, de adição de NHS, não houve a dissolução total da fase gel, devido à forte interação entre as partes hidrofílicas, impedindo a completa interação do NHS com o intermediário acilisouréia, dificultando o controle do processo de modificação. Só foi observada uma redução das interações que formavam a parte gel com a adição da amina, devido a seu caráter hidrofílico, que interage com a molécula quebrando a interação que causava a gelificação do sistema.

Tal impedimento pode ser confirmado com a titulação do polímero modificado, mostrando que a reação não ocorreu completamente. A discrepância entre o valor esperado e o observado também pode ser explicada pela presença do ácido acrílico não polimerizado, como não houve a purificação do polímero.

Os subprodutos da reação de modificação pós-sintética são a isoureia e o NHS, ambos possuem um caráter polar. Logo, pode-se esperar que eles ajudassem na solvatação do polímero na água, aumentando o ponto de névoa da solução, e a estrutura cíclica do NHS e pequenos segmentos alifáticos da isoureia podem contribuir para a inibição cinética do hidrato, por causar distorção na cavidade da estrutura do hidrato durante sua formação.

5.3. Caracterização dos polímeros sintetizados

5.3.1. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel foi feita em solvente orgânico (Dimetilformamida - DMF) pois em solução aquosa o polímero, por ter baixo ponto de névoa, precipitava com o aumento da pressão no momento da injeção da amostra para análise. Com o DMF a temperatura do ponto de névoa observado foi superior a 60 °C, logo não houve mais a precipitação do polímero no sistema. Na Figura 36 observa-se que a curva de distribuição de massa molar é larga, ou seja, o polímero apresenta alta dispersidade. Isso é uma das características observadas em sistemas de síntese via radical livre.



Figura 36: GPC do polímero com 1% de iniciador



67

Houve um problema com a coluna do GPC enquanto estavam sendo analisados as amostras e por limitações técnicas só foi possível a análise das amostras do polímero precursor com 1% e 1,5% de iniciador (AIBN). Foi feita uma extrapolação dos valores obtidos, sendo o resultado estimado de massa molar do polímero base para a reação de 3% de iniciador igual a 25000 g/mol.

O resultado da massa molar foi diferente da pretendida pois o padrão utilizado na calibração do equipamento foi o poliestireno (PS), este polímero apresenta características muito apolares, não sendo muito solúvel em DMF. Como o PNIPMAM-co-AA apresenta muitos grupamentos polares, o DMF mostrou-se um excelente solvente, com solubilização extremamente rápida. Por conta dessa diferença de comportamento, o volume hidrodinâmico do PS e do PNIPMAM-co-AA com a mesma massa molar apresentam valores distintos. Como o processo de modificação polimérica empregado neste estudo garante similar massa molar para todos o polímeros modificados, esse valor estimado de massa molar não influenciará em futuras discussões em relação às propriedades avaliadas.

5.3.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A ressonância magnética foi utilizada para caracterizar o polímero sintetizado e para confirmar o sucesso da reação.

O espectro de RMN ¹³C do polímero é apresentado na Figura 37, onde é possível observar a presença dos grupos funcionais carboxílico e carbonila (nos deslocamentos 176 e 173 ppm, respectivamente), o que indica que o polímero precursor foi sintetizado. Também é possível avaliar que o conjunto de picos próximos a 19 ppm são os correspondentes a grupos meso e racêmico (BRANDOLINI; HILLS, 2000).



Figura 37: Espectro RMN ¹³C do polímero precursor PNIPMAM-co-AA

Fonte: Elaborado pelo autor

Já na Figura 38 é possível observar que o solvente orgânico ainda está presente, sendo caracterizado pelos picos de deslocamento na faixa de 3,4 ppm, os pequenos picos aparentes nas faixa de 5,4 e 5,29 ppm estão associados aos monômeros que não reagiram. Os picos com valores de 0,97, 0,92 e 0,80 ppm são as metilas presentes em condições de organização meso e racêmico que tem deslocamento químico ligeiramente diferentes, já nos valores de 1,54 e 1,70 ppm representa os hidrogênios ligados aos carbonos da cadeia principal.



Figura 38: Espectro RMN ¹H do polímero base PNIPMAM-co-AA



As Figuras 39 e 40 apresentam os espectros obtidos para os polímeros modificados com a ciclopentilamina (CPA) com 5% e 39%, respectivamente. Os picos associados ao EDC são observados em 3,2 e 3 ppm e o pico do NHS pode ser visto 2,7 ppm. O grupamento cíclico proveniente da PCA não gera um pico único pois é formado por CH₂, logo eles aparecem adicionando intensidade aos picos na faixa entre 0,8 e 1,2 ppm. Indicando que houve a modificação, o pico de NHS aparece por ele ser um reagente intermediário e o subproduto desta etapa é ele mesmo e a presença de EDC indica que não houve 100% da modificação pretendida.

Figura 39: Espectro RMN ¹H do polímero CPA 5%



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40: Espectro RMN ¹H do polímero CPA 39%



Fonte: Elaborado pelo autor

As Figuras 41 e 42 apresentam os espectros dos polímeros que sofreram modificação com a *terc*-butilamina (TBA). Os picos de EDC e NHS também aparecem, indicando que a reação não obteve conversão total. O pico em 1,23 ppm

é associado ao grupamento *terc*-butil, adicionado ao polímero na reação de modificação.



Figura 41: Espectro RMN ¹H do polímero TBA 5%

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 42: Espectro RMN ¹H do polímero TBA 39%



Fonte: Elaborado pelo autor
Já a Figura 43 representa o espectro de um polímero que foi modificado com TBA e CPA, onde se pode observar o pico associado ao TBA (1,24 ppm) e a distorção dos picos causado pelo CPA (entre 0,8 a 1,2 ppm).



Figura 43: Espectro RMN ¹H do polímero P 10:10

Fonte: Elaborado pelo autor

5.3.3. Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para a caracterização do polímero precursor foi feita uma análise de infravermelho com transformada de Fourier para melhor definir a composição do polímero.

No RMN ¹³C, os sinais referentes aos grupamentos funcionais apareceram de forma muito reduzida, quando comparados à intensidade dos sinais dos carbonos da cadeia principal. Por isso foi feito o FTIR para uma confirmação da estrutura obtida. É possível analisar a presença de grupamento hidroxila (referente ao ácido acrílico) que tem comprimento de onda na faixa de 3400 cm⁻¹, já os comprimentos de onda de 3000 cm⁻¹ são associados as ligações N-H da amina presente no NIPMAM e as ligações C=O aparecem no comprimento de onda de 1570 cm⁻¹, comprovando a presença dos grupamentos funcionais.

Figura 44: Espectro de FTIR do polímero precursor



Fonte: Elaborado pelo autor

5.3.4. Titulação

A titulação dos polímeros modificados foi realizada com hidróxido de sódio e ácido clorídrico, como indicador utilizou-se solução alcoólica de fenolftaleína, 1% (m/V). Com a titulação é possível calcular o percentual de modificação e a proporção de cada grupamento. A Tabela 10 apresenta os valores obtidos em cada titulação, bem como o percentual de modificação de cada polímero.

