

GILBERTO JOÃO PAVANI
(ORGANIZADOR)

Collection:

APPLIED MATERIALS ENGINEERING

Atena
Editora
Ano 2022

GILBERTO JOÃO PAVANI
(ORGANIZADOR)

Collection:

APPLIED MATERIALS ENGINEERING

Atena
Editora
Ano 2022



Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

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

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná



Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



Diagramação: Camila Alves de Cremona
Correção: Bruno Oliveira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Gilberto João Pavani

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C697 Collection: applied materials engineering / Organizador
Gilberto João Pavani. – Ponta Grossa - PR: Atena,
2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-861-5

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.615222801>

1. Materials engineering. I. Pavani, Gilberto João
(Organizador). II. Título.

CDD 669

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br



DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



APRESENTAÇÃO

A engenharia dos materiais é o ramo da engenharia que trata dos materiais como metais, cerâmicas, polímeros e compósitos, reunindo estudos científicos e aplicações práticas para a obtenção de novos materiais que são fundamentais para o desenvolvimento da sociedade, pois propiciam maior segurança e a qualidade de vida no uso cotidiano de veículos, máquinas e estruturas como edifícios, pontes e viadutos.

Porém, não basta criar um novo material, há necessidade de compreender suas propriedades como dureza, resistência ao calor e à corrosão que permitem sua aplicação em diversas áreas da indústria, bem como seu processo de produção.

A presente obra “Collection: Applied materials engineering” tem como objetivo a apresentação e a discussão de temas relevantes sobre a aplicação da engenharia de materiais em polímeros descartáveis, manufatura aditiva com aços de baixo carbono de baixa liga, caracterização de filmes de titânio, determinação de coeficientes de fricção em materiais médicos, desfosforação do ferro-gusa, inibidores de corrosão em materiais metálicos, inibidores poliméricos de hidratos de gás, microgeis de acrilamida e amido enxertado como doadores de óxido nítrico e a usinabilidade de ligas refratárias.

Portanto, esta obra apresenta grande potencial para contribuir com o entendimento dos temas apresentados, podendo servir como referência valiosa para novas pesquisas e estudos sobre as questões aqui discutidas.

Agradeço aos autores dos capítulos por suas valiosas contribuições e desejo aos leitores sucesso em seus futuros trabalhos de pesquisa sobre os temas apresentados nesta obra.

Gilberto João Pavani

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

AVALIAÇÃO DAS INFLUÊNCIAS DO TIPO DE TPE E DO TEOR DE COMPATIBILIZANTE NA PROCESSABILIDADE DE BLENDS DE PLA/TPES EM MISTURADOR DE CÂMARA INTERNA

Giordano Pierozan Bernardes
Nathália da Rosa Luiz
Ruth Marlene Campomanes Santana
Maria Madalena de Camargo Forte

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228011>

CAPÍTULO 2..... 14

EVALUATION OF HIGH STRENGTH LOW ALLOY CARBON STEEL PRODUCED WITH WIRE ARC ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGY AND ITS POSSIBLE APPLICATION IN THE OIL AND GAS SECTOR

Alexis Van Wesemael
Luciana Iglésias Lourenço Lima
Ronaldo de Faria Antunes
Bertrand Maillon
Xavier Gostiaux
Laurent Faivre

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228012>

CAPÍTULO 3..... 27

CARACTERIZAÇÃO FOTOCRÔMICA E FOTOCATALÍTICA DE FILMES DE TiO₂ OU DE TiO₂ MISTURADOS A DOIS DIFERENTES PRECURSORES DE TUNGSTÊNIO

Luana Góes Soares da Silva
Annelise Kopp Alves

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228013>

CAPÍTULO 4..... 45

DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE FRICCIÓN EN MEDIAS MEDICAS DE COMPRESIÓN

Elvira Cruz Osorio
Mónica Cristina Cortés Martínez
Martínez Estela Flores Gómez
José Alberto Cortés Martínez
Laura Patricia Sandoval Florín
Claudia Hernández Hernández
Rocío Garrido Adame
Teresa Ramírez Rodríguez

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228014>

CAPÍTULO 5..... 54

ESTUDO DA INFLUENCIA DA MASSA DE ESCÓRIA E DO BANHO NA DESFOSFORAÇÃO

DE FERRO GUSA ATRAVÉS DE TERMODINMICA COMPUTACIONAL

Anna Paula Littig Berger
Daniela Bahiense de Oliveira
Cynara Christ Klippel
Camila Santos Scopel
Felipe Faridn Grillo
José Roberto de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228015>

CAPÍTULO 6..... 67

INIBIDORES DE CORROSÃO DA LINHA VERDE: UMA REVISÃO DA LITERATURA

Daniel Víctor Carlos de Noronha
Jardel Dantas da Cunha
Andréa Francisca Fernandes Barbosa
Antônio Robson Gurgel
Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228016>

CAPÍTULO 7..... 85

METODOLOGIA DE TRIAGEM RÁPIDA PARA AVALIAÇÃO DE POTENCIAIS INIBIDORES POLIMÉRICOS DE HIDRATOS DE GÁS

Kelly Cristine da Silveira
Elizabeth Fernandes Lucas
Colin D. Wood

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228017>

CAPÍTULO 8..... 94

MICROGEIS DE ACRILAMIDA E AMIDO ENXERTADO COM DOADORE DE NO

Regiane da Silva Gonzalez
Lucas Toshitaka Yatsugafu Longo
Mylene Ardenghi de Lima
Amanda Ardenghi dos Santos
Giovanna Conrado Quadros
Thais Oliveira da Silva
Thais Tiemi Tomiyama
Lucas Umberto Desante Lopes
Ana Paula Peron
Aldo Eloizo Job

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228018>

CAPÍTULO 9..... 105

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS PARA A BAIXA USINABILIDADE DO INCONEL 718 COM FOCO NO PROCESSO DE FRESAMENTO

Luís Fillipe Lopes Torres
Gabriel de Paiva Silva
Geovanna Diniz Mendonça
Déborah de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6152228019>

SOBRE O ORGANIZADOR.....	116
ÍNDICE REMISSIVO.....	117

METODOLOGIA DE TRIAGEM RÁPIDA PARA AVALIAÇÃO DE POTENCIAIS INIBIDORES POLIMÉRICOS DE HIDRATOS DE GÁS

Data de aceite: 10/01/2022

Data de submissão: 07/10/2021

Kelly Cristine da Silveira

Universidade do Estado do Rio de Janeiro -
Instituto Politécnico (UERJ/IPRJ)
Nova Friburgo, RJ – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9082472888026705>
<http://orcid.org/0000-0002-6055-6778>

Elizabeth Fernandes Lucas

Universidade Federal do Rio de Janeiro -
Instituto de Macromoléculas (UFRJ/IMA)
Rio de Janeiro, RJ – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1695631160657019>
<https://orcid.org/0000-0002-9454-9517>

Colin D. Wood

Energy Business Unit, Commonwealth
Scientific Industrial Research Organisation
(CSIRO)
Kensington, Perth, Western Australia –
Australia
<https://orcid.org/0000-0001-6160-0112>

RESUMO: A formação de hidratos de gás em dutos marinhos é considerada um dos maiores problemas em termos de garantia de escoamento. Investe-se constantemente na remediação e prevenção dos problemas causados pelos bloqueios de hidratos. Como alternativa, o problema pode ser controlado utilizando baixa concentração de polímeros, especialmente inibidores cinéticos (KHI). Neste trabalho, o ciclopentano foi escolhido como

modelo de hidrato alternativo, tornando-se um modelo ideal para o desenvolvimento de uma triagem para múltiplos inibidores cinéticos. Assim, indica-se o melhor polímero, qualitativamente, de acordo com a menor concentração polimérica ativa, capaz de formar o menor volume de hidratos no sistema. A avaliação de polímeros comerciais e de novos polímeros à base poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) foi realizada a partir de soluções poliméricas com concentrações de 0,01 a 1,0% (m/V). Os inibidores à base de PNIPAM mostraram-se capazes de fornecer desempenho superior ao demonstrado pelos inibidores comerciais avaliados.