Tabela 10: Valores de percentual de modificação para cada polímero

Polímero	Massa	Volume NaOH	Volume HCI	% AA	% Modificado
Polímero base (PB)	0,0897	3,35	0	39,13%	0
TBA 5%	0,1001	3,2	0	34,33%	4,80%
TBA 10%	0,10016	2,9	0,1	30,61%	8,52%
TBA 15%	0,1008	2,4	0,05	26,09%	13,03%
TBA 20%	0,1004	2,1	0,1	22,68%	16,45%
TBA 25%	0,1011	1,8	0	20,47%	18,66%
TBA 30%	0,1014	1,7	0,15	17,82%	21,31%
TBA 35%	0,1001	1,8	0,05	20,14%	18,99%
TBA 39%	0,1004	1,7	0,1	18,51%	20,62%
CPA 5%	0,105	3,7	0,05	36,86%	2,27%
CPA 10%	0,1048	3,1	0,05	31,68%	7,44%
CPA 15%	0,1007	2,7	0,15	28,08%	11,04%
CPA 20%	0,1032	2,2	0,1	23,12%	16,01%
CPA 25%	0,1013	2	0,15	20,97%	18,16%

CPA 30%	0,1019	1,9	0,1	20,34%	18,79%
CPA 35%	0,1036	1,6	0,05	17,46%	21,67%
CPA 39%	0,1016	1,7	0	19,34%	19,79%
P 5:5	0,105	3,5	0,1	34,72%	4,41%
P10:5	0,1	2,9	0	31,58%	7,55%
P 5:10	0,105	2,9	0,1	29,38%	9,75%
P 10:10	0,1009	2,2	0,1	23,59%	15,54%
P 15:5	0,1047	2,1	0,15	21,35%	17,78%
P 5:15	0,1017	1,8	0,1	19,34%	19,79%
P 15:10	0,1021	2	0,1	21,32%	17,80%
P 10:15	0,1042	1,8	0,05	19,41%	19,71%
P 15:15	0,1009	2,1	0,15	22,08%	17,05%

Fonte: Elaborado pelo autor

Foi observado que a ocorrência da formação de gel influenciou na modificação do sistema, havendo uma diferença entre os valores obtidos e os esperados conforme foi aumentando o percentual de modificação, pois houve uma adição maior de EDC e NHS. Também é visto que os valores de modificação aumentaram até valores próximos a 20%, não ultrapassando esse valor mesmo com mais adição dos agentes de modificação. Para altas modificações é necessário um sistema muito diluído para não haver interferência na reação de modificação.

5.4. Otimização do cloud point

Os testes de otimização do sistema foram avaliados de forma estatística, realizando um planejamento experimental fatorial completo (2^k), onde foram testadas as influências de cada grupamento inserido no polímero base. Em seguida foi realizado um teste com polímeros modificados por somente um grupamento (CPA ou TBA).

A Figura 45 mostra o aparato experimental utilizado no teste para a determinação do ponto de névoa. O banho utilizado possui um controle de temperatura que possibilita a elevação contínua da temperatura. Os frascos de vidro (*vials*) foram pintados de azul no fundo, o que permitiu a visualização do momento em que a solução deixou de ser transparente (turvação), ou seja, o momento em que alcançou a temperatura do ponto de névoa.

Figura 45: Aparato experimental para obtenção de ponto de névoa



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados serão separados conforme supracitados em: polímero modificado com TBA, polímero modificado com CPA e polímero modificado com TBA e CPA. Os percentuais de modificação foram adequados aos valores corrigidos pela titulação, porém a nomenclatura das amostras não foi alterada.

Na Figura 46 observa-se o comportamento do ponto de névoa com os percentuais de modificação de TBA. O ponto de névoa nos pontos TBA 35% e TBA 39% apresentarou uma queda na temperatura de névoa, em relação as amostras que tem um percentual não modificado menor, isso se dá pela maior concentração de EDC na solução.



Figura 46: Valores de ponto de névoa para os polímeros modificados com TBA



O aumento da temperatura de ponto de névoa para o TBA 5% era esperado, uma vez que a reação de modificação apresentou valores próximos ao proposto, e dado que não há interferência do EDC na solução. Era esperado o aumento do ponto de névoa com o aumento do percentual de modificação, porém o EDC possivelmente acabou interagindo com os radicais que aumentariam o ponto de névoa e houve um impedimento na solvatação do polímero com a água.

A Figura 47 apresenta o gráfico com valores quando o polímero foi modificado somente pelo CPA. Também é possível constatar que o EDC diminuiu a interação do polímero com a água, causando um decréscimo do ponto de névoa, relativo ao que se esperaria do sistema.



Figura 47: Valores de ponto de névoa para os polímeros modificados com CPA

Fonte: Elaborado pelo autor

Diferentemente do TBA, os valores obtidos no CPA apresentaram um maior aumento quando relativos ao branco. Isso pode ser explicado pois a interação entre o grupamento cíclico incorporado oferece uma interação menor com o EDC do que a de um grupamento alifático. Porém ainda é visto uma diminuição do ponto de névoa quando se tem uma maior concentração dos agentes de modificação, como foi observado no caso entre o CPA 5%, 10% e 15% onde o ganho de substituição não resultou em um acréscimo no ponto de névoa.

Para o teste com ambos os grupamentos, foi realizado um planejamento experimental para avaliar o poder de sinergia entre as aminas utilizadas. Na Figura 48 é apresentada a superfície resposta para os testes com variação de percentual de modificação de TBA e CPA, onde é possível observar que em baixos percentuais de modificação a interação entre as moléculas substituídas com TBA e CPA acaba diminuindo o ponto de névoa. Porém, quando esses percentuais passam de 10% há um aumento acentuado na temperatura de ponto de névoa.

Figura 48: Superfície resposta do ponto de névoa quando analisado em função do percentual de modificação de TBA e CPA.



Fonte: Elaborado pelo autor

O efeito de aumento do ponto de névoa pode fornecer a informação que grandes percentuais de modificação geram um aumento exponencial do ponto de névoa. Também é possível observar que o substituinte proveniente do TBA gera um maior ganho de ponto de névoa, pois a superfície apresenta uma inclinação mais acentuada na região onde a presença do TBA é maior.

A equação característica desta superfície pode ser aproximada para a equação 5.1. Reafirmando as conclusões obtidas na superfície resposta, o fator relacionado ao TBA é maior do que o do CPA indicando uma maior dependência do ponto de névoa com a estrutura. Uma vez que ambos os fatores são positivos, conclui-se que o TBA e o CPA têm estruturas que possibilitam o aumento do ponto de névoa à medida que seus percentuais são aumentados.

Em decorrência de uma interação negativa entre os dois grupamentos, o valor do fator de correlação entre as variáveis é negativo. Desta forma, quando há um

aumento do percentual de modificação de qualquer um dos polímeros, o ponto de névoa não aumentará na mesma proporção.

$$T_{CP} = 4,05X_{TBA} + 2,05X_{CPA} - 2,95X_{TBA}X_{CPA} + 32,45$$
 5.1

Onde,

T_{cp}: Temperatura estimada do ponto de névoa (CP)

XTBA : Percentual de modificação de TBA

XCPA : Percentual de modificação de CPA

Para o cálculo da tabela ANOVA foram feitas as médias dos percentuais obtidos em cada amostra, agrupando seus resultados pelos níveis inicialmente pré-definidos. A Tabela 11 mostra os valores médios encontrados e seus respectivos erros.