PALAVRAS-CHAVE: Inibidores de Hidratos de Gás, Inibidores Poliméricos, Protocolo de Alto Rendimento.

METHODOLOGY FOR RAPID SCREENING EVALUATION OF POTENTIAL POLYMERIC INHIBITORS OF GAS HYDRATES

ABSTRACT: The formation of gas hydrates in offshore pipelines is considered one of the major problems in terms of flow assurance. They constantly invest in the remediation and prevention of problems caused by blockages of hydrates. Alternatively, the problem can be controlled using low concentration of polymers, especially kinetic inhibitors (KHI). In this work, cyclopentane was chosen as an alternative hydrate model, becoming an ideal model for the development of a screening for multiple kinetic inhibitors. Thus, the best polymer is indicated, qualitatively, according to the lowest active

polymer concentration, capable of forming the lowest volume of hydrates in the system. The evaluation of commercial polymers and new polymers based on poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) was performed from polymer solutions with concentrations of 0.01 to 1.0% (m / V). PNIPAM-based inhibitors have been shown to be capable of providing superior performance than demonstrated by tested commercial inhibitors.

KEYWORDS: Gas Hydrate Inhibitors, Polymeric Inhibitors, High Throughput Protocol

1 | INTRODUÇÃO

Hidratos de gás são sólidos cristalinos e não estequiométricos compostos de pequenas moléculas apolares e água. As moléculas apolares, são majoritariamente gases, aprisionados nas cavidades da estrutura formada apenas por água, a partir de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio (CARROLL, 2009; SLOAN E KOH, 2007). Cada molécula formadora de hidrato é enclausurada na estrutura cristalina, mantendo-se estável através de interações de van der Waals. Gases naturais são típicos formadores de hidratos, como por exemplo, o metano, etano, propano, isobutano, *n*-butano, nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico (CARROLL, 2009).

A formação de hidratos de gás em dutos marinhos é considerada o maior problema em termos de garantia de escoamento em, pelo menos, uma ordem de grandeza (comparada às deposições orgânicas). A garantia de escoamento, por sua vez, é o maior problema técnico no desenvolvimento de energia *offshore* em águas profundas, como, por exemplo, no Pré-sal que se situa a profundidades *que variam de 1000 a 2000* metros de lâmina d'água e entre 4000 e 6000 metros de profundidade *no* subsolo. A indústria tem investido grandes somas na remediação e prevenção dos problemas causados pela interrupção da produção e transporte, devido aos bloqueios causados por hidratos nas tubulações, conexões e válvulas (SLOAN E KOH, 2007; DA SILVEIRA, et al., 2017).

Rotineiramente, a formação de hidratos tem sido prevenida com a injeção de inibidores termodinâmicos (THI), que têm a capacidade de diminuir a temperatura de equilíbrio de formação dos cristais para temperaturas inferiores à temperatura de operação. Como alternativa, o problema pode ser controlado utilizando baixa concentração de compostos poliméricos (LDHI), podendo ser um inibidor cinético (KHI) ou anti-aglomerante (AA). Dessa forma, tem-se observado maior destaque aos compostos poliméricos para a aplicação nesse campo, desde o desenvolvimento de novas rotas sintéticas a novas técnicas de avaliação (CARROLL, 2009; SLOAN E KOH, 2007; DA SILVEIRA, et al., 2017).

O principal parâmetro de avaliação para um novo inibidor está relacionado a sua atividade de inibição. Todas as técnicas tradicionais disponíveis são claramente eficientes; porém, para a rápida caracterização de uma série de produtos, essas técnicas, de alta pressão, não são viáveis, devido ao tempo necessário e grande quantidade de amostra requerida para alguns testes (MAEDA et al., 2016). Frente a essas limitações, pode-se afirmar que a síntese de novas estruturas deve ser simultânea ao desenvolvimento de

novas técnicas de avaliação. A síntese de novas estruturas via modificação pós-sintética pode ser usada como um método rápido de construção de nova série de inibidores cinéticos de hidratos (KHIs) com controle estrutural (DA SILVEIRA et al., 2015; DA SILVEIRA, et al., 2017; PARK et al., 2017), mas ainda se observam barreiras significativas para a medida simultânea de desempenho para grande número de novos inibidores.