Tabela 11: Valores corrigidos dos níveis utilizados no planejamento experimental

%	Agente modificador			
modificação	TBA	CPA		
5	3,47 ± 2,94	3,05 ± 2,57		
10	6,90 ± 3,43	7,13 ± 1,35		
15	10,85 ± 5,10	11,73 ± 6,70		
Frates Flab and a site system				

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 12 apresenta os valores dos efeitos de cada fator e a interação entre eles.

Tabela 12: Tabela ANOVA do teste de ponto de névoa variando o percentual de TBA e CPA.

Fator	G.L.	SQ	QM	F	P-valor
TBA	2	327,227	163,613	26,7197	0
СРА	2	315,727	157,863	25,7806	0
TBA:CPA	4	535,853	133,963	21,8775	0
Resíduos	18	110,22	6,12333		
Total	26	1089,06			

Fonte: Elaborado pelo autor

Admitindo a média dos percentuais para fins de aproximação, o cálculo do fator *p* e dos erros mostra que todos os fatores apresentaram significância para um intervalo

de confiança de 95%, uma vez que todos apresentaram valores *p* iguais a zero. Comprovando os resultados vistos na superfície resposta e na equação 5.1.

Novos testes com modificações corrigidas

Com o intuito de acabar com a interferência vista pelo EDC e na não ocorrência do efeito gel observado anteriormente foram feitas novas modificações com o polímero base restante em soluções muito diluídas (denominados polímeros com modificação corrigida). Após a nova titulação, foi comprovado que as modificações apresentaram um percentual de modificação muito próximo ao desejado (erro absoluto de, no máximo, 1%)

A Figura 49 mostra os novos valores de ponto de névoa utilizando os polímeros com modificação corrigida. Nesta Figura se observa um aumento muito superior ao anteriormente visto; porém, ainda percebe-se que a interação entre as duas estruturas gera um efeito de competição e não houve um aumento do ponto de névoa proporcional ao percentual total de modificação.



Figura 49: Resultado do teste de ponto de névoa utilizando polímeros com modificação corrigida

Fonte: Elaborado pelo autor

Com isso chega-se a conclusão que o EDC, quando presente na solução, diminui o ponto de névoa enquanto os subprodutos da reação de modificação não interferem ou aumentam o ponto de névoa da solução e que os grupamentos TBA e CPA apresentam uma interação negativa para o ponto de névoa.

5.5. Triagem dos inibidores, método HTP

Para testes de desempenho de inibidores, testes de HTP podem ser utilizados para uma primeira triagem dos KHI's. Esse teste consiste em fornecer condições para haver a formação heterogênea do hidrato, onde é utilizada a própria solução aquosa congelada como agente heterogêneo e ciclopentano como hidrocarboneto à ser enclausurado. Na Figura 50 é apresentada a organização das estantes no aparato experimental desenvolvido, composto de banho de água e sistema de agitação magnética. Este equipamento apresenta um único rotor, no centro, para agitação em todo o sistema, as amostras de solução aquosa pura (branco) foram utilizadas na extremidade do sistema, pois são os pontos com maior instabilidade de agitação, o que não afeta na condição de formação da amostra branco.

Figura 50: Esquematização das prateleiras no sistema HTP



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 51 representa o sistema que foi utilizado durante o teste, as numerações das estantes foi para avaliar uma possível heterogeneidade no equipamento pois uma diferença de agitação entre as amostras pode acarretar em variações nos resultados. Este equipamento foi posto no refrigerador, com controle de temperatura constante a 3 °C, para a realização do teste por 24 horas.



Figura 51 Teste de HTP com 3ºC, tempo de 24 horas e solução de 0,5%

Fonte: Elaborado pelo autor

Neste teste foi possível observar que os *vials* com branco não formaram hidrato, isso acontece por uma variação da temperatura do experimento durante o teste ou que o gelo presente na solução se dissolveu antes do início da cristalização do hidrato.

Por conta deste teste foi visto que a 3 °C não se observou a formação de hidratos de ciclopentano de forma representativa e confiável. Dessa forma, foram feitos testes com 2°C, testes durante 24h e testes com 2 °C por 48h. As Figuras 52 e 53 apresentam alguns resultados destes testes.



Figura 52: Teste de HTP com 2ºC,tempo de 48 horas e solução de 0,1%

Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 53: Teste de HTP com 3°C, tempo de 48 horas e solução de 0,1%

Fonte: Elaborado pelo autor

Ambos os testes com 48 horas de duração em 3 °C e testes com 24 horas de duração em 2°C apresentam resultados possíveis de serem analisados e comparados. Portanto, priorizando um menor tempo de teste, foi estipulado que os testes seriam realizados a 2 °C e com duração de 24h, pois os resultados se mostraram satisfatórios, sendo possível a classificação dos resultados obtidos.

Para estabelecer um critério de avaliação foi feito o seguinte procedimento: foram criados os valores extremos, onde 10 significa que não houve nenhuma formação de cristais em qualquer ponto da amostra, indicando que o poder de inibição foi excelente, e 0 é quando ocorreu uma formação completa no sistema. Foram feitos testes com o polímero base no intuito de averiguar os comportamentos dos polímeros substituídos (Figura 54). Durante os testes foi fixado que etiquetas azuis serão atribuídas às amostras com concentração polimérica de 0,5%, as etiquetas verdes são amostras com concentração de 0,1% e nas amostras com 0,05% foram utilizadas etiquetas com a cor laranja.

Figura 54: Teste de HTP com solução aquosa do polímero base, sendo a azul na concentração de 0,5% e a verde na concentração de 0,1%, frascos sem etiqueta são de soluções de água sem a presença de polímero.



Fonte: Elaborado pelo autor

Espera-se uma correlação entre a concentração e a formação, pois com o aumento da concentração é esperado um maior poder de inibição. Uma vez que, havendo uma maior quantidade de inibidor na solução e o número de cavidades formadas forem iguais, haverá uma probabilidade maior de haver distorção ou impedimento no enclausuramento do ciclopentano, portanto a velocidade de crescimento será menor.

Estabelecido este parâmetro, foram classificadas as amostras conforme o critério anterior. O tratamento dos dados gerou a equação de correlação 5.2:

$$F = 2,7375X_{TBA} - 0,7X_{CPA} + 2,45X_{\%c} + 0,4875X_{TBA}X_{CPA} + 1,7X_{TBA}X_{\%c} + 0,7X_{CPA}X_{\%c} - 0,3X_{TBA}X_{CPA}X_{\%c}$$
5.2

Onde:

F : Fator de desempenho

XTBA : Percentual de modificação de TBA

XCPA : Percentual de modificação de CPA

X%c: Concentração da solução aquosa

Desta equação é possível concluir que a presença do grupamento CPA não se mostrou significativo para o desempenho do inibidor, o que também é comprovado pela tabela ANOVA (Tabela 13).

Fator	G.L.	SQ	QM	F	P-valor
TBA	2	1711,51	855,75	7,13	0
CPA	2	66,99	33,49	0,28	0,571
Concentração	2	1808,28	904,14	7,53	0
TBA:CPA	4	91,28	22,82	0,19	0,639
TBA:Concentração	4	1897,17	474,29	3,95	0
CPA:Concentração	4	182,17	45,54	0,38	0,517
TBA:CPA:Concentração	8	332,17	41,52	0,35	0,533
Resíduos	54	120,00	2,22		
Total	80	6209,58			

Tabela 13: Tabela ANOVA para o teste de HTP

Fonte: Elaborado pelo autor

Para um intervalo de confiança igual a 95%, a Tabela 13 mostra que somente os fatores TBA, Concentração e TBA:Concentração apresentaram efeitos significativos. O fator CPA não se mostrou significativo.

Como já era esperado a concentração é a variável mais importante, visto que o aumento dela acarreta em um aumento no desempenho do produto como inibidor. Também era esperado um resíduo alto, pois como o resultado do teste acaba sendo qualitativo e relativo a avaliações visuais comparativas, também ocorre uma variação nos resultados de uma mesma amostra por ser um teste muito sensível e haver uma instabilidade nas condições durante o teste, um bom exemplo desta variação é apresentado na Figura 55 que mostra 3 experimentos de branco feitos no mesmo sistema e que apresentaram diferença entre eles.



Figura 55: Experimento HTP com amostras de solução aquosa sem adição de polímero

Fonte: Elaborado pelo autor

A alta variação mostrada nos testes e comprovada no alto valor de resíduo na tabela ANOVA aponta para a necessidade de utilização de uma técnica conjunta na avaliação do poder de inibição do polímero sendo a técnica de HTP plausível de ser utilizada como avaliação inicial de desempenho.

Quanto à estrutura e os percentuais de modificação, durante os testes de HTP foi observado que os menores percentuais de modificação apresentaram melhores resultados indicando que grandes percentuais podem acarretar em impedimento do poder inibitório dos grupamentos sendo os melhores resultados obtidos com 10% de modificação de CPA. As Figuras 56 e 57 ilustram esse fato pois a amostra com 10% de CPA apresenta um melhor desempenho do que as amostras com 15%.

Figura 56: Teste HTP com amostras de 0,1% de concentração, com percentuais de modificação 5% de TBA e 15% de CPA (5:15) e amostra com 10:10.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 57: Teste HTP com amostras de 0,05% de concentração, com percentuais de modificação 10:10 e amostra com 5:10.



Fonte: Elaborado pelo autor

Com isso pode-se concluir que a interação entre o CPA e o TBA não é, essencialmente, construtiva, pois o aumento de seus percentuais não geraram um aumento no poder de inibição do polímero.

Também foram analisados polímeros com apenas a modificação de CPA, pois estudos como os de Da Silveira (2016) e Park e colaboradores (2017) mostraram bons resultados com maiores percentuais de modificação. Tais resultados foram comparados para confirmar se a presença de TBA irá apresentar uma piora no poder de inibição do polímero. Nas Figuras 58 e 59 são apresentados os resultados do teste para os polímeros com somente CPA.

Figura 58: Teste HTP com amostras de 0,5% de concentração, com percentuais de 30% de modificação de CPA



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 59: Teste HTP com amostras de 0,5% de concentração, com percentuais de 30% e 39% de modificação de CPA



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados mostraram que o CPA aumenta seu poder de inibição com o aumento do percentual de modificação, portanto a presença de TBA no polímero gera um efeito negativo na sua eficiência como polímero inibidor.

5.6. Desenvolvimento do método de reologia interfacial

Para elaboração de um método de análise de desempenho, inicialmente foi feito um teste utilizando uma geometria de cilindros concêntricos, como proposto por Karanjkar e colaboradores (2016) no qual foi utilizada uma emulsão de água em óleo, com tensoativos. Neste trabalho não foi utilizado esse procedimento de preparo da amostra pois o tensoativo possivelmente irá alterar a condição de formação/inibição do hidrato. Para fins de pesquisa será utilizado ciclopentano como molécula hóspede, pois forma hidratos com estruturas sII (a mesma encontrada em sistemas de exploração de petróleo) e por ter uma maior repetibilidade nas análises, qualquer óleo utilizado não apresentará a mesma concentração em todas as alíquotas e uma variação na concentração alterará as condições de formação do hidrato.

Nos testes preliminares foi utilizado a geometria Z20 (Figura 60), o que foi determinado verificando no manual do equipamento a faixa de viscosidade esperada para o sistema na frequência de rotação utilizada. O teste foi realizado, com uma relação água/ciclopentano de 2:1 (v/v); com o sistema estabilizado em 10 °C foram feitas duas rampas de temperatura, uma até a temperatura -4°C com uma taxa de 1 °C/min e, em seguida, outra até -10 °C a uma taxa de 0,1 °C/min e onde foi mantida nesta temperatura por 3 horas.



Figura 60: Foto da geometria Z20 utilizada nos testes de reologia rotacional.

Fonte: Elaborado pelo autor

Inicialmente foi utilizada uma frequência de 10 rpm, porém os gráficos obtidos (Figura 61) foram inconclusivos, pois apresentavam uma grande variação nas medidas de viscosidade. Isto indica que a velocidade do teste não estava adequada ao sistema, pois como a água e o ciclopentano são muito imiscíveis esta frequência não é suficiente para a formação de uma mistura homogênea do sistema.

Figura 61: Teste 1 do reômetro, acessório Z20, velocidade 10 rpm, com duas rampas de temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor

η in mPas

Visto isso, foi aumentada a velocidade de rotação do teste até 200 rpm sendo possível observar uma estabilização da medida de viscosidade do sistema. Esta estabilização pode ser associada com a formação de uma "emulsão" do sistema, onde o ciclopentano, hipoteticamente, ficaria em forma de gotas espalhadas pelo sistema. O sistema apresentou um aumento na viscosidade quando a temperatura passava de -4°C, porém não foi possível determinar se aquele aumento de viscosidade foi devido à formação de hidratos ou à formação de gelo, uma vez que a temperatura do sistema se encontrava abaixo da temperatura de fusão da água.

Zylyftari, Ahuja e Morris (2015) realizaram um estudo onde é possível diferenciar o gelo do hidrato em um teste de reologia, no qual concluíram que o hidrato apresenta uma viscosidade muito maior do que a observada na formação do gelo. Porém, como os autores utilizaram uma emulsão, não se pode comparar com o sistema utilizado aqui, pois na formação da emulsão é necessária a utilização de um tensoativo para a emulsão permanecer estável durante a realização do teste sendo possível somente a comparação da viscosidade final do hidrato e a viscosidade final do gelo, onde a do hidrato apresentou um valor muito superior ao encontrado no gelo.

Sem a possibilidade de uma conclusão sobre qual estrutura foi formada durante o teste, se gelo ou hidrato, foi mantida a temperatura acima da temperatura de formação do gelo. Com isso, toda a formação sólida do sistema teria uma estrutura de hidrato. O teste foi realizado mantendo-se a proporção de água/ciclopentano em 5:1, a velocidade de rotação do sistema em 200 rpm e mantendo-se a primeira rampa de temperatura em 0,5 °C/min. Após a estabilização em 4 °C, o sistema foi mantido por 4 horas.

Por se tratar de uma formação com nucleação homogênea (HON), os valores de tempo de indução são elevados, então o tempo de 4 horas não foi suficiente para a formação do hidrato. Então foi aumentado o tempo do teste para 20 horas com o sistema a 4 °C. Também não foi detectado nenhuma variação na viscosidade (Figura 62).