A característica que torna a técnica apresentada neste trabalho mais prática é baseada na utilização de hidratos de ciclopentano (Cp) em sua avaliação. Essas estruturas cristalinas formam-se à pressão atmosférica, com uma temperatura de equilíbrio de 7,7 °C, formando estruturas que são análogas aos hidratos indesejados na indústria de óleo e gás; isto é, hidratos de estrutura sII (MAEDA et al., 2016). As condições de formação para o hidrato de ciclopentano evitam a necessidade de equipamentos de alta pressão e gases inflamáveis, o que resulta em uma metodologia mais simples, econômica e segura.

A produção rápida de uma série de inibidores de hidratos é uma aplicação direcionada para garantir que dentro desse grupo, novos materiais possam ser encontrados. Pensando nessa problemática, um novo método de avaliação de inibidores cinéticos é apresentado e aplicado neste trabalho.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes empregados neste trabalho foram utilizados sem purificação. Foram empregados inibidores poliméricos, à base de poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM), sintetizados previamente (DA SILVEIRA et al., 2017) com a estrutura base apresentada na Figura 1. As estruturas (aminas) modificadoras empregadas foram: ciclopropilamina (cicloprop, 98%); ciclobutilamina (ciclobut, 98%); ciclopentilamina (ciclopent, 99%); cicloheptilamina (ciclohept, 99%); ciclooctilamina (ciclooct, 97%); propilamina (C₃, 98%); butilamina (C₄, 99,5%); terc-butilamina (C₄t, 99,5%); pentilamina (C₅, 99%); heptilamina (C₇, 99%); octilamina (C₈, 99%). A metodologia de síntese e modificação polimérica foram realizadas previamente em outro trabalho (DA SILVEIRA et al., 2017).

Ciclopentano (Cp, Aldrich, 98%) foi utilizado como molécula a ser aprisionada pela estrutura cristalina. Os inibidores comerciais utilizados foram: Luvicap 55W, 53,8% (m/V) em água (BASF), *N*-vinilpirrolidona:*N*-vinilcaprolactama (VP:VCap) 1:1, $\bar{M}_w = 2000$ -4000 Da; polivinilpirrolidona, PVP K15 (Ashland Chemical Co.), $\bar{M}_w = 9000$ Da e poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM), $\bar{M}_w = 8500$ Da.

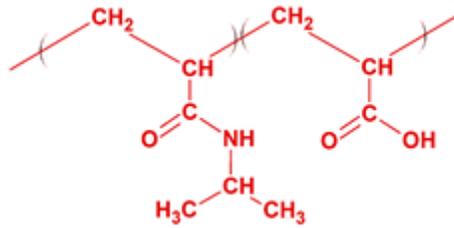


Figura 1- Poli(*N*-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico) (PNIPAM-co-AA) empregado para modificação polimérica da porção de ácido acrílico (DA SILVEIRA et al., 2017)

O ciclopentano (Cp) foi escolhido como um modelo de hidrato alternativo. Cp forma um hidrato de estrutura sII, o que está de acordo com os hidratos indesejados formados nos dutos submarinos, por exemplo. A temperatura de equilíbrio é 7,7 °C e o hidrato se forma à pressão atmosférica. Além disso, ao contrário de outros formadores de hidratos (por exemplo o THF), o ciclopentano é praticamente imiscível em água, tornando-se um modelo ideal para o desenvolvimento de uma triagem para múltiplos inibidores de hidratos, a baixa pressão.

As soluções poliméricas com concentrações de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0% (m/V) foram preparadas com 24h de antecedência com água *Milli-Q*, à temperatura ambiente. Na sequência, 1 mL de cada solução é congelada, já no frasco próprio para a análise, com auxílio de gelo seco. Ciclopentano é adicionado na proporção de 1:5 em relação à solução, ou seja, 0,2 mL. Os frascos voltam agora para o “banho de gelo seco”, garantindo que a fase polimérica está congelada. Todas as amostras são rapidamente adicionadas ao porta-amostras (estante metálica) que é ajustado ao banho de água contido em um recipiente de vidro. Esse conjunto é mantido em um refrigerador. Cada polímero foi avaliado três vezes a partir de uma nova alíquota da solução-mãe preparada. Após o teste, a amostra foi descartada, não sendo reaproveitada em outras avaliações.

A temperatura do sistema foi estabilizada em 3-3,5 °C (a água contida no recipiente de vidro e, conseqüentemente, as amostras após a fusão da fase contendo a solução polimérica). O comportamento das amostras foi registrado através de vídeo durante 24 h (com *time-lapse* de 30 segundos) empregando *webcam* (*Logitech C920 HD Pro Webcam*) e um computador *Dell*. Pode-se observar o início da formação do filme de hidratos na interface da solução-ciclopentano e a quantidade de hidrato de ciclopentano (volume de hidrato observado visualmente) formado no tempo arbitrário de 20 h. Uma análise comparativa foi realizada entre amostra controle (sem polímero, apenas água e ciclopentano), KHI comerciais e diferentes concentrações dos copolímeros e terpolímeros sintetizados à base de PNIPAM. A ideia de explorar a possível eficiência dos polímeros em diferentes concentrações é baseada no conceito de que um bom inibidor deve agir de forma a inibir ou desacelerar a formação de cristais de hidratos, mesmo que em pequena quantidade no

sistema em estudo. Assim, indica-se o melhor inibidor, de forma comparativa, de acordo com a menor concentração polimérica ativa (concentração limite), que é capaz de formar o menor volume possível de hidratos (observado visualmente) no sistema.

Após o desenvolvimento e validação do método através de comparação dos resultados de *ranking* para os KHI comerciais (utilizando o equipamento *Rocking Cell*) (MAEDA et al., 2016; DA SILVEIRA et al., 2017), realizou-se a avaliação dos polímeros sintetizados à base de PNIPAM (DA SILVEIRA et al., 2017).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

No desenvolvimento dessa nova metodologia de análise, alguns inibidores comercialmente disponíveis foram analisados e classificados para validação da metodologia. Foi realizada a comparação da eficiência de alguns inibidores cinéticos bem conhecidos: Luvicap 55W, polivinilpirrolidona (PVP) e poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM) foram analisados e classificados usando o modelo de hidrato de ciclopentano-sII.

A quantidade de hidratos de ciclopentano aumenta com o tempo para um certo sub-resfriamento, ou seja, quanto mais tempo a amostra é deixada no estado de sub-resfriamento (temperatura abaixo da temperatura de equilíbrio), maior será a quantidade de amostra nucleada. Para uma comparação sistemática, foi selecionado um tempo arbitrário de 20 horas de experimento, no qual o desempenho do polímero pode ser observado. No tempo de 20 horas, diferentes concentrações poliméricas são comparadas, indicando a menor concentração em que a estrutura polimérica é efetiva como inibidor. Essa concentração é então usada como medida de eficiência do inibidor, sendo o menor valor característico do melhor polímero estudado. O tempo de comparação (20 horas) é arbitrário, mas longo o suficiente para a formação de quantidade significativa de cristais de hidratos de ciclopentano, o que pode ser claramente observado nos resultados referentes aos inibidores comerciais testados.

O efeito do polímero Luvicap 55W, em diferentes diluições, foi o primeiro polímero observado. Percebe-se o efeito da concentração no processo de inibição cinética, onde a concentração limite foi de 0,5% (m/V). As diluições para os polímeros PNIPAM e PVP seguem as mesmas faixas que o inibidor Luvicap 55W. Esses homopolímeros acabam apresentando um desempenho muito inferior frente à eficiência do copolímero Luvicap 55W. Especificamente, o polímero PVP apenas apresentou desempenho satisfatório com a avaliação de uma série mais concentrada, sendo sua concentração limite maior que 1% (m/V).