Figura 62: Teste 3 do reômetro, acessório Z20, velocidade de 200 rpm, com uma rampa de temperatura e 20 horas a 4 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor

A não alteração da viscosidade pode ter dois motivos: o tempo de análise ser menor do que o tempo de formação do hidrato por nucleação homogênea; ou a velocidade estar alta demais, causando uma alta taxa de cisalhamento e, assim, quebrando os cristais que por ventura se formaram. Como não é possível diminuir a velocidade de rotação, por acarretar em uma instabilidade na medida da viscosidade, visto que aumentar o tempo de análise tornaria a mesma inviável, foi necessário uma mudança do tipo de reologia.

A reologia interfacial é utilizada para medir o comportamento elástico (G'), comportamento plástico (G''), entre outras variáveis na interface de dois líquidos. Como os hidratos se formam na interface da molécula hospedeira e da molécula hóspede, esse tipo de reologia pode ser aplicada como método de estudo para a formação de hidrato. Para a diminuição no tempo de análise, também foi proposto um modelo utilizando nucleação heterogênea, onde o agente nucleante seriam os cristais de gelo da fase aquosa (SILVEIRA, 2016; MAEDA,2015).

O anel de *Du Nouy* é o acessório mais utilizado na reologia interfacial e a geometria padrão do equipamento é um copo de vidro de, aproximadamente, 50 ml com 7 cm de diâmetro.

Porém, o vidro apresenta dificuldade na condução de calor sendo necessário grandes tempos de espera para a homogeneização da temperatura do sistema, além disso a perda de calor para o meio, torna o controle da temperatura deste sistema muito ineficaz. Tentou-se utilizar, então, uma camisa de acrílico com intuito de diminuir a troca de calor com o ambiente e também de reduzir as interferências externas (poeira e vento). A Figura 63 apresenta o sistema utilizado para a realização do teste com o copo de vidro e a camisa de acrílico.

Figura 63: Esquema de reologia interfacial com copo de vidro e camisa de acrílico.



Fonte: Elaborado pelo autor

Foi observado que mesmo com grandes tempos de estabilização da temperatura, não houve formação do hidrato na interface. Foi feita uma medida da temperatura ao final do tempo de estabilização da temperatura e notou-se um gradiente de temperatura entre a medida e a determinada. É importante que a maior quantidade de água no sistema aumenta o tempo requerido para a formação dos cristais de gelo necessários para o teste.

Deste modo, faz-se necessária a utilização de um material que conduza melhor o calor. Leopércio (2016) desenvolveu uma geometria de latão, com uma camisa de poli(cloreto de vinila) (PVC) e acrílico. Esse aparato se mostrou muito eficiente quanto a condução de calor, foram feitas algumas medidas de temperatura com um termômetro externo e a temperatura apresentou uma diferença menor do que 1 °C da determinada no equipamento, o PVC se mostrou um bom isolante tanto para a

parte da base, onde não é ocupado pela geometria de latão, quanto para a troca térmica do latão com o ambiente.

O estudo da rotina realizada para o teste teve como fatores o sub-resfriamento (do inglês, *subcooling*), temperatura de estabilização do hidrato, tempo de espera para a formação do gelo, tempo onde é adicionado o ciclopentano e taxa de variação de temperatura.

O sub-resfriamento é bem descrito pela literatura como a diferença de temperatura entre a dissociação termodinâmica do hidrato e a temperatura do experimento, ambas na mesma pressão (SLOAN;KOH, 2008; TAYLOR;TSAFNAT;WASHER, 2016; AMAN *et al.*, 2016). Sendo a formação de hidrato favorecida com o aumento do sub-resfriamento, foi escolhida a temperatura de 3 °C como condição de análise, ou seja, um sub-resfriamento de 4,7 °C (temperatura de estabilização do hidrato de ciclopentano é 7,7 °C). Temperaturas mais baixas podem acarretar em uma alta "força motriz" de formação de hidrato, com isso não seria possível observar diferença entre as soluções. Temperaturas abaixo de 0 °C ocasionariam uma formação de gelo (indesejável para o estudo dos hidrato) e, em caso de temperaturas mais próximas a da estabilização do hidrato, acarretaria em um longo tempo de indução para a formação do hidrato (baixa "força motriz"). A temperatura de estabilização do hidrato está diretamente ligada a molécula hóspede, pois dependendo de seu tamanho, há a formação de hidratos com diferentes estruturas cristalinas (HERSLUND *et al.*, 2014; BROWN *et al.*, 2016).

A fim do teste ser conduzido com nucleação heterogênea, é necessário que haja um agente nucleante. O gelo irá desempenhar tal função, logo é obrigatória a adição de gelo no processo ou a fusão de parte, ou toda, a água do sistema. Para isso deve-se manter o processo em uma temperatura abaixo da fusão da água e por tempo suficiente para a formação de cristais de gelo. Em testes preliminares, foi determinado que 3600 segundos (60 minutos) seria tempo suficiente para a formação de gelo na superfície da água. Outro fator importante a ser determinado é o momento em que se adiciona o ciclopentano, pois como ele está em temperatura ambiente o sistema sofrerá uma variação de temperatura até entrar em equilíbrio, podendo haver dissolução dos cristais de gelo por conta da variação da temperatura quando alcançado o novo equilíbrio. Foram realizados

testes com diferentes tempos de adição, desde a adição no início da rampa de subida da temperatura (-10 °C) para a temperatura escolhida até a adição quando a solução se encontra a 3 °C.

Notou-se que quando foi adicionado o ciclopentano quando o sistema estava a -10 °C, houve a formação de hidrato antes do sistema se estabilizar em 3 °C. Isso se deu pois o tempo de indução do hidrato foi inferior ao tempo em que a temperatura demorou para alcançar seu valor final. Também é associado ao maior sub-resfriamento presente, por consequência levava à diminuição do tempo de formação do hidrato. Quando houve a adição no momento em que o sistema alcançou 3 °C não houve formação de hidrato. Pois nesta temperatura todos os cristais de gelo já haviam se dissolvido, não havendo mais um agente nucleante para acelerar o processo de formação do hidrato.

A taxa de elevação da temperatura se mostrou uma condição importante, pois baixas taxas aumentavam o tempo requerido para se alcançar a temperatura final (3°C), acarretando em uma adição precoce do ciclopentano para ainda haver algum cristal no momento da adição e um valor de sub-resfriamento diferente do proposto no teste.

Visto todos os parâmetros anteriores e suas correções, foram feitos todos os testes seguindo as condições de tempo e temperatura abaixo:

- ✤ Manter a temperatura, por 5 minutos, a 10 °C para equilíbrio do sistema;
- Descer a temperatura até -10 °C em 10 minutos;
- Manter a temperatura em -10 °C por 60 minutos, para haver a formação de cristais de gelo;
- Subir a temperatura para 3 °C, em 5 minutos;
- ✤ Manter a temperatura em 3 °C, por 300 minutos.

A Figura 64 apresenta um gráfico do comportamento da temperatura ao longo do tempo para o teste.



Figura 64: Gráfico da variação de temperatura ao longo do tempo no teste reológico

Fonte: Elaborado pelo autor

A adição de ciclopentano foi feita quando o sistema estava com temperatura de 0 °C, na quarta etapa. As condições de operação do reômetro foram fixadas em uma frequência de 1 Hz e deformação de 5%, dado que o filme apresenta uma baixa resistência mecânica, bem como o anel, então altas taxas de deformação poderiam danificar o anel ou destruir os cristais de hidratos que estavam se formando. Todos os pontos tinham medições triplas com tempo de análise de 1 segundo entre as repetições.

5.6.1. Testes de desempenho utilizando a metodologia otimizada da reologia Seguindo a metodologia otimizada descrita anteriormente, foram feitos os testes de desempenho dos sistemas.

A Figura 65 apresenta o uso do método para uma solução de água destilada e ciclopentano, no qual pode-se obter o tempo de indução deste sistema é de 16,67 ± 3,57 minutos; este experimento foi realizado em triplicata.



Figura 65: Teste de indução do hidrato com solução branca, água e ciclopentano

Fonte: Elaborado pelo autor

Tendo o tempo de indução do sistema de referência (branco), foram iniciados os testes com as soluções aquosas de polímeros. Dado que o ciclopentano apresenta uma taxa de volatilidade alta, o teste apresentou uma limitação de tempo de duração do teste, posto que a análise não pode ser realizada em ambiente fechado para não haver perda de ciclopentano. Foi aumentado a quantidade de ciclopentano para 5 ml (limite físico da geometria), aumentando a duração do teste para 5 horas garantindo que ainda haja ciclopentano em toda a superfície da solução aquosa.

Inicialmente foi feito uma solução de 0,5% do polímero precursor e não houve nenhuma formação de cristais durante todo o teste, como pode ser observado na Figura 66.



Figura 66: Teste reológico com solução de 0,5% do polímero base, a 3 °C



Em vista disso, foi reduzida a concentração para 0,01% de polímero e no intervalo de 5 horas e com temperatura de 2 °C não foi observada a formação de hidrato na interface do sistema (Figura 67 e 68). Com isso pode-se avaliar que o polímero apresenta um alto poder de inibição, pois mesmo com concentrações muito baixas e com um sub-resfriamento maior, não houve a formação de hidratos na interface (região onde ocorre a formação dos primeiros cristais).



Figura 67: Teste reológico com 0,01% do polímero CPA 5%, a 2 °C

Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 68: Teste reológico com 0,01% do polímero CPA 5%, a 2 °C

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados se mostraram promissores, pois em 5 horas de análise não foi observada nenhuma formação de hidrato com um sub-resfriamento de 5,7 °C e com uma concentração de 0,01 % m/v em todos os polímeros testados.

6. CONCLUSÃO

A reação de obtenção do copolímero base (PNIPMAM-co-AA) foi bem-sucedida, como confirmado pelas técnicas de caracterização de estrutura como RMN e FTIR e como técnica de composição foi utilizada a titulação ácido-base. A massa molar alcançada ficou na ordem de grandeza almejada, em torno de 20.000 g/mol (\overline{M}_w). A alta conversão da reação possibilitou a utilização do polímero sem passar por um processo de purificação, que é proveitoso no ponto de vista industrial pois reduz o custo de produção e diminui o impacto ambiental. A reação de modificação para inserção de grupamentos *terc*-butilamina (TBA) e ciclopentilamina (CPA) se mostrou viável quando realizada em soluções muito diluídas, o que evita a formação de gel, responsável pelo impedimento do acoplamento do grupamento amina.

Os planejamentos experimentais foram realizados pela primeira vez para a determinação de um percentual ótimo de modificação para um melhor desempenho na inibição de formação de hidratos e para o máximo de ponto de névoa. Em todos

os casos, como esperado, o ponto de névoa aumentou com o aumento da porcentagem de grupamentos TBA e/ou CPA na estrutura do polímero. Os polímeros modificados com TBA foram os que apresentaram os maiores valores de ponto de névoa. Por outro lado, a presença de CPA no polímero é que conduz aos melhores resultados de desempenho na inibição de formação de hidratos. A molécula contendo os dois grupamentos juntos ("polímero misto") não levou a um somatório dessas duas propriedades. Ao contrário, foram obtidos valores de ponto névoa e porcentagens de desempenho menores do que aqueles com o polímero contendo apenas um dos grupamentos, nas mesmas concentrações: a presença do CPA interferiu negativamente no ponto de névoa do "polímero misto" e a presença do TBA interferiu negativamente no desempenho de inibição de formação de hidrato. Entretanto, não se pode descartar a ideia de obter bons resultados com "polímero misto" quando forem usados outros tipos de grupamentos. Com relação à influência da concentração dos grupamentos TBA e CPA sobre a eficiência de inibição dos polímeros, concluiu-se que as melhores resultados foram alcançados quando em percentuais baixos, na faixa de 5% a 10%, pois os grupos podem estar sofrendo uma competição no processo de distorção da cavidade do hidrato. A concentração de aditivação se mostrou um dos fatores mais importantes no processo de inibição, tendo sido obtido um excelente resultado quando utilizados valores tão baixos quanto 0,1%.

Um procedimento de reologia interfacial utilizando anel de du Nouy foi otimizado, sendo possível realizar testes de maneira simples e rápida para uma análise de formação de hidratos de gás. As principais vantagens da utilização deste método são: (i) o baixo custo, quando comparados aos testes de Rocking Cell, que são equipamentos caros e só utilizados para análise de formação de hidrato; e (ii) a possibilidade de avaliação da formação do hidrato na interface água/hidrocarboneto, ponto onde se formam os primeiros cristais, sendo o cálculo do tempo de indução um valor muito mais preciso.

7. SUGESTÕES

Existem dois projetos a serem feitos para a continuidade deste trabalho:

• Já está sendo realizado o estudo da inserção de tensoativo para a diminuição do tempo de indução, com intuito de tornar o teste reológico mais rápido e para conseguir avaliar as variações na estrutura dos polímeros.

• O estudo de mais pares de aminas para a modificação do polímero, para avaliação de seus pontos de névoa e poder de inibição de hidratos.

REFERÊNCIAS

AL-EISA, R.; ELANANY, M.S.; AL-MAJNOUNI, K.A.; AL-JABRAN, A.A.; AL-AJWAD, H.A.; ABBA, I.A.; AL-MALKI, A.R. Kinect hydrate inhibitors for natural gas fields: Rational design and experimental development. **Saudi Aramco Journal of Technology**, Fall, 2015. Disponível em: <http://www.saudiaramco.com/content/dam/Publications/Journal-of-Technology/2015 fall/JOT-Fall-2015-Art11.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2016.

AMAN, Z.M. Hydrate formation and deposition in a gas-dominant flowloop: Initial studies of the effect of velocity and subcooling. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S.I.], v. 35, parte B, p. 1490-1498, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.05.015>. Acesso em: 25 set. 2016.

ANDERSON, G. K. Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, [S.I.], v. 35, pp. 1171-1183, 2003. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00093-4>. Acesso em: 10/06/2016.

BANDYOPADHYAY, A.A.; KLAUDA, J.K. Gas hydrate structure and pressure predictions based on an updated fugacity-based model with the PSRK equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.I.], v. 50, p.148–157, 2011. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie100440s. Acesso em: 10 jun. 2016.