Pelo menos 3 amostras de cada concentração foram testadas para cada polímero. Apesar da escolha do método de nucleação por gelo ser mais simples para esse procedimento, algumas variáveis no preparo são inevitáveis. No entanto, pode-se afirmar que a repetibilidade foi boa a ponto que:

1) A classificação de eficiência dos KHIs mantém-se inalterada para as triplicatas (boa reprodutibilidade);

2) Em nenhuma das séries, uma concentração mais alta promoveu uma inibição mais fraca que as concentrações inferiores, para o mesmo tempo de análise, mostrando que o método tem resultados coerentes.

A partir das análises feitas com os inibidores comerciais, foram obtidas, então, as concentrações limitantes, em 20 horas, para cada estrutura: 0,5% (m/V) para Luvicap 55W; 1% (m/V) para PNIPAM e >1% (m/V) para PVP (a solução de 1% (m/V) não inibe muito bem a formação do hidrato de ciclopentano). Esses resultados estão resumidos na Tabela 1. Com base nesses valores, é possível concluir que a classificação quanto à eficiência para esses inibidores comerciais é:

$$\text{Luvicap 55W} > \text{PNIPAM} \geq \text{PVP}$$

Análises com amostras de controle (sem adição de polímero) também foram realizadas, consistindo de água e ciclopentano apenas. Todas as avaliações foram inicialmente desenvolvidas com uma concentração de amostra idêntica de 1% (m/V) e, na sequência, concentrações menores foram estudadas, de acordo com o desempenho dos polímeros.

KHI	C_i (% (m/V))
Luvicap 55W	0,5
PNIPAM	1
PVP K15	2

Tabela 1 - A concentração limite C_i (% (m/V)) para os KHIs testados, na qual o polímero é capaz de inibir a formação de cristais de hidratos de ciclopentano após 20 horas à 3-3,5 °C.

Com exceção dos polímeros utilizando grupos hidrofóbicos com efeito superiores (C_5 , C_7 , C_8 e ciclooct), amostras feitas com 7,5% de modificação mostraram efeito de inibição satisfatório, utilizando soluções de amostras de 1% (m/V). A tendência de desempenho observada, a partir de três experimentos, foi a seguinte: ciclopent $\approx C_3 \approx C_4$ \approx PNIPAM-co-AA > cicloprop $\approx C_4 \approx$ ciclobut > ciclohept, onde o resultado de um dos testes pode ser observado na Figura 2.

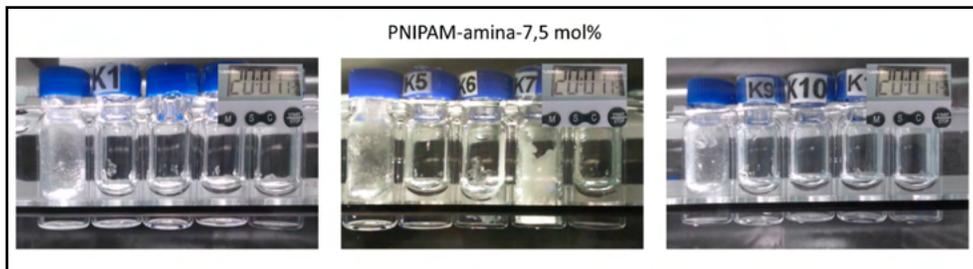


Figura 2 - Metodologia de alto rendimento para triagem de inibidores cinéticos de hidratos de gás: resultados usando solução de 1% (m/V) das amostras de PNIPAM-amina-7,5 mol%, triagem preliminar usando volume visual de hidrato formado como parâmetro de seleção. Da esquerda para direita: amostra controle; PNIPAM-co-AA; PNIPAM-C₂-7,5; PNIPAM-C₃-7,5; PNIPAM-C₄-7,5; PNIPAM-C₄t-7,5; amostra controle; PNIPAM-C₅-7,5; PNIPAM-C₅-7,5; PNIPAM-C₆-7,5; PNIPAM-ciclobut-7,5; amostra controle; PNIPAM-ciclopent-7,5; PNIPAM-ciclohept-7,5; PNIPAM-ciclooct-7,5; PNIPAM-cicloprop-7,5.

De uma maneira geral, uma classificação com maior precisão só pode ser obtida quando se trabalha com condições diferentes, como por exemplo a concentração da amostra e a composição polimérica (percentual de modificação). Os resultados de desempenho de inibidor são normalmente difíceis de reproduzir, dando um resultado ligeiramente diferente cada vez, mesmo para protocolos tradicionais, como *rocking cells* ou autoclave, devido à natureza estocástica da formação de hidratos em uma célula pequena.