BOUILLOT, B.; HERRI, J. Framework for clathrate hydrate flash calculations and implications on the crystal structure and final equilibrium of mixed hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, [S.I.], p. 1-12, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.10.023>. Acesso em: 19 jan. 2016.

BOXALL, J. Hydrate Plug formation from <50% water content water-in-oil emulsions. Tese Ph.D. Colorado School of Mines, Colorado, 2009. Disponível em: <http://www.worldcat.org/title/hydrate-plug-formation-from-less-than-50-watercontent-water-in-oil-emulsions/oclc/503460019>. Acesso em: 19 jan. 2016.

BRANDOLINI, A.J.; HILLS, D.D. **NMR Spectra of polymers and polymers additives**. Marcel Dekker Inc., New York, 660 p, 2000.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 528 p, 2003.

CHONG, Z.R.; YANG, S.H.B.; BABU, P.; LINGA, P.; LI, X.S. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges, **Applied Energy**, [S.I.], v.162, p. 1633-1652, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.061>. Acesso em: 25 jan. 2016.

CHUA. P.C.; KELLAND, M.A.; KAMIGAITO, M.; HIRANO, T. Kinetic hydrate inhibition of poly(nalkyl(meth)acrylamide)s with different tacticites. **Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)**, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef300178u?journalCode=enfuem>. Acesso em: 20 jan. 2016.

CHUA, P.C.; KELLAND, M.A.; AJIRO, H.; SUGIHARA, F.; AKASHI, M. Poly(vinylalkanamide)s as Kinetic Hydrate Inhibitors: Comparison of Poly(N-vinylisobutyramide) with Poly(N-isopropylacrylamide). **Energy and Fuels**, [S.I.], v. 27, p. 183-188, 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef301703w>. Acesso em: 20 jan. 2016.

DA SILVEIRA, K.C.; SHENG, Q.; TIAN, W.; LUCAS, E.F.; WOOD, C.D. Libraries of modified polyacrylamides using post-synthetic modification, **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 132, i. 47, 2015. Disponível em: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.42797/full Acesso em: 20 jan. 2016.

DA SILVEIRA, K.C. Síntese e caracterização de polímeros a base de poliacrilamida e avaliação em processo de inibição cinética de hidratos de gás. 2016. 150 f. Tese (Doutorado), Programa de PósGraduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

DA SILVEIRA, K.C. K.C.; SHENG, Q.; TIAN, W.; FONG, C.; MAEDA, N.; LUCAS, E.F.; WOOD, C.D. High throughput synthesis and characterization of PNIPAM-based kinetic hydrate inhibitors. **Fuel**, [S.I.], v. 188, p. 522-529, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.075>. Acesso em: 05 fev. 2017.

DAS, S.; MISHRA, S. Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from Limonia acidissima shell with desirability approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.I.], v. 5, i. 1, p. 588-600, 2017. Disponível em: http://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.034>. Acesso em: 05 fev. 2017.

DANISH, M.; KHANDAY, W.A.; HASHIM, R.; SULAIMAN, N.S.; AKHTAR, M.N.; NIZAMI, M. Application of optimized large surface area date stone (Phoenix dactylifera) activated carbon for rhodamin B removal from aqueous solution: BoxBehnken design approach. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.I.], v. 139, p. 280-290, 2017. Disponível em:

```
<a href="http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.001">http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.001</a>>. Acesso em: 05 fev. 2017.
```

ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N.; DHOLABHAI, P.D.; BISHNOI, P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 42, n. 11, p. 2647-2658, 1987. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87015-X>. Acesso em: 19 fev. 2016.

ENGLISH, N.J., MACELROY, J.M.D. Perspectives on molecular simulation of clathrate hydrates: Progress, prospects and challenges. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 121, p. 133-156, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.07.047>. Acesso em: 19 jan. 2016.

GREAVES, D.P. The effects of hydrate formation and dissociation on high water content emulsions. 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado), Colorado School of Mines, Colorado, 2007.

GUPTA, A.; LACHANCE, J.; SLOAN, D.; KOH, C.A. Measurements of methane hydrate heat of dissociation using high pressure differential scanning calorimetry. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 63, n. 24, p. 5848-5853, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.09.002. Acesso em: 20 jan. 2016.

HALPERIN, A.; KRÖGER, M.; WINNIK, F.M. Poly(N-isopropylacrylamide) Phase diagrams: Fifty years of Research. **Angewandte Chemicals Introduction**, [S.I.], v. 54, p. 15342-15367, 2015. Disponível em: . Acesso em: 20 jan. 2016.

HOULD, N. Evaluating polymeric inhibitors of ethane clathrate hydrates. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S.I.], v. 24, p. 543-549, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2015.03.041. Acesso em: 13 jan. 2016.

JENSEN, L.; THOMSEN, K.; VON SOLMS, N. Propane hydrate nucleation: Experimental investigation and correlation. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 63, n. 12, p. 3069-3080, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.03.006>. Acesso em: 20 jan. 2017. KARANJKAR, P.U.; AHUJA, A.; ZYLYFTARI, G.; LEE, J.W.; MORRIS, J.F. Rheology of cyclopentane hydrate slurry in a model oil-continuous emulsion. **Rheologica Acta**, [S.I.], v. 5, i. 3, p. 235-243, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s00397-016-0911-1>. Acesso em: 24 ago. 2016.

KASHCHIEV, D.; FIROOZABADI, A. Induction time in crystallization of gas hydrates. **Journal of Crystal Growth**, [S.I.], v. 250, p. 499-515, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02461-2>. Acesso em: 25 mar. 2016.

KELLAND, M.A. History of the development of low dosage hydrates inhibitors. **Energy and Fuels**, [S.I.], v. 20, p. 825-847, 2006. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef050427x. Acesso em: 13 jan. 2016.

KELLAND, M. A.; REYES, F. T.; TROVIK, K. W. Tris(dialkylamino)cyclopropenium chlorides: Tetrahydrofuran hydrate crystal growth inhibition and synergism with polyvinylcaprolactam as gas hydrate kinetic inhibitor. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 93, n. 0, p. 423-428, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.02.033>. Acesso em: 13 jan. 2016.

KELLAND, M.A.; ABRAHAMSEN, E.; AJIRO, H.; AKASHI, M. Kinetic Hydrate Inhibition with N-Alkyl-N-vinylformamide Polymers: Comparison of Polymers to n-Propyl and Isopropyl Groups. **Energy and Fuels**, [S.I.], v. 29, p. 4941-4946, 2015. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.5b01251. Acesso em: 21 jan. 2016.

KHOSRAVANI, E.; MORADI, G.; SAJJADIFAR, S. An accurate thermodynamic model to predict phase behavior of clathrate hydrates in the absence and presence of methanol based on the genetic algorithm. **Journal of Chemical Thermodynamics**, [S.I.], v. 57, p. 286-294, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.027>. Acesso em: 25 fev. 2016.

KIRSCHKE, S.; BOUSQUET, P.; CIAIS, P.; SAUNOIS, M.; CANADELL, J.G.; DLUGOKENCKY, E.J.; BERGAMASCHI, P.; BERGMANN, D.; BLAKE, D.R.; BRUHWILER, L.; SMITH, P.C.; CASTALDI, S.; CHEVALLIER, F.; FENG, L.; FRASER, A.; HEIMANN, M.; HODSON, E.L.; HOUWELING, S.; JOSSE, B.; FRASER, P.J.; KRUMMEL, P.B.; LAMARQUE, J.F.; LANGENFELDS, R.L.; QUÉRÉ, C.L.; NAIK, V. Three decades of global methane sources and sinks, **Nature Geoscience**, [S.I.], v. 6, p.813–823, 2013. Disponível em: <http://www.nature.com/ngeo/journal/v6/n10/full/ngeo1955.html>. Acesso em: 20 fev. 2016. KVAMME, B.; KUZNETSOVA, T.; AASOLDSEN, K. Molecular dynamics simulations for selection of kinect hydrate inhibitors. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, [S.I.], v. 23, p. 524-536, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2005.04.001. Acesso em: 28 jan. 2016.

LACHANCE, J. W.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A. Effect of hydrate formation/dissociation on emulsion stability using DSC and visual techniques. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 63, n. 15, p. 3942-3947, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.049. Acesso em: 05 fev. 2016.

LEOPÉRCIO, B. C. **Kinetics of cyclopentane hydrate formation – an interfacial rheology study**. 2016. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Mecânica, PUC/RJ, Rio de Janeiro, 2016.

LIRIO, C.F.S. Hidrato gasoso de carbono: armazenamento, cinética e efeito de aditivos. 2012. 134 f. Tese (Doutorado) - Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G. ; MONTEIRO, E. E. C. . Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001. v. 01. 380 p.

MADY, M.; KELLAND, M.A. N,N-Dimethylhydrazidoacrylamides. Part 1: Copolymers with N-Isopropylacrylamide as Novel High-Cloud-Point Kinetic Hydrate Inhibitors. **Energy and Fuels**, [S.I.], v. 28, p.5714-5720, 2014. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef501391g>. Acesso em: 05 fev. 2016.

MAEDA, N. Nucleation curves of methane – propane mixed gas hydrates in hydrocarbon oil. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 155, p. 1-9, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.07.047. Acesso em: 20 jan. 2017.

MORETTIN, P.A.; BUSSAB, W.O. Estatística básica. Editora Saraiva, 8ª ed., 1999.

MÜNCK, J., SKJOLD-JORGENSEN, S., RASMUSEN, P. Computations of the formation of gas hydrates, **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 43 (10), pp. 2662-2672, 1988. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80010-1. Acesso em: 19 jan. 2016.

O'REILLY, R.; IEONG, N.S.; CHUA, P.C.; KELLAND, M.A. Crystal growth inhibition of tetrahydrofuran hydrate with poly(N-vinyl piperidone) and other poly(N-vinyl lactam) homopolymers. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 66, p. 6555-6560, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.010>. Acesso em: 13 jan. 2016.

OHNO, H. Interaction of antifreeze proteins with hydrocarbon hydrates. **Chemistry European Journal**, [S.I.], v. 16, p. 10409-10417, 2010. Disponível em: ">http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef500524m?journalCode=enfuem>. Acesso em: 05 fev. 2016.

PARK, J.; SILVEIRA, K.C.; SHENG, Q.; WOOD, C.D.; SEO, Y. Performance of PNIPAM-based Kinetic Hydrate Inhibitors for Nucleation and Growth of Natural Gas Hydrates. **Energy & Fuels**, [S.I.], p. 2697-2704, 2017. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.6b03369>. Acesso em: 05 jan. 2017.

PERRIN, A.; MUSA, O.M.; STEED, J.W. The chemistry of low dosage clathrate hydrates inhibitors. **Chemical Society Review**, [S.I.], v. 42, 2013. Disponível em: http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cs/c2cs35340g/unauth#!divAbstra ct>. Acesso em: 27 jan. 2016.

PICKERING, P.F.; EDMONDS, B.; MOORWOOD, R.A.S.; SZCZEPANSKI, R.; WATSON, M.J. Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil and gas production. **IIR Conference**. Aberdeen, Scotland: 15 p. 2001.

REYES, F.T.; GUO, L.; HEDGEPETH, J.W.; ZHANG, D.; KELLAND, M.A. First investigation of the Kinect Hydrate inhibitor performance of Poly(N-alkylglycine)s. **Energy and Fuels**, [S.I.], v. 28, p. 6889-6896, 2014. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef501779p. Acesso em: 05 fev. 2016.

RIBEIRO, C.P.; LAGE, P.L.C. Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v.63, p.2007-2034, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.014>. Acesso em: 13 jan. 2016.

SEO, Y.; KANG, S.-P. Inhibition of methane hydrate re-formation in offshore pipelines with a kinetic hydrate inhibitor. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 88-89, p. 61-66, 2012. Disponível em: . Acesso em: 05 fev. 2016.
SEOL J, LEE H. Natural gas hydrate as a potential energy resource, **The Korean Journal of Chemical Engineering**, [S.I.], v. 30, i. 4, p. 771–786, 2013. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/280553580_Natural_gas_hydrate_a_pote ntial_future_energy_resource>. Acesso em: 01 mar. 2016.

SIVA KIRAN, R.R.; MADHU, G.M.; SATYANARAYANA, S.V.; KALPANA, P.; RANGAIAH, G.S. Applications of Box–Behnken experimental design coupled with artificial neural networks for biosorption of low concentrations of cadmium using Spirulina (Arthrospira) spp. **Resource-Efficient Technologies**, [S.I.], v. 3, i. 1, p. 113-123, 2017. Disponível em: http://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.12.009>. Acesso em: 03 abr. 2017.

SLOAN, E. D. Method for controlling clathates hydrates in fluid systems. US5420370, Colorado, 30/mai/1995.

SLOAN, E. D.;KOH, C. A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, CRC Press, Boca Raton, ed. 3, 2008.

SLOAN, E. D. Chapter One - Introduction. In: (Ed.). Natural Gas Hydrates in Flow Assurance. Boston: Gulf Professional Publishing, 2011. p.1-11. ISBN 978-1-85617-945-4.

TAYLOR, J.C.; MILLER, K.T.; KOH, C.A.; SLOAN, D. Macroscopic investigation film growth at the hydrocarbon/water interface. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 62, i. 23, p. 6524-6533, 2007. Disponível em: . Acesso em: 13 jan. 2016.

TAYLOR, R.A.; TSAFNAT, N.; WASHER, A. Experimental characterisation of subcooling in hydrated salt phase change materials. **Applied Thermal Engineering**, [S.I.], v. 93, i, 25, p. 935-938, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.10.032>. Acesso em: 05 fev. 2017.

YANG, S.; LI, Y.; JIA, D.; YAO, K.; LIU, W. The synergy of Box-Behnken designs on the optimization of polysaccharide extraction from mulberry leaves. **Industrial Crops and Products**, [S.I.], v.99, p. 70-78, 2017. Disponível em: http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.024>. Acesso em: 05 fev. 2017.

XU, J.; YE, J.; LIU, S. Synthesis of well-defined cyclic Poly(N-isopropylacrilamide) via click chemistry and it's unique thermal phase transition behavior. **Macromolecules**, [S.I.], v. 40, p. 9103-9110, 2007. Disponível em:

http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma0717183>. Acesso em: 05 fev. 2017.

ZERPA, L.E. Multiphase flow modeling of gas hydrates with a simple hydrodynamic slug flow model. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 99, p.298-304, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.016>. Acesso em: 27 jan. 2016.