As melhores séries de polímeros também foram testadas em concentrações mais baixas de amostra (0,5; 0,1% (m/V)), por causa do seu desempenho expressivo no decorrer da investigação, foram eles PNIPAM-ciclopent, PNIPAM-C₃ e PNIPAM-C₄t. Foram necessários testes com 0,01 e 0,05% (m/V) para as amostras de polímeros da série PNIPAM-ciclopent. Esses testes estão mostrando a série completa para o grupo pendente alvo (variável composição mol%), testada em diferentes concentrações. Portanto, as informações foram recolhidas a partir de diferentes conjuntos de triagem, sendo destaque a série PNIPAM-ciclopent, que contém amostras PNIPAM-ciclopent com 3,0; 7,5; 15 e 20 mol% de modificação.

Mesmo o pior desempenho observado para os novos polímeros é comparável aos inibidores comerciais, como o Luvicap 55W. Pode-se assumir que uma melhor resposta de inibição está relacionada com a área de superfície maior do grupo pendente, que pode ter um efeito mais forte de impedimento estérico ao interferir na formação de hidrato. O que mostra o quão importante o efeito estérico pode ser durante o mecanismo de inibição e sua correlação com a estrutura do polímero (DA SILVEIRA et al., 2017).

No caso de polímeros da série PNIPAM-ciclopent, pode-se considerar a hipótese de que um anel de 5 membros na cadeia polimérica pode ser capaz de perturbar os cristais de hidratos que se formam, uma vez que a estrutura permite uma interação otimizada com as faces pentagonais do bloco de construção (5¹²⁶⁵), ajudando no processo de inibição pela mesma razão que o inibidor poli(vinilcaprolactama) (PVCap) é reivindicado como uma

ferramenta valiosa. Através da porção amida, o polímero pode ser adsorvido na superfície do cristal de hidrato, como um envelope, impedindo a interação com as moléculas de água através do efeito estérico, atrasando o crescimento do hidrato.

Para o desempenho comparativo dos inibidores, dentre eles os melhores polímeros sintetizados à base de PNIPAM, observa-se a classificação em comparação com inibidores comerciais. Utilizando o critério dos valores de concentração obtidos a partir do experimento HTP de triagem para inibidores de hidratos, observa-se a seguinte ordem de atividade de inibição:

PNIPAM-ciclopent-20 (0,05% (m/V)) > PNIPAM-C₄t-20 (0,1% (m/V)) ≈ PNIPAM-C₃-20 (0,1% (m/V)) > Luvicap 55W (0,5% (m/V)) > PNIPAM 8,5k (1% (m/V)) > PVP K15 (2% (m/V)) >> sem aditivo

Além disso, para o mesmo grupo pendente (mesma família) pode-se avaliar a atividade de inibição, como um exemplo a série de polímeros PNIPAM-C₃:

PNIPAM-C₃-20 (0,1% (m/V)) ≈ PNIPAM-C₃-15 (0,1% (m/V)) > PNIPAM-C₃-1,5 (0,5% (m/V)) ≈ PNIPAM-C₃-3 (0,5% (m/V)) ≈ PNIPAM-C₃-7,5 (0,5% (m/V)) ≈ Luvicap 55W (0,5% (m/V)) >> sem aditivo

O conteúdo (volume) menor de cristais de hidrato (em 20 horas) indica um melhor desempenho do KHI, resultado do aumento da concentração polimérica, na faixa estudada de 0,01 até 1% (m/V). Isso corrobora o fato de que foi obtida uma metodologia poderosa e coerente para análise de séries de KHIs.

4 | CONCLUSÕES

Um novo protocolo de alta produtividade (*high-throughput*) para avaliação de inibidores cinéticos de hidratos foi desenvolvido, tendo a grande vantagem de trabalhar sob pressão atmosférica. Apesar de sua simplicidade, esse método tem suficientemente boa reprodutibilidade, onde as mesmas grandes tendências de inibição foram identificadas por testes mais rigorosos. Os benefícios desse método residem na sua melhoria significativa no que diz respeito aos seguintes pontos: tempo de análise para número de amostras na ordem de 60; segurança e economia de amostra a ser avaliada. Esse protocolo pode servir como um método de triagem, que seria utilizado para identificar materiais promissores para, posteriormente, realizar testes mais rigorosos empregando técnicas convencionais com alta pressão. Em comparação com diferentes inibidores comerciais, utilizando os valores de concentração como parâmetros através de testes com o novo método HTP para triagem de inibidores, os polímeros à base de PNIPAM avaliados neste trabalho foram capazes de fornecer excelente desempenho no processo de inibição cinética de hidratos de ciclopentano, frente a inibidores comerciais conhecidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

CARROLL, J. **Natural Gas Hydrates**. Second Edition. Gulf Professional Publishing, 2009.

DA SILVEIRA, K. C.; SHENG, Q.; TIAN, W.; FERNANDES, E. F.; WOOD, C. D. **Libraries of modified polyacrylamides using post-synthetic modification**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 47, 2015.

DA SILVEIRA, 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*, v. 188, p. 522-529, 2017.

MAEDA, N.; FONG, C.; SHENG, Q.; DA SILVEIRA, K. C.; TIAN, W.; SEEBER, A.; GANTHER, W.; KELLAND, M. A.; MADY, M. F.; WOOD, C. D. **High-Throughput Testing of Kinetic Hydrate Inhibitors**. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 7, p. 5432-5438, 2016.

PARK, J.; DA SILVEIRA, KELLY C.; SHENG, Q.; WOOD, COLIN D.; SEO, Y. **Performance of PNIPAM-based Kinetic Hydrate Inhibitors for Nucleation and Growth of Natural Gas Hydrates**. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 3, p. 2697-2704 2017.

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

ÍNDICE REMISSIVO

A

- Aço carbono de baixa liga 14
- Aço carbono de baixa liga e alta resistência 14
- Agente compatibilizante 3, 10

B

- Blenda polimérica 3

C

- Citotoxicidade 95, 96, 103
- Corrosão 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 106

D

- Desfosforação 54, 55, 56, 57, 59, 62, 63, 64, 65, 66
- Doadores de óxido nítrico 94, 96, 101

E

- Elastômero termoplástico 4
- Extratos vegetais 67, 69, 70, 75, 79, 80

F

- Ferramentas de cerâmica 105, 110, 111, 113
- Ferro-gusa 54, 55, 56, 57, 58, 59, 62, 66
- Filme de óxido de Titânio - TiO₂ 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 59
- Fotocatálise 27, 32, 39, 41
- Fotocromismo 27
- Fresamento 105, 107, 108, 110, 111, 112, 113, 114

H

- Hidratos de gás 85, 86, 91

I

- Inconel 718 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115
- Inibidores da linha verde 67, 69
- Inibidores de corrosão 67, 69, 70, 74, 75, 76, 79, 81, 82
- Inibidores de hidratos de gás 85

Inibidores poliméricos 85, 87

Inibidores sintéticos 67

M

Manufatura aditiva 14, 15

Manufatura aditiva por arco elétrico - WAAM 14

O

Óxido nítrico 94, 95, 96, 97, 100, 101, 102, 103, 104

P

Poli (ácido láctico) - PLA 1, 2, 4

Poliuretano termoplástico 1, 3, 4

Pré-tratamento de ferro-gusa 55, 56

Propriedades mecânicas 11, 15, 68, 73, 105, 106, 112

Protocolo de alto rendimento 85

R

Resfriamento criogênico 105, 111

S

Spin-coating 27, 28, 30, 31

T

Termodinâmica computacional 54, 57, 63, 66

Testes não destrutivos 15

Tratamento térmico 15, 29, 33, 34, 35, 41, 42, 73, 105, 112, 113

Trióxido de Tungstênio - WO₃ 27

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Collection:

APPLIED MATERIALS ENGINEERING


Ano 2022

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Collection:

APPLIED MATERIALS ENGINEERING


Ano 2